

COSTEL ROMAN      CARMEN NEJNERU

**MEDII CONTROLATE ÎN INGINERIA  
MATERIALELOR**

EDITURA .....  
2007

Referent științific:

*Prof. dr. ing. Ioan CARCEA, U.T. "Gheorghe Asachi"- IAȘI*

Tehnoredactare și grafică: *Costel Roman*

## **Prefață**

Acțiunile fizico-chimice ce au loc între mediile de încălzire obișnuite și materialele care sunt încălzite în vederea procesării lor, atât în stare solidă (deformări plastice, tratamente termice) cât și în stare lichidă (topire, vaporizare etc.) au și unele efecte dăunătoare în primul rând asupra integrității și calității acestora. Aceste acțiuni trebuie să fie restrânse la minimum sau chiar eliminate complet. În acest scop trebuie să fie studiate condițiile de producere și de intensificare a fiecăruia și procesele chimice dintre material și mediul de încălzire pentru a stabili măsurile cele mai bune de prevenire și înlăturare a efectelor lor dăunătoare.

În această lucrare sunt prezentate o parte dintre mediile de încălzire cel mai des utilizate pentru încălzirea materialelor metalice pentru deformarea plastică, tratamente termice și termochimice, elaborare și turnare, rafinare etc.

Încălzirea materialelor în vid, în strat fluidizat, în băi de săruri, în plasmă, în flux de electroni sau atmosfere controlate asigură controlul asupra desfășurării unor procese fizico-chimice în sensul programat prin tehnologiile de lucru.

Lucrarea se adresează celor interesați de domeniu, specialiștilor care se ocupă cu procesarea materialelor la cald și studenților de la Facultatea Știința și Ingineria materialelor.

Orice observație, sugestie sau recomandare autorii o primesc cu mulțumiri anticipate.

Autorii

## Cuprins

Prefață	3
Introducere	8
Cap. 1. Transferul de căldură la încălzirea materialelor	11
1.1. Principalii parametri ai procesului de încălzire	11
1.2. Transmitia căldurii prin conducție	16
1.3. Transmiterea căldurii prin convecție	19
1.4. Transmiterea căldurii prin radiație	21
Cap.2. Medii de încălzire obișnuite	24
2.1. Oxidarea materialelor metalice în timpul încălzirii	24
2.2. Decarburarea materialelor metalice în timpul încălzirii	31
2.3. Dizolvarea gazelor în materiale metalice în timpul încălzirii	32
Cap. 3. Medii de încălzire depresurizate (vid relativ)	35
3.1. Considerații generale	35
3.2. Caracteristicile fizice ale vidului relativ utilizat ca mediu de încălzire	35
3.3. Clasificarea vidului relativ	40
3.4. Transmitia căldurii în gaze rarefiate	41
3.5. Procese fizico - chimice la încălzirea și menținerea produselor metalice în vid relativ	43
3.5.1. Degazarea în vid	44
3.5.2. Vaporizarea (sublimarea) în vid	46
3.5.3. Reacții chimice în vid	48
3.5.4. Difuzia gazelor rarefiate	52
3.6. Parametrii tehnologici specifici sistemului de vidare	54
3.7. Pompe de vid	55
3.7.1. Pompe mecanice	57
3.7.2. Pompe cu jet de vapori	62
3.8. Scheme ale instalațiilor de vidare	66
3.9. Calculul sistemelor de vidare	68
3.10. Igiena vidului	70
3.11. Domenii de utilizare	70
3.11.1. Recoacerea în vid	71
3.11.2. Călire și revenirea în vid	72

Cap. 4. Încălzirea materialelor în strat fluidizat	77
4.1. Principiul fluidizării	77
4.2. Structura stratului fluidizat	79
4.3. Parametri hidrodinamici ai fluidizării	83
4.3.1. Caracteristicile particulelor solide	83
4.3.2. Caracteristicile agentului de fluidizare	84
4.4. Transferul de căldură în strat fluidizat	86
4.4.1. Transferul de căldură între fluid și particule	86
4.4.2. Transferul de căldură dintre stratul fluidizat și o suprafața de schimb	88
4.4.3. Factorii care influențează transferul de căldură	89
4.5. Modelarea proceselor de încălzire în strat fluidizat	91
4.5.1. Modelul matematic pentru determinarea schimbului de căldură	91
4.5.2. Rezultate experimentale	95
4.5.3. Compararea cu alte medii de încălzire	98
4.6. Instalații pentru încălzirea metalelor în strat fluidizat	99
4.6.1. Instalații încălzite electric	99
4.6.2. Instalații încălzite cu gaze combustibile	102
4.7. Domenii de utilizare a instalațiilor de încălzire în strat fluidizat	103
4.7.1. Tratamentul termic al oțelurilor de construcții	103
4.7.2. Tratament termic al aliajelor de aluminiu	103
4.7.3. Carburarea și carbonitrurarea	104
Cap. 5. Încălzirea materialelor în băi de săruri	106
5.1. Compoziția chimică și rectificarea băilor de săruri	106
5.2. Determinarea parametrilor tehnologici ai încălzirii în băi de săruri	109
5.3. Încălzirea în electroliți	114
5.4. Utilizarea băilor de săruri	116
5.4.1. Cementarea în băi de săruri	116
5.4.2. Nitruarea în băi de săruri	117
5.4.3. Borizarea în băi de săruri	119
Cap. 6. Încălzirea materialelor în plasmă	121
6.1. Introducere	121
6.2. Parametrii caracteristici ai plasmei	122
6.3. Clasificarea plasmelor	123

6.4. Generatoare de plasmă	125
6.4.1. Generatorului de plasmă cu arc transferat	125
6.4.2. Generatorului de plasmă cu jet	128
6.4.3. Generatorului de plasmă cu inducție	129
6.5. Generatoare de plasmă utilizate pentru încălzirea materialelor	131
6.6. Generatoare de plasmă utilizate pentru topirea materialelor	134
6.7. Utilizarea plasmei la tratamente termochimice	136
Cap. 7 Încălzirea materialelor cu fasciculul de electroni	139
7.1. Introducere	139
7.2. Avantaje și dezavantajele încălzirii cu fascicul de electroni	139
7.3. Tunuri electronice	140
7.4. Scheme de principiu pentru topirea cu fascicul de electroni	142
Cap. 8 Atmosfere controlate	144
8.1. Clasificarea atmosferelor controlate	144
8.2. Atmosfere controlate produse prin gazeificarea combustibililor solizi	144
8.2.1. Caracteristicile materiilor prime folosite	144
8.2.2. Reacțiile chimice de bază	145
8.2.3. Compoziția chimică a atmosferei controlate	146
8.2.4. Tipuri de generatoare	148
8.2.5. Domenii de utilizare	151
8.3. Atmosfere exoterme	152
8.3.1. Caracteristici fizice și chimice ale materiilor prime	152
8.3.2. Schemele procedeelelor de producere a atmosferelor controlate exoterme	153
8.3.3. Reacții chimice de bază la interacțiunea cu aerul a combustibililor gazoși	154
8.3.4. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme	158
8.3.4.1. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme nepurificate, de tip CO-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	158

8.3.4.2. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate de H <sub>2</sub> O (uscate), de tip CO-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub>	159
8.4. Atmosfere endoterme	163
8.4.1. Reacții chimice de bază	163
8.4.2. Scheme tehnologice ale instalațiilor pentru producerea atmosferelor endoterme clasice	164
8.4.3. Caracteristicile chimice și domeniile de utilizare a atmosferelor controlate de tip endoterm	167
8.5. Atmosfere controlate produse prin disocierea și arderea amoniacului	168
8.5.1. Materii prime. Caracteristici fizice și fizico-chimice	169
8.5.2. Schemele tehnologice ale instalațiilor pentru producerea atmosferelor controlate din amoniac	171
8.5.2.1. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate prin vaporizarea amoniacului lichid și disocierea amoniacului gazos	171
8.5.2.2. Instalație pentru producerea atmosferelor controlate prin oxidarea catalitică directă a amoniacului gazos în amestec cu aerul	173
Bibliografie	176

## INTRODUCERE

Acțiunea chimică exercitată de gazele existente în spațiul de lucru al cuptoarelor asupra metalelor ce se încălzesc, condiționează sensul și intensitatea proceselor la care sunt supuse produsele metalice încălzite.

Prin încălzirea unui material metalic, se înțelege, creșterea temperaturii acestuia de la temperatura ambiantă până la o temperatură prescrisă de tehnologia de prelucrări metalurgice aplicată metalului respectiv, acesta putând fi în stare solidă (deformări plastice, tratamente termice) sau în stare lichidă (topire, vaporizare etc.).

La încălzirea materialelor metalice, acțiunea chimică a mediului gazos din cuptor este, în general, dăunătoare pentru structura și calitatea suprafețelor. Aceasta impune executarea unor prelucrări ulterioare prin decapare, sablare sau așchiere pentru îndepărtarea straturilor degradate de metal de la suprafață; prelucrarea ulterioară necesită un consum suplimentar de manoperă și pierderi considerabile de metal, atât datorită arsurilor, cât și datorită așchierii.

Se definește *mediu controlat* la încălzirea metalelor, acel mediu gazos, lichid sau solid de o anumită natură și compoziție chimică la care interacțiunea mediului de încălzire - material metalic are loc în sensul planificat

Sensul și intensitatea reacțiilor chimice dintre metalul încălzit și mediu gazos al cuptorului depinde de compoziția chimică a mediului, presiune și temperatură.

În funcție de acești parametri, mediile se clasifică în:

- medii depresurizate (vid relativ) la care presiunea mediului de încălzire este mai mică decât presiunea atmosferică;
- medii (atmosfera) oxidante, conținând gaze oxidante ca:  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O_{(v)}$  etc.;
- medii (atmosfera) reducătoare, conținând gaze ca:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , etc.;
- medii (atmosfera) neutre, conținând gaze ca:  $N_2$ , Ar, He, etc.;
- medii speciale (zguri folosite la elaborarea și turnarea metalelor, praf de cărbune sau cocs, săruri topite, etc.).



În cadrul sistemului material metalic - mediu de încălzire au loc transformări continue. În cadrul mediului de încălzire poate avea loc modificarea continuă a compoziției chimice datorită reacțiilor cu suprafața materialului metalic.

Prezența mediului gazos de încălzire poate da naștere la următoarele procese pe suprafața materialului metalic:

- oxidarea datorită prezenței oxigenului sau a combinațiilor sale;
- decarburarea datorită aceleași cauze;
- îmbogățirea compoziției straturilor de suprafață cu diferite elemente de aliere (C, N, Al, Cr, Si, etc.) prin menținerea în mediile active corespunzătoare;
- pătrunderea sulfului din produsele de ardere ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) în straturile de suprafață;
- zgurificarea suprafeței datorită prezenței cenușii antrenate de produsele de ardere.

Aceste procese pot avea loc simultan sau succesiv cu diferite intensități. Dacă intensitatea de desfășurare a proceselor fizico-chimice are valori mari, vor apare consecințe defavorabile asupra calității materialelor metalice care pot duce chiar până la distrugerea lor.

O altă consecință este uzura prematură a căptușelii refractare a cuptorului datorită reacției dintre oxizii materialului metalic formați prin contactul cu mediul gazos și oxizii căptușelii refractare.

Oxidarea materialelor metalice provoacă pierderi directe de metal sub formă de arsuri. În cursul forjării sau laminării materialelor metalice încălzite, arsura poate pătrunde în interiorul pieselor rezultate, formând incluziuni, sau poate duce la uzura prematură a sculelor cu care se execută deformarea plastică. Dacă oxidarea se produce în limitele dintre grăunții metalului, se distruge legătura dintre ei și materialul respectiv este iremediabil rebutat.

Existența straturilor de oxizi pe suprafața pieselor, provoacă condiții neuniforme de încălzire, difuzie sau răcire și ca urmare nereușita operației de încălzire pentru scopul urmărit ( de exemplu tratament termic). Pentru remedierea acestor consecințe este necesară o curățire mecanică sau chimică a straturilor de oxizi care necesită cheltuieli suplimentare importante.

Decarburarea straturilor superficiale ale pieselor de oțel sau fontă are ca efect apariția unei neuniformități de compoziție chimică în secțiune și a proprietăților fizico - mecanice.

Absorbirea sulfului în straturile superficiale ale pieselor, produce scăderea caracteristicilor mecanice și mărește tendința de fragilitate la roșu.

Pentru evitarea acestor consecințe se folosesc medii de încălzire care, fie că sunt inerte din punct de vedere chimic în procesul de încălzire și răcire a pieselor, fie că împreună cu suprafața materialului metalic au loc procese fizico - chimice care nu dau naștere la efecte nedorite. Mediile de încălzire care se pot dirija în sensul evitării fenomenelor nedorite se numesc *medii controlate*.

Mediile controlate se folosesc la încălzirea materialelor metalice pentru deformare plastică, la aplicarea tratamentelor termice sau termochimice, la elaborarea și turnarea lor în forme pentru obținerea diferitelor semifabricate sau piese.

## CAPITOLUL 1 TRANSFERUL DE CĂLDURĂ LA ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR

### 1.1. Principalii parametri ai procesului de încălzire

Încălzirea materialelor într-un mediu controlat, în vederea procesării lor, are drept scop evitarea unor procese fizico-chimice nedorite între acestea și atmosfera sau căptușeala refractară a agregatului termic, ca: oxidarea, carburarea, decarburarea, dizolvarea gazelor, vaporizarea etc.

La stabilirea regimului de încălzire se ține seama de următorii parametri:

- temperatura de încălzire;
- viteza de încălzire;
- durata de încălzire;
- compoziția chimică a atmosferei din agregatul de încălzire.

*Temperatura de încălzire* este un parametru fundamental ce caracterizează starea termică a unui material în cursul unei operații de procesare prin încălzire (tratament termic, deformare plastică, topire etc). Ea trebuie să fie cât mai apropiată sau chiar identică cu temperatura prescrisă de tehnologia operației de prelucrare a materialului respectiv, deoarece în caz contrar conduce la procese fizico-chimice nedorite, cele favorizate de creșterea temperaturii, între materialul metalic și mediul de încălzire.

În teoria cinetică a gazelor, temperatura este interpretată în funcție de viteza medie pătratică de translație a particulelor  $\varpi$ , conform relației:

$$\kappa T = \frac{m\varpi^2}{3}, \quad (1.1)$$

unde  $\kappa$  este constanta lui Boltzmann iar  $T$  – temperatura absolută.

Conform relației Maxwell-Boltzmann, temperatura este interpretată pe baza funcției de partiție pe nivele de energie disponibile:

$$N_i = N \frac{g_i e^{-E_i / kT}}{\sum g_i e^{-E_i / kT}}, \quad (1.2)$$

în care:  $N_i$  este numărul de particule cu energia  $E_i$ ,  $g_i$  – funcția de partiție.

Viteza de încălzire,  $v_i$ , se alege în funcție de conductibilitatea și dilatarea termică, plasticitatea, dimensiunile și tensiunile interne a materialelor metalice (semifabricate sau piese finite) ce se supun operației de încălzire în vederea prelucrării.

Viteza de încălzire medie,  $v_i$ , exprimă creșterea temperaturii materialului,  $\Delta t$ , în intervalul de timp,  $\tau_i$ , și se exprimă prin relația:

$$v_i = \frac{\Delta t}{\tau_i} = \frac{t_f - t_i}{\tau_i}, \quad [^{\circ}\text{C/h}] \quad (1.3)$$

în care:  $t_f$  este temperatura finală de încălzire,  $t_i$  – temperatura inițială (mediului ambiant).

Viteza de răcire se exprimă cu relația:

$$v_r = \frac{t_f - t_i}{\tau_r}, \quad [^{\circ}\text{C/h}] \quad (1.4)$$

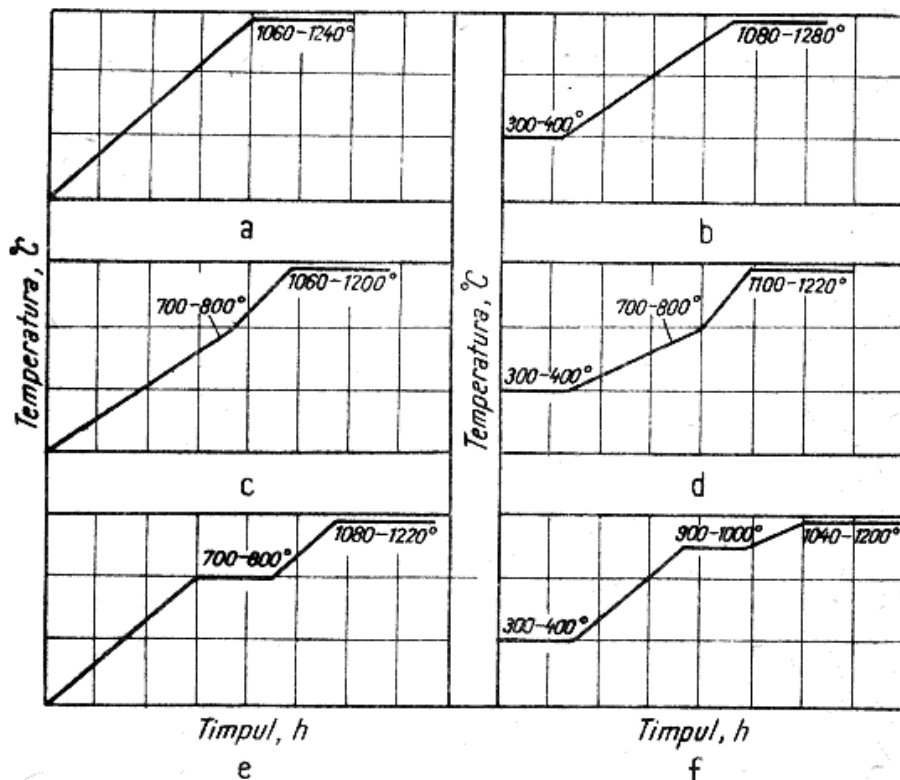
Viteza de încălzire(răcire) reală reprezintă viteza de încălzire(răcire) la un moment dat:

$$v_{real} = \frac{dt}{d\tau}, \quad v_{real} = tg\alpha, \quad [^{\circ}\text{C/h}] \quad (1.5)$$

Când viteza de încălzire este mare, de exemplu, la introducerea materialelor reci în instalații de încălzit cu temperatură înaltă, între suprafața și zona din mijlocul materialului metalic apare o diferență de temperatură. Această diferență este cu atât mai mare, cu cât conductibilitatea termică a materialului este mai mică, respectiv în cazul oțelurilor aliate, cu cât conținutul de elemente de aliere este mai mare. Datorită acestei diferențe de temperatură, se produce o dilatare

mai mare în zonele periferice ale materialului metalic și mai mică în centru, ceea ce dă naștere unor tensiuni interne în material, care, în unele cazuri depășind limita de rupere a acestuia, conduce la apariția de fisuri și crăpături interne.

Principalele regimuri de încălzire a unor semifabricate reci din oțel, în vederea deformării plastice, sunt prezentate în Figura 1.2.



**Figura 1.1.** Regimuri de încălzire a unor semifabricate reci din oțel pentru deformare plastică: a,b-pentru oțeluri carbon; c,d,e,f-pentru oțeluri medii și înalt aliate./5/

*Durata totală de încălzire* însumează timpul de încălzire,  $\tau_i$ , când temperatura materialului ajunge la cea prescrisă tehnologic, și timpul de menținere la această temperatură,  $\tau_m$ :

$$\tau_{fi} = \tau_i + \tau_m \quad (1.6)$$

Din incinta agregatului termic se transferă spre suprafața exterioară a produsului, aflat în incintă pentru încălzire, o cantitate de căldură  $Q$ , ce duce la creșterea temperaturii acestuia cu valoarea  $\Delta t$ .

Pentru omogenizarea temperaturii în masa materialului metalic este necesar un anumit interval de timp,  $\tau_m$ . Determinarea timpului total de încălzire se face în funcție de conductivitatea termică și volumul semifabricatelor.

Pentru semifabricate de grosime mică (cazul plăcilor) și conductivitate termică mare, durata de încălzire se poate calcula cu relația:

$$\tau_{fi} = \frac{G \cdot c}{S \cdot \alpha_t} \ln \frac{t_m - t_i}{t_m - t_f}, \quad [\text{h}] \quad (1.7)$$

unde:  $G$  este greutatea semifabricatului, [Kg];

$c$  - căldura specifică a semifabricatului, [J/kg·°C];

$S$  - suprafața exterioară liberă a semifabricatului, [m<sup>2</sup>];

$t_m$  - temperatura mediului de încălzire, [°C];

$\alpha_t$  - coeficientul global de transfer pentru trecerea căldurii de la cuptor la materialul metalic, [J/m<sup>2</sup>·h·°C]

$t_i, t_f$  - temperatura inițială, respectiv finală a semifabricatului, [°C].

Coeficientul global de transfer,  $\alpha_t$ , variază în funcție de temperatura incintei cuptorului iar datorită acestui fapt se ia în calcul o temperatură medie,  $t_{med}$ :

$$t_{med} = t_m - \frac{t_f - t_i}{\ln \frac{t_m - t_i}{t_m - t_f}}, \quad [^\circ\text{C}] \quad (1.8)$$

Pentru încălzirea lingourilor sau a semifabricatelor din oțel de la temperatura ambiantă, durata de încălzire se calculează cu relația;

$$\tau = k \cdot d, \quad [\text{h}] \quad (1.9)$$

în care:  $\tau$  este durata totală de încălzire, în ore;

$k$  - coeficient care ține seama de calitatea materialului metalic încălzit (Tabelul 1.1.)

$d$  - grosimea medie a lingoului (semifabricatului), în cm;

**Tabelul 1.1.** Valorile coeficienților  $k$  și  $c$  în funcție de calitatea oțelurilor/5/

Denumirea oțelului	$k$	$c$
Oțeluri carbon cu peste mai puțin de 0,8%C	0,10–0,15	1,0
Oțeluri carbon cu peste 0,8%C și oțeluri slab aliate pentru construcții și construcții de mașini	0,15–0,20	1,1
Oțeluri mediu aliate pentru construcții de mașini, scule, rulmenți și arcuri	0,20–0,25	1,3
Oțeluri înalt aliate pentru construcții și oțeluri inoxidabile feritice	0,25–0,30	1,5
Oțeluri înalt aliate pentru scule și oțeluri inoxidabile martensitice și austenitice	0,30–0,35	1,8
Oțeluri rapide și manganoase	0,35–0,40	-

Pentru semifabricatele ce se introduc în cuptor calde, durata de încălzire de la temperatura inițială până la temperatura finală se poate calcula cu relația:

$$\tau = c[7,0 - 0,006(t - 200)] \quad (1.10)$$

unde:  $c$  este un coeficient care ține seama de calitatea oțelului încălzit și pentru care se recomandă valori din Tabelul 1.1;

$t$  – temperatura materialului în momentul introducerii în cuptor, în °C.

*Atmosfera din cuptor* depinde de compoziția gazelor produse prin ardere, în cazul cuptoarelor cu încălzire prin arderea unui combustibil (gazos, lichid sau solid). În cazul instalațiilor termice ce utilizează energia electrică pentru încălzire, compoziția atmosferei poate fi controlată în sensul dorit de noi.

Atmosfera agregatelor termice pentru încălzirea materialelor metalice poate fi oxidantă, reducătoare sau neutră. Astfel, oxigenul, dioxidul de carbon sau vaporii de apă prezenți în atmosfera agregatului de încălzire au o acțiune oxidantă, hidrogenul, monoxidul de carbon și hidrocarburile au acțiune reducătoare iar azotul are acțiune neutră.

Caracterul oxidant, reducător sau neutru al unui mediu de încălzire nu înseamnă numai prezența gazelor respective, ci trebuie asigurat și un anumit raport între ele și o anumită temperatură. De exemplu, la temperatura de 1100°C atmosfera cuptorului poate fi/2/;

$$\text{- neutră dacă } \frac{H_2O}{H_2} = 0,74 \text{ și } \frac{CO_2}{CO} = 0,36; \quad (1.11)$$

$$\text{- oxidantă dacă } \frac{H_2O}{H_2} = 0,83 \text{ și } \frac{CO_2}{CO} = 0,40; \quad (1.12)$$

$$\text{- reducătoare dacă } \frac{H_2O}{H_2} = 0,62 \text{ și } \frac{CO_2}{CO} = 0,30. \quad (1.13)$$

În desfășurarea proceselor de încălzire a materialelor metalice în medii controlate un rol deosebit de important îl au fenomenele de transfer de căldură de la sursa de energie la materialul metalic, durata și intensitatea acestui transfer. Propagarea căldurii reprezintă un proces complex și se poate realiza prin următoarele trei mecanisme:

a) *Conducția termică.* În acest caz, transferul de căldură are loc în interiorul aceluiași corp când în masa lui există un gradient de temperatură, sau în corpuri diferite aflate în contact și cu temperaturi diferite.

b) *Convecția termică.* Schimbul de căldură se realizează prin contactul unui fluid cald în mișcare cu suprafața corpului ce trebuie încălzit.

c) *Radiația termică.* Transferul de căldură de la sursa caldă la cea rece este de natură electromagnetică și se realizează prin transmisia de fotoni sau de unde electromagnetice asupra corpurilor ce trebuie încălzite.

Dacă primele două mecanisme de transfer de căldură necesită prezența unui mediu material (solide în cazul conducției și fluide în cazul convecției), radiația termică fiind de natură electromagnetică nu necesită prezența unor corpuri materiale.

Trebuie menționat faptul că aceste moduri de transmitere a căldurii pot apărea separat sau combinate câte două sau, la limită, toate trei în procese complexe de schimb de căldură.

## 1.2. Transmisia căldurii prin conducție

Conducția reprezintă singurul mecanism de transfer de energie termică prin corpurile solide opace. În lichide și gaze, ea are o anumită pondere, fiind combinată cu convecția iar în unele cazuri și cu radiația.

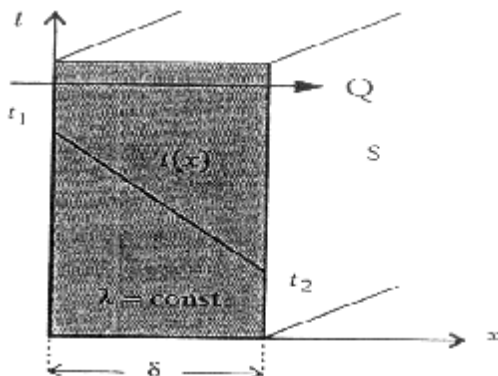


La solide, conducția termică are loc datorită activității moleculare sub forma vibrației termice a rețelei cristaline. Intensitatea conducției termice este maximă la metale, la care sunt posibile cele trei moduri de transport termic, și anume: prin deplasarea electronilor, a fotonilor și prin radiația dintre particule.

Legea fundamentală a transferului de energie termică prin conducție a fost propusă de Fourier în 1822, pentru care îi poartă numele.

Pentru un perete plan ce are distribuția de temperatură  $t(x)$  (Figura 1.3.), legea lui Fourier exprimă densitatea fluxului de căldură la fețele peretelui, astfel:

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx} \quad [\text{W/m}^2] \quad (1.14)$$



**Figura 1.2.** Conducția termică printr-un perete plan cu proprietăți constante în regim staționar/1/

Densitatea fluxului de căldură sau fluxul termic unitar  $q_s$  reprezintă energia termică transferată în unitatea de timp, în direcția  $x$ , pe unitatea de suprafață normală direcției de transfer și este proporțională cu gradientul de temperatură  $dt/dx$ .

Constanta de proporționalitate  $\lambda$  reprezintă o proprietate de transport denumită *conductivitate termică*. Semnul minus arată faptul că fluxul termic are sensul corespunzător descreșterii temperaturii.

Pentru condițiile din Figura 1.3., unde distribuția de temperatură este liniară, legea lui Fourier poate fi exprimată astfel:

$$q_s = \lambda \frac{t_1 - t_2}{\delta} \quad [\text{W/m}^2]. \quad (1.15)$$

Conductivitatea termică este o caracteristică a mediului prin care are loc transferul de căldură și depinde în general de următorii factori : natura, compoziția, presiunea și temperatura mediului.

Dependența de temperatură a coeficientului de conductibilitate termică pentru unele materiale în stare solidă și lichidă este dată în Tabelul 1.2.

**Tabelul 1.2.** Coeficienții de conductibilitate termică a unor materiale/6/

Materialul	$\lambda$ , în W/m·K						
	Pentru metale și aliaje						
	0°C	20°C	100°C	200°C	300°C	400°C	600°C
Aluminiu pur	-	124,2	-	-	-	-	-
Aluminiu tehnic	202,0	203,2	205,5	228,7	271,7	318,1	422,6
Argint pur	422,6	418,0	415,6	409,8	404,0	399,4	399,4
Aur pur	-	310,0	-	-	-	-	-
Cupru pur	391,3	-	384,3	379,6	373,8	365,7	356,4
Cupru tehnic	-	348,3	-	-	-	-	-
Fier pur	-	73,1	-	-	-	-	-
Nichel pur	-	92,9	-	-	-	-	-
Nichel tehnic	58,7	-	58,4	57,1	56,8	55,5	53,6
Plumb pur	34,6	-	34,2	32,8	31,8	-	-
Staniu	62,7	-	59,2	53,4	-	-	-
Zinc pur	116,7	-	106,8	102,2	98,1	92,9	-
Oțel moale	46,4	-	-	-	-	-	-
Oțel cu 5%Ni	-	34,8	-	-	-	-	-
Oțel cu 20%Ni	-	18,6	-	-	-	-	-
Fe-Ni(35%Ni)	-	11,0	-	-	-	-	-
Ni-Fe(80%Ni)	-	32,5	-	-	-	-	-
Monel(29%Cu, 67%Ni, 2%Fe)	-	22,1	-	-	-	-	-
Bronz aluminiu (95%Cu, 5%Al)	-	82,4	-	-	-	-	-
Alamă(70%Cu, 30%Zn)	105,7	-	109,1	110,3	113,8	116,1	120,7
Bronz(86%Cu, 7%Zn, 6%Sn)	-	60,4	-	-	-	-	-
Duraluminiu(94,5 %Al, 4%Cu, 0,5%Mg)	-	159,0	-	-	-	-	-
Fontă	50,0	-	48,8	34,8	39,5	55,7	95,2
Oțel	62,7	-	56,9	52,2	46,4	41,8	31,3

Pentru materiale termoizolante						
	0°C	20 °C	200 °C	400 °C	600 °C	800
Azbest	0,035	-	0,14	0,17	-	-
Caolin	-	-	0,29	-	0,42	-
Cărămidă roșie	0,46+0,00051(T-273)					
Dolomită praf	0,058	-	0,08	0,12	-	-
Dolomită cărămizi	0,069	-	0,10	0,134	0,16	0,192
Magnezită	4,5+0,00051(T-273)					
Șamotă	0,7+0,00064(T-273)					
Vată de sticlă	-	0,037	-	-	-	-
Vată de azbest	-	0,043	-	-	-	-
Pentru gaze						
	-50°C	0°C	100°C	200°C	300°C	500°C
Aer	0,020	0,0237	0,0301	0,0365	0,0419	0,0525
Abur	-	-	0,0233	0,0300	0,0366	-
Amoniac	0,0136	0,017	0,0247	-	-	-
Azot	-	0,0233	0,0300	-	-	-
Dioxid de carbon	0,114	0,0140	0,0208	-	-	-
Hidrogen	0,146	0,168	0,178	0,273	0,317	0,397
Oxid de carbon	-	0,0226	-	-	-	-
Oxigen	-	0,0238	0,0303	-	-	-

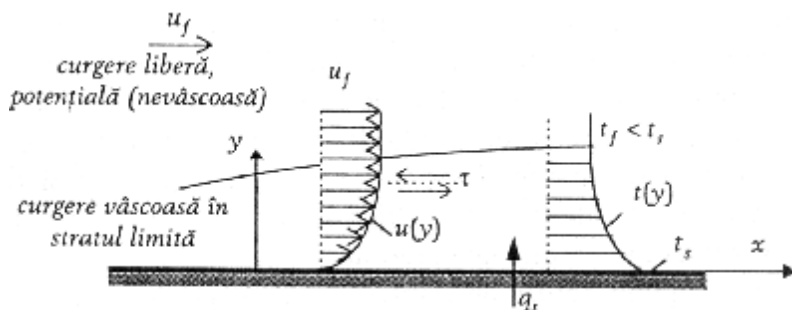
### 1.3. Transmiterea căldurii prin convecție

Transferul de căldură prin convecție se realizează prin curenți de fluid liberi sau forțați care transportă căldura din zonele calde în cele reci. Convecția este cel mai important mod de transfer de căldură între un fluid în mișcare și o suprafață cel mărginește, când acestea se află la temperaturi diferite.

Pentru a exemplifica mecanismele fizice asociate convecției, considerăm curgerea unui fluid peste o suprafață caldă (Figura 1.3.). Între fluid și suprafața caldă se formează o zonă în fluid unde viteza de ansamblu variază de la zero, lângă suprafață, până la o valoare finită  $u_f$ , asociată curgerii la distanță față de suprafață. Această zonă din fluid se numește *strat limită dinamic* sau *de viteză*. Dacă suprafața și fluidul au temperaturi  $t_s$  (sau  $T_s$ ) și, respectiv,  $t_f$  (sau  $T_f$ ) diferite, se dezvoltă, de asemenea, o zonă în fluid unde temperatura variază de la  $t_s$  la  $t_f$ . Această zonă, numită *strat limită termic* sau *de temperatură*, poate fi mai mare, mai mică sau de aceeași mărime cu cea în care variază viteza. Transferul de energie termică între suprafață și fluidul

îndepărtat este realizat în stratul limită atât prin mișcarea dezordonată a moleculelor cât și prin mișcare ordonată, de ansamblu, a fluidului. Contribuția mișcării moleculare la transferul de energie termică domină în general lângă suprafață, unde viteza fluidului este mică. La interfața fluid-suprafață ( $y=0$ ) transferul se realizează numai prin acest mecanism.

Contribuția mișcării de ansamblu se datorează faptului că straturile limită cresc, se îngroașă, pe măsură ce curgerea progresează în direcția  $x$ .



**Figura 1.3.** Transferul termic convectiv la suprafața unei plăci calde/1/.

Convecția a fost definită ca modul de transfer de căldură într-un fluid, realizat prin acțiunea combinată a conducției și a mișcării de ansamblu a fluidului.

Legea de bază a transferului de energie prin convecție a fost propusă de Newton în 1701 și permite calculul densității de flux de căldură între un fluid și o suprafață de temperaturi  $t_f$  și, respectiv,  $t_s$ .

$$q_s = \alpha |t_s - t_f| = \alpha |T_s - T_f| \quad [\text{W/m}^2] \quad (1.16)$$

Coeficientul de proporționalitate  $\alpha$  [ $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ] este denumit *coeficient de transfer de căldură prin convecție* sau *conductanță termică convectivă*. El depinde de condițiile din stratul limită, care la rândul lor depind de geometria suprafeței, de natura curgerii, precum și de o serie de proprietăți termofizice ale fluidului.

Pentru rezolvarea problemelor de convecție,  $\alpha$  se va presupune cunoscut, utilizându-se valori în intervalele recomandate în Tabelul 1.3.

**Tabelul 1.3.** Valori specifice pentru coeficientul de transfer de căldură convectiv/1/

Fluidul și procesul de convecție	A [W/(m <sup>2</sup> ·K)]
Convecție liberă, aer	6-30
Convecție forțată	
- aer sau abur supraîncălzit	30-500
- ulei	60-1800
- apă	300-40000
Convecție cu schimbare de fază	
- fierbere apă	3000-60000
- condensare abur	6000-120000

#### 1.4. Transmiterea căldurii prin radiație

Toate corpurile solide, lichide sau gazoase au proprietatea de a emite sau absoarbe energie termică sub formă de radiații. Energia câmpului de radiații este transportată sub formă de unde electromagnetice (sau cuante de energie numite fotoni) și provine din energia internă a materiei emițătoare. Radiațiile termice au o lungime de undă cuprinsă aproximativ între 0,1 și 100 μm. Ele respectă aceleași legi ca și radiațiile luminoase: se propagă în linie dreaptă, se reflectă, se refractă și se absorb.

Transferul de energie prin radiație se realizează de la distanță, fără contact direct între corpuri. La corpurile solide și lichide, transformarea energiei electromagnetice în energie termică are loc în straturile superficiale, iar la corpurile gazoase în volum.

Legea de bază a transferului de căldură prin radiație a fost stabilită experimental de Ștefan, în 1879 și teoretic de Boltzmann, în 1884, purtând numele de ecuația Ștefan-Boltzmann. Conform acestei ecuații, densitatea de flux termic maximă ce poate fi emisă de o suprafață este:

$$q_s = \sigma_0 T^4 \quad [\text{W/m}^2], \quad (1.17)$$

unde:  $T$  este temperatura absolută a suprafeței, în K;

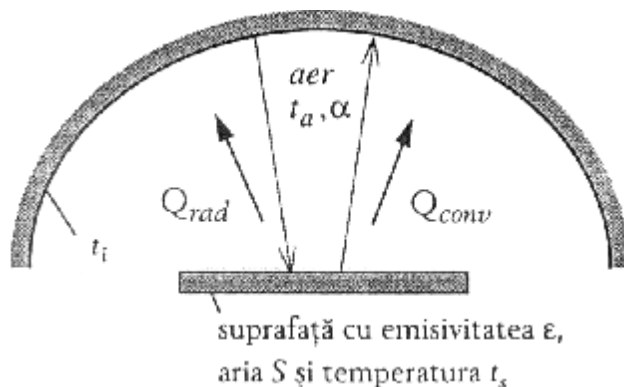
$\sigma_0$  - constanta Ștefan-Boltzmann egală cu  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ .

O asemenea suprafață este numită un *radiator ideal* sau un *corp negru absolut*. Fluxul de căldură emis de o suprafață reală este mai mic decât cel al corpului negru și are densitatea:

$$q_s = \varepsilon \sigma_0 T^4 \quad [\text{W/m}^2], \quad (1.18)$$

unde  $\varepsilon$  este un coeficient numit *emisivitate* sau *factor de emisie*. Acesta arată cât de eficientă este emisia suprafeței comparativ cu un corp negru absolut și are valori cuprinse între 0 și 1.

Un caz ce apare frecvent în practică îl reprezintă schimbul radiativ de energie între o suprafață mică și o suprafață mult mai mare, care o înconjoară complet pe cea mică (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Transferul termic radiativ între o suprafață și mediul său exterior/4/.

Cele două suprafețe sunt separate de un gaz care nu influențează transferul radiativ. Transferul net de căldură prin radiație între suprafața mică și suprafața înconjurătoare se exprimă prin relația:

$$Q = \varepsilon S \sigma_0 (T_s^4 - T_i^4) \quad [\text{W}], \quad (1.19)$$

unde  $S$ ,  $\varepsilon$  și  $T_s$  sunt, respectiv, aria, emisivitatea și temperatura suprafeței mici iar  $T_i$  este temperatura suprafeței înconjurătoare.

Transferul de energie radiantă între două corpuri reale de geometrii oarecare se exprimă printr-o relație de forma:

$$Q = \varepsilon_{12} S (T_1^4 - T_2^4) \quad [\text{W}], \quad (1.20)$$

unde coeficientul  $\varepsilon_{12}$  este o funcție de emisivitățile (factorii de emisie) și geometriile celor două corpuri, iar  $S$  este suprafața corpului considerat.

Transferul de căldură are loc în multe situații prin acțiunea combinată a convecției și radiației. Referindu-ne la Figura 1.4.,

suprafața de arie  $S$  transferă căldură prin convecție gazului din apropiere. Căldura transferată în total de la suprafața  $S$  este prin urmare suma schimburilor de energie prin cele două moduri:

$$Q = \alpha S(T_s - T_a) + \varepsilon \sigma_0 S(T_s^4 - T_i^4) \quad [\text{W}] \quad (1.21)$$

sau 
$$Q = \alpha S(T_s - T_a) + \alpha_r S(T_s - T_i) \quad [\text{W}], \quad (1.22)$$

unde  $\alpha_r$  este coeficient de transfer de căldură prin radiație și este definit ca:

$$\alpha_r = \varepsilon \sigma_0 (T_s + T_i)(T_s^4 + T_i^4) \quad [\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]. \quad (1.23)$$

Valorile coeficienților totali de emisie pentru unele materiale sunt date în Tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Coeficienții totali de emisie pentru diferite materiale/6/

Materialul	Temperatura, °C	$\varepsilon$
Fontă topită	1300-1400	0,29
Oțel topit	1500-1650	0,42-0,53
Cupru topit	1083-1275	0,16-0,13
Fontă turnată și încălzită	880-990	0,6-0,7
Tablă de aluminiu	100	0,09
Aluminiu oxidat la 600°C	200-600	0,11-0,19
Cupru lustruit	115	0,02-0,05
Placă de cupru încălzită la 600°C	200-600	0,57
Oxid de fier	500-1200	0,85-0,89
Fier oxidat	100	0,74
Fier forjat lustruit	37-250	0,28
Placă brută de oțel	37-370	0,94-0,97
Tablă de oțel oxidată	20	0,66
Plumb oxidat	24	0,28
Argint lustruit	100	0,02-0,05
Zinc 99,1% lustruit	227-327	0,045-0,053
Zinc oxidat	400	0,11
Tablă galvanizată cu zinc	100	0,21
Filament de tantal	1326-3000	0,19-0,31
Filament de wolfram	26-3315,5	0,032-0,35
Carbon filament	1038-1400	0,53
Carbon brut	100-500	0,77-0,72
Sticlă	260-537	0,95-0,85
Cuarț	21	0,93
Cărămidă de magnezită	1000	0,38

## CAPITOLUL 2 MEDII DE ÎNCĂLZIRE OBIȘNUITE

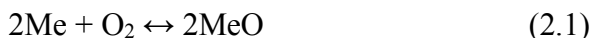
### 2.1. Oxidarea materialelor metalice în timpul încălzirii

La încălzirea materialelor metalice în atmosfere obișnuite, au loc de obicei reacții chimice de oxidare între materialul metalic și oxigenul din atmosferă sau produsele de ardere. Majoritatea metalelor reacționează ușor cu oxigenul mai ales la creșterea temperaturii.

Oxidarea metalelor constă dintr-un transfer de electroni de la metal spre oxigen și dintr-o migrare a cationilor de metal prin stratul de oxid format spre anionii de oxigen  $O^{-2}$ , ducând la creșterea stratului de oxid. Difuzia anionilor de  $O^{-2}$  spre metal se face mai greu, datorită volumului lor mai mare decât a cationilor metalici.

În cazul când volumul molar al oxidului format este mai mare decât volumul atomic al metalului, stratul de oxid se fărâmițează și oxidarea metalului devine relativ rapidă. Dacă volumul molar al oxidului este aproximativ egal cu volumul atomic al metalului, stratul de oxid este compact și duce la scăderea vitezei de oxidare a metalului respectiv. Acest din urmă caz se întâlnește la oxidarea cuprului.

Reacția chimică de oxidare a unui metal,  $Me$ , dintr-un aliaj cu formare de oxid,  $MeO$  este:



Constanta de echilibru pentru o astfel de reacție, se poate exprima prin relația:

$$K_p = \frac{a_{MeO}^2}{P_{O_2} \cdot a_{Me}^2}, \quad (2.2)$$

unde:  $a_{Me}$ ,  $a_{MeO}$  este activitatea metalului, respectiv a oxidului său;  
 $P_{O_2}$  – presiunea parțială a oxigenului de deasupra sistemului.



$$P_{O_2} = \frac{a_{MeO}^2}{k_p \cdot a_{Me}^2} = \frac{1}{k_p} (a_{Me} \approx 1, a_{MeO} \approx 1) \quad (2.3)$$

La fiecare temperatură există o presiune parțială de oxigen în echilibru cu metalul și oxidul său, care se numește *tensiune de disociere* a oxidului ( $p_{MeO}$ ).

Sensul reacției de oxidare depinde de mărimea presiunii parțiale a oxigenului și a tensiunii de disociere a oxidului metalic la temperatura dată. Se disting trei cazuri:

- presiunea parțială a oxigenului ( $P_{O_2}$ ) este mai mare decât tensiunea de disociere a oxidului ( $p_{MeO}$ ); atunci oxidarea metalului este termodinamic posibilă, ( $\Delta G < 0$ );

- presiunea parțială a oxigenului ( $P_{O_2}$ ) este mai mică decât tensiunea de disociere a oxidului ( $p_{MeO}$ ); atunci echilibrul reacției se deplasează spre stânga, oxidul nu este stabil, deci metalul nu se oxidează ( $\Delta G > 0$ );

- la echilibru cele două presiuni sunt egale, ( $\Delta G \square 0$ );

$$P_{O_2} = p_{MeO} \quad (2.4)$$

Entalpia liberă a reacției este:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln k_p \quad (2.5)$$

Atunci potențialul de oxigen  $\pi_{O_2}$  va fi:

$$\pi_{O_2} = -RT \ln k_p = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} = RT \ln P_{O_2} \quad (2.6)$$

Deoarece presiunea parțială a oxigenului la presiunea atmosferică se consideră constantă și egală cu 0,2 atmosfere, se poate aproxima că în atmosferă curată sunt posibile termodinamic acele reacții de oxidare care formează oxizi cu tensiuni de disociere mai mici decât 0,2 atmosfere.

**Tabelul 2.1.** Tensiunile de disociere a câtorva oxizi metalici în funcție de temperatură/13/

Temperatura [K]	Tensiunile de disociere ( în atmosfere)a oxizilor după reacțiile:			
	$2FeO \rightleftharpoons 2Fe + O_2$	$Cu_2O \rightleftharpoons Cu + 1/2O_2$	$2ZnO \rightleftharpoons 2Zn + O_2$	$2Ag_2O \rightleftharpoons 4Ag + O_2$
300				$8,4 \times 10^{-5}$
400				$6,9 \times 10^{-1}$
500		$0,56 \times 10^{-30}$	$1,3 \times 10^{-68}$	$24,9 \times 10$
600	$5,1 \times 10^{-24}$	$8,0 \times 10^{-24}$	$4,6 \times 10^{-56}$	360,0
800	$9,1 \times 10^{-20}$	$3,7 \times 10^{-16}$	$2,4 \times 10^{-40}$	
1200	$1,6 \times 10^{-19}$	$2,0 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-24}$	
1600	$2,8 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-16}$	
2000	$1,6 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-1}$	$9,5 \times 10^{-12}$	

Pentru calculul tensiunii de disociere ( $p_{O_2}$ ) se poate utiliza relația:

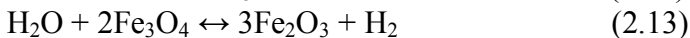
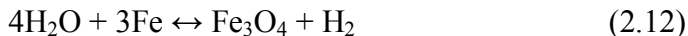
$$\lg p_{O_2} = - \frac{\Delta H_{oT}}{19,144 \cdot T} + \frac{\Delta S_{oT}}{19,144} \quad (2.7)$$

În cazul oțelurilor pot avea loc următoarele reacții chimice între fier și oxigen:

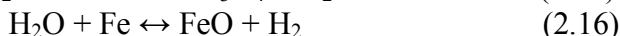
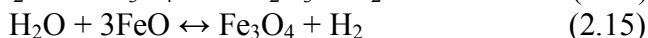
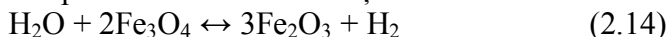


Intensitatea procesului de oxidare depinde în mare măsură de temperatura la care se desfășoară procesul.

Acțiune oxidantă asupra fierului o pot exercita și vaporii de apă. În acest caz la temperaturi sub 570°C au loc reacțiile:



La temperaturii peste 570°C au loc reacțiile:



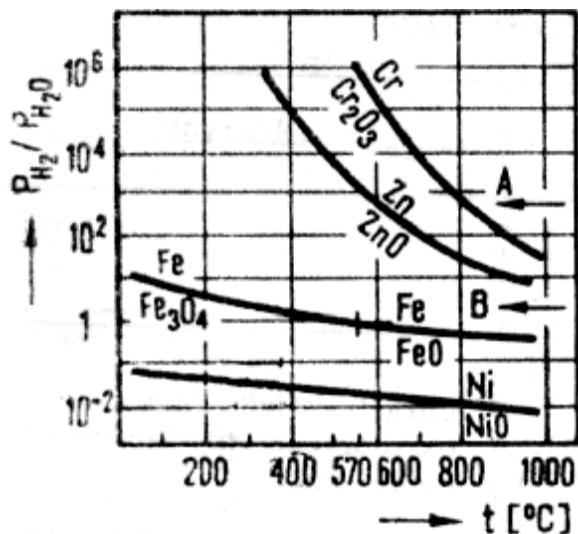


Figura 2.1. Oxidarea metalelor în atmosferă de  $(H_2 + H_2O)/8\%$ .

Se observă că la temperaturi sub  $570^\circ C$  în contact direct cu *Fe* se obține oxidul fero-feric ( $Fe_3O_4$ ), iar la temperaturi de peste  $570^\circ C$  se obține oxidul feros ( $FeO$ ) numit wustită.

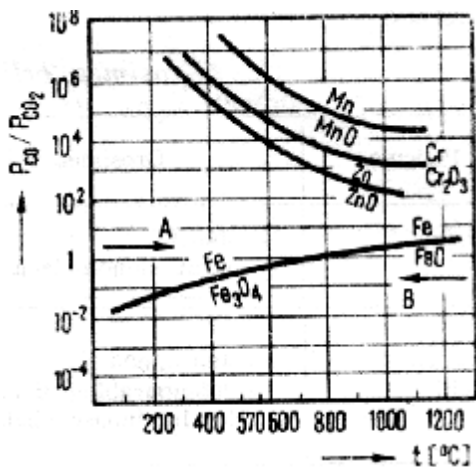
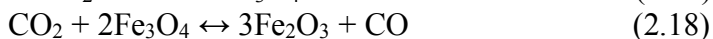
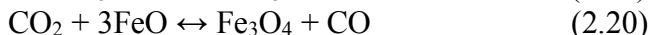
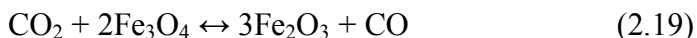


Figura 2.2. Oxidarea metalelor în atmosferă de  $(CO + CO_2)/7\%$ .

Acțiunea oxidantă asupra fierului poate exercita și dioxidul de carbon. La temperaturi sub  $570^\circ C$  au loc reacțiile:



La temperaturii peste 570°C au loc reacțiile:



Etapa inițială a oxidării este un proces pur chimic. Etapele următoare ale oxidării sunt procese termochimice complexe, care nu consta numai din combinarea chimică dintre oxigen și metal, ci și din difuzia atomilor de oxigen la suprafața metalului.

În pelicula de oxizi conținutul de oxigen variază brusc la limita de trecere de la un strat la altul. În interiorul aceluiași strat conținutul variază puțin, fiind aproape de valoarea calculată corespunzător compoziției stoichiometrice. La limita de trecere dintre straturi există posibilitatea formării unei zone de amestec sau de soluții solide de oxizi limitrofi așa cum se prezintă în diagrama de echilibru din Figura 2.3.

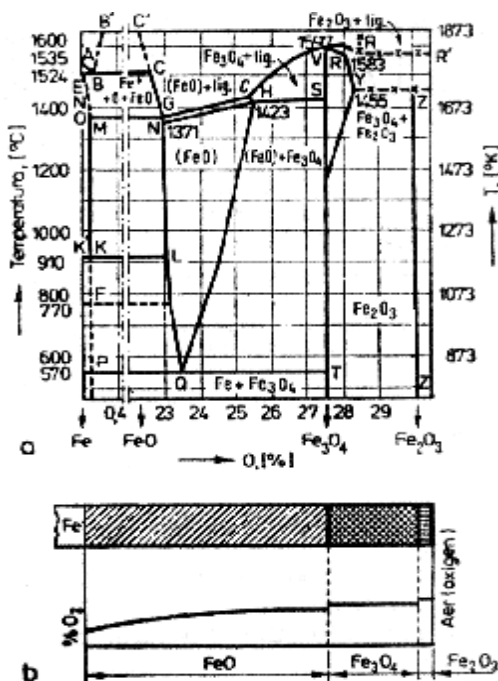
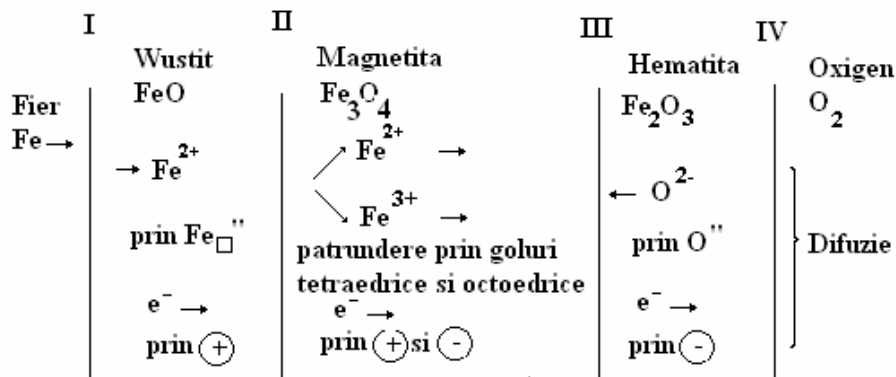


Figura 2.3. Diagrama de stare a sistemului Fe – O (a) și schema straturilor de oxizi de fier (b)./6/

Creșterea grosimii stratului de oxid pe suprafața fierului are loc conform schemei prezentate în Figura 2.4.



I : Fe (faza metalică) +  $(Fe_{\square}+2\oplus)_{in\ FeO}$  zero

II:  $Fe_3O_4$  (4FeO+  $Fe_{\square}+2\oplus)_{in\ FeO}$  , ( $Fe_3O_4$  - degradare)

O parte din ionii de  $Fe^{2+}$  care ajung în faza FeO și ionii  $Fe^{3+}(\equiv\oplus)$  care iau naștere la granița fazei FeO/ $Fe_3O_4$  trec în faza de magnetită:

$\oplus_{in\ FeO} + (Fe_{\square} + Fe_{\square})_{locuri\ goale\ în\ tetraedre\ și\ octoedre}$  ocupă locurile în  $Fe_3O_4 + (2\ Fe_{\square})_{in\ FeO}$ .

III:  $12\ Fe_2O_3$   $\square$   $9Fe_3O_4 + (Fe_{\square} + Fe_{\square} + 8\oplus)_{in\ Fe_3O_4(Fe_2O_3)}$ -descompunere

$2\ Fe_3O_4$   $\square$   $3Fe_2O_3 + (O_{\square} + 2\oplus)_{in\ Fe_3O_4}$ , ( $Fe_2O_3$ -formare)

IV:  $\frac{1}{2}\ O_2^{(g)} + (O_{\square} + 2\oplus)_{in\ Fe_3O_4}$  zero.

**Figura 2.4.** Reprezentarea schematică a difuziei și reacțiilor în timpul oxidării fierului în oxigen/8/.

La temperaturi joase (<570°C) stratul oxidant este format din  $Fe_2O_3$  și  $Fe_3O_4$ . La temperaturi înalte (>570°C) stratul oxidant este format din  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  și  $FeO$ ; grosimea straturilor se află în raportul 1:10:100; reiese că la temperaturi peste 570°C stratul oxidat este alcătuit în cea mai mare parte din  $FeO$ .

Rezultă că pentru evitarea oxidării trebuie să se împiedice formarea de  $FeO$  și să se creeze condiții de formare a  $Fe_2O_3$ .

Evitarea formării de  $FeO$  se poate realiza pe două căi:

a) alierea oțelului cu elemente ale căror oxizi sunt izomorfi cu  $Fe_2O_3$  ( $Cr$ ,  $Al$ , etc.); această cale este neeconomică.

b) introducerea sau crearea în mediu de încălzire a unor compuși chimici care să împiedice formarea de  $FeO$ ; cantitatea lor se alege în funcție de temperatura de încălzire. Aceștia pot fi:  $CO$ ,  $H_2$ , etc.

Reacțiile dintre oxizii de fier și monoxidul de carbon din mediu de încălzire sunt:

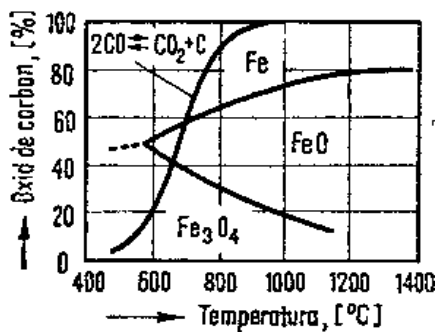
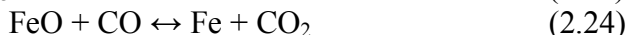
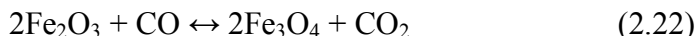
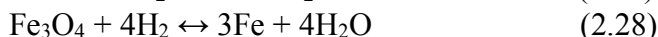
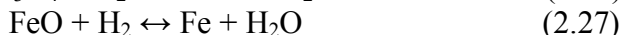


Figura 2.5. Diagrama de echilibru pentru sistemul Fe – C – O/7/

Sensul reacțiilor depinde de temperatură și de raportul dintre concentrațiile de  $CO$  și  $CO_2$ , deoarece reacțiile se produc la presiune constantă.

Hidrogenul exercită de asemenea acțiune reducătoare, după reacțiile:



Forma de legătură a oxigenului cu materialul metalic are mare importanță deoarece stratul de oxizi creat într-un mediu care conține oxigen liber se îndepărtează ușor, în timp ce stratul format într-un mediu oxidant care conține și gaze reducătoare în cantități mai mici decât în mediile neutre este greu de îndepărtat și duce la atacarea suprafețelor.

Alți factori care influențează intensitatea acțiunii mediului de încălzire oxidant asupra materialului metalic încălzit sunt:

- viteza de mișcare a gazelor;
- temperatura și durata de încălzire;
- compoziția chimică a materialului încălzit.

Viteza gazelor mediului de încălzire cuprinsă între 0,02 și 5 m/s nu influențează mersul reacțiilor chimice de oxidare.

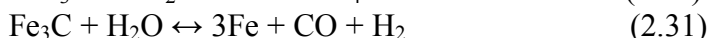
Temperatura și durata de încălzire au o mare importanță asupra vitezei reacțiilor de oxidare: intensitatea de oxidare este proporțională cu temperatura. Între  $0 \div 800^{\circ}\text{C}$  viteza de oxidare este relativ mică; între  $800 \div 1350^{\circ}\text{C}$  viteza de oxidare crește continuu și peste  $1350^{\circ}\text{C}$  viteza de oxidare crește brusc datorită topirii oxidului feros ( $\text{FeO}$ ) cu rol protector.

## 2.2. Decarburarea materialelor metalice în timpul încălzirii.

Decarburarea reprezintă procesul de micșorare a conținutului de carbon din straturile superficiale ale pieselor din oțel și fontă.

Aceasta se datorează reacției chimice dintre unii componenți ai gazelor mediului de încălzire și carbonul existent în aliajul metalic. În oțel sau fonte, carbonul se poate afla în soluție solidă sau sub formă de compus chimic ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Reacțiile chimice dintre unii componenți gazoși ai mediului de încălzire și  $\text{Fe}_3\text{C}$  din aliajele feroase se prezintă astfel:



Carburarea sau decarburarea metalului are loc în următoarele condiții:

- $\pi_c < \pi_{c(f.g.)} \rightarrow$  carburare;
- $\pi_c = \pi_{c(f.g.)} \rightarrow$  echilibru;
- $\pi_c > \pi_{c(f.g.)} \rightarrow$  decarburare,

unde:  $\pi_c$  este potențialul carbonului în faza solidă ( $\pi_c = RT \ln a_c$ );

$\pi_{c(f.g.)}$  - potențialul carbonului în faza gazoasă stabilit pe baza reacției Belle-Boudouard.

$$\pi_{c(f.g.)} = RT \ln a_{c(f.g.)} = RT \ln p_{CO}^2 / p_{CO_2} - RT \ln K_p \quad (2.33)$$

La echilibru:  $\pi_c = \pi_{c(f.g.)}$ ;

$$RT \ln a_{c(f.g.)} = RT \ln p_{CO}^2 / p_{CO_2} - RT \ln K_p \quad (2.34)$$

Activitatea carbonului se poate determina experimental funcție de conținutul de carbon și compoziția fazei gazoase.

Alți componenți gazoși ai mediului de încălzire ca azotul, monoxidul de carbon, hidrocarburile nu produc decarburarea.

Gazele care produc decarburarea sunt:  $H_2O$ ,  $CO_2$  și în măsură foarte mică  $H_2$ .

Adâncimea stratului de metal decarburat depinde de viteza de difuzie a gazelor în interiorul lui și de viteza de difuzie a carbonului din interior spre suprafață. Mediile de încălzire care formează straturi compacte de oxizi pe suprafața metalului produc o adâncime mică de decarburare și o variație neînsemnată a conținutului de carbon în secțiunea piesei încălzite.

Rezultă că pentru micșorarea decarburării, încălzirea trebuie să fie făcută fie într-un mediu reducător, fie într-un mediu neutru când se obțin piese neoxidate și nedecarburate.

### 2.3. Dizolvarea gazelor în materiale metalice în timpul încălzirii

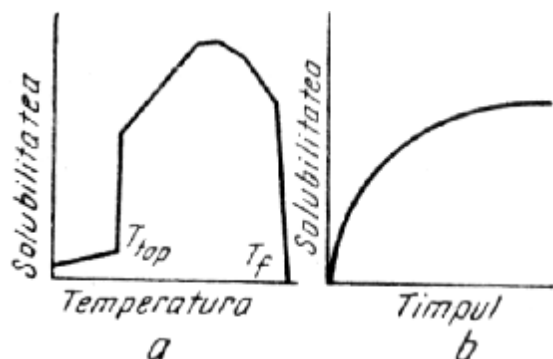
În timpul elaborării sau retopirii metalelor sau aliajelor, acestea vin în contact direct sau indirect cu diferite gaze. Ca urmare,



unele gaze se dizolvă în baia metalică și dacă nu se iau măsuri adecvate pot provoca defecte în piesele sau semifabricatele turnate.

În general, atmosfera agregatelor metalurgice pot conține următoarele gaze:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $C_nH_m$  etc.

Mecanismul dizolvării gazelor biatomice în metalele supuse unui proces de încălzire se poate prezenta astfel: moleculele gazelor biatomice au o anumită tensiune de disociere în atomi la fiecare temperatură și presiune iar atomii rezultați sunt adsorbiți și difuzează spre interiorul metalului. În straturile superficiale ale metalului trec alți atomi gazoși. Nu este exclusă și dizolvarea moleculară. Solubilitatea crește cu temperatura prezentând variație bruscă în punctele de transformare fazică și în special la trecerea solidului în lichid (Figura 2.6.). Creșterea în continuare a temperaturii peste punctul de topire determină mărirea solubilității gazului până la un maxim, funcție de natura și puritatea metalului, după care scade apropiindu-se de zero în jurul temperaturii de fierbere.



**Figura 2.6.** Variația solubilității gazelor în metale în funcție de temperatură și timp/6/.

Dizolvarea gazelor în metale depinde de o serie de factori dintre care menționăm: temperatura, presiunea parțială a gazului în atmosfera cuptorului, puritatea metalului, starea suprafeței metalului, timp etc.

Variația solubilității gazului cu temperatura este dată de ecuația lui Van't Hoff:

$$\frac{d \ln[G]}{dT} = \frac{\Delta H_m}{2 \cdot R \cdot T^2}, \quad (2.35)$$

unde:  $[G]$  este solubilitatea gazului;

$\Delta H_m$  – variația entalpiei sistemului la dizolvarea unui mol de gaz;

$R$  – constanta gazelor;

$T$  – temperatura, K.

În cazul formării unui compus chimic  $\Delta H_m$  este negativ și de aceea solubilitatea gazului scade cu creșterea temperaturii.

În cazul formării unei soluții  $\Delta H_m$  este pozitiv și prin urmare, solubilitatea gazului crește cu creșterea temperaturii.

Legea variației solubilității unui gaz biatomic în funcție de presiune este dată de relația lui Sieverts:

$$[G] = K_G \cdot \sqrt{p_G}, \quad (2.36)$$

unde:  $K_G$  este constanta de solubilitate;

$[G]$  – solubilitatea gazului;

$p_G$  – presiunea parțială a gazului biatomic.

În general, solubilitatea gazelor în metale crește cu temperatura deși există și excepții, de exemplu, solubilitatea  $H_2$  în  $Zn$  topit scade cu creșterea temperaturii.

În urma interacțiunii dintre metale și gaze pot avea loc formarea unei soluții a gazului în metal, a unei combinații chimice stabile sau a unei combinații care prin disociere dă naștere la un gaz care formează apoi o soluție cu metalul.

Interacțiunea gazelor cu metalele topite cuprinde în general, mai multe etape:

- disocierea moleculelor în atomi, la suprafața metalului;
- adsorbția atomilor pe suprafața metalului;
- trecerea atomilor în metal cu formarea de soluție sau de combinații chimice.

O dată cu scăderea temperaturii sau presiunii, scade și solubilitatea gazelor în metale și de aceea gazele se degajă în atmosferă sau rămân în metalul solidificat sub formă de sufluri sau alte goluri, de compuși chimici (incluziuni) sau de soluție solidă.

Gazele rămase în metale sau aliaje sub formă de soluție solidă nu dăunează în măsură însemnată calității pieselor.

### CAPITOLUL 3

## MEDII DE ÎNCĂLZIRE DEPRESURIZATE (VID RELATIV)

### 3.1. Considerații generale

Ideea utilizării unor presiuni mai scăzute decât presiunea atmosferică a apărut inițial ca o soluție pentru încălzirea protectoare a materialelor metalice; dacă într-o anumită incintă închisă și perfect etanșă se poate realiza un vid avansat, e de presupus că la suprafața unui produs metalic aflat în aceasta incintă nu vor avea loc procese chimice așa cum se întâmplă la utilizarea atmosferelor obișnuite.

Existența vidului – a unei atmosfere gazoase rarefiate – exclude, însă, desfășurarea unor procese fizico-chimice în straturile superficiale ale produsului metalic.

Conform principiului Le Chatelier – Braun, ca urmare a vidării vor fi favorizate acele procese care au loc cu creșteri de volum, iar ca urmare a creșterii temperaturii vor fi favorizate procesele endotermice.

### 3.2. Caracteristicile fizice ale vidului relativ utilizat ca mediu de încălzire

*Vidul* este starea unui gaz rarefiat, care se definește prin valoarea absolută a presiunii, deci comparativ cu presiunea atmosferică la nivelul mării și temperatura de 0°C. Întrucât vidul absolut nu poate fi încă produs, în cele ce urmează, prin vid se va înțelege întotdeauna un vid relativ (parțial), care reprezintă o atmosferă gazoasă rarefiată, obținută prin evacuarea aerului atmosferic dintr-o incintă închisă și perfect etanșă, cu ajutorul unui sistem de vidare format din pompe de vid, conducte și aparate de măsură, control și reglaj al vidului.

Principalii parametri ce caracterizează un gaz rarefiat sunt: presiunea exercitată de pereții vasului ( $p$ ), temperatura ( $T$ ) și volumul ocupat de gaz ( $V$ ), numindu-se *parametri de stare*.

Pe măsura micșorării presiunii gazului, caracteristicile vidului se apropie de cele ale unui gaz perfect, între moleculele căruia nu

există interacțiuni date de forțele gravitaționale, columbiene și moleculare. În condiții tehnice reale, la diferite grade de vacuumare atinse, mai există încă foarte multe molecule ale elementelor componente ale gazului. Astfel, chiar și la un vid înaintat de  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa, mai există circa  $3,25 \cdot 10^{10}$  molecule/cm<sup>3</sup>.

Într-o incintă vidată de volum  $V$ , în care se găsesc  $N$  particule de gaz sau de vapori de aceeași specie, la o temperatură oarecare  $T$ , se exercită pe pereții incintei și pe suprafața produselor aflate în incintă, o presiune dată de relația:

$$p = \frac{N}{V} \cdot kT, \quad (3.1)$$

dedusă din teoria cinetico – moleculară a gazelor perfecte. Dacă se folosesc unități de măsură din S.I., exprimând volumul  $V$  în m<sup>3</sup>, temperatura în  $K$ , constanta lui Boltzmann ( $k$ ) în J/moleculă·K, se obține exprimarea presiunii în N/m<sup>2</sup> sau Pascal Pa).

În tehnica vidului se folosesc și alte unități de măsură tolerate, care pot fi convertite una în cealaltă (Tabelul 3.1):

**Tabelul 3.1.** Relații de conversie a unităților de presiune/10/

	Pa	barye	mbar	bar	torr	inHg	cmH <sub>2</sub> O	at	atm	p.s.i
Pa(N/m <sup>2</sup> )	1	10	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-5</sup>	7,5·10 <sup>-3</sup>	2,95·10 <sup>-4</sup>	1,01·10 <sup>-2</sup>	1,1·10 <sup>-5</sup>	9,8·10 <sup>-6</sup>	1,45·10 <sup>-4</sup>
dyne/cm <sup>2</sup> (microbar, barye)	10 <sup>-1</sup>	1	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>	7,5·10 <sup>-4</sup>	2,95·10 <sup>-5</sup>	1,01·10 <sup>-3</sup>	1,1·10 <sup>-6</sup>	9,8·10 <sup>-7</sup>	1,45·10 <sup>-5</sup>
mbar	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	1	10 <sup>-3</sup>	7,5·10 <sup>-1</sup>	2,95·10 <sup>-2</sup>	1,01	1,01·10 <sup>-3</sup>	9,8·10 <sup>-4</sup>	1,45·10 <sup>-2</sup>
bar (daN/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	1	7,5·10 <sup>2</sup>	29,5	1,01·10 <sup>3</sup>	1,01	9,8·10 <sup>-1</sup>	14,5
torr (mmHg)	1,333·10 <sup>2</sup>	1,33·10 <sup>2</sup>	1,33	1,33·10 <sup>-3</sup>	1	3,93·10 <sup>-2</sup>	1,36	1,36·10 <sup>-3</sup>	1,32·10 <sup>-3</sup>	1,93·10 <sup>-2</sup>
in Hg	3,386·10 <sup>3</sup>	3,3·10 <sup>4</sup>	33,8	3,38·10 <sup>-2</sup>	25,4	1	34	3,4·10 <sup>-2</sup>	3,3·10 <sup>-2</sup>	4,9·10 <sup>-1</sup>
cmH <sub>2</sub> O (kg/m <sup>2</sup> )	98	9,8·10 <sup>2</sup>	9,8·10 <sup>-1</sup>	9,8·10 <sup>-4</sup>	7,3·10 <sup>-1</sup>	2,89·10 <sup>-2</sup>	1	10 <sup>-3</sup>	9,6·10 <sup>-4</sup>	1,42·10 <sup>-2</sup>
at (atmosfera tehnică)	9,81·10 <sup>4</sup>	9,8·10 <sup>5</sup>	9,8·10 <sup>2</sup>	9,8·10 <sup>-1</sup>	7,35·10 <sup>2</sup>	28,9	10 <sup>3</sup>	1	9,6·10 <sup>-1</sup>	14,2
atm (atmosfera fizică)	1,01·10 <sup>5</sup>	1,01·10 <sup>6</sup>	1,01·10 <sup>3</sup>	1,01	7,6·10 <sup>2</sup>	29,92	1,03·10 <sup>3</sup>	1,03	1	14,7
lb/in <sup>2</sup> (p.s.i.)	6,89·10 <sup>3</sup>	6,89·10 <sup>4</sup>	68,9	6,89·10 <sup>-2</sup>	51,7	2,03	70	7·10 <sup>-2</sup>	6,8·10 <sup>-2</sup>	1

Dacă atmosfera din incintă vidată este formată din două sau mai multe specii de particule de gaz sau de vapori, fiecare din acestea exercită o presiune parțială  $p_i$ ,

$$p_i = \frac{N_i}{V} \cdot k \cdot T, \quad (3.2)$$

unde:  $N_i$  este numărul de particule din specia  $i$ .

Conform legii lui Dalton presiunea totală a amestecului este dată de:

$$p = \Sigma p_i = \frac{\Sigma N_i}{V} \cdot k \cdot T = \frac{N}{V} \cdot k \cdot T, \quad (3.3)$$

unde:  $p_i$  este presiunea parțială a componentului  $i$ , relație din care rezultă că presiunea din incintă este determinată de numărul total  $N$  de particule prezente și nu depinde de natura acestora.

Raportul  $N/V$  se numește *număr volumic* sau *densitate moleculară* și se calculează cu relația:

$$n = 7,244 \cdot 10^{16} \cdot \frac{p}{T}, \quad [\text{molecule/m}^3], \quad (3.4)$$

unde:  $p$  este presiunea în  $\text{N/m}^2$  sau (Pa);

$T$  – temperatura în K.

Folosind această caracteristică fizică a amestecului de gaze și vapori, relațiile de mai sus se scriu:

$$p = n \cdot k \cdot T \quad (3.5)$$

Scăderea numărului volumic ( $n$ ) – respectiv rarefierea atmosferei – are ca efecte scăderea numărului de ciocniri ale particulelor cu pereții incintei și creșterea *drumului liber mediu* parcurs de particule între două ciocniri succesive cu alte particule. Această caracteristică a vidului se notează cu  $\lambda_T$  și se calculează cu relația:

$$\lambda_T = \lambda_{298} \cdot \left( \frac{298 + c}{T + c} \right) \cdot \left( \frac{T}{298} \right)^2, \quad [\text{cm}] \quad (3.6)$$

unde:  $\lambda_{298}$  este drumul liber mediu la  $25^\circ\text{C}$  în [cm];

$$\lambda_{298} = \frac{A}{p}, [\text{cm}] \quad (3.7)$$

$A$  – constantă caracteristică fiecărui tip de moleculă gazoasă;

$p$  – presiunea în torr.

$c$  – constanta lui Sunderland, caracteristică pentru fiecare tip de moleculă gazoasă.

În tehnica vidului legea lui Boyle-Mariotte,  $pV=\text{const.}$ , are aplicații multiple, deoarece realizarea și măsurarea vidului se face de obicei la temperatură constantă. Astfel, măsurarea vidului cu tuburi în formă de „U” sau cu vacuometru McLeod reprezintă aplicații ale acestei legi. De asemenea, tot din această lege se obține și unitatea de măsură a cantității de gaze specifică vidului – torr · litru sau Pascal · litru.

Un mol de gaz în condiții normale, la  $p=760$  torr (101 325 Pa) și  $T=273,15$  K, ocupă un volum de 22,414 l și conține  $6,023 \times 10^{23}$  molecule, având  $760 \times 22,414 = 17\,034$  torr·l sau  $101\,325 \times 22,414 = 2,271 \times 10^6$  Pa·l =  $2,271 \times 10^9$  Pa·m<sup>3</sup>.

Rezultă că:  $1 \text{ torr} \cdot \text{l} = 6,023 \times 10^{23} / 17,034 = 3,53 \times 10^{19}$  molecule;

$1 \text{ Pa} \cdot \text{l} = 6,023 \times 10^{23} / 2,271 \times 10^6 = 2,65 \times 10^{17}$  molecule;

$1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 6,023 \times 10^{23} / 2,271 \times 10^9 = 2,65 \times 10^{14}$  molecule.

*Numărul de ciocniri* ( $\nu$ ) pe suprafața vasului, sau fluxul total de molecule pe unitatea de suprafață a vasului va fi:

$$\nu = \frac{1}{4} n v_m = n \sqrt{\frac{kT}{2m}} \quad (3.8)$$

unde  $n$  este densitatea moleculară a gazului;

$m$  – masa gazului;

$v_m$  – viteza medie aritmetică a moleculelor,

$$v_m = \sqrt{\frac{8kT}{m}} \quad (3.9)$$

**Tabelul 3.2.** Date fizice ale unor gaze/10/

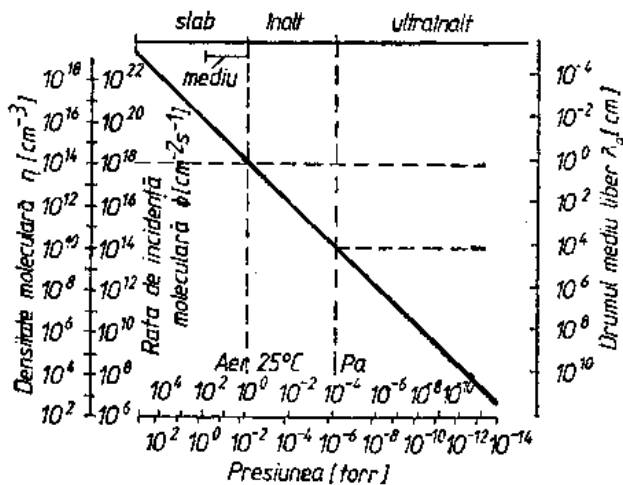
Gazul	Greutatea moleculară, M	Viscozitatea dinamică, $\eta \times 10^5$ [N·s·m <sup>-2</sup> ]	Viteza medie pătratică, $v_m$ [m·s <sup>-1</sup> ]	Rata de incidență moleculară, $\Phi$ [mol/cm <sup>2</sup> ·s]	Diametrul moleculei, $d$ [ $\times 10^{-10}$ m]	Drumul mediu parcurs* $\lambda$ [cm]	Constanta, c
H <sub>2</sub>	2,016	0,85	$1,94 \times 10^3$	$14,4 \times 10^{17}$	2,68	$9,3 \times 10^{-3}$	84
N <sub>2</sub>	28,02	1,66	$5,10 \times 10^2$	$3,85 \times 10^{17}$	3,23	$6,7 \times 10^{-3}$	116
He	4,003	1,87	$1,35 \times 10^3$	$10,4 \times 10^{17}$	2,20	$1,47 \times 10^{-3}$	79
Ne	20,18	3,12	$6,02 \times 10^3$	-	2,56	$10,5 \times 10^{-3}$	56
Ar	39,90	2,09	$4,28 \times 10^2$	$3,22 \times 10^{17}$	3,64	$5,30 \times 10^{-3}$	142
Aer	28,98	1,71	$5,02 \times 10^2$	$3,78 \times 10^{17}$	3,66	$5,1 \times 10^{-3}$	112
O <sub>2</sub>	32,00	1,90	$4,77 \times 10^2$	$3,60 \times 10^{17}$	3,58	$5,40 \times 10^{-3}$	125
CO <sub>2</sub>	44,00	1,37	$4,07 \times 10^2$	$3,07 \times 10^{17}$	4,57	$3,3 \times 10^{-3}$	254
H <sub>2</sub> O	18,01	8,50	$6,36 \times 10^2$	$480 \times 10^{17}$	4,53	$3,4 \times 10^{-3}$	659

\*- La  $t=25^0\text{C}$  și  $p=1,33 \cdot 10^2 \text{Pa}$

### 3.3. Clasificarea vidului relativ

În funcție de raportul dintre drumul liber mediu ( $\lambda$ ) și diametrul recipientului vidat ( $D$ ) se poate face următoarea clasificare a vidului:

- vid slab ( $\lambda \ll D$ ), cuprins între presiunea atmosferică și  $10^2 \text{Pa}$ ;
- vid mediu ( $\lambda \leq D$ ), la presiuni între  $10^2 \text{Pa}$  și  $10^{-1} \text{Pa}$ ;
- vid înalt ( $\lambda \geq D$ ), la presiuni între  $10^{-1} \text{Pa}$  și  $10^{-4} \text{Pa}$ ;
- vid ultraînalt ( $\lambda \gg D$ ), la presiuni mai mici de  $10^{-5} \text{Pa}$ .



**Figura 3.1.** Relații între mărimile fizice ce caracterizează vidul/9/



Variația presiunii, densității moleculare și a drumului liber mediu al moleculelor într-o incintă vidată:

Din diagrama de mai sus, se poate constata ca și la cel mai înaintat vid parțial (cca.  $10^{-10}$  torr), în incintă există încă cca.  $3 \cdot 10^6$  molecule/cm<sup>3</sup>, care pot interacționa cu suprafața produselor metalice și cu componentele metalice ale incintei vidate. Dintre moleculele existente, ciocnesc unitatea de suprafață în unitatea de timp a incintei și șarjei tratate un număr de

$$\Phi \approx 12 \cdot 10^4 \text{ [molecule/cm}^2 \cdot \text{S]}, \quad (3.10)$$

unde  $\Phi$  – rata de incidență moleculară.

### 3.4. Transmisia căldurii în gaze rarefiate

Vidul relativ reprezintă un mediu de încălzire și răcire aparate și din punct de vedere al transmiterii căldurii, deoarece în cuptoarele cu vid căldura se transmite preponderant prin radiație, parțial prin conducție și aproape deloc – sau numai în cazuri speciale – prin convecție (la încălzire și răcire în gaze protectoare sau active, care creează un vid slab cu presiuni peste 1 torr).

Cercetările experimentale au arătat ca la presiuni cuprinse între  $1,01 \cdot 10^5$  Pa (presiune atmosferică) și  $10^4$  Pa (starea vâscoasă) căldura se transmite prin convecție, conducție și radiație.

Cantitatea de căldură transmisă prin convecție se poate calcula cu relația:

$$Q_c = a \cdot (T_c - T_p)^{4/3} \cdot p^{2/3}, \quad (3.11)$$

unde :  $a$  este coeficient determinat de proprietățile și temperatura gazului și încălzitorului;

$T_c, T_p$  – temperaturi absolute ale suprafeței calde și a peretelui rece.

La presiuni sub  $10^4$  Pa căldura transmisă prin convecție scade mult, iar la  $10^2$  Pa ea este practice nulă.

Pentru  $\lambda < 0$  (curgere vâscoasă) căldura transmisă prin conducție se calculează cu relația:

$$q = K_v \cdot \frac{dt}{dx} = \frac{1}{6} \cdot n \cdot v_m \cdot c_v \cdot m \cdot (T_c - T_p), \quad (3.12)$$

unde:  $K_v$  este coeficient de transfer termic prin conducție în regim vâscos și se calculează cu relația:

$$K_v = \frac{c_v}{4} \cdot \eta \cdot (9 \cdot \gamma - 5) \quad (3.13)$$

$\gamma$  – raportul dintre căldura masică la presiune constanta ( $c_p$ ) și căldura masică la volum constant ( $c_v$ );

$n$  – numărul volumic (densitatea moleculară);

$\eta$  – coeficientul de vâscozitate dinamică.

Rezultă că în domeniul de curgere vâscos la  $p > 10^3$  Pa transferul de căldura prin conducție nu depinde de presiune.

La curgerea moleculară, când drumul liber mediu parcurs de moleculă este comparabil sau mai mare decât dimensiunile vasului, moleculele trec de la un perete la altul, fără a se ciocni între ele, deci vor prelua căldura de la peretele cald și o vor ceda peretelui rece, cantitatea de căldura transportată fiind proporțională cu numărul de molecule și cu presiunea gazului, adică:

$$q = 2K_m (T_2 - T_1), \quad (3.14)$$

unde:  $K_m$  este conductivitatea moleculară liberă (în regim de curgere moleculară) la  $0^\circ\text{C}$ ;

$$K_m = \frac{1,47 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{M}} \cdot \left( \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) \quad (3.15)$$

$M$  – greutatea moleculară;

$\gamma$  – raportul căldurilor masice:  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

La temperaturi peste  $500^\circ\text{C}$ , transferul de căldură între sursa caldă și șarjă, sau între o suprafața încălzită și alta rece aflate la presiuni sub  $10^2$  Pa se realizează prin radiație. Conform legii lui Ștefan - Boltzmann, fluxul radiant între două suprafețe paralele va fi:

$$\psi = \sigma \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4) \cdot \varepsilon, \quad (3.16)$$

unde:  $\sigma$  este constanta lui Ștefan - Boltzmann ( $\sigma = 5,76 \cdot 10^{-8} \text{W/m}^2$ );

$A$  – suprafața de emisie, în m;  
 $T_1, T_2$  – temperaturile suprafețelor de schimb;  
 $\varepsilon$  – coeficientul total de emisie.

$$\varepsilon = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}, \quad (3.17)$$

$\varepsilon_1$  și  $\varepsilon_2$  sunt factorii de emisie a celor două suprafețe.

În Tabelul 3.3. sunt prezentate caracteristicile termofizice ale unor gaze.

**Tabelul 3.3.** Caracteristicile termofizice ale unor gaze/10/

Gazul	$C_p$ (0°C) [J/kg·K]	$C_v$ (0°C) [J/kg·K]	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	Coef. de radiație $\alpha$		$K_v$ (0°C) [W/mK]	$K_m$ (20°C) [W/m²·K·torr]
				Pt	W		
N <sub>2</sub>	1 040	742	1,40	0,90	0,87	$2,38 \times 10^{-2}$	157
O <sub>2</sub>	921	657	1,40	0,84	0,90	$2,39 \times 10^{-2}$	155,7
CO <sub>2</sub>	854	657	1,30	0,87	-	$1,42 \times 10^{-2}$	169,6
Ar	523	314	1,67	0,89	0,85	$1,63 \times 10^{-2}$	92,9
H <sub>2</sub> O	1 890	1 464	1,30	-	-	$2,37 \times 10^{-2}$	264,9
He	5 200	3 122	1,67	-	0,057	$1,43 \times 10^{-1}$	293,5
Ne	1 046	628	1,67	-	0,07	$4,56 \times 10^{-2}$	130,7
H <sub>2</sub>	14 200	10 123	1,41	0,36	0,950	$1,75 \times 10^{-2}$	607,2
Aer	1 004	716	1,40	0,90	-	$2,39 \times 10^{-2}$	166,3

### 3.5. Procese fizico - chimice la încălzirea și menținerea produselor metalice în vid relativ

Încălzirea materialelor metalice în atmosferă rarefiată prezintă avantajul realizării cu ușurință a unui mediu controlat de protecție care să evite reacțiile nedorite gaz-metal sau să dirijeze aceste reacții în funcție de necesitățile tehnologice. Neutralitatea mărită a vidului relativ se bazează pe concentrația foarte scăzută de gaze active ( $O_2$ ,  $H_2O_{vap}$ ,  $CO_2$  etc).

Dacă la presiunea atmosferică ( $1,01 \times 10^5$  Pa) oxigenul are presiunea parțială de  $2 \times 10^4$  Pa, la o presiune în recipient de  $10^{-1}$  Pa (o milionime din presiunea atmosferică), presiunea parțială a oxigenului este de  $2 \times 10^{-4}$  Pa. În cazul utilizării azotului foarte pur (cu sub 10 ppm  $O_2$ ), această puritate se poate obține după o spălare prin înlocuirea a 50 volume de gaz.

De asemenea, la o presiune de  $1,33 \times 10^{-1}$  Pa, vaporii de apă variază între 20-70%, aceasta în funcție de cantitatea de vapori eliminată de suprafețele metalice și de pierderile de vid ale instalației. La un conținut de 70% vapori de apă și la un vid de  $10^{-1}$  Pa, punctul de rouă este foarte scăzut ( $-76^{\circ}\text{C}$ ) ( Tabelul 3.4.).

**Tabelul 3.4.** Valori ale punctului de rouă pentru diverse presiuni/10/

Presiunea		20% H <sub>2</sub> O		70% H <sub>2</sub> O	
Pa	torr	Punct rouă [ <sup>o</sup> C]	ppm H <sub>2</sub> O <sub>vap.</sub>	Punct rouă [ <sup>o</sup> C]	ppm H <sub>2</sub> O <sub>vap.</sub>
$1,33 \times 10^2$	1,0	-34	240,000	-21	930,000
13,3	$10^{-1}$	-54	24,000	-43	93,000
1,33	$10^{-2}$	-71	2,400	-61	9,300
$1,33 \times 10^{-1}$	$10^{-3}$	-86	0,240	-77	0,930
$1,33 \times 10^{-2}$	$10^{-4}$	-95	0,023	-90	0,093

Principalele procese care pot să aibă loc la încălzirea și menținerea produselor metalice în vid relativ sunt: degazarea, vaporizarea (sublimarea), oxidarea, reducerea, disocierea și difuzia.

**3.5.1. Degazarea în vid** este procesul prin care gazele (și vaporii) adsorbite și dizolvate în straturile superficiale ale încărcăturii (piese și dispozitive) și ale componentelor cuptorului (elemente de încălzire, ecrane deflectoare, izolație termică) sunt eliminate în cursul evacuării gazelor și încălzirii spațiului de lucru al cuptorului.

Gradul de degazare crește cu scăderea presiunii și cu creșterea temperaturii.

Dacă procesele de dizolvare (solubilizare) a gazelor în metale sunt condiționate de adsorbția lor la suprafața metalului și difuzia în masă, procesele de degazare în vid relativ se desfășoară exact în sens contrar.

Principalele etape ale procesului de degazare sunt:

a) Difuzia gazelor din interiorul corpului spre suprafață, fenomen care are loc fie prin difuzia interstițială la limita grăunților, fie prin defecte de rețea (dislocații). Fenomenul de difuzie este descris de legea lui Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial \delta} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

sau

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = K^{-KT}, \quad (3.18)$$

unde:  $\bar{c}$  – concentrația medie de gaz în secțiune;

$c_0$  – concentrația inițială;

$K, K'$  – constante;

$D$  – coeficient de difuzie.

Constanta  $K$  se obține din legea lui Arrhenius:

$$K = \left( \frac{D_0}{A} \right)^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.19)$$

unde:  $D_0$  este coeficientul de difuziune;

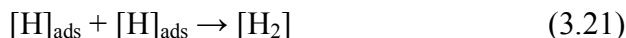
$A$  – suprafața piesei.

Rezultă că:

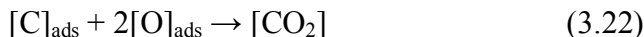
$$\frac{d\bar{C}}{d\tau} = -K\bar{C} \quad (3.20)$$

b) Atomii sau ionii difuzați din interior spre suprafața piesei părăsesc rețeaua metalică și trec în stare de adsorbție pe suprafață.

c) Atomii adsorbiți se combină între ei și părăsesc suprafața; se pot combina în molecule omogene, conform reacției:



sau în molecule eterogene, conform reacției:



d) Moleculele în stare de adsorbție părăsesc suprafața metalului fără să-și schimbe compoziția, etapa importantă la vidarea inițială a incintei.

e) Transportul moleculelor evaporate de pe suprafață spre pompa de vid, transport în spațiu gazos.

f) Eliminarea gazelor rezultate prin reducerea și disocierea oxizilor.

g) Eliminarea vaporilor de metale ce părăsesc suprafața metalică.

În practică nivelul de eliminare al gazelor din materialele metalice se măsoară prin *rata degazării* sau *gradul de degazare* care se definește drept cantitatea de gaz evacuată pe unitatea de suprafață în unitatea de timp.

Se măsoară în  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$  sau  $\text{torr}\cdot\text{l}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ .

### 3.5.2. Vaporizarea (sublimarea) în vid

Vaporizarea (sublimarea) este procesul prin care un component al unui aliaj, aflat în stare solidă, combinat sau în soluție, trece în stare de vapori.

Procesul de vaporizare este influențat de presiune și temperatură; pentru fiecare element există o anumită tensiune de vapori la o temperatură dată ( $p_v$ ), respectiv o presiune la care – într-un spațiu închis – există un echilibru între cantitatea de metal ce se vaporizează (sublimează) și cea care se condensează.

Tensiunea de vapori a majorității elementelor, la presiuni sub 1 torr, se poate determina cu o relație de forma:

$$\lg p_v = A - \frac{B}{T}, \text{ [torr]}, \quad (3.23)$$

unde:  $T$  – temperatura în K;

$A, B$  – constante.

Viteza de vaporizare  $V_{vap}$ , depinde de natura elementului, de presiune și de temperatură, după o lege de tipul:

$$\lg p_v = C - 0,5 \cdot \lg T - \frac{B}{T}, \text{ [g/cm}^2\cdot\text{s]}, \quad (3.24)$$

unde:  $T$  – temperatura în K;

$B, C$  – constante.

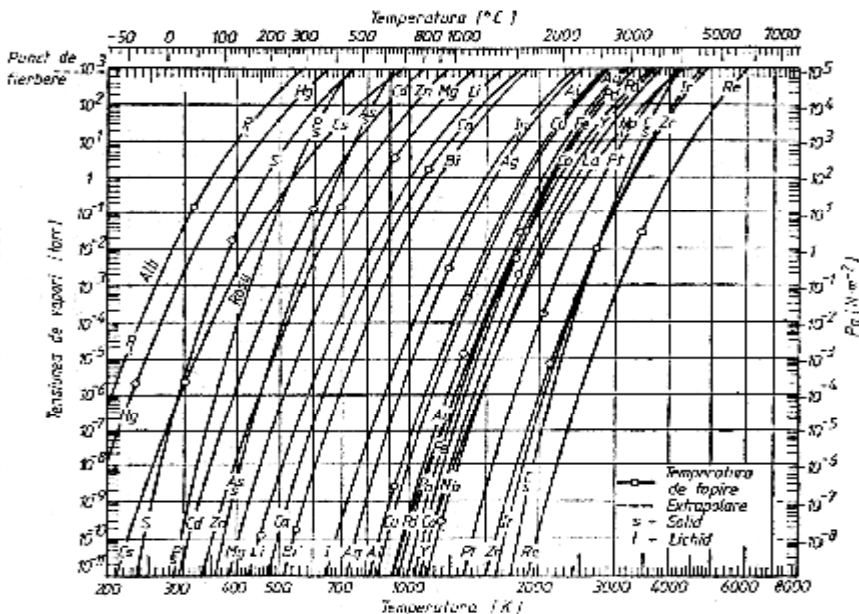
Constantele  $A$ ,  $B$  și  $C$  sunt prezentate în Tabelul 3.5.

**Tabelul 3.5.** Date privind vaporizarea unor elemente în vid/9/

Elementul	$T_{top}^1$ [°C]	$T_{fierb}^1$ [°C]	$(p_v)_0^2$ [torr]	Coeficienți:		
				A	B	C
Zn	418	906	0,12	8,74	6 620	8,41
Mg	650	1 104	$2,5 \cdot 10^{-8}$	9,66	8 340	9,16
Pb	327	1 750	-	7,74	9 670	7,66
Sn	232	2 680	-	7,87	14 842	7,68
Mn	1 244	2 050	$1,2 \cdot 10^{-6}$	9,04	13 560	8,68
Al	659	2 447	-	8,66	15 760	8,14
Cu	1 083	2 578	-	0,86	16 780	8,10
Cr	1 803	2 665	$5,5 \cdot 10^{-8}$	9,98	20 060	9,60
Fe	1 539	2 860	$3,0 \cdot 10^{-2}$	9,25	19 610	8,90
Ni	1 452	2 840	$5,0 \cdot 10^{-2}$	9,65	20 750	9,32
Si	1 415	2 787	$10^{-3}$	9,60	21 120	9,10
Ti	1 662	3 000	-	11,30	26 620	10,90
V	1 890	3 378	$10^{-2}$	8,72	23 214	8,34
Mo	2 577	4 827	$8 \cdot 10^{-3}$	7,74	28 660	7,53
Nb	2 468	4 928	-	10,53	38 500	-
C	3 547,1	3 652	-	12,52	39 330	11,83
W	3 300	4 400	-	9,90	41 960	9,77

<sup>1</sup> -la presiune de 760 torr;  
<sup>2</sup> -presiunea de vapori la 0°C.

Tensiunile de vapori pentru câteva metale uzuale, funcție de temperatură sunt date în graficul din Figura 3.2. și Figura 3.3.



**Figura 3.2.** Variația presiunii de vapori a unor metale în funcție de temperatură/6/

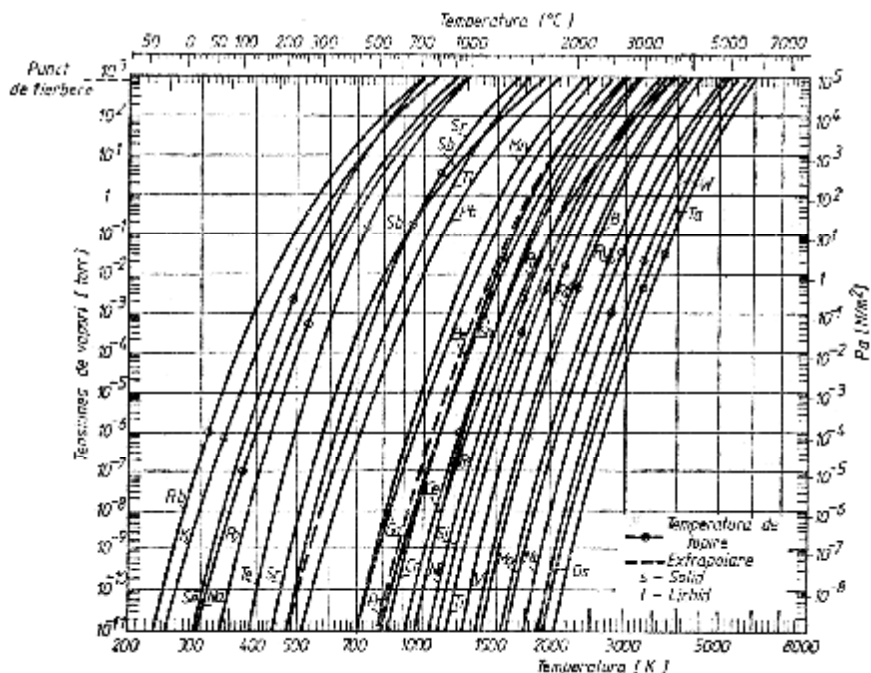


Figura 3.3. Variația presiunii de vapori a unor metale în funcție de temperatură/6/

Vaporizarea elementelor de aliere poate conduce la modificări nedorite în compoziția materialelor ce se încălzesc.

Din grafic se observa ca tensiunile de disociere sunt mai scăzute la unele elemente ca *Zn*, *Sn*, *Pb*, *Mg* considerate ca impurități în oțeluri dar și la unele elemente de aliere (*Cu*, *Cr*, *Al*) având tendințe mari de vaporizare la temperaturi ridicate în vid înalt sau ultraînalt. De aceea, la componentele cuptoarelor de încălzire în vid (elemente de încălzire, ecrane deflectoare, elemente de etanșare) trebuie să fie utilizate aliaje pe baza de elemente cu viteză mică de vaporizare (*Mo*, *Zr*, *W*, carbon sub forma de grafit).

### 3.5.3. Reacții chimice în vid

Reacțiile chimice în vid se desfășoară pe baza legilor clasice ale cineticii chimice, fiind caracterizate prin legea deplasării echilibrului în sensul compensării efectelor de variație a unora din parametrii de stare.



Reacțiile de oxidare-reducere și disociere sunt caracterizate de variația entalpiei sistemului  $\Delta H$ , ea fiind pozitivă în cazul reacțiilor endoterme și negativă în cazul reacțiilor exoterme.

Conform principiului al II-lea al termodinamicii, variația energiei libere  $\Delta F$ , care arată sensul și mărimea unei reacții chimice, se scrie :

$$\Delta F = \Delta H + T \cdot \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_p, \quad (3.25)$$

sau:

$$\Delta F = - R \cdot T \cdot \ln k \quad (3.26)$$

$k$  – constanta de echilibru a reacției, funcție de presiunea gazului.

Dacă  $k = p$  atunci:

$$\ln p = \left( \frac{\partial F}{R \cdot T} \right) + C \quad (3.27)$$

În cazul disocierii unui oxid provenit dintr-un metal nevolatil



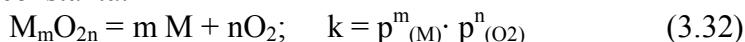
$$\text{constanta } k = p^n_{(O_2)}, \quad \ln p_{(O_2)} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta F}{R \cdot T}. \quad (3.29)$$

Dar variația energiei libere se scrie și sub forma:

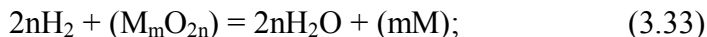
$$\Delta F = A + B \cdot T \quad (3.30)$$

$$\ln p_{(O_2)} = \frac{1}{n} \cdot \frac{A + B \cdot T}{R \cdot T} = \frac{1}{n \cdot R} \cdot \left( B + \frac{A}{T} \right) \quad (3.31)$$

În cazul disocierii unui oxid provenit dintr-un metal volatil la temperatură constantă:



La reducerea unui oxid cu  $H_2$ :



$$k = \left[ \frac{p_{(H_2O)}}{p_{(H_2)}} \right]^{2n} \quad (3.34)$$

Reducerea oxigenului cu hidrogen și formarea de vapori de apă are loc după reacția:



iar constanta de echilibru este:

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}} \quad (3.36)$$

În cazul disocierii și reducerii oxizilor unor metale mai frecvent întâlnite în procesul de încălzire, putem avea următoarele reacții:

a) *cazul oxizilor de cupru* (*CuO*-oxidul negru și *Cu<sub>2</sub>O*- oxidul roșu).

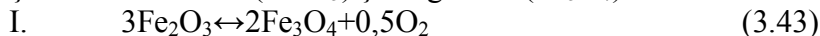


Pentru reacțiile II valorile presiunilor de disociere la temperaturi peste 1 000 K se pot calcula și cu relația

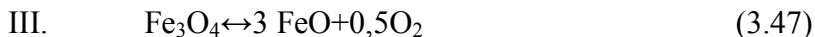
$$\lg p_{O_2} = 12,36 - \frac{13236}{T}, \text{ [torr]} \quad (3.42)$$

b) *cazul oxizilor de fier*.

La temperaturi mai mici de 833 K există două tipuri de oxizi de fier, și anume hematita (*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*) și magnetita (*Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*).



La temperaturi peste 833 K apare și wustita (*FeO*).



Constantele de echilibru pentru reacțiile I, II, III, IV sunt prezentate în Tabelul 3.6.

**Tabelul 3.6.** Valori ale constantelor de reacție în cazul oxidizilor de fier

T, [K]	Reacția I		Reacția II		Reacția III		Reacția IV	
	$P_{\text{O}_2}$ [torr]	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	$P_{\text{O}_2}$ [torr]	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	$P_{\text{O}_2}$ [torr]	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	$P_{\text{O}_2}$ [torr]	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$
700	$7,89 \cdot 10^{-19}$	$1,24 \cdot 10^5$	$7,24 \cdot 10^{-31}$	$1,19 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-
800	$1,86 \cdot 10^{-14}$	$9,63 \cdot 10^4$	$9,96 \cdot 10^{-26}$	$2,23 \cdot 10^{-1}$	$6,22 \cdot 10^{-26}$	0,176	$1,17 \cdot 10^{-25}$	0,241
900	$6,53 \cdot 10^{-11}$	$9,26 \cdot 10^4$	$9,09 \cdot 10^{-22}$	$3,46 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	0,444	$4,39 \cdot 10^{-22}$	0,318
1 000	$3,31 \cdot 10^{-8}$	$7,60 \cdot 10^4$	-	-	$4,96 \cdot 10^{-18}$	9,851	$9,18 \cdot 10^{-19}$	0,400
1 100	$5,42 \cdot 10^{-6}$	$6,44 \cdot 10^4$	-	-	$3,12 \cdot 10^{-15}$	1,54	$2,86 \cdot 10^{-16}$	0,471
1 200	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$5,82 \cdot 10^4$	-	-	$7,44 \cdot 10^{-13}$	2,47	$3,63 \cdot 10^{-14}$	0,547

c) cazul oxidizilor de crom.



Valorile constantelor de reacție sunt prezentate în Tabelul 3.7.

**Tabelul 3.7.** Valorile constantelor de reacție pentru oxidizii de crom

Temperatura, [K]	$P_{\text{O}_2}$ [torr]	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$
1 000	$2,53 \cdot 10^{-28}$	$6,65 \cdot 10^{-6}$
1 200	$9,35 \cdot 10^{-22}$	$8,77 \cdot 10^{-5}$
1 400	$4,53 \cdot 10^{-13}$	$5,40 \cdot 10^{-4}$

Se observă că oxidul de crom este dificil de disociat, iar în cazul reducerii, prezența apei poate duce la refacerea oxidului cu eliberare de hidrogen, această reacție fiind utilizată pentru obținerea hidrogenului uscat.

Efectul global al proceselor fizico-chimice care are loc la încălzirea produselor metalice în vid, este acela al modificării compoziției chimice din straturile superficiale ale acestora.

Modificările de compoziție pot să fie uneori utile (dehidrogenizarea și degazarea măresc ductibilitatea și rezistența la oboseală).

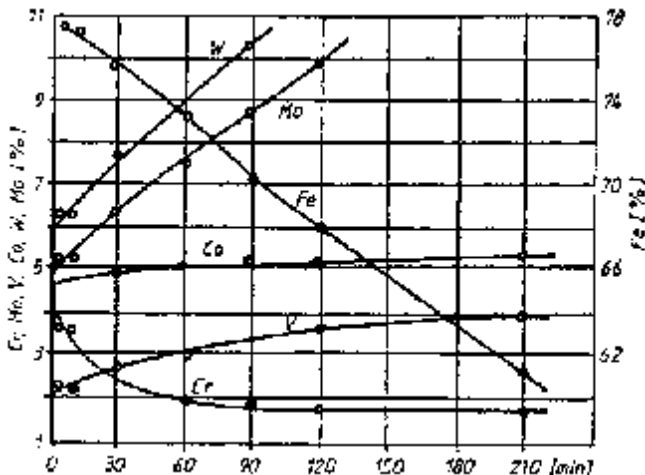
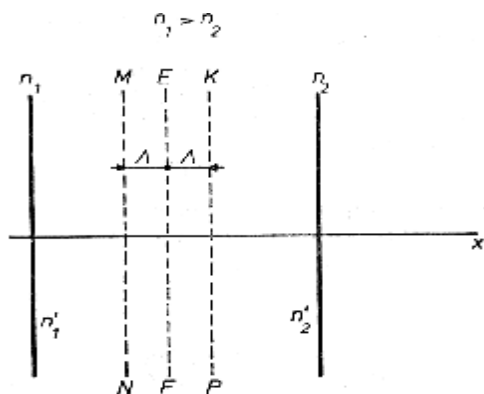


Figura 3.4. Variația compoziției chimice la suprafața unei scule din oțel aliat încălzită în vid, cu timpul de menținere la temperatura de călire /9/.

### 3.5.4. Difuzia gazelor rarefiate

Fenomenele de transport de masă în gaze ca urmare a diferențelor de concentrație (sau a diferențelor de densitate) au loc prin difuzie.

Se constată că de-a lungul axei  $x$  (Figura 3.5.) concentrația de gaz nu este constantă și se poate determina numărul de molecule transportat datorită scăderii concentrației:



$$v = -D \frac{dn}{dx} \quad (3.53)$$

în care  $D$  este coeficientul de difuziune,  $\frac{dn}{dx}$  gradientul de concentrație a moleculelor de gaz de-a lungul axei  $x$ .

Figura 3.5. Difuzia gazelor

Fluxul de molecule ce trece printr-un  $m^3$  din secțiunea EF în direcția scăderii concentrației  $n$  este:

$$v = \frac{1}{3} v_m (n' - n'') \quad (3.54)$$

unde  $n'$  și  $n''$  sunt concentrațiile moleculelor în secțiunile MN și KP.

Deoarece  $n' - n'' = -\frac{dn}{dx} \cdot 2\Lambda$ , rezultă  $v = -\frac{1}{3} v_m \Lambda \frac{dn}{dx}$  și se obține expresia coeficientului de difuzie:

$$D = \frac{v_m \Lambda}{3}. \quad (3.55)$$

Având în vedere relațiile care definesc coeficienții de viscozitate și de conductibilitate termică, coeficientul de difuzie poate fi exprimat cu relația:

$$D = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\chi}{\rho \cdot c_v}. \quad (3.56)$$

Deoarece  $\eta$  și  $\chi$  depind de temperatură, rezultă că și coeficientul de difuzie depinde de temperatură.

În cazul difuziei reciproce a două gaze când un gaz difuzează în altul ( $D_{12}$ ) și invers ( $D_{21}$ ), adică are loc amestecarea celor două gaze, se introduce noțiunea de coeficient de autodifuzie  $D$ .

La aceeași presiune și temperatură constantă a gazelor în tot volumul de gaz, pe baza teoriei cinetice a gazelor, coeficientul de autodifuzie are valoarea:

$$D = \frac{1}{3n} (v_{1m} \Lambda_1 n_2 + v_{2m} \Lambda_2 n_1) \quad (3.57)$$

unde  $n = n_1 + n_2$  este concentrația totală a moleculelor ambelor gaze.

Deoarece  $D_1 = \frac{1}{3} v_{1m} \Lambda_1$  și  $D_2 = \frac{1}{3} v_{2m} \Lambda_2$ , relația de mai sus se poate scrie sub forma:

$$D = \frac{D_1 n_2 + D_2 n_1}{n} \quad (3.58)$$

unde  $D_1$  și  $D_2$  sunt coeficienții de autodifuzie ai celor două gaze.

### 3.6. Parametrii tehnologici specifici sistemului de vidare

Presiunea scăzută (vidul relativ) este realizată și menținută cu ajutorul unui sistem de vidare, format din incinta care trebuie vidată (cuptorul) și sistemul de evacuare, ce se compune din pompă de vid, filtre, conducte de transport, armături și elemente de etanșare.

Vidul slab și mediu (până la  $10^{-2}$  torr) se poate realiza cu ajutorul pompelor de vid mecanice, care refulează direct în atmosferă.

Vidul înalt și ultraînalt se realizează cu ajutorul unor pompe de vid speciale, capabile să lucreze numai în condițiile în care atât presiunea maximă la robinetul de admisie (presiunea inițială), cât și presiunea minimă de refulare la robinetul de evacuare sunt cu mult inferioare presiunii atmosferice, în tot cursul perioadei de evacuare. Având în vedere acest lucru, pompele respective trebuie să fie legate în serie cu pompe mecanice, astfel încât particulele de gaze sau de vapori evacuate din incintă trec mai întâi prin pompa de vid înalt, apoi prin pompa mecanică și din acesta sunt evacuate în atmosferă.

Dacă volumul incintei este mic, atunci pompa mecanică este utilizată și pentru crearea în acest volum a unei rarefieri preliminare (previdare) de la care începând poate să funcționeze pompa de vid înalt.

Dacă volumul incintei este atât de mare, încât prevedarea cu pompa mecanică necesită un timp prea îndelungat, atunci rarefierea preliminară se execută cu ajutorul unei pompe mecanice de evacuare preliminară de mare debit, care se leagă cu incinta cuptorului printr-o conductă proprie (linie de by-pass). La atingerea presiunii preliminare necesare în incintă, linia de by-pass se întrerupe și simultan se deschide robinetul de admisie al pompei de vid înalt.

Presiunea minimă care poate fi menținută de pompă în robinetul de admisie închis, în condițiile evacuării și degazării avansate a sistemului de vidare, reprezintă *vidul limită al pompei*. Pe de altă parte, orice pompă de vid are o presiune maximă de refulare, a cărei depășire nu este permisă deoarece se înrăutățesc condițiile de lucru ale pompei (scade vidul limită și viteza de evacuare).

*Viteza de evacuare (debitul de aspirație)* reprezintă volumul de gaze care este eliminat de pompă în unitatea de timp, la o presiune de aspirație dată: se măsoară în l/s.

*Productivitatea pompei* reprezintă cantitatea de gaze evacuate în unitatea de timp, la o presiune de aspirație dată și se măsoară în g/s sau în l/torr·s. Viteza de evacuare ( $v_e$ ), productivitatea ( $p$ ) și presiunea de aspirație ( $p_{asp}$ ) sunt legate prin relația:

$$v_e = \frac{p}{P_{asp}} \quad (3.59)$$

*Etanșeitarea*, este definită drept capacitatea sistemului de vidare de a împiedica pătrunderea gazelor din exterior în incinta cuptorului, gradul de etanșare a cuptorului se măsoară prin mărimea *infiltrației*  $H$ , determinată cu relația:

$$H = V \cdot \Delta p / \delta, \text{ [torr} \cdot \text{l/s]} \quad (3.60)$$

unde:  $V$  – volumul interior total al incintei, [l];

$\Delta p$  – variația de presiune în cursul măsurării infiltrației, [torr];

$\delta$  – durata măsurării infiltrației, [s].

Se consideră că un sistem de vidare funcționează în bune condiții dacă  $H$  nu depășește valoarea numerică egală cu  $(2-3) \cdot V$ , [ $\mu\text{m} \cdot \text{l/s}$ ].

Reprezentarea grafică a dependenței între debitul volumic al pompei și presiunea în racordul de aspirație poartă numele de *caracteristica de funcționare* sau *caracteristica de pompaj*. Caracteristica de funcționare  $S(p_{asp})$  este furnizată de fabrica producătoare și conține cele mai importante date privind funcționarea pompei și anume:

- presiunea maximă la care lucrează pompa de vidare;
- presiunea minimă realizabilă cu pompa de vidare;
- variația debitului de gaz aspirat în funcție de valoarea presiunii în racordul de aspirație al pompei.

### 3.7. Pompe de vidare

În funcție de modul de acțiune al pompelor de vidare, în literatura de specialitate se prezintă următoarele clasificări și denumiri/13/:

- a) pompe mecanice:
  - pompe cu piston cu mișcare de translație;
  - pompe rotative:
    - pompe cu rotoare paletate fără lichid de etanșare;
    - pompe cu inel de lichid;
    - pompe cu palete în rotor;
    - pompe cu sertar;
    - pompe cu rotoare conjugate;
  - pompe moleculare:
    - pompe moleculare propriu-zise;
    - pompe turbomoleculare;
- b) pompe cu jet:
  - pompe cu jet de lichid;
    - ejectori cu lichid (apă sau mercur);
  - pompe cu jet de vapori:
    - ejectori cu vapori (apă, mercur, ulei);
    - pompe de difuzie fără fracționare (cu ulei sau mercur ca lichid de lucru);
    - pompe de difuziune cu fracționare;
- c) pompe de condensare:
  - condensatoare în fază lichidă:
    - capcane răcite;
    - condensatori;
  - condensatori în fază solidă:
    - pompe criogenice;
- d) pompe de sorbție:
  - cu utilizare de mijloace de adsorbție regenerabile termic:
    - capcane cu sorbție;
    - pompe de sorbție;
  - utilizând straturi de getter regenerabile continuu:
    - pompe cu evaporare pe getter;
    - pompe cu pulverizare ionică a getterului;
    - pompe cu getter neevaporabil.

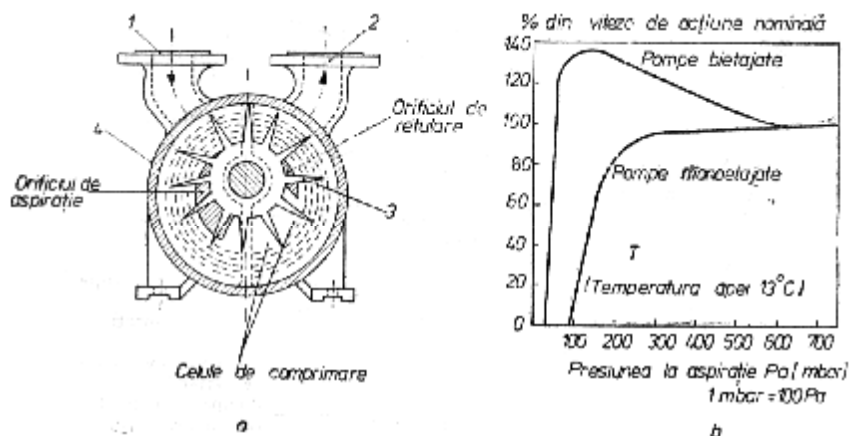
Pentru realizarea vidului în cuptoarele de încălzire se folosesc frecvent tipurile de pompe prezentate în continuare.



### 3.7.1. Pompe mecanice

Acestea se utilizează pentru obținerea unui vid grosier sau mediu. Sub această denumire sunt cuprinse toate tipurile de pompe cu antrenare mecanică utilizate pentru evacuarea gazelor din incinte la presiuni subatmosferice.

*Pompele cu inel de apă* ( Figura 3.6) se utilizează rar la cuptoarele cu vid deoarece realizează un vid grosier ( $\max. 5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ ) și prezintă pericolul de introducere a vaporilor de apă în incinta vidată. Totuși ele se pot utiliza în cazurile în care din cuptor sunt evacuate particule fine, praf sau suspensii.



**Figura 3.6.** a). Pompa de vid mecanică cu inel de apă: 1- racord de aspirație; 2- racord de refulare; 3- rotor; 4- stator; b). caracteristica de funcționare/14/

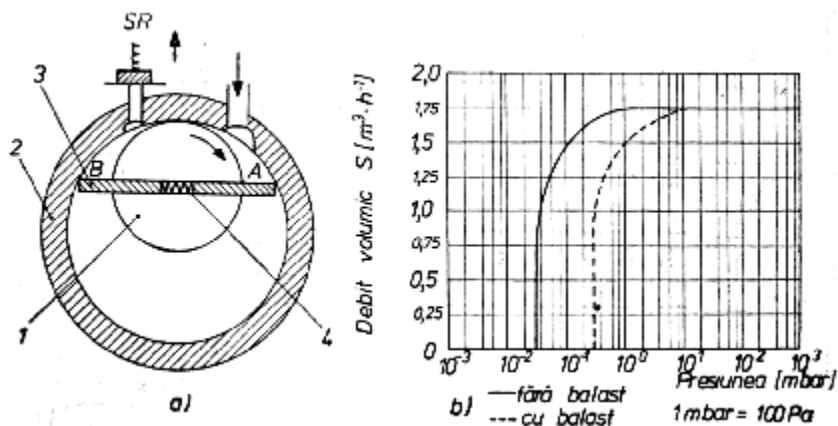
Constructiv, pompa este formată dintr-un stator cilindric în care este montat excentric rotorul cu palete. Apa care se găsește în stator formează în timpul funcționării un inel de apă pe pereții statorului, sub acțiunea forței centrifuge, realizându-se în spațiul dintre rotor, inelul de apă și palete celule de diferite mărimi. În prima jumătate de tură, volumul celulelor se mărește apărând o depresiune, și prin racordul de aspirație în această secțiune se aspiră aer din incinta de vidat. În jumătatea a doua a cursei, volumul

celulelor scade, și aerul aspirat este comprimat și refulat prin racordul de refulare.

Dezavantajul principal al pompelor cu inel de apă este consumul mare de putere din cauza necesității deplasării nu numai al aerului, ci și a apei care se găsește în pompă.

*Pompele cu palete pe rotor* se utilizează la majoritatea instalațiilor de vid și permit realizarea unui vid de maximum  $10^3$  Pa în cazul funcționării într-o singură treaptă și de maximum 1 Pa în cazul funcționării în două trepte. Camera pompei este montată într-un rezervor cu ulei care are rol atât de răcitor cât și de supapă și de element de etanșare a pompei, iar spațiul de pompare este format din trei părți:

- celula de admisie, limitată de stator, paleta și rotor, fiind legată direct cu orificiul de admisie și deci cu incinta cuptorului;
- celula de transport;
- celula de evacuare, care este legată de orificiul de evacuare prin intermediul unei supape.



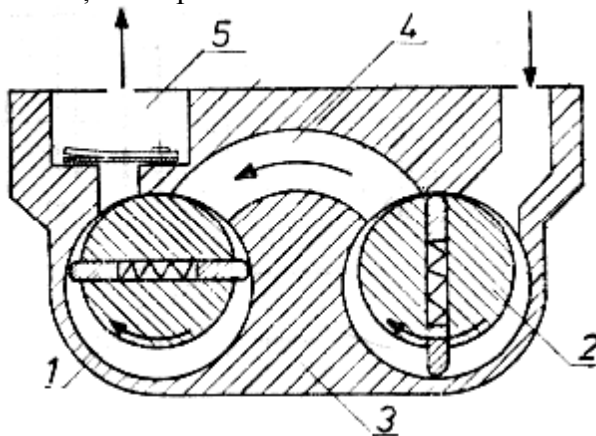
**Figura 3.7.** a) Pompe de vid mecanică, cu palete în rotor/14/:

a - simplex; 1 - orificiu de admisie; 2 - stator; 3 - rotor; 4 - paletă cu arc; 5 - orificiu de evacuare; 6 - supapă; 7 - nivel ulei; 8 - admisie gaz balast; b) caracteristica de funcționare.

Un ciclu de lucru durează, la o pompă cu două paletе,  $3/2$  dintr-o rotație, deoarece spațiul este divizat prin intermediul paletelor și rotorului în 3 părți și după fiecare  $1/2$  de rotație se termină un ciclu.

Există construcții de pompe cu paletе în rotor alcătuite din două pompe identice incluse într-o baie comună de ulei, formând o pompă în două etaje denumită duplex (Figura 3.8.)

Pompele duplex prezintă viteză de pompare completă la presiuni mult mai mici decât pompele simplex și prin urmare sunt utilizate pentru obținerea presiunilor mai scăzute.



**Figura 3.8.** Pompă mecanică cu paletе în rotor duplex: 1 - etajul de presiune înaltă; 2 - etajul de presiune joasă; 3 - satorul; 4 - canal de legătură; 5 - supapa de evacuare/14/.

Din caracteristica de funcționare a pompelor cu paletе pe rotor se observă că viteza de acțiune a pompei rămâne constantă în intervalul de presiuni  $1\text{atm} \dots 10^2 \text{ Pa}$  atât pentru pompele simplex cât și pentru cele duplex (Figura 3.9.)

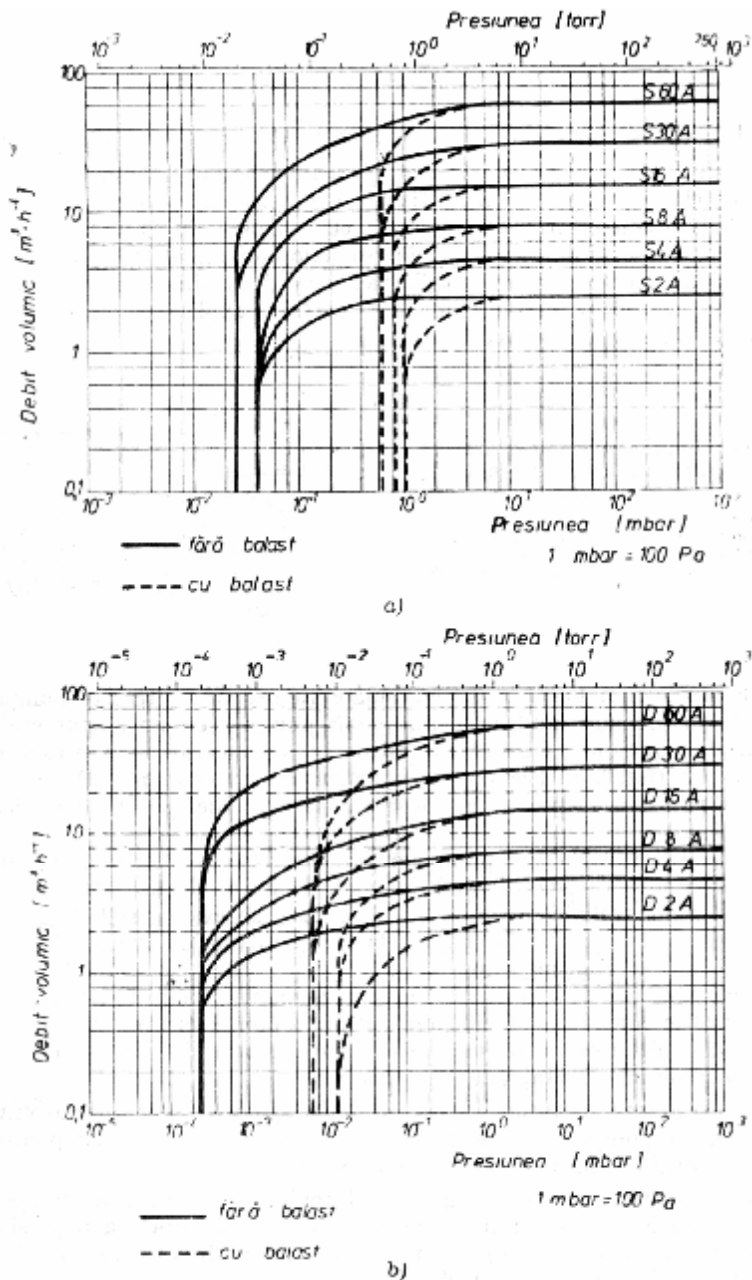
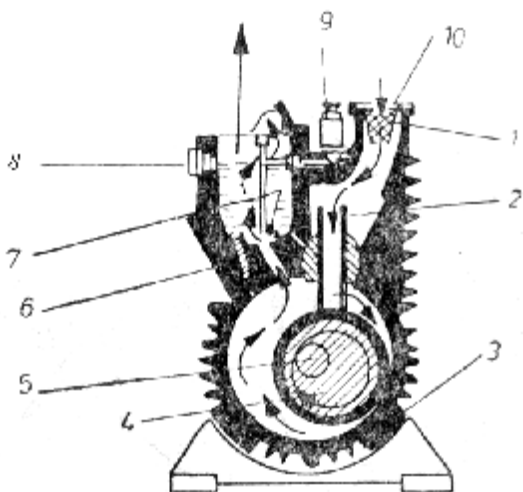


Figura 3.9. Caracteristicile de funcționare a pompelor simplex (a) și duplex (b) /10/.

*Pompele cu sertăraș* (Figura 3.10) fac parte din grupa pompelor etanșate cu ulei. Vidul limită a acestor pompe variază în funcție de tipul constructiv între limitele  $5 \dots 10^{-2}$  mbar.



**Figura 3.10.** Pompă rotativă cu sertar/14/

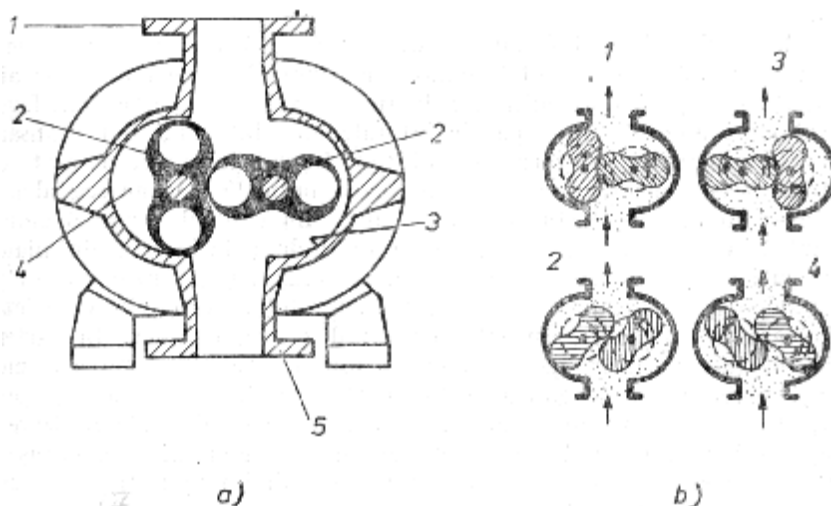
Sertarul este pus în mișcare de către un excentric pe fața interioară a statorului. Gazul aspirat prin racordul de admisie și canalul de admisie intră în camera de compresie. Sertarul și canalul de aspirație sunt solitare. Gazul aspirat este comprimat prin rotirea sertarului în direcția indicată în figură, astfel atingând o presiune mai mare decât presiunea atmosferică este evacuat prin supapa de evacuare imersată în ulei. Un ciclu de funcționare durează la o pompă cu sertar 2 rotații.

Este recomandat ca aceste pompe să funcționeze intermitent, în cazul contrar poate apărea o supraîncălzire a pompei.

*Pompele cu două rotoare* (Figura 3.11.), sunt pompe fără supapă și fără ungere, cu o viteză mare de aspirație în domeniul de vid  $1 \div 10^{-3}$  mbar, cu o presiune de refulare de  $10 \div 20$  mbar.

Pompa cu două rotoare, denumite și pompe Roots este o pompă rotativă unde în stator se rotesc două rotoare identice în sens contrar. Interstițiul între cele două rotoare sau între rotoare și peretele interior al statorului este de câteva zecimi de milimetru și de aceea ele pot funcționa cu viteze mari de rotație fără uzură mecanică. Turațiile

rotoarelor sunt de 2 000 - 3 000 rotații/minut la pompele mici și de 1 500 – 2 000 rotații/minut la pompele mari. Ele sunt insensibile la murdărie.



**Figura 3.11.** Pompe de vid mecanice cu două rotoare (Roots)/ 10/:

a) schemă de principiu; 1 - orificiu de admisie; 2 - rotor; 3 - stator; 4- cameră de lucru; 5- orificiu de evacuare.

b) succesiunea poziției rotoarelor în timpul funcționării.

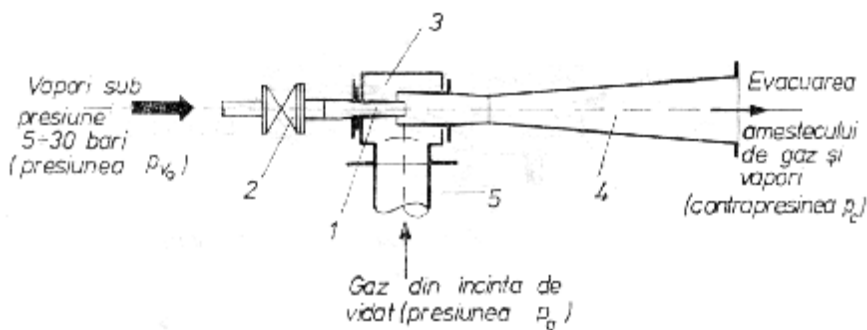
### 3.7.2. Pompe cu jet de vapori

Pompele cu jet de vapori având o viteză de aspirație foarte ridicată (până la 100.000 l/s) și o construcție simplă sunt foarte mult utilizate la vidarea cuptoarelor cu vid cu presiune scăzută. Ele nu pot evacua gazul aspirat direct în atmosferă (cu excepția pompelor ejectoare cu vapori de apă), iar presiunea de pornire este mai scăzută decât la pompele Roots.

Se utilizează următoarele tipuri de pompe cu jet de vapori:

- pompe ejectoare cu vapori;
- pompe de difuzie;
- pompe intermediare (Booster).

*Pompele ejectoare cu vapori* (Figura 3.12.) se utilizează pentru pomparea unei cantități mari de gaze sau vapori, la presiuni variind între presiunea atmosferică și  $10^{-3}$  m bar.



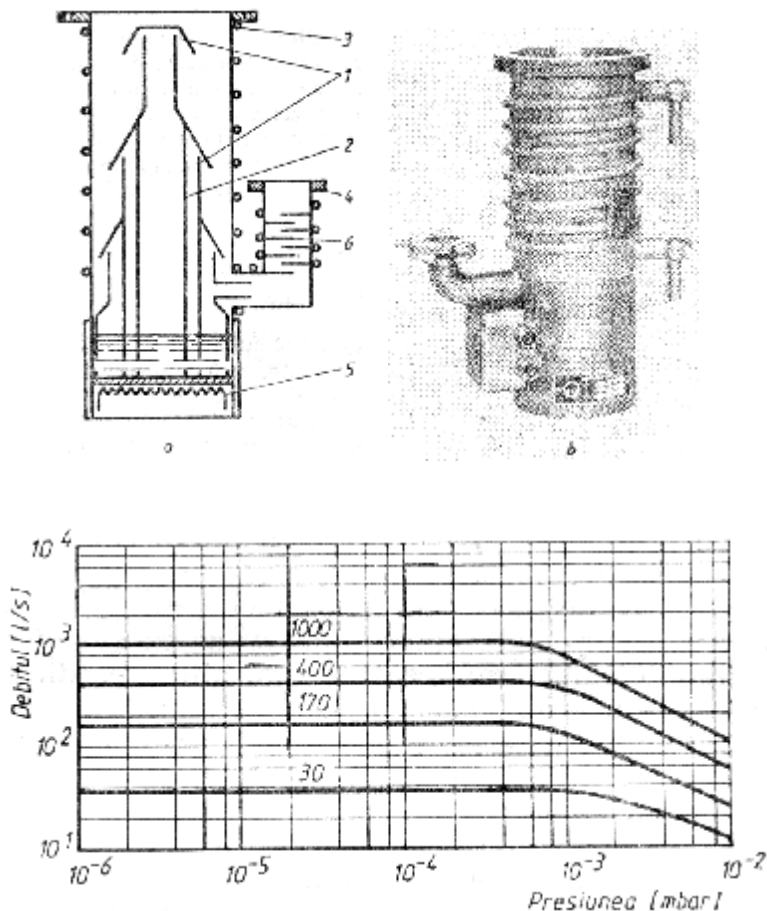
**Figura 3.12.** Pompă ejectoare cu vapori/14/: 1 - ajutoraj; 2 - racord de alimentare cu vapori; 3 – cameră de amestec; 4 - difuzor; 5 - evacuare amestec gaz-vapori; 5- racord la incinta vidată.

Elementul principal al unei pompe ejectoare cu vapori este ejectorul. Vaporii de înaltă presiune intră în ejector prin ajutorajul convergent-divergent cu viteză supersonică sub formă de jet laminar sau turbulent. În camera de amestec datorită amestecării jetului de vapori cu particulele gazului care înconjoară jetul, se produce antrenarea gazului și realizarea unui amestec caracterizat prin distribuția uniformă a tuturor parametrilor amestecului (presiune, temperatură, viteză) pe secțiunea jetului. Mecanismul de funcționare a ejectorului este independent de caracterul regimului de curgere a vaporilor în ajutoraj, turbulent sau laminar.

Acțiunea difuzorului se bazează pe proprietatea jeturilor subsonice de a-și micșora viteza într-un ajutoraj divergent, concomitent cu creșterea presiunii statice. Astfel, presiunea creată de ejector la aspirație depinde de presiunea creată la ieșirea din difuzor.

Avantajele acestui tip de pompe rezultă din costul redus, lipsa pieselor în mișcare (uzură redusă), întreținere simplă, posibilitatea de a lucra în medii agresive.

*Pompele de difuzie* se utilizează pentru obținerea vidului în intervalul de presiuni cuprins între  $10^{-2}$  și  $10^{-7}$  mbar, la viteze de pompare de până la 100.000 l/s, /9,13/.



**Figura 3.13.** Pompă de difuzie cu trei trepte și caracteristica de funcționare/10/:  
 a - schemă de principiu; 1 - ajutaje; 2 - tub de dirijare a vaporilor; 3 - răcitor; 4 - stuf de evacuare; 5 - sistem de încălzire; 6 - separator - răcitor; b - vedere generală.

Pompele de difuzie sunt construite din metal sau sticlă și utilizează lichid de antrenare ulei sau mercur. Organul de lucru esențial care produce evacuarea gazelor în pompele de difuzie este un jet supersonic de vapori de ulei special sau mercur.

Jetul de vapori de ulei curge cu viteză supersonică din sistemul de ajutaje și se lărgeste sub formă de umbrelă până când ajunge pe peretele răcit pe care condensează. Uleiul condensat curge sub formă



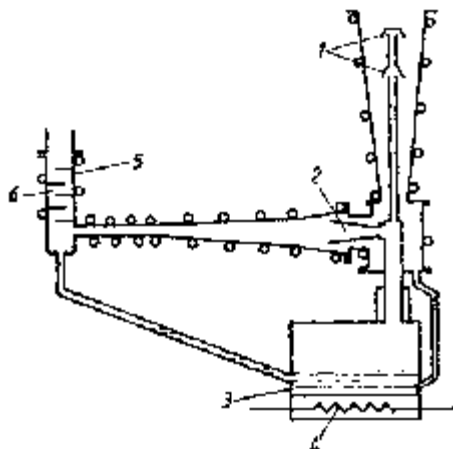
de film pe pereții corpului pompei înapoi în fierbător. Din cauza lărgirii jetului în spațiul cuprins între ajutoraj și suprafața interioară a corpului pompei, densitatea vaporilor este foarte mică. Difuzia gazului de evacuat în jet are loc atât de rapid încât jetul include o distribuție relativ densă de molecule de gaz.

Principiul funcționării pompelor de difuzie poate fi rezumat prin existența următoarelor fenomene: difuzia gazului în jet; reflectarea unei părți din moleculele de gaz la ciocnirea cu moleculele vaporilor care se mișcă în direcție contrară direcției jetului de vaporii; transportul moleculelor de gaz de către jet în direcția vidului preliminar; retrodifuzia gazului prin jet din direcția vidului preliminar.

Pentru a evita deprecierea și antrenarea uleiului din pompă este necesar ca aceasta să fie pusă în funcțiune numai după ce în sistem exista un vid de  $10^{-2}$  mbar.

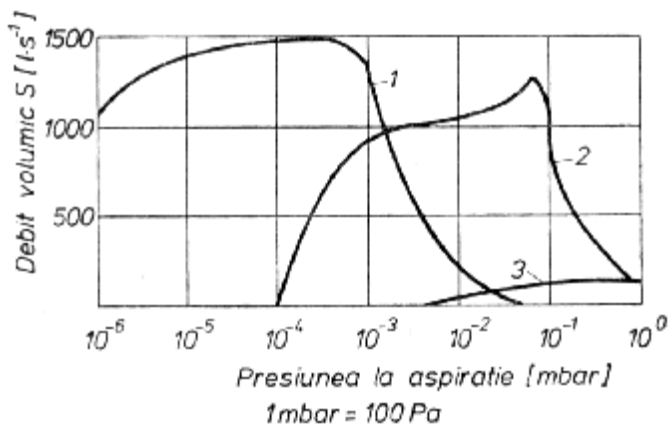
*Pompele Booster*, cu vaporii de ulei reprezintă un tip intermediar între pompele ejector cu vaporii și pompele cu difuzie.

Pentru a preveni pătrunderea vaporilor de ulei în incinta vidată pompele cu difuzie și cele Booster sunt prevăzute cu defletoare de ulei răcite cu apă, care ecranează zona de legătură între pompa și incintă. În cazul depășirii presiunii limită caracteristice tipului de pompa defletoarele de ulei nu mai funcționează și vaporii de ulei pot pătrunde în spațiul de lucru, motiv pentru care aceste pompe sunt prevăzute cu sistem de protecție, care le scot din funcțiune la creșterea presiunii peste o valoare prestabilită.



**Figura 3.14.** Pompă Booster cu vaporii de ulei /10/:

1 – treaptă de difuzie; 2 – treapta ejectoare; 3 – bazin de evaporare a uleiului; 4 – încălzitor; 5 – separator - răcitor; 6 – evacuare.



**Figura 3.15.** Caracteristica de pompare a pompei Booster cu vapori de ulei în comparație cu pompa cu vapori de ulei și pompa mecanică/13/: 1-pompa de difuziune cu vapori de ulei; 2- pompa Booster cu vapori de ulei; 3- pompă mecanică rotativă cu debit volumic  $3\ 000\ \text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 3.8. Scheme ale instalațiilor de vidare

Schema de principiu a unei instalații de vidare care deservește un cuptor de încălzire în vid se alege în funcție de tipul cuptorului, de diagrama de încălzire impusă de tehnolog, de cantitatea de gaze evacuate în timpul procesului, de nivelul maxim de vidare impus.

Alegerea corectă a pompelor de vidare (ca mărime și tip) constituie unul dintre elementele principale care pot asigura o funcționare corectă a sistemului.

La proiectarea sistemului de vidare trebuie să se țină seamă:

- în cazul utilizării pompelor de vidare preliminar cu rotor este necesar ca recipientul ce se videază să fie separat de pompa cu un robinet, de preferință cu comanda electropneumatică, care să se închidă la oprirea pompei, iar între ventil și pompa să fie prevăzut un ventil electropneumatic normal închis, care la oprirea curentului electric să inunde pompa, pentru a evita antrenarea de ulei pe conducte sau chiar în cuptorul vidat;

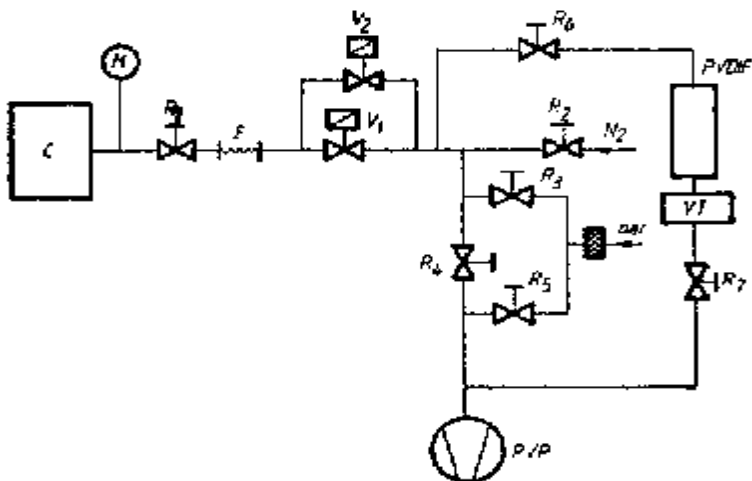
- pentru a evita oxidarea uleiului din pompele de difuzie este necesar ca aceasta să fie pusă în funcțiune (pornită încălzirea) numai după realizarea unui vidare de  $10^{-2}$  mbar cu o pompa preliminară,

sistemul de vidare fiind prevăzut cu un circuit *by-pass* care să ocolească pompele de difuzie;

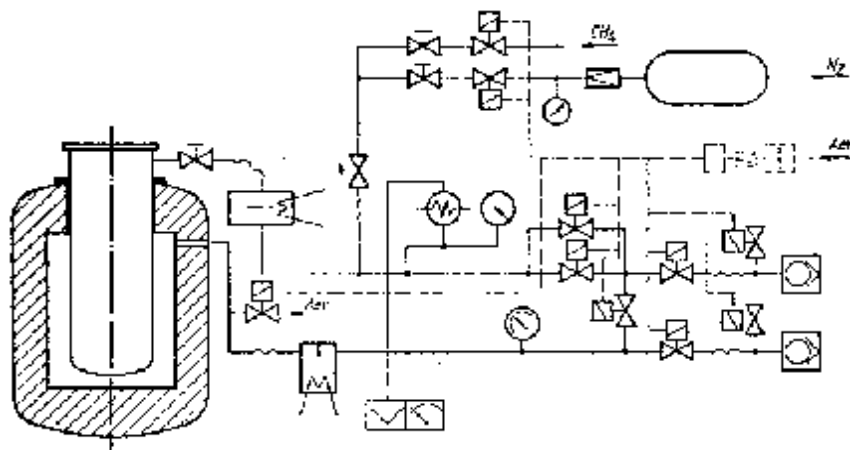
- pe traseul de conducte rigide se vor introduce elemente compensatoare de tip sifon sau elemente elastice de cauciuc, care să preia abaterile de coaxialitate sau cele axiale, precum și pentru a micșora transmiterea de vibrații de la pompele cu rotor în sistem;

- pe conductele de vid, la intrarea în pompa de vid preliminară se prevede ștuț de racordare a aparatelor de punere în evidență a neetanșeităților.

În Figura 3.16 și Figura 3.17 sunt prezentate scheme ale sistemelor de vidare utilizate la cuptoare de tratament termic.



**Figura 3.16.** Schema agregatului de vidare utilizată la cuptorul cu pereți calzi pentru tratament termic/9/.



**Figura 3.17.** Schema agregatului utilizat la cuptorul cu pereți calzi cu dublă vidare/10/.

### 3.9. Calculul sistemelor de vidare

Calculul sistemelor de vidare are la bază, în general, teoria cinetică a gazelor și urmărește:

- calculul vitezei de evacuare a gazelor din incintă;
- determinarea intervalului de timp necesar pentru vidarea incintei la o presiune dată.

*Viteza de evacuare*  $S_{ef}$  a unei incinte se poate calcula cu relația:

$$S_{ef} = \frac{S_p}{1 + \frac{S_p}{C}} \quad (3.61)$$

sau

$$\frac{1}{S_{ef}} = \frac{1}{S_p} + \frac{1}{C} \quad (3.62)$$

unde:  $S_{ef}$  este viteza de curgere sau debitul volumic efectiv al pompei, în l/s;  $S_p$ - viteza sau debitul volumic al pompei, în l/s;  $C$  – conductanța sistemului (conducte, filtre, ventile etc.)

Conductanța  $C$  depinde de regimul de curgere, de tipul conductei de calitatea suprafeței etc. Astfel, pentru conducte circulare avem următoarele cazuri:

- curgerea în regim laminar – vâscos

$$C = \frac{\eta}{128} \cdot \frac{d^4}{2l} \cdot p_m ; \quad (3.63)$$

- curgerea în regim laminar

$$C = 0,182 \frac{d^4}{l} \cdot p_m \quad (3.64)$$

- curgerea în regim molecular

$$C = \frac{\eta}{3} \sqrt{\frac{kT}{2\eta m}} \cdot \frac{d^3}{l} \quad (3.65)$$

- aer în regim molecular

$$C = 12,1 \frac{d^3}{l} \quad (3.66)$$

unde:  $d$  este diametrul conductei, în cm;  $l$  - lungimea conductei, în cm;  $\eta$  - viscozitatea gazului ( $\times 10^{-6}$  Poise);  $p_m$  - presiunea medie în conductă, în Pa;  $k$  - constanta lui Boltzman;  $T$  - temperatura absolută a gazului, în K;  $m$  - masa moleculară a gazului, în g.

Variația presiunii funcție de debitul efectiv al pompei este dată de relația:

$$-\frac{dp}{d\tau} = \frac{S_{ef}}{V} \cdot p \quad (3.67)$$

de unde rezultă:

$$\tau = 2,3 \frac{V}{S_{ef}} \lg \frac{p_1}{p_2} \quad (3.68)$$

sau

$$S_{ef} = 2,3 \frac{V}{\tau} \lg \frac{p_1}{p_2} \quad (3.69)$$

unde  $\tau$  este timpul necesar pentru scăderea presiunii de la  $p_1$  la  $p_2$ , în s;  $V$  - volumul incintei, în l;  $S_{ef}$  - debitul volumic efectiv, în l/s;  $p_1$  - presiunea inițială, în Pa;  $p_2$  - presiunea finală, în Pa.

Raportul  $\frac{P_{atm}}{P_2}$  se numește *raport de compresie* iar  $\frac{V}{S_{ef}}$  se

numește *constantă de timp*.

La alegerea pompelor trebuie să se țină seama de volumul incintei de vidare, de pierderile prin neetanșeități, de gazele evacuate din pereți și zidărie și de gazele evacuate din încărcătură prin încălzire.

### 3.10. Igiena vidului

Condițiile impuse de igiena vidului include reguli privind construcția și întreținerea camerelor de lucru, materialele care sunt utilizate la cuptoarele cu vid și personalul de deservire al instalațiilor.

Cuptoarele cu vid se vor monta în încăperi cu pardoseală, tavanul și pereții acoperiți cu materiale ușor de curățat, care să nu permită acumularea de praf. Ele vor fi bine ventilate, iar gazele evacuate de pompele de vid vor fi scoase în afară prin conducte special amenajate.

Pentru prevenirea corodării datorită umezelii ce se condensează din aer, la deschiderea cuptorului este recomandat ca înainte de a inunda cuptorul cu aer să se oprească apa de răcire, ceea ce va duce la o încălzire a carcasei, deci la evitarea apariției condensului.

Se recomandă ca după spălarea cu solvenți organici a pieselor ce se introduc în cuptor, acestea să nu mai fie atinse cu mâna sau cu obiecte și scule murdare. Degresarea pieselor se va face în instalații etanșe, care să nu emane vapori în camera în care se află cuptorul, fie într-o cameră separată.

Este recomandat să nu existe instalații care să degajeze gaze corozive (amoniac, dioxid de carbon, dioxid de sulf, vapori de apă, compuși cianurici etc) în același spațiu de lucru al cuptoarelor cu vid.

### 3.11. Domenii de utilizare

Încălzirea materialelor metalice în incinte vidate prezintă o serie de avantaje față de tehnologiile de încălzire clasice:

- absența reacțiilor chimice superficiale care să conducă la deteriorarea suprafețelor (oxidare, decarburare, carburare);
- reducerea consumurilor specifice de materiale și gaze tehnologice, prin eliminarea atmosferelor controlate și a băilor de săruri;
- consumuri specifice reduse;
- condiții de muncă bune;
- calitatea superioară a pieselor tratate sau turnate.

Principalele tehnologii aplicate pieselor metalice la încălzirea în vid sunt: recoacerea, călirea, revenirea, carburarea, degazarea, brazarea, obținerea de straturi dure, etc.

### 3.11.1. Recoacerea în vid

Recoacerea în vid se poate aplica oțelurilor carbon, aliate și înalt aliate, inoxidabile precum și la metale și aliaje speciale ca Ti, Ta, W, Mo. Suprafața obținută în urma recoacerii în vid este lucioasă, fără decarburare sau oxidare. Recoacerea în vid se poate aplica și la materiale magnetice moi, în scopul îmbunătățirii proprietăților magnetice, prin realizarea unei creșteri a grăuntelui austenitic.

În Tabelul 3.8. sunt prezentate date tehnologice privind recoacerea în vid a unor materiale.

**Tabelul 3.8.** Date tehnologice privind recoacerea unor materiale în vid

Materialul	Temperatura de recoacere, [°C]	Domeniul de vid, [mbar]
Oțel carbon de scule	730-870	10
Oțel de scule ledeburitic	870-900	10 <sup>-2</sup>
Oțel rapid	870-900	10 <sup>-2</sup>
Oțel inoxidabil feritic	630-830	10 <sup>-2</sup>
Oțel inoxidabil austenitic	830-900	10 <sup>-3</sup>
Oțel inoxidabil martensitic	950-1 120	10 <sup>-4</sup>
Aliaje magnetice Fe-Si	950-1 100	10 <sup>-3</sup>
Permaloy	1 100	10 <sup>-3</sup>
Cupru	750	10 <sup>-1</sup>
Bronz cu beriliu	750	10 <sup>-1</sup>
Molibden	1 000-1 100	10 <sup>-4</sup> ... 10 <sup>-6</sup>
Wolfram	1 400	10 <sup>-3</sup> ... 10 <sup>-4</sup>
Zirconiu	900-1 000	10 <sup>-3</sup> ... 10 <sup>-4</sup>
Niobiu	300-1 400	10 <sup>-5</sup> ... 10 <sup>-6</sup>
Titan și aliaje de titan	700-750	10 <sup>-3</sup> ... 10 <sup>-4</sup>

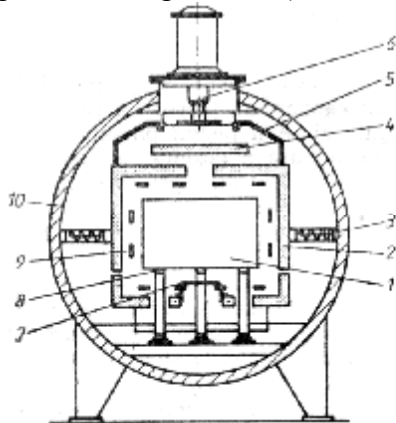
### 3.11.2. Călirea și revenirea în vid

Călirea în vid se poate aplica la piese și scule executate din oțeluri care se călesc în aer sau ulei. O foarte largă utilizare a cunoscut-o călirea în vid a oțelurilor de scule ledeburitice și rapide. Este recomandat ca la oțelurile cu crom, la temperaturi peste  $950^{\circ}\text{C}$  să se facă o inundare a incintei cu gaz inert ( $\text{N}_2$ , Ar) în scopul evitării vaporizării cromului.

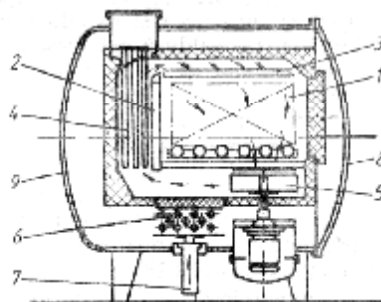
Călirea pieselor și sculelor se poate realiza numai în cuptoare cu vid cu pereți reci, prevăzute cu antecameră cu bazin de ulei, fie cu antecameră pentru răcirea în gaze.

Deși  $\text{H}_2$  și He, datorită conductibilității termice ridicate, permit realizarea de viteze mari de răcire, totuși datorită pericolului de explozie în cazul  $\text{H}_2$  și a costului ridicat în cazul He, cel mai frecvent pentru răcire se folosește azotul.

Revenirea se aplică pieselor și sculelor călite în vid și în special sculelor așchietoare, în scopul păstrării suprafețelor curate, obținute după călire. Operația se poate realiza în cuptoare cu pereți calzi și în cuptoare cu pereți reci, special concepute în acest sens (Figura 3.18, Figura 3.19.).



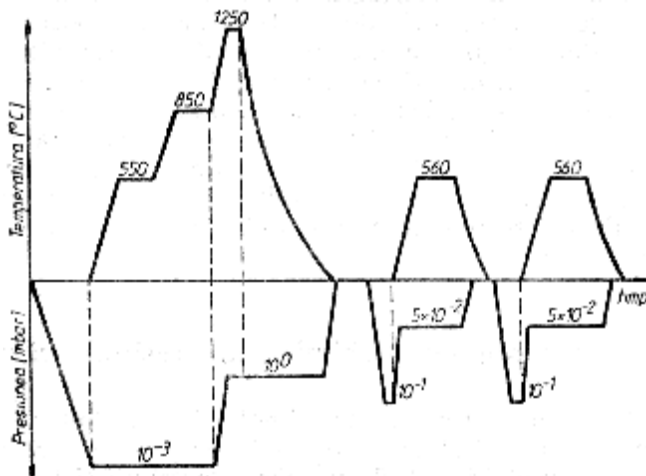
**Figura 3.18.** Cuptor cu vid cu pereți reci, cu o cameră cu răcire dirijată: 1- spațiul de lucru; 2- izolație termică; 3- răcitor; 4- capac fix; 5, 7- ecran; 6- agitator; 8- suport șarjă; 9- încălzitor; 10- carcasă răcită cu apă.



**Figura 3.19.** Cuptor de revenire în vid: 1- încărcătura; 2- ecran de dirijare a gazelor; 3- ecran tip jaluzele; 4- baterie de încălzire; 5- agitator; 6- schimbător de căldură; 7- piston pneumatic; 8- ușă; 9- carcasă metalică răcită.



În Figura 3.20 este prezentată o diagramă completă de tratament termic în vid pentru scule așchietoare executate din oțel rapid.



**Figura 3.20.** Diagrama de tratament termic (călire + două) reveniri pentru oțelul Rp 3.

Având în vedere ca schimbul de căldură la temperaturi sub  $700^{\circ}\text{C}$  prin radiație (preponderent la încălzirea în vid) este foarte slab, după vidarea prealabilă se face o inundare cu gaz inert la presiuni subatmosferice (500-600 mbar), care apoi se recirculă transferând căldura de la încălzitoare la încărcătură.

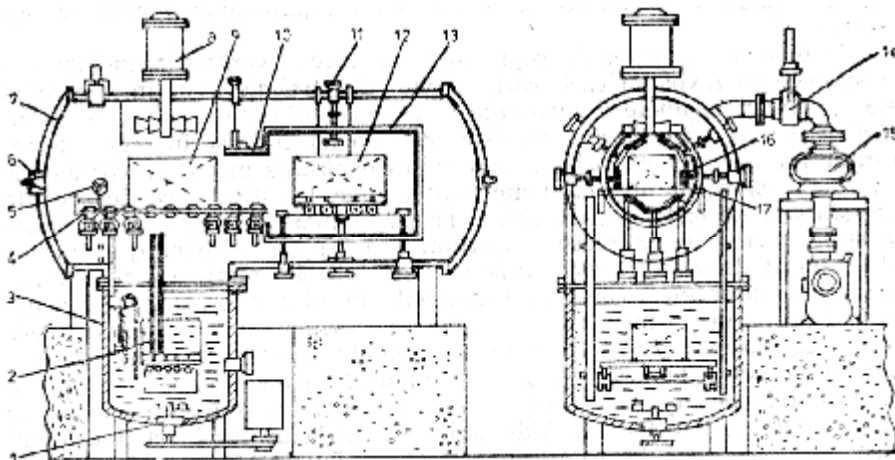
#### *Tratamente termochimice în atmosferă depresiurată*

Tehnica vidului este tot mai des utilizată la elaborarea de tehnologii de tratament termochimic utilizând ca medii active diferite gaze, vapori de compuși chimici sau vapori de metale la presiuni scăzute.

Carburarea la presiuni scăzute prezintă unele avantaje precum viteze mari de carburare, consum redus de gaze tehnologice și de energie electrică, evitarea oxidării și înlocuirea generatoarelor de atmosferă controlată care presupun un procedeu mai dificil.

Procesul se poate desfășura în cuptoare de vid cu pereți calzi cu dublă vidare, în cuptoare de vid cu pereți reci sau în agregate

complexe. În figura 3.21. este prezentat un cuptor cameră orizontal, care are elementele de încălzire și izolația termică din grafit și în care încărcătura este deplasată pe orizontală cu ajutorul unui împingător, iar pe verticală cu ajutorul unui elevator.



**Figura 3.21.** Cuptor cu vid, automatizat cu două camere și bazin de călire în ulei/17/: 1- agitator de ulei; 2- masă de călire cu elevator; 3- cameră de răcire rapidă cu bazin de călire și elevator; 4- împingător; 5- termocuplu; 6- vizor; 7- ușă exterioară cu perete dublu răcit cu apă; 8- ventilator; 9- cameră de răcire accelerată cu gaz recirculat; 10- ușă interioară cu izolație termică și deflector; 11- ventilator pentru circularea gazului de carburare; 12- cameră de încălzire; 13- izolația termică din grafit a camerei de încălzire; 14- ventil de vid; 15- rezistor din grafit; 16- pompă de vid; 17- vatra cuptorului din molibden.

Procesul de carburare se poate controla prin reglarea presiunii parțiale a gazelor la introducerea lor în instalație sau prin intermediul unui senzor pentru negru de fum care dozează gazul de carburare pentru a evita apariția și depunerea în incintă a negrului de fum.

Carburarea pieselor în instalație are loc la temperaturi mari ( $1070^{\circ}\text{C}$ ) și se desfășoară în două etape:

- faza de carburare, în care se introduce și se evacuează periodic din incintă  $\text{CH}_4$  sau un amestec de  $\text{CH}_4$  și  $\text{N}_2$  la presiuni cuprinse între 200 și 600 mbar.
- faza de difuzie, care are loc în atmosferă depresurizată, la o presiune de 1...10 Pa.

Influența duratei de carburare asupra conținutului de carbon marginal este descrisă de o relație de tipul:

$$\ln C_M = K - \frac{a}{b + t} \tag{3.70}$$

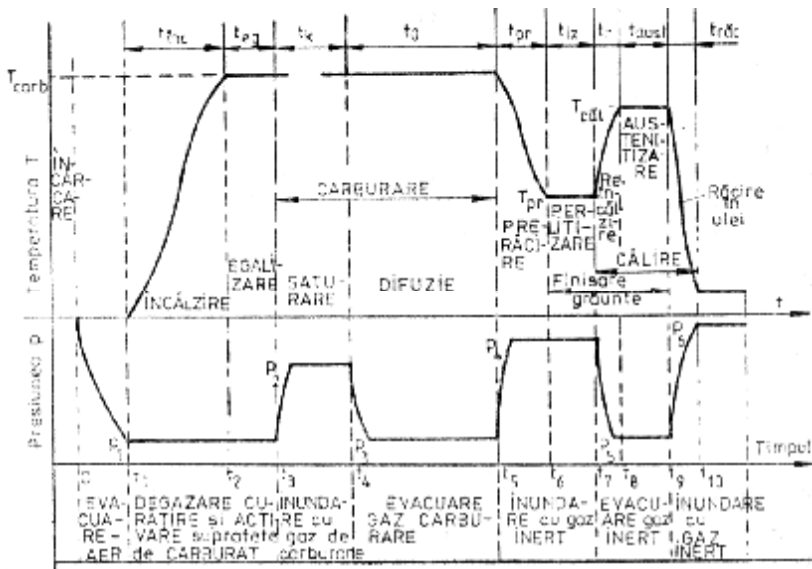
unde:  $C_M$  este conținutul de carbon marginal, în %;  $t$  – durata carburării, în min.;  $K, a, b$  –constante dependente de temperatura de carburare, de conținutul de carbon și de elementele de aliere a oțelului.

În ceea ce privește influența duratei de carburare asupra adâncimii stratului, aceasta nu mai este de tipul parabolic ca la carburarea convențională ( $h=K \cdot t$ ), ci mai degrabă liniară de tipul:

$$H=mt-n, \quad [\text{mm}] \tag{3.71}$$

În care  $m$  și  $n$  sunt constante dependente de aceeași factori ca și la conținutul de carbon marginal.

Diagrama de carburare la presiuni scăzute într-un cuptor cu vid cu pereți reci este prezentată în Figura 3.22.



**Figura 3.22.** Diagrama de carburare la presiuni scăzute și succesiunea fazelor tehnologice [9].

Nitrurarea ionică a condus la dezvoltarea unei game largi de instalații la care încălzirea încărcăturii și nitrurarea se realizează prin

descărcarea electrică luminiscentă între încărcătură și pereții cuptorului. Aceste procese au loc la o diferență de potențial de 400...1000V și în prezența unor gaze tehnologice precum  $NH_3$  sau  $N_2+H_2$ , la o presiune de  $10^2 \dots 10^3$  Pa.

Principalele avantaje ale procedurii constau în reglarea cu ușurință a structurii straturilor nitrurate, scurtarea duratei procesului, economia de energie și gaze tehnologice etc.

## CAPITOLUL 4 ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR ÎN STRAT FLUIDIZAT

### 4.1. Principiul fluidizării

Fluidizarea este o tehnică prin care un material pulverulent este adus într-o stare cu proprietăți asemănătoare unui lichid prin trecerea prin material a unui fluid (gaz sau lichid) de jos în sus, fiecare particulă fiind despărțită de celelalte de către curentul de fluid. Suspensia de particule solide formată pe o anumită înălțime, datorită fluidului, se numește *strat fluidizat*.

Fluidizarea a fost aplicată industrial pentru prima dată în anul 1923 de F. Winkler pentru gazificarea cărbunilor.

Avantajele evidente ale procesului au făcut să se extindă această tehnică și în domenii unde este necesară punerea în contact a unei faze fluide cu un solid ca: prăjirea piritelor, gazeificarea cărbunelui, uscarea nisipului, transportul pneumatic al diferitelor materiale granulometrice.

Studiul calitativ al curgerii în strat fluidizat se poate efectua într-un tub de sticlă sau plexiglas în care se introduc particule solide, și care la partea inferioară au fixată o sită sau o placă poroasă. Dacă prin placa poroasă sau sită se insuflă un fluid, se poate studia modul de realizare a stratului fluidizat și evoluția acestuia în funcție de viteza agentului de fluidizare.

La viteze mici, fluidul se strecoară printre particulele stratului, fără ca acestea să se deplaseze. Atât timp cât pierderea de presiune  $\Delta p_s$  este mai mică decât greutatea stratului  $G_s$ , raportată la suprafața de fluidizare  $S_s$ , stratul rămâne fix respectiv:

$$\Delta p_s < \frac{G_s}{S_s} \quad (4.1)$$

La viteze mai mari, particulele individuale capătă un grad de libertate care permite o vibrație ușoară a acestora în jurul poziției inițiale.

În aceasta stare masa de particule se comportă ca un lichid vâscos, solidul și agentul de fluidizare formând o singură fază (faza densă), iar pierderea de presiune va fi:

$$\Delta p_s \approx \frac{G_s}{S_s} \quad (4.2)$$

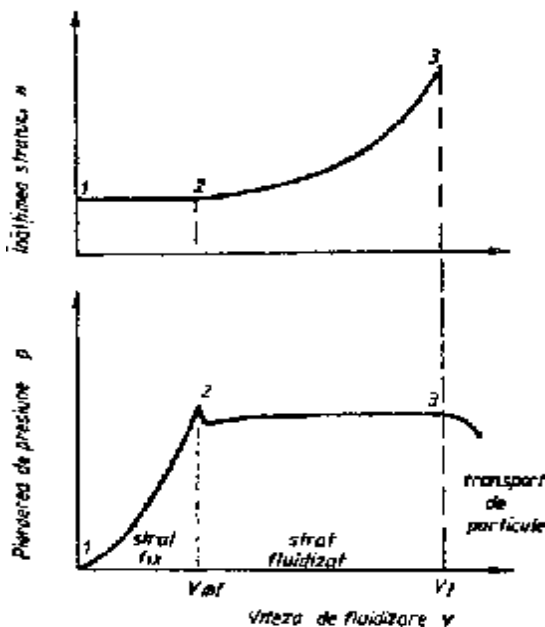


Figura 4.1. Limitele de formare a stratului fluidizat.

Viteza agentului care realizează aceasta stare se numește *viteză minimă de fluidizare* ( $v_{mf}$ ).

În Figură 4.1. se observă ca în intervalul 1-2, deși viteza fluidului crește nu apare o creștere a înălțimii stratului, dar apare o pronunțată creștere a pierderilor de presiune. Punctul 2 de pe curbă este corespunzător vitezei minime de fluidizare ( $v_{mf}$ ).

Mărind în continuare viteza fluidului ( $v \geq v_{mf}$ ) se produce o expandare a stratului, are loc o amestecare intensă a particulelor și o mișcare a concentrației acestora în strat.

În momentul în care încep să apară bule, aspectul stratului se schimbă în mod vizibil; stratul se expandează mult, iar mișcarea particulelor este violentă și haotică. O parte din fluid trece prin strat sub forma unor bule neregulate care se sparg la interfața strat fluidizat-atmosferă,

având un jet de particule în sus, întregul strat asemănându-se cu un lichid în fierbere.

Aceasta este starea de fluidizare neomogenă care interesează la aplicațiile în vederea încălzirii la tratamente termice și termochimice. La creșterea vitezei peste această limită, stratul se diluează foarte mult, ceea ce duce la antrenarea particulelor (*transport pneumatic*).

Domeniul de realizare a stratului fluidizat cuprinde în intervalul destul de larg de viteze ( $\frac{v_t}{v_{mf}} = 50 \dots 70$ ), aceasta în funcție de natura particulelor solide și de proprietățile agentului de fluidizare.

## 4.2. Structura stratului fluidizat

Deși stratul fluidizat provine dintr-un strat fix care are anumite caracteristici (porozitate, greutate volumică), totuși structura și caracteristicile lui sunt foarte diferite, astfel că relațiile de calcul, valabile la stratul fix, nu se pot aplica la stratul fluidizat.

În Figura 4.2. se prezintă o schema a structurilor de strat fluidizat ce pot să apară, atât la fluidizarea cu lichide cât și la cele cu

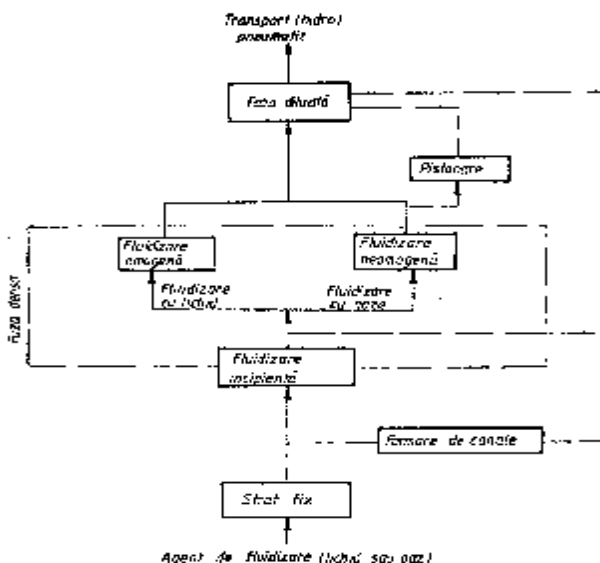
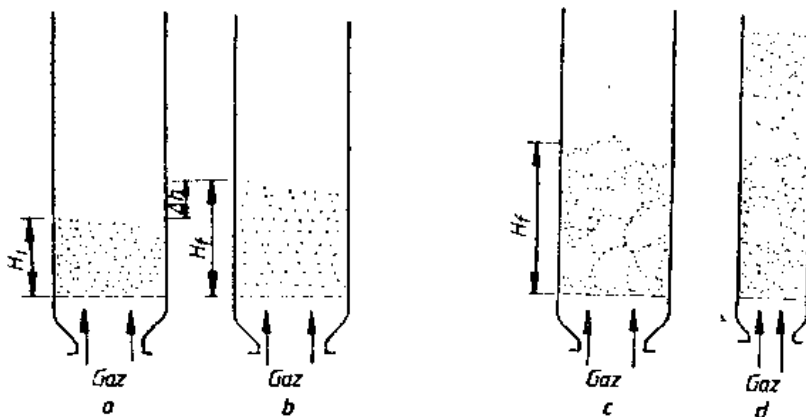


Figura 4.2. Schema structurilor de strat fluidizat

gaze, începând de la stratul fix până se ajunge la transportul pneumatic.



**Figura 4.3.** Structuri de straturi fluidizate:

a - strat fix; b - fluidizare liniștită (omogenă); c - fluidizare neomogenă; d - fluidizare cu pistonare

*Fluidizarea omogenă* (Figura 4.3.b) se caracterizează printr-o distribuție uniformă a particulelor și o expansiune uniformă a stratului, distanța dintre particule, mărindu-se odată cu viteza agentului de fluidizare.

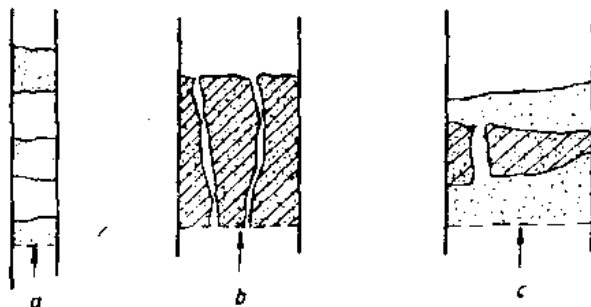
*Fluidizarea neomogenă* (Figura 4.3.c) este specifică fluidizării particulelor solide cu gaze la viteze mai mari decât viteza minimă de fluidizare ( $v > v_{mf}$ ). La viteze ale agentului de fluidizare mai mari decât viteza minimă de fluidizare, o parte a gazului trece prin strat sub formă de bule, care creează o turbulență și o agitare intensă a particulelor sau a pachetelor de particule.

Având bule se ridică spre suprafața stratului, unde se sparg, dând suprafeței de separație aspectul unui lichid în fierbere.

În timpul fluidizării pot apare fenomene secundare care produc perturbarea stratului fluidizat, caracteristice în special stratului fluidizat neomogen.

*Pistonarea* se manifesta prin creșterea bulelor până la dimensiuni apropiate de cele a incintei, transportând ca un piston, spre partea superioară a vasului, porțiuni de material captat între două bule consecutive.





**Figura 4.4.** Fenomene secundare, caracteristice fluidizării neomogene:  
a - pistonare; b - canalizare totală; c - canalizare parțială.

Canalizarea se caracterizează prin formarea în direcția curgerii gazului de fluidizare a unor canale parțiale (intermediare) sau totale prin care trece o fracțiune importantă din debitul total de agent de fluidizare și este un fenomen caracteristic pentru fluidizarea pulberilor foarte fine.

Aceste fenomene trebuie evitate deoarece micșorează mult gradul de amestecare, deci și proprietățile fizice caracteristice straturilor fluidizate (uniformitate ridicată a temperaturii, schimbul de masa).

În Figura 4.5 este prezentat modelul de strat fluidizat cu formare de bule. Conform acestui model, parametrul care determină structura stratului este diametrul bulei  $d_b$ .

Pentru realizarea modelului propus de Kuni și Levenspiel, s-a presupus că bula este înconjurată de un nor sferic și mărimea bulei este constantă.

Viteza de deplasare ascendentă a bulei,  $v_b$ , determinată de raportul dintre forța arhimedică și forța de inerție a fazei continue (de emulsie) este dată de relația:

$$v_b = 0,711 \sqrt{g \cdot d_b \frac{1 - \varepsilon_f}{\rho_p} \left( \frac{\rho_p}{\rho_p - \rho_f} - \varepsilon_f \right)} \quad (4.3)$$

unde  $g$  este accelerația gravitațională;  $d$  - diametrul bulei;  $\varepsilon_f$  - fracțiunea de goluri în strat;  $\rho_p$  - densitatea particulelor solide;  $\rho_f$  - densitatea fluidului.

O bulă mică se ridică mult mai încet decât gazul care se strecoară prin emulsie, respectiv

$$v_b \leq v_f \tag{4.4}$$

unde  $v_f$  este viteza gazului. În acest caz, gazul mai rapid care se ridică din emulsie traversează bula ascendentă.

O bulă mare se deplasează mai rapid decât gazul din emulsie, respectiv

$$v_b > v_f \tag{4.5}$$

Aceste bule sunt înconjurate și însoțite de un nor în mișcare, distinct de gazul de emulsie, a cărui mărime este dată de relația:

$$\left(\frac{d_n}{d_b}\right)^3 = \left(\frac{R_n}{R_b}\right)^3 = \frac{v_b + 2v_f}{v_b - 2v_f} \tag{4.6}$$

în care  $R_n, R_b$  sunt raza norului, respectiv a bulei de gaz.

Debitul volumic ascendent din fiecare bulă este.

$$q = \frac{3\pi}{4} v_{mf} d_b^2 \tag{4.7}$$

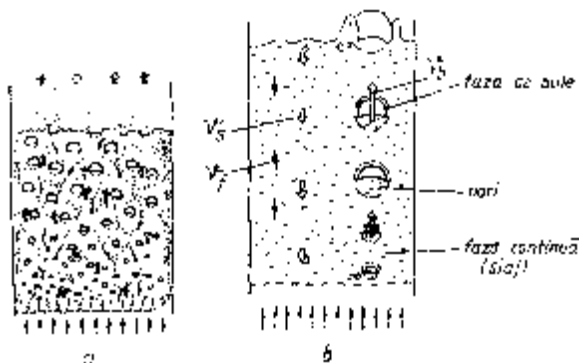
Într-un strat alcătuit din bule mici, lente ( $v_b/v_f < 1$ ), relația dintre viteza gazului raportată la tubul gol ( $v_0$ ) și viteza bulei este:

$$v_0 = (1 - \delta) v_{mf} + \delta (v_b + 3v_{mf}), \tag{4.8}$$

unde  $\delta$  este fracțiunea de volum a bulelor din stratul fluidizat.

Într-un strat fluidizat alcătuit din bule mari și rapide cu nori neglijabili ( $v_b/v_f > 5$ ), fiecare bulă transportă propria sa cantitate de gaz și viteza se poate aproxima cu relația:

$$v_b = \frac{v_0 - v_{mf}}{\delta} \tag{4.9}$$



**Figura 4.5.** Model de strat fluidizat cu formare de bule: a - model general; b - detaliu.

### 4.3. Parametri hidrodinamici ai fluidizării

Parametri de bază a fluidizării sunt:

- caracteristicile particulelor solide;
- caracteristicile agentului de fluidizare;
- forma și dimensiunile vasului;
- pierdere de presiune;
- fracțiunea de goluri și expansiunea stratului.

Deoarece fenomenul este complex nu a fost posibilă stabilirea unor relații cantitative, din care să rezulte influența fiecăruia din acești parametri, stabilindu-se doar o serie de relații empirice rezultate din constrângeri experimentale.

#### 4.3.1. Caracteristicile particulelor solide

a) Mărimea particulelor este unul dintre cei mai importanți parametri ai fluidizării, atât din punct de vedere hidrodinamic cât și al schimbului de căldură și masă.

Dacă stratul fluidizat este format din particule ale căror dimensiuni au un domeniu de împrăștiere foarte larg, viteza de fluidizare crește, ceea ce poate duce la apariția fenomenului de antrenare a particulelor mici.

b) Greutatea volumică a particulelor, determină greutatea volumică a stratului fluidizat și influențează atât viteza minimă de fluidizare cât și pierderea de presiune.

c) Factorul de formă se referă la forma particulelor și este definit ca raportul dintre suprafața sferei cu volum egal cu al particulei și suprafața efectivă a particulei. Se propune următoarea relație de calcul:

$$\rho_p = \frac{V^{2/3}}{0,205 \cdot A} \quad (4.10)$$

unde:  $V$  este volumul particulei sferice, în  $m^3$ ;  $A$  – suprafața particulei de forma neregulată, în  $m^2$ .

### 4.3.2. Caracteristicile agentului de fluidizare

a) *Greutatea volumică* a gazului influențează procesul de fluidizare;

b) *Viscozitatea gazului* influențează indirect fluidizarea prin faptul că schimbă viteza de fluidizare, în componenta căruia intră;

c) *Viteza agentului de fluidizare* este cea caracteristică a gazului care influențează direct fluidizarea. În funcție de viteza gazului au loc fenomene caracteristice ale fluidizării (fluidizare liniștită, neomogenă, transport pneumatic);

d) *Viteza practică de fluidizare* este viteza de lucru în instalațiile industriale. Ea se afla într-un anumit raport față de viteza minimă de fluidizare, numit grad de fluidizare. Pentru această viteză nu există relații de calcul, valoarea ei determinându-se pe cale experimentală.

e) *Viteza minimă de fluidizare* este viteza gazului în momentul în care stratul începe să se expandeze (începutul fluidizării).

Pentru calculul  $v_{mf}$  se dau numeroase relații empirice sau teoretice:

$$v_{mf} = \frac{0,005 \cdot d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_t) \cdot \varepsilon_{mf}^2}{\mu_f \cdot \varphi_p^2 \cdot (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (4.11)$$

în care:  $d_p$  este diametrul particulei;  $g$  – accelerația gravitațională;  $\rho_p$  – densitatea particulei;  $\rho_f$  – densitatea fluidului;  $\varepsilon_{mf}$  – fracția de goluri la începutul fluidizării (0,4);  $\varphi_p$  – factorul de formă;  $\mu_f$  – vâscozitatea dinamică a gazelor.

f) *Viteza maximă de fluidizare* ( $v_t$ ) este practic egal cu viteza de transport a particulelor solide din strat, calculată conform legilor de plutire ( $\varepsilon = 1$ ).

$$Re_e = \frac{A_r}{1400 + 5,25 \cdot \sqrt{A_r}}, \quad (4.12)$$

unde:  $\varepsilon$  – fracția de goluri;

$A_r$  – criteriul lui Arhimede;

$Re_e$  – criteriul lui Reynolds.

g) Pierderea de presiune în cazul fluidizării neomogene este:

$$\Delta p = \Delta p_{fp} + \Delta p_{fv} + \Delta p_p, \quad (4.13)$$

în care:  $\Delta p_{fp}$  – pierderi de presiune la frecarea fluidului cu particulele stratului;

$\Delta p_{fv}$  – pierderi de presiune la frecarea cu pereții vasului;

$\Delta p_p$  – pierderi de presiune datorită ciocnirii particulelor.

Luând în considerare echilibrul forțelor ce acționează asupra unui strat, s-au stabilit o serie de relații pentru calculul pierderii de presiune. În faza de început de fluidizare se folosește relația:

$$\Delta p = hg(\rho_p - \rho_f)(1 - \varepsilon_{mf}), \quad (4.14)$$

unde  $h$  este înălțimea stratului fluidizat.

Leva propune pentru determinarea pierderilor de presiune relația:

$$\Delta p = 200 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{h \cdot v \cdot \mu_f}{d_p \varphi_p^2}, \quad (4.15)$$

și Ergun următoarea relație:

$$\Delta p = \frac{\rho v^2 (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \left( 150 \frac{1 - \varepsilon}{\text{Re}} + 1,75 \right) \cdot h \quad (4.16)$$

Utilizând relațiile empirice, valorile pierderilor de presiune sunt destul de dispersate și atrage după sine obținerea unor valori ale vitezei minime de fluidizare dispersate.

h) *Porozitatea sau fracția de goluri* reprezintă raportul dintre volumul golurilor și volumul total al stratului fluidizat. Porozitatea existentă la începutul fluidizării se numește *porozitate minimă a stratului* ( $\varepsilon_{mf}$ ) și se calculează cu relația:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_p}{h_{mf} A (\rho_s - \rho_f)}, \quad (4.17)$$

în care:  $m_p$  este masa particulelor din strat;  $h_{mf}$  - înălțimea stratului la începutul fluidizării;  $A$  – suprafața de fluidizare.

Între parametrii stratului fix și cei ai stratului fluidizat există următoarea relație:

$$\frac{h}{h_0} = \frac{1 - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon}. \quad (4.18)$$

Observăm că atât viteza de fluidizare cât și dimensiunile particulelor influențează porozitatea și gradul de expansiune a stratului fluidizat neomogen.

#### 4.4. Transferul de căldură în strat fluidizat

Cercetările asupra transferului de căldură în strat fluidizat au evidențiat faptul ca se pot obține viteze ridicate de încălzire sau răcire, dar că este destul de dificil de precizat în ce condiții tehnologice acestea sunt maxime.

##### 4.4.1. Transferul de căldură între fluid și particule

Cunoașterea transferului de căldură între particule și fluid este necesară pentru a evalua temperatura stratului fluidizat ca mediu de încălzire sau răcire.

Cantitatea mare de căldură transmisă de la particula la fluid sau invers se datorează în primul rând valorii foarte mari a suprafeței de transfer, care însumează suprafața laterală a tuturor particulelor ce alcătuiesc stratul fluidizat și care în comparație cu stratul fix este de aproximativ 4.000 ori mai mare.

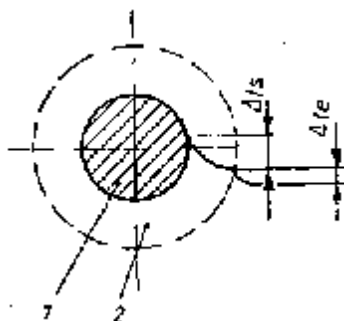
Calitativ transferul de căldură între fluid și particulele solide din interiorul stratului fluidizat se poate exprima teoretic cu relația lui Newton:

$$Q = \alpha \cdot A \cdot (t_f - t_p), \quad (4.19)$$

în care:  $Q$  este cantitatea de căldură transmisă;  $\alpha$  – coeficient de schimb de căldură;  $A$  – suprafața de transfer a particulelor;  $t_f$  – temperatura fluidului;  $t_p$  – temperatura particulelor.

Transferul de căldură în acest caz se produce în doua faze succesive;

- transferul convectiv de la fluid la particulă;
- transferul conductiv în interiorul particulei.



**Figura 4.6.** Variația temperaturii la transferul de căldură de la particulă la gaz:  
1 – particulă; 2 – strat limită.

La instalațiile de încălzire se folosesc de obicei particule de dimensiuni mici, la care transferul conductiv în interiorul particulei este destul de rapid și deci transferul convectiv este cel care influențează în mod hotărâtor procesul de schimb de căldură.

Evaluarea cantitativă a coeficientului de transfer termic este dificilă datorită complexității fenomenului de fluidizare. El este influențat în mod direct de condițiile hidrodinamice și de structură ale stratului, de diferența între temperatura fluidului și temperatura particulelor, care se poate determina foarte greu.

Într-un strat fluidizat cu  $\varepsilon = 0,5 \dots 0,65$ , Baskakov propune următoarea relație pentru calculul coeficientului de transfer termic între fluid și particulă:

$$Nu = 0,054 \cdot Re^{1,28} \quad \text{pentru } Re = 0,3 \dots 19,5, \quad (4.20)$$

iar Sîromiatnikov, studiind transferul în câmp electromagnetic, pentru  $Re = 20n \cdot 600$ , a obținut relația:

$$Nu = 0,316 Re^{0,28}. \quad (4.21)$$

Generalizând pentru fluidizarea omogenă și neomogenă, Simonski a obținut relația:

$$Nu = 0,12 Re^{1,03} Pr^{0,54}. \quad (4.22)$$

Pentru diferite modele și relații de calcul propuse pentru schimbul de căldură între particule și gazul de fluidizare se ține cont de următoarele:

- transferul conductiv în interiorul particulei se realizează în timp scurt, influența lui asupra schimbului de căldură fiind neglijabilă;
- amestecarea intensă a particulelor permite realizarea unei temperaturi uniforme în stratul fluidizat, cu excepția unui spațiu de 40-60 mm, situat deasupra plăcii de fluidizare;

- valoarea mare a coeficientului de transfer termic între fluid și particule se datorează în special grosimii reduse a stratului limita ce îmbracă particulele, strat care se micșorează odată cu creșterea gradului de turbulență;

- corelația dintre coeficientul de schimb de căldură  $\alpha$  și viteza de fluidizare  $v_f$  este de forma:

$$\alpha = v_f^m, \quad (m = 0,65 \div 2,30). \quad (4.23)$$

Acest tip de transfer de căldură se calculează rar în practică.

#### 4.4.2. Transferul de căldură dintre stratul fluidizat și o suprafața de schimb

Pentru explicarea fenomenului de schimb de căldură între stratul fluidizat și o suprafața de schimb au fost propuse mai multe modele.

- *Modelul filmului de gaz subțire*, constă într-un transfer de la peretele care schimbă căldura către stratul fluidizat printr-un film de gaz foarte subțire. Căldura trecută prin acest film este preluată de curentul de particule care coboară în lungul peretelui și transportată la baza stratului fluidizat, unde se atinge instantaneu echilibru termic între gazul rece și masa de particule.

- *Modelul transferului convectiv* pornește de la constatarea ca particulele solide au o căldura masică de aproximativ 1000 ori mai mare decât căldura masică a gazului în timp ce viteza medie a particulelor este de cel mult 10 ori mai mică decât a fluidului și deci preponderent fiind transferul convectiv prin particule în mișcare. În acest model debitul interstițial de gaz ia imediat temperatura particulelor.

Gazul interstițial servește numai ca mediu pentru transferul caloric de la o particulă la alta, și de la particule la suprafața de schimb.

- *Modelul bifazic* explică transferul de căldură prin pachete de particule solide (faza continuă) care sunt dislocate periodic de pe suprafața de transfer de către bulele de gaz (faza discontinuă). Viteza de transfer în acest caz depinde de viteza de încălzire a pachetului și de frecvența îndepărtării acestuia de pe suprafața de schimb.

Considerând pachetul ca un masiv omogen semi-infinit, relațiile pentru coeficientul momentan de transfer de căldură ( $\alpha_\tau$ ) și coeficientul mediu ( $\alpha_m$ ) între stratul fluidizat și o suprafață de schimb sunt:

$$\alpha_\tau = \sqrt{\frac{\lambda_{fc} \cdot c_p - \rho_{fc}}{\pi \cdot \tau}} = \frac{1}{R_\lambda} \quad (4.24)$$

$$\alpha_m = 2 \cdot \sqrt{\frac{\lambda_{fc} \cdot c_p \cdot \rho_{fc}}{\pi \cdot \tau_m}} = \frac{1}{0,5 \cdot R_c} \quad (4.25)$$

unde:  $\lambda_{fc}$  este conductivitatea termică a fazei compacte;



- $\rho_{fc}$  – densitatea fazei compacte;
- $R_\lambda$  – rezistența termică instantanee a pachetului;
- $R_c$  – rezistența termică medie a pachetului;
- $\tau_m$  – timpul mediu de staționare a pachetului pe suprafața.

În literatura de specialitate nu se acorda o atenție deosebită influenței radiației asupra coeficientului de transfer în strat fluidizat, în special la temperaturi sub  $850^{\circ}\text{C}$  și pentru particule cu  $d_p \leq 0,5 \text{ mm}$ .

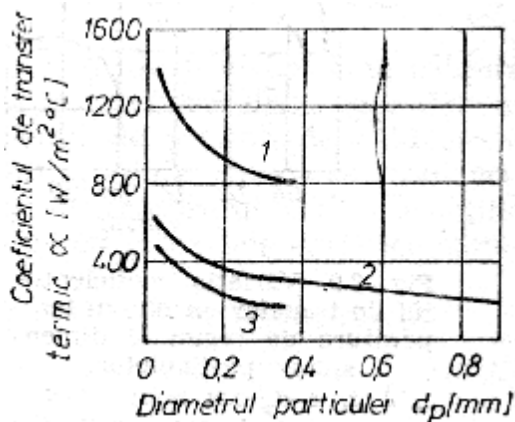
#### 4.4.3. Factorii care influențează transferul de căldură

- a) proprietățile termofizice ale gazului de fluidizare;
- b) natura și dimensiunea particulelor solide;
- c) viteza de fluidizare.

##### a) Proprietățile termofizice ale gazului de fluidizare

Coeficientul transferului de căldură de la suprafața de schimb la pachetul de particule și invers se determină prin conductivitatea fazei compacte ( $\lambda_{fc}$ ) care depinde de conductivitatea termică a particulelor ( $\lambda_p$ ) și de conductivitatea fluidului ( $\lambda_f$ ) ce umple spațiul dintre particule.

Conductivitatea gazelor și coeficientul de transfer termic în stratul fluidizat crește odată cu creșterea temperaturii. În Figura 4.6. se observă influența conductivității termice a agentului de fluidizare asupra valorii coeficientului de transfer termic în cazul stratului fluidizat.



**Figura 4.6.** Variația coeficientului de transfer termic în funcție de natura gazului de fluidizare: 1- H<sub>2</sub>; 2- aer; 3- CO<sub>2</sub>.

b) Proprietățile și dimensiunile particulelor solide

Parametrul cel mai important de care depinde valoarea coeficientului global de transfer termic este diametrul particulelor. Folosind particule de dimensiuni mici, intensitatea schimbului de căldură crește nu numai prin micșorarea rezistenței de contact dar și din cauza creșterii frecvenței pulsațiilor pachetelor de particule ( Figura 4.7). Dacă se folosesc particule de dimensiuni foarte mici, coeficientul de transfer scade brusc datorită apariției fenomenului de lipire a particulelor în urma acțiunii forțelor electrostatice și a apariției fenomenului de canalizare.

Un rol important îl au și natura particulelor (Figura 4.8). Cu cât căldura masică a particulelor este mai ridicată cu atât va fi mai ridicată și conductivitatea termică a fazei compacte, ceea ce duce la obținerea unui coeficient de transfer mai ridicat .

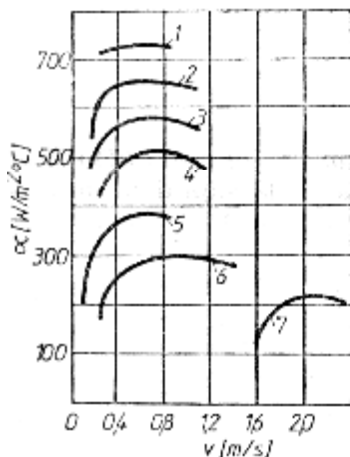
Din practică s-a observat ca dimensiunile mici ale particulelor duc la un consum redus de gaz, la un transfer ridicat de căldură și la pierderi mici de presiune.

c) Viteza de fluidizare

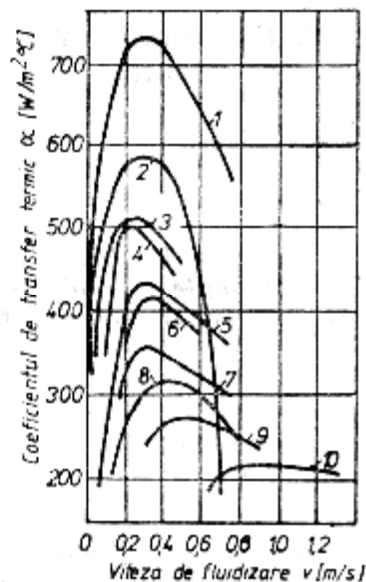
Viteza de fluidizare este unul din factorii cei mai importanți care prin reglare permite obținerea condițiilor unei viteze optime de încălzire pentru o anumită dimensiune de particulă.

La creșterea vitezei de fluidizare peste  $v_{mf}$  (viteza minimă de fluidizare) coeficientul de transfer termic  $\alpha$  crește brusc, atingând o valoare maximă a viteza  $v_{opt}$ , după care începe să scadă treptat.

La viteze ridicate, stratul fluidizat se rarefiază foarte mult, după care urmează transportul pneumatic, stare de fluidizare în care teoria bifazică nu mai poate fi aplicată.



**Figura 4.7.** Variația coeficientului de transfer termic cu temperatura și dimensiunile particulelor: 1,2,3,4,-  $d_p=0,34$  mm; 5-  $d_p=0,42$  mm; 6-  $d_p=0,71$  mm; 7-  $d_p=1,66$  mm; 1-  $t=900^\circ C$ ; 2-  $t=700^\circ C$ ; 3, 5-  $t=500^\circ C$ ; 4-  $t=300^\circ C$ .



**Figura 4.8.** Variația coeficientului de transfer termic cu natura și dimensiunile particulelor: 1- ferosiliciu,  $d_p=0,08$  mm; 2- alamă,  $d_p=0,1$  mm; 3- carborund,  $d_p=0,13$  mm; 4,5,6,7,8- nisip,  $d_p=0,14$ ; 0,2; 0,32; 0,43; 0,52; 0,65; 1,1 mm.

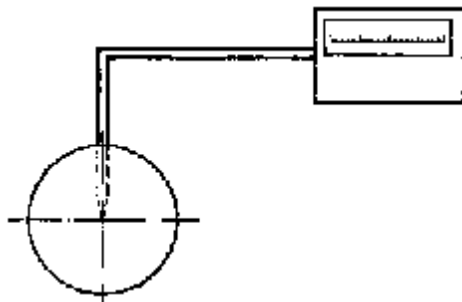
## 4.5. Modelarea proceselor de încălzire în strat fluidizat

### 4.5.1. Modelul matematic pentru determinarea schimbului de căldură

Pentru calculul mărimilor termice caracteristice încălzirii în strat fluidizat (viteza de încălzire, flux termic, câmpul de temperaturi, coeficientul global de schimb de căldură) precum și pentru optimizarea parametrilor care influențează (viteza de fluidizare, natura și mărimea particulelor) în vederea realizării unui coeficient global de transfer termic maxim, a fost necesară găsirea unor metode de cercetare care să permită cu ușurință și în timp scurt obținerea unor date pentru fiecare regim folosit.

Deoarece calculul analitic al mărimilor termice în cazul încălzirii în strat fluidizat este deosebit de laborios s-a apelat modelarea matematică a fenomenului de schimb de căldură între o piesă imersată și stratul fluidizat, folosind calculatorul electronic.

Pentru experimentări a fost utilizată o sondă sferică cu diametrul de 50 mm, în centrul căruia a fost fixat punctul cald a unui termocuplu, prezentată în Figura 4.9.



**Figura 4.9.** Aparat pentru trasarea curbelor experimentale de încălzire în strat fluidizat.

Ecuția care descrie evoluția câmpului termic într-un corp de formă sferică (cazul sondei) este:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a \cdot \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \right), \quad (4.26)$$

în care:  $a$  – coeficient de difuzivitate termică;  $\theta$  – câmpul de temperaturi;  $\tau$  – timpul;  $r$  – raza sferei.

Aflarea câmpului de temperaturi  $\theta(r, \tau)$  este posibilă numai atunci când se cunosc condițiile inițiale și la limită (de frontieră).

Pentru cazul dat se folosesc condițiile inițiale și la limită de forma:

$$I. \begin{cases} \theta(r, 0) = \theta_0 \\ -\lambda \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r}(r, \tau) = \alpha \cdot [\theta(r, \tau) - \theta_m] \end{cases} \quad (4.27)$$

unde:  $\lambda$  – conductivitatea termică;  
 $\theta_m$  – temperatura mediului (a stratului fluidizat);  
 $\alpha$  – coeficient de transfer termic.

În cazul când  $\alpha$  este necunoscut funcție de temperatură se poate înlocui cu alte condiții, ca de exemplu cunoașterea variației temperaturii într-un punct dat:

$$II. \begin{cases} \theta(0, r) = f(\tau) \\ \frac{\partial \theta}{\partial r}(0, \tau) = 0 \end{cases} \quad (4.28)$$

Soluțiile ecuației (4.26) sunt date în literatura de specialitate sub formă de grafice, care reprezintă variația temperaturii în centru sau la suprafața unei piese de formă data.

Găsirea soluțiilor analitice a ecuației (4.26), considerând că variația temperaturii are loc numai după rază, presupune studierea următoarelor două metode:

a) Considerăm pentru început  $\alpha = \text{constant}$  și de o valoare dată iar ecuația (4.26) rezolvându-se cu ajutorul condițiilor inițiale și la limită (4.27), urmând ca în fiecare moment să se refacă calculul până la găsirea unei valori a lui  $\alpha$  care să satisfacă valoarea temperaturii în centru dată de curba experimentală. În acest caz se va căuta pentru ecuația (4.26) o soluție de forma:

$$\theta(r, \tau) = v(r) + w(r, \tau). \quad (4.29)$$

Prin înlocuire se obține:

$$\begin{cases} v'' + (2/r)v' = 0 \\ \frac{\partial^2 w}{\partial \tau} = a \left( \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right) \end{cases} \quad (4.30)$$

Efectuând calculele utilizând relațiile (4.27) se obține soluția sub forma:

$$\theta(r, \tau) = \theta_m + 2(\theta_m - \theta_0) \frac{\alpha R^2}{\lambda r} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (-1)^n a_n e^{-\frac{\alpha \mu_n}{R}} \sin \frac{\mu_n}{R} \right] \quad (4.31)$$

în care:  $R$  este raza sferei;  $\mu_n$ - rădăcinile pozitive ale ecuației transcendente:

$$a_n = \frac{\sqrt{\mu_n^2 + \left(\frac{\alpha R}{\lambda} - 1\right)^2}}{\mu_n \left[ \mu_n^2 + \left(\frac{\alpha R}{\lambda} - 1\right) \frac{\alpha R}{\lambda} \right]} \quad (4.32)$$

Din relația (4.31) se poate determina temperatura în centrul sferei,  $R=0$ :

$$\theta(0, \tau) = \theta_m + 2(\theta_m + \theta_0) \frac{\alpha R}{\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ (-1)^n \exp\left(-\frac{a\mu n}{R}\right) a_n \right] \quad (4.33)$$

b) Considerăm  $\alpha$  necunoscut și se adoptă pentru relația (4.26) o soluție de forma:

$$\theta(r, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(\tau) r^n \quad (4.34)$$

Se introduce soluția în ecuația (4.26) și ținând seama de ecuațiile (4.27) și (4.28) se rezolvă un sistem de ecuații diferențiale ordinare cu necunoscutele  $C_n(\tau)$ , obținându-se o soluție care definește câmpul de temperaturi în sfera dată:

$$\theta(r, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^{k-1}(\tau)}{a^{k-1} \cdot (2k-1)!} r^{2(k-1)} = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \quad (4.35)$$

termenii sumei fiind dați de relația de recurență:

$$A_{k+1} = \frac{f^k(\tau)}{af^{(k-1)}(\tau)} \frac{r^2}{2k(k+1)} A_k \quad (4.36)$$

$$A_1 = f(\tau) \quad (4.37)$$

Analog, se obține:

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2kf^k(\tau)}{a^k (2k+1)} r^{(2k-1)} \sum_{k=1}^{\infty} B_k \quad (4.38)$$

unde:

$$B_{k+1} = \frac{f^{(k+1)}(\tau)}{af^k(\tau)} \frac{r^2}{2k(2k+3)} B_k, \quad (4.39)$$

$$B_1 = \frac{f'(\tau)}{3a} r' \quad (4.40)$$

Pentru  $r=0$  și  $r=R$  se obțin vitezele de încălzire sau de răcire în centrul și suprafața sferei:

$$v_c = f'(\tau) \quad (4.41)$$

$$v = \sum_{k=1}^{\infty} \left[ \frac{f^k(\tau)}{a^{k-1}(2k-1)} R^{2(k-1)} \right] \quad (4.42)$$

Valoarea coeficientului global de transfer termic se determină di relația (4.27):

$$\alpha = \frac{-\lambda \left. \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \right|_{r=R}}{\theta - \theta_m} \quad (4.43)$$

Fluxul termic se calculează:

$$q = \frac{\rho V C}{A} \sum_{k=1}^{\infty} \left( \frac{f^k(\tau)}{a^{k-1}(2k-1)} \right) R^{2(k-1)} \quad (4.44)$$

Prin această metodă se obțin erori mici iar timpul de calcul este redus.

#### 4.5.2. Rezultate experimentale

Coeficientul global de transfer termic, coeficient care influențează în mod direct valoarea vitezei de încălzire sau răcire se poate calcula cu o aproximație de  $\pm 20\%$  cu ajutorul relațiilor empirice, dar nu este satisfăcător pentru procese unde este necesară o viteză de încălzire riguros controlată și o precizie mare de temperatură.

Pentru a stabili valoarea reală a coeficientului de transfer termic precum și variația acestuia cu temperatura, viteza de fluidizare, natura și mărimea particulelor, se trasează curbe experimentale de încălzire cu ajutorul sondei prezentată în Figura 4.9.

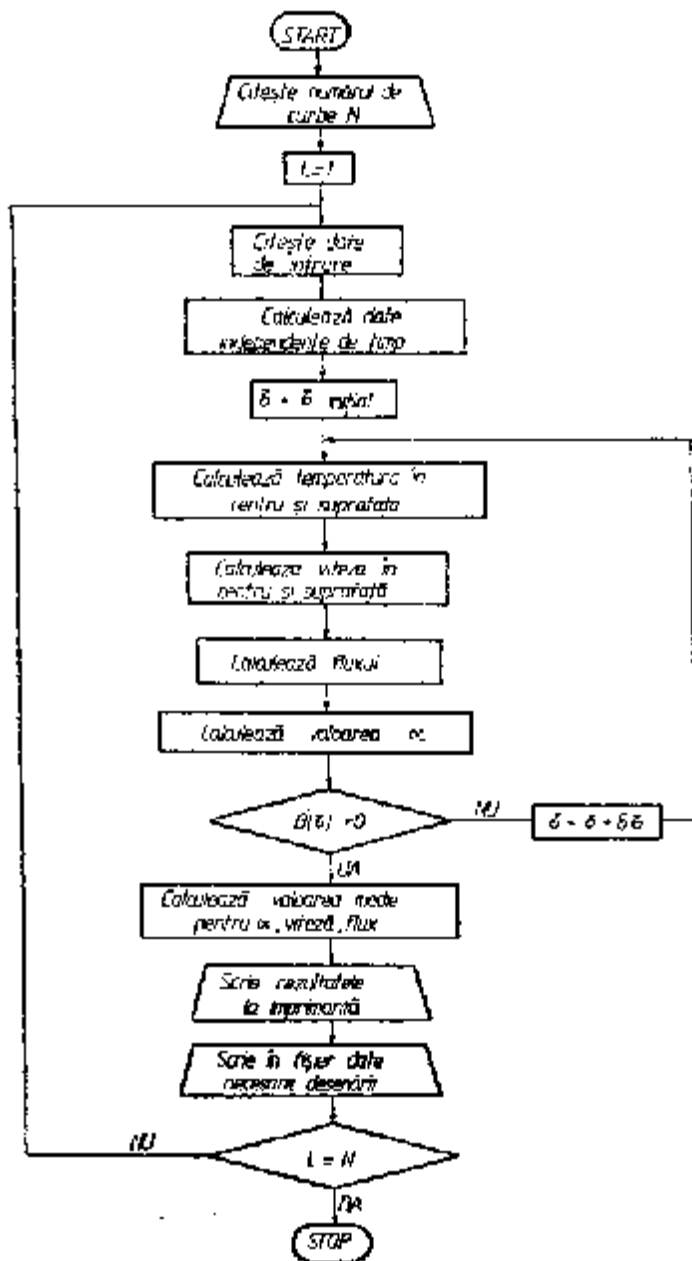


Figura 4.10. Programul de calcul al mărimilor termice

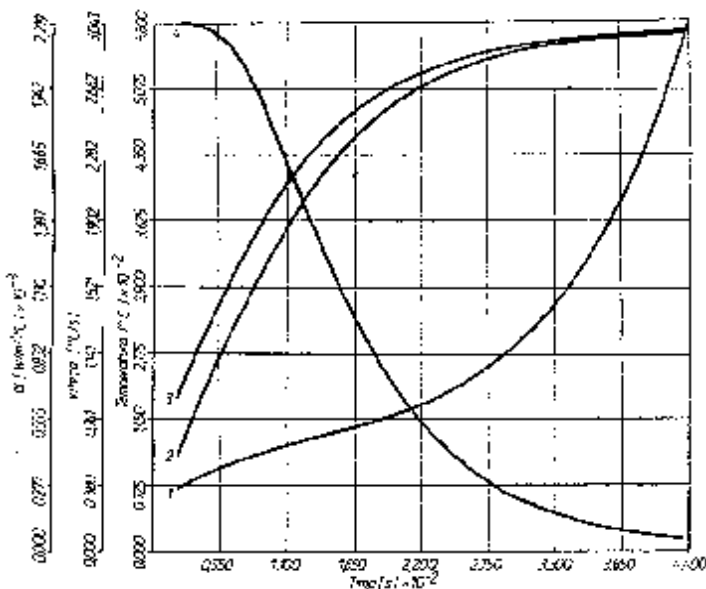


Utilizând programul de calcul a cărei schemă simplificată este prezentată în Figura 4.10 care se poate rula pe calculator, pentru fiecare curba trasată experimental se obține o listă cu valorile instantanee ale principalelor parametri valorile medii pe anumite intervale și graficul cu variația acestor parametri în funcție de timp.

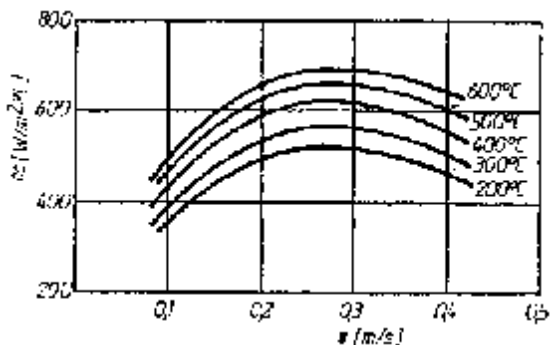
În Figura 4.11 este prezentată variația temperaturii la suprafață și centru, variația coeficientului global de transfer  $\alpha$  și a vitezei de încălzire pentru sfera de  $\varnothing$  50 mm din oțel inoxidabil încălzită la  $580^{\circ}\text{C}$  în strat fluidizat cu particule de nisip de 0,2 mm, agentul de fluidizare fiind aerul.

Variația vitezei medii de încălzire a centrului sferei de oțel cu  $\varnothing$  50 mm, cu viteza de fluidizare pentru câteva temperaturi este redată în Figura 4.12:

Particulele folosite la instalațiile de încălzit în strat fluidizat sunt nisipul, corindonul, carborundul. Cel mai frecvent este folosit nisipul, fiind destul de ieftin și corindonul, care deși este ceva mai scump, creează posibilitatea realizării unei viteze de încălzire ridicate, și o stabilitate ridicată la temperaturi peste  $800^{\circ}\text{C}$ .



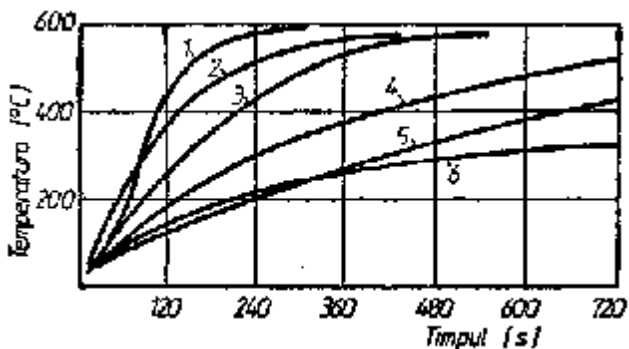
**Figura 4.11.** Variația mărimilor termice cu timpul de menținere la încălzirea unei sfere de  $\Phi$  50 mm, în strat fluidizat: 1 - coeficientul global de transfer  $\alpha$ ; 2 - temperatura la suprafață; 3 - temperatura la centru; 4 - viteza de încălzire în centru.



**Figura 4.12.** Dependenta coeficientului global de transfer de căldură de viteza de fluidizare și temperatura de regim pentru particule de nisip  $d_p = 0,2$  mm.

### 4.5.3. Compararea cu alte medii de încălzire

Dintre mediile prezentate, încălzirea cea mai rapidă se realizează în baie de săruri agitată ( $\alpha = 1200 W/m^2 \cdot ^\circ C$ ), stratul fluidizat fiind un mediu de încălzire care permite reglarea vitezei în limite foarte largi, între stratul fix (curba 6) și stratul cu fluidizare optima (curba 3).



**Figura 4.11.** Diagramele de încălzire ale centrului sferei de  $\Phi 50$  mm: 1 - baie de sare agitată; 2 - baie de sare neagitată; 3 - strat fluidizat cu particule de nisip  $d_p = 0,2$  mm; 4 - cuptor cu atmosferă gazoasă, cu recirculație; 5 - cuptor cu atmosferă gazoasă, fără recirculație; 6 - strat fix.

Se constată, de asemenea, că încălzirea în strat fluidizat este cu mult mai rapidă în comparație cu încălzirea în cuptor cu recirculație, utilizată în proporție de 70% în prezent ca sistem de încălzire.

La temperaturi scăzute (sub 600<sup>0</sup>C) viteza de încălzire în strat fluidizat se apropie de cea realizată în baia de sare, cu deosebirea ca în cazul băilor de săruri pentru temperaturi între 150<sup>0</sup>C și 600<sup>0</sup>C sunt necesare două instalații una pentru temperaturi între 150<sup>0</sup>C... 400<sup>0</sup>C și alta între 400<sup>0</sup>C...600<sup>0</sup>C, aceasta deoarece sărurile utilizate la temperaturi joase nu sunt stabile la temperaturi peste 400<sup>0</sup>C. În comparație cu băile de săruri, stratul fluidizat mai prezintă avantajul înlăturării toxicității.

Instalațiile cu strat fluidizat prezintă și o mare mobilitate termică, ele fiind încălzite cu ușurința la temperatura de regim, în timp ce la băile cu săruri, acest lucru este dificil.

#### **4.6. Instalații pentru încălzirea metalelor în strat fluidizat**

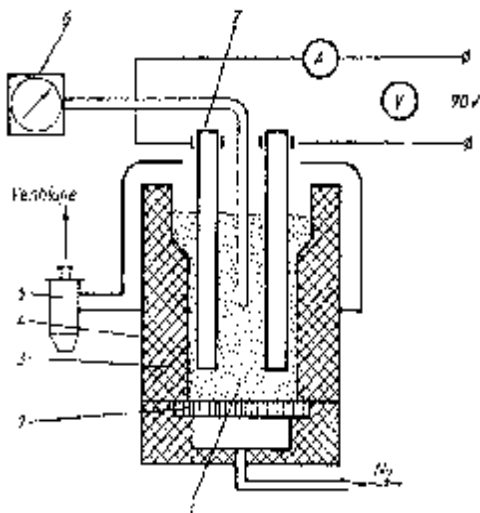
Datorită proprietăților termofizice pe care le prezintă straturile fluidizate, utilizate ca medii de încălzire (omogenitate ridicată a temperaturii în spațiul de lucru, viteza de încălzire ridicată, lipsa de poluare, mobilitate termică ridicată) în ultimul deceniu instalațiile de încălzire, în special pentru tratament termic și tratament chimic în strat fluidizat au condus la utilizarea lor în diverse ramuri industriale cum ar fi aviație, electrotehnică, mecanică fină.

##### **4.6.1. Instalații încălzite electric**

În cazul utilizării energiei electrice pentru încălzirea instalațiilor cu strat fluidizat se pot alege una din următoarele metode:

- încălzire cu electrozi;
- încălzire cu rezistoare metalice sau nemetalice, plasate în interiorul sau exteriorul retortei.

Pentru temperaturi ridicate se pot utiliza rezistoare metalice sau elemente de încălzire din carbură de siliciu, dispuse în interiorul sau în exteriorul spațiului de lucru, precum și electrozi metalici sau de grafit, dispuși întotdeauna în spațiul de lucru.



**Figura 4.12.** Cuptor de tratament termic în strat fluidizat, încălzit cu electrozi imersați: 1-spațiul de lucru; 2-placă de fluidizare; 3 - zidăria; 4- carcasă metalică; 5 - ciclon pentru reținerea particulelor antrenate; 6 - termoregulator; 7electrod.

Instalația de încălzire din Figura 4.12. se utilizează pentru tratamente termice și termochimice la temperaturi înalte (până la  $1300^{\circ}\text{C}$ ) cu electrozi imersați, stratul fluidizat fiind format din particule de materiale electroconductive ca de exemplu: grafit, cocs, carbură de siliciu.

Dintre materialele amintite cea mai bună comportare o are grafitul care rezistă la temperaturi mai înalte de  $1500^{\circ}\text{C}$  fără a apare fenomenul de aglomerare sau de distrugere chimică. În cazul când se folosesc particule de cocs, temperatura maximă de lucru este  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Ca agent de fluidizare se folosește  $\text{N}_2$ . Electrozii se pot executa din grafit, oțel refractar și carbură de siliciu. În cazul folosirii electrozilor din carbură de siliciu s-a constatat o uzură mai redusă, dar se mărește durata de încălzire, datorită formării unei pelicule de oxid pe suprafața lor.

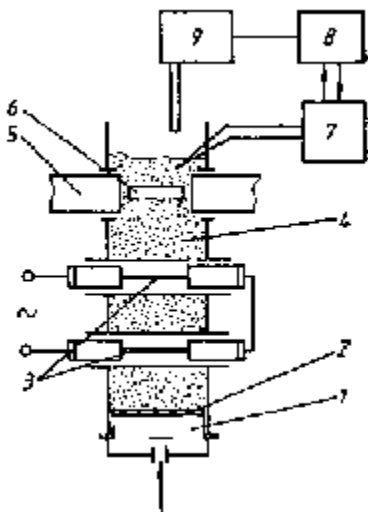
Încălzirea se poate realiza și cu electrozi submersați, cu avantajul unui spațiu util, mai mare la aceleași dimensiuni ale camerei precum și o mai mare uniformitate a temperaturii, în comparație cu instalațiile ce folosesc electrozi imersați. Numărul de electrozi diferă în funcție de dimensiunile utile, de puterea instalată și de sistemul de alimentare cu energie (monofazat sau trifazat).

O altă metodă larg utilizată la încălzirea instalațiilor de tratament termic în strat fluidizat este încălzirea cu ajutorul rezistorilor metalici dispuși în afara spațiului de lucru.

La aceste cuptoare zidăria poate fi realizată clasic, din cărămidă sau betoane refractare, sau din combinații de beton cu vată ceramică în scopul reducerii timpului de încălzire la temperaturi de regim.

Retorta se execută din oțel inoxidabil pentru temperaturi de lucru la  $650^{\circ}\text{C}$  și din oțel refractar pentru temperaturi de  $650^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$ . Peste temperatura  $1000^{\circ}\text{C}$  (max.  $1300^{\circ}\text{C}$ ) se pot utiliza elemente de încălzire speciale (carbură de siliciu, super Kanthal), iar retorta din materiale ceramice, cu condiția de a se evita șocurile mecanice.

Pe lângă instalații care pot fi utilizate pentru o gamă largă de operații tehnologice au fost realizate și instalații specializate.



**Figura 4.13.** Instalație de călire izotermă a magneților: 1 - cutie de fluidizare; 2 - placă de fluidizare; 3 - încălzitoare (bare de silită); 4 - spațiu de lucru; 5 - magnet; 6 - piesa; 7; 8 - sistem de reglare a temperaturii; 9 - dispozitiv de introducere a apei.

Pentru a obține proprietăți magnetice maxime la aliajele speciale cu cobalt și titan este necesară efectuarea tratamentului izoterm termomagnetic, cu răcire rapidă a magnetului până la treapta de menținere izotermă, concomitent cu aplicarea unui puternic câmp magnetic.

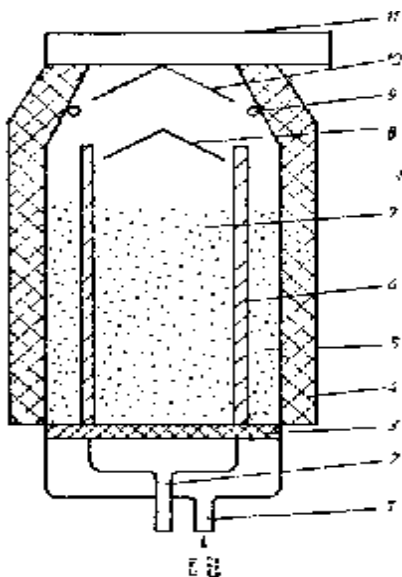
Reglarea precisă a temperaturii stratului fluidizat se realizează utilizând un dispozitiv de picurare a apei, comandat de sistemul de reglare al temperaturii, astfel încât surplusul de căldură se elimină prin introducerea de apă, care se vaporizează.

Instalațiile de încălzire în strat fluidizat încălzite electric au avantajul unui reglaj al temperaturii relativ simplu în comparație cu cele încălzite prin combustia gazelor combustibile, dar față de acesta au un timp mai lung de încălzire.

#### 4.6.2. Instalații încălzite cu gaze combustibile

La aceste instalații gazul de fluidizare este de obicei și sursa de încălzire. De cele mai multe ori gazul de fluidizare este un amestec aproape stoechiometric de aer + gaz combustibil, care se aprinde la partea superioară a stratului, transferând rapid căldura la particulele stratului care încălzesc întreg stratul fluidizat. La temperaturi peste  $750^{\circ}\text{C}$  arderea va avea loc în interiorul stratului fluidizat.

Instalația prezintă avantajul unei încălziri foarte rapide, de la temperatura camerei până la temperatura de regim (cca. 90 min, încălzire la  $950^{\circ}\text{C}$ ) și totodată permite realizarea de atmosferă controlată în spațiul de lucru.



**Figura 4.14.** Instalație de tratament termic în strat fluidizat încălzită cu gaze și posibilitate de introducere de atmosferă controlată în spațiul de lucru: 1 - intrare amestec aer-gaz (sau aer rece); 2 - intrare atmosferă controlată (aer +  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_4$  sau  $\text{N}_2$ ); 3 - placă de fluidizare; 4 - zidărie; 5 - zona de combustie pentru încălzire; 6 - retortă; 7 - spațiu de lucru; 8; 10 - ecrane; 9 - aducțiune de aer suplimentar; 11 - hotă de exhaustare.

Încălzirea se realizează prin arderea unui amestec aer – gaz în strat fluidizat situat între retortă și zidărie, în partea superioară fiind introdus aer suplimentar pentru a realiza arderea completa a gazelor.

Dacă este necesară răcirea instalației, în locul amestecului aer – gaz se introduce aer rece, fără a impurifica atmosfera din spațiul de lucru.

#### **4.7. Domenii de utilizare a instalațiilor de încălzire în strat fluidizat**

##### **4.7.1. Tratamentul termic al oțelurilor de construcții**

Având în vedere gama largă de produse și domeniul de temperaturi solicitat de aceste oțeluri ( $200^{\circ}\text{C}$  -  $950^{\circ}\text{C}$ ), instalațiile de încălzire în strat fluidizat pot contribui la realizarea unor produse de calitate, cu consumuri de energie, manoperă și materiale auxiliare reduse.

Pentru piese din oțel carbon de calitate (OLC45, OLC50, OLC60) încălzirea în vederea austenitizării se poate efectua în instalații cu strat fluidizat încălzite electric sau cu gaze, răcirea în apă, iar revenirea în strat fluidizat.

Pentru oțelurile slab și mediu aliate se pot folosi aceleași tipuri de instalații, dar răcirea se va face în ulei sau în anumite cazuri în strat fluidizat. La oțelurile înalt aliate de construcție se poate înlocui răcirea în ulei, cu răcirea în strat fluidizat, fără a diminua caracteristicile mecanice obținute. Metalografic s-a constatat ca structura pieselor după tratament termic în strat fluidizat este mai fină decât în cazul încălzirii în cuptoarele clasice; proprietățile mecanice ale pieselor se încadrează în prescripțiile tehnologice, iar suprafața a fost lipsită de strat oxidat sau decarburat.

##### **4.7.2. Tratament termic al aliajelor de aluminiu**

O condiție impusă cuptoarelor de încălzire la tratarea aliajelor de aluminiu este uniformitatea temperaturii în spațiul de lucru, acceptându-se variații de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Cuptoarele cu recirculația gazelor prezintă dezavantajul unei încălziri foarte lente (datorită faptului ca suprafața pieselor sau

semifabricatelor au un grad de reflexie mare) și a unei uniformități mai slabe a temperaturii.

Băile de săruri sunt mai productive și au o uniformitate ridicată a temperaturii în spațiul de lucru, dar necesită măsuri speciale datorită toxicității și a pericolului de explozie (când se folosesc nitrați).

La încălzirea în strat fluidizat, uniformitatea temperaturii în spațiul de lucru este foarte ridicată (la  $500^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ), iar coeficientul global de transfer termic este apropiat de cel realizat în baia de săruri și de 8...10 ori mai ridicat în comparație cu încălzirea în mediu gazos.

În cazul încălzirii pentru forjare a aliajelor de aluminiu trebuie alese particule care să nu facă aderență cu suprafața piesei. Se recomandă utilizarea particulelor de corindon 0,16...0,20 mm.

### **4.7.3. Carburarea și carbonitrurarea**

Carburarea este unul dintre procedeele tehnologice de durificare superficială a pieselor, mai consumatoare de energie și gaze tehnologice, atât datorită timpului lung de menținere la temperaturi (8...12h la  $900^{\circ}\text{C}$ ... $950^{\circ}\text{C}$ ), cât și a consumului ridicat de endogaz și  $\text{CH}_4$  sau  $\text{C}_3\text{H}_8$ .

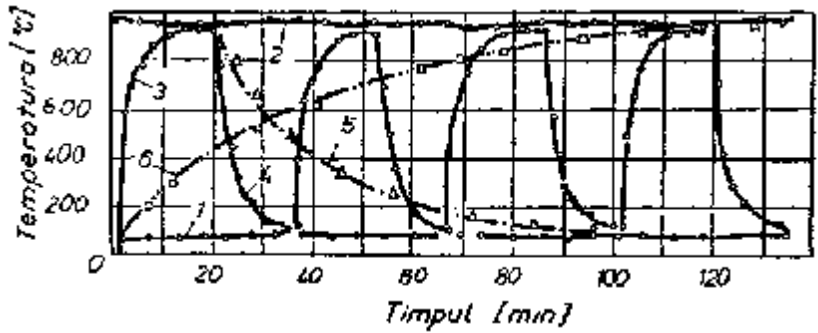
Accelerarea procesului de carburare în strat fluidizat se realizează prin conducerea procesului în două faze: faza de saturare cu carbon în care se realizează o supracarburare prin ridicarea potențialului de carbon peste concentrația de saturație a austenitei la temperaturi de regim, aceasta fără să apară pericolul de depunere a negrului de fum pe piese sau în cuptor, și faza de difuzie în care se reglează concentrația de carbon în strat.

În cazul utilizării amestecului propan – aer, potențialul de carbon al atmosferei se realizează prin reglarea raportului aer – gaz sau prin măsurarea unui component al atmosferei cum ar fi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  și reglarea lui prin variația debitului de gaz sau de aer.

Prin adăugarea de 5...10%  $\text{NH}_3$  se realizează procesul de carbonitrurare.

Temperatura de proces în acest caz variază între  $800$ - $870^{\circ}\text{C}$ , cu o călire directă.





**Figura 4.15.** Diagramele de încălzire și răcire a încărcăturii de biele:  
 1 - temperatura în camera de răcire cu strat fluidizat; 2 - temperatura în camera de încălzire cu strat fluidizat; 3 - curba de încălzire a încărcăturii în strat fluidizat; 4 - curba de răcire în strat fluidizat; 5 - curba de răcire a încărcăturii în aer; 6 - curba de încălzire a încărcăturii în cuptor cu atmosferă.

## CAPITOLUL 5 ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR ÎN BĂI DE SĂRURI

Folosirea băilor de topiri de săruri la încălzirea materialelor metalice prezintă următoarele avantaje de ordin tehnologic:

- asigură protecția materialelor metalice (în special a celor feroase) împotriva decarburării și oxidării;
- realizând o intensitate identică a transferului termic în toate punctele băii, se asigură o structură și proprietățile unei forme, precum și o diminuare a tensiunilor interne și a deformațiilor pieselor;
- permite o încălzire locală a sculelor respectiv numai a părții active a acestora corespunzătoare unei durități mai ridicate, restul acestora rămânând la o temperatură mai joasă și o duritate mai mică;
- în momentul scoaterii din baie piesele metalice păstrează o peliculă de topitură care le protejează împotriva oxidării în timpul răcirii;
- piesele cu lungimi mai mari decât grosimea lor pot fi introduse în poziție verticală pe anumite porțiuni unde se execută tratamentul fără a se produce curbarea lor față de axa de simetrie.

### 5.1. Compoziția chimică și rectificarea băilor de săruri

Compoziția chimică a topiturilor se alege în funcție de temperatura lor de topire și de volatilizare. Limita inferioară a temperaturilor de lucru se stabilește cu  $50 \dots 100^{\circ}\text{C}$  peste temperatura de topire pentru a avea o fluiditate eficientă ca să asigure o încălzire uniformă și o completă scurgere de pe piese la extragerea acestora din baie. Limita superioară a temperaturilor de lucru trebuie să fie situată sub temperatura de volatilizare intensă a sărurilor când, pe lângă pierderea rapidă a cantității și calității acestora este făcută imposibilă măsurarea temperaturii băilor cu ajutorul pirometrelor de radiație.

Topiturile de săruri trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie inerte, adică neutre în ce privește interacțiunea chimică

cu material metalic din straturile superficiale ale pieselor, prevenind decarburarea și oxidarea;

- să nu aibă acțiune chimică asupra materialului dispozitivelor de menținere și transport al pieselor, electrozilor și creuzetelor;
- să aibă o bună conductivitate termică și electrică;
- să aibă o bună stabilitate în contact cu atmosfera și la trecerea prin ele a curentului electric;
- să fie solubile în apă, pentru a permite o ușoară și completa curățire a pieselor.

Compozițiile chimice ale unor topituri de săruri folosite pentru încălzirea materialelor metalice în anumite intervale de temperaturi sunt prezentate în Tabelul 5.1.

**Tabelul 5.1.** Compoziții chimice ale unor băi de săruri

Compoziția chimică	Temperatura de topire, °C	Temperatura de utilizare, °C
55% KNO <sub>3</sub> + 45% NaNO <sub>3</sub>	137	150 – 500
NaNO <sub>3</sub>	317	325 – 600
28% NaCl + 72% CaCl <sub>2</sub>	500	540 – 870
35% NaCl + 65% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	620	650 – 820
BaCl <sub>2</sub>	960	1 100 – 1350
KNO <sub>3</sub>	337	360 – 600
NaNO <sub>3</sub>	317	325 – 600
55% NaNO <sub>3</sub> + 45% NaNO <sub>2</sub>	221	230 – 550
55% NaNO <sub>3</sub> + 45% KNO <sub>3</sub>	218	230 – 550
55% KNO <sub>3</sub> + 45% NaNO <sub>3</sub>	218	230 – 550
50% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 50% KCl	560	580 – 820
50% NaCl + 50% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	550	580 – 820
50% CaCl <sub>2</sub> + 50% BaCl <sub>2</sub>	600	650 – 900
44% NaCl + 56% KCl	663	700 – 870
NaCl	808	850 – 1100
33,3% CaCl <sub>2</sub> + 33,3% BaCl <sub>2</sub> + 33,4% NaCl	570	600 – 860

De asemenea, încălzirea protejată a unor materiale se poate face și în topituri de aliaje metalice (Tabelul 5.2.).

Pentru a contracara caracterul decarburat pe care îl poate avea după un anumit timp de funcționare, sub acțiunea oxigenului și gazelor care conțin oxigen, oxizi de fier, de bariu și alte elemente, topiturile se *regenerază (se rectifică)* cu ajutorul unor substanțe cu

acțiune dezoxidantă. Aceste substanțe se adaugă în amestecurile inițiale de săruri sau se adaugă la anumite intervale de timp (2...8 ore).

**Tabelul 5.2.** Compoziții chimice de aliaje metalice utilizate ca medii de încălzire

Compoziția chimică a aliajului	Temperatura de topire, °C
55,4% Sn + 33,6% Pb + 9,0% Cd + rest impurități	150
50,5% Sn + 47,0% Pb + 2,5% Cd + rest impurități	175
40,5% Sn + 58,5% Pb + rest impurități	200
32,5% Sn + 67,5% Pb	225
15,0% Sn + 85,0% Pb	280

Pentru rectificare se folosesc substanțe care, legând oxigenul din baie, formează cu ele oxizi ușori, care se volatilizează sau, altele, oxizi grei care se depun ca un șlam la fundul băii. Astfel de substanțe sunt cărbunile de lemn, cocsul, carbura de siliciu, ferosiliciu. Aceste substanțe prezintă dezavantajul ca au o acțiune de scurtă durată (2 ÷ 4h) și locală, trebuind de aceea să fie folosite sub formă de granule cât mai mici pentru a mări suprafața de contact cu topitura.

O largă utilizare ca rectificatori au sărurile de metale alcaline (*Na*, *K*) sau alcalino-pământoase (*Mg*, *Ca*) care leagă oxizii de fier și de bariu, formând combinații complexe cu greutatea volumică mai mică decât a topiturii ridicându-se la suprafața băii într-un strat fluid care se înlătura periodic pentru a permite măsurarea temperaturii cu ajutorul pirometrelor de radiație. Astfel de substanțe sunt acidul boric, fericianura de potasiu, fluorurile de *Ca* și de *Mg*.

Durata acțiunii rectificatoare a acestor substanțe este de 4 ÷ 8h.

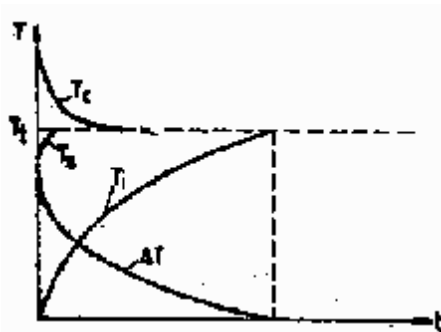
Rectificatorii care conțin bor (amestec de  $MgF_2$  calcinat 3h la  $900^\circ C$  și bor negru) se introduc în topitură în felul următor: după ce s-a format topitura de bază ( $BaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $NaCl$ ) se extrage din baie 1/2 din topitură și se adaugă amestecul de  $MgF_2$  și *B* cu compoziția 94,8%  $BaCl_2$  + 5%  $MgF_2$  + 0,2% *B* până se atinge nivelul necesar al băii. În acest fel se ușurează punerea în stare de utilizare al băii și se asigură conținutul necesar de rectificator în prima perioadă de funcționare. În timpul funcționării băii, pe măsură ce nivelul acestuia scade se adaugă periodic amestecul cu  $MgF_2$  și *B* cu compoziția chimică indicată în Tabelul 5.3, acesta ducând la o stabilitate a băii de 15 ori mai mare decât în cazul adăugării separate de  $MgF_2$  și *B*.

**Tabelul 5.3.** Compoziția chimică a topiturilor de săruri cu rectificatori, cu și fără bor/14/

Compoziția chimică, % din greutate	Temperatura, °C		Utilizare
	de topire	de utilizare	
67,8 BaCl <sub>2</sub> +30 NaCl + 2 MgF <sub>2</sub> + 0,2 B	710	750 - 950	încălzirea finală pentru scule din oțeluri carbon și slab aliate și preîncălzirea sculelor din oțeluri rapide
96,9 BaCl <sub>2</sub> + 3 MgF <sub>2</sub> +0,1 B	940	1050 - 1300	preîncălzirea sculelor din oțeluri rapide și încălzirea finală a sculelor din Rp3, 205Cr115 și 155Mo VCr115
94,8 BaCl <sub>2</sub> + 5 MgF <sub>2</sub> + 0,2 B	940	1200 - 1300	încălzirea finală a sculelor din Rp5, Rp9 și Rp10
95 BaCl <sub>2</sub> + 5 MgF <sub>2</sub>	940	1200 - 1300	încălzirea finală a sculelor din Rp5, Rp9 și Rp10

### 5.2. Determinarea parametrilor tehnologici ai încălzirii în băi de săruri

Regimul termic corespunzător încălzirii în băi de topituri, este prezentat în Figura 5.1. și se caracterizează prin  $T_s = \text{constant}$ , cuprinzând trei mărimi, care constituie parametri tehnologici ai operației.



**Figura 5.1.** Graficul de încălzire a sculelor în condiții  $T_s = \text{constant}$

a)  $t_i$ ,  $t_e$  – *timpii de încălzire și egalizare* dintre momentul introducerii piesei în baie și până în momentul când  $\Delta T = T_s - T_i$  scade până la o valoare stabilită convențional la  $5 \dots 10^0\text{C}$ , valoarea acestui timp depinde de forma și dimensiunile piesei de încălzit de valoarea  $T_s = T_{tech}$  și de proprietățile termofizice ale materialului metalic supus încălzirii;

b)  $t_{teh}$ , *timpul de menținere* pentru desfășurarea transformărilor în stare solida a materialului metalic (cazul unui tratament termic și termochimic);

Pentru oțeluri, pe baza datelor experimentale, au fost stabilite formule empirice pentru calculul valorii  $t_{teh}$  în funcție de conținutul elementelor care formează carburi;

- pentru oțeluri hipereutectoide, nealiat și slab nealiat:

$$t_{teh} = 1 + 0,6(\%Cr) + 0,4(\%W) + 3(\%V)$$

- pentru oțeluri înalt aliate cu Cr, ledeburitice:

$$t_{teh} = 0,2(\%Cr) + 0,5(\%W) + (\%Mo)$$

- pentru oțeluri rapide:

$$t_{teh} = 0,08(\%W) + 0,2(\%V) + 0,15(\%Mo)$$

c)  $\Delta T = T_s - T_i$  care au valori maxime în momentul începerii încălzirii.

Datorita faptului ca piesele se introduc în baia de topituri după o prealabilă încălzire și egalizare la temperaturi cu cel mult  $200 \dots 300^0\text{C}$  mai joase decât  $T_i$ , tensiunile formate, proporționale cu  $\Delta T$  sunt destul de mici pentru a nu crea pericolul de fisurare. În cazul materialelor metalice datorită valorilor coborâte ale conductivităților

termice  $\lambda$  a pieselor, valorile criteriului Biot ( $Bi = \frac{\alpha \cdot X_c}{\lambda}$ ) nu depășesc 0,25 (limita de trecere la corp gazos) la valori relativ mici ale grosimii  $2X_c$  sau razei  $X$  a piesei.

Rezultă, deci necesitatea efectuării calcului încălzirii pentru corpuri groase în condiții  $T_s = \text{constant}$ , pentru a stabili cu cât mai mare precizie valoarea parametrului  $t_{ie}$  (durata de încălzire și egalizare). Dacă această valoare nu este stabilită cu precizie apare pericolul ca parametrul  $t_{teh}$  (timpul de menținere pentru desfășurarea

transformărilor) care împreună cu  $t_{ie}$  formează durata menținerii în baie, să fie prea mic sau prea mare.

Stabilirea parametrului  $t_{ie}$  se face prin calcul pornind de la soluțiile criteriale ale ecuației conducției în condiții de limita: la  $T_s = \text{constant}$ , completate pentru piese de configurație complexă, sub forma unor formule empirice stabilite pe cale experimentală.

Soluția ecuației conducției pentru condiții la limită de ordinul I,  $T_s = \text{constant}$ , are următoarea formă:

$$\theta = \frac{T_{xt} - T_s}{T_{in} - T_s} = \Phi\left(\frac{at}{X^2}; \frac{x}{X}\right) = \Phi\left(Fo; \frac{x}{X}\right) \quad (5.1)$$

unde  $T_{xt}$  este temperatura în punctul de coordonată  $x$  ( $x/X=1$  pentru suprafață și  $x/X=0$  pentru centru);  $T_{in}$  – temperatura inițială a piesei, uniformă pe secțiune;  $a$  – difuzivitatea termică;  $t$  – timpul;  $X$  – dimensiunile de calcul ( $2X$  este grosimea plăcii și  $X=R$  pentru cilindru);  $Fo$  – criteriul Fourier  $\left(Fo = \frac{at}{X^2}\right)$ .

Pentru valori ale criteriului  $Fo \geq 0,06$  pentru piese sub formă de placă și  $Fo \geq 0,08$  pentru cele cilindrice, ecuația (5.1) devine:

$$\theta = \frac{T_s - T_{xt}}{T_s - T_{in}} = 2,05 \cdot \exp\left[-2,47 \cdot \left(\frac{at}{H^2}\right) - 5,76 \cdot \left(\frac{at}{R^2}\right)\right] \quad (5.2)$$

pentru cilindrul cu raza  $R$  și înălțimea  $H$  și

$$\theta = \frac{T_s - T_{xt}}{T_s - T_{in}} = 2,05 \exp\left[-2,47 \cdot \left(\frac{at}{X^2} + \frac{at}{B^2} + \frac{at}{L^2}\right)\right] \quad (5.3)$$

pentru paralelipipedul cu lungimea  $2L$ , lățimea  $2B$  și grosimea  $2X$ .

Pentru calculul valorii duratei încălzirii și egalizării  $t_{ie}$  se dau temperaturii  $T_{xt}$  a centrului valori cu  $5 \div 10^0\text{C}$  mai joase decât  $T_s = T_t$  și se determină valoarea  $t = t_{ie}$  cu relațiile (5.2) și (5.3).

Pentru piese cu forme mai complexe, a căror asimilare cu paralelipipedul sau cilindrul implică o relativitate mai mare, sunt necesare precizării care se fac folosind date stabilite pe cale experimentală. Cu precizările respective, formula pentru calculul valorii  $t_{ie}$ , capătă forma:

$$t_{ie} = K_I \cdot \left(\frac{V}{S}\right) \cdot K_f' \cdot K_c, [\text{min}] \quad (5.4)$$

în care :  $K_I$  – coeficient care ține seama de influența compoziției chimice și a temperaturii băii;  $V$  – volumul;  $S$  – suprafața;  $K_f'$  – coeficient de formă;  $K_c$  – coeficient de siguranță.

Valorile  $K_I$ ,  $V/S$ ,  $K_f'$  și  $K_c$  sunt date în Tabelele 5.4, 5.5, 5.6 și 5.7.

**Tabelul 5.4.** Valorile coeficientului  $K_I$

Grupa oțelurilor	Temperatura de încălzire, °C	$K_I$ , min/cm
Carbon și slab aliate preîncălzite la 400...500 °C	800	12,5
	850	11,3
	870	10,8
	900	10,0
	950	8,8
Oțeluri mediu aliate, oțeluri aliate cu 12% Cr și preîncălzite la 860...880 °C	1000	8,0
	1050	7,4
	1100	6,7
	1150	6,0
Oțeluri rapide și oțeluri înalt aliate	1200	5,4
	1220	5,1
	1240	4,9
	1850	4,8
	1275	4,4
	1300	4,1

**Tabelul 5.5.** Formule pentru determinarea raportului  $V/S$

Forma corpului	Dimensiunea minimă adoptată, D sau G în cm	$V/S$ , cm
Sferă	Diametrul exterior D	D/G
Cub	Muchia	D/G
Cilindru plin cu diametru D și înălțimea H	Diametrul	$\frac{DH}{4H + 2D}$
Cilindru gol cu diametrul exterior D, diametrul interior d și înălțimea H	Diametrul exterior	$\frac{(D - d)H}{4H + 2(D - d)}$
Prismă dreaptă cu baza poligon și înălțimea H	Diametrul cercului circumscriș, D	$\frac{DL}{4H + 2D}$
Placă cu laturile A,B,C	Grosimea	$\frac{ABC}{2(AB + AC + BC)}$



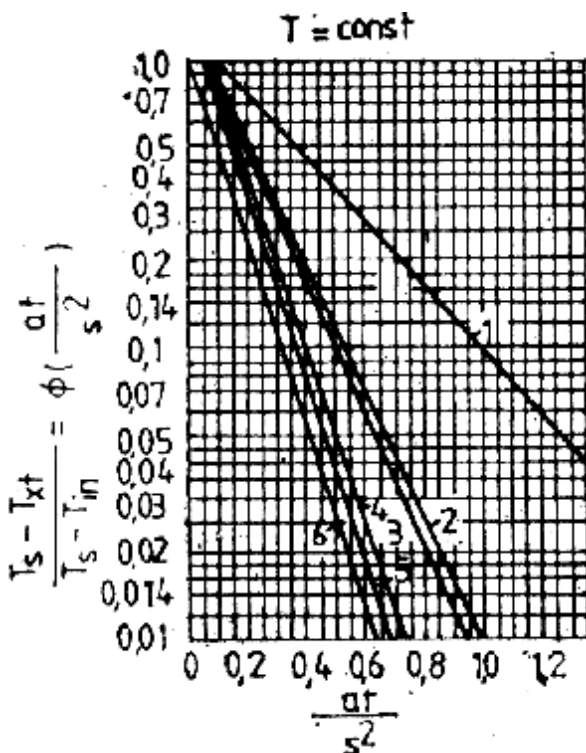
**Tabelul 5.6.** Formule pentru determinarea valorilor coeficientului  $K'_f$ 

Forma corpului	Raportul dimensiunilor	Formula pentru $K'_f$
Sferă	-	$K'_f = 1$
Cub	-	$K'_f = 1,4$
Cilindru plin $D \times H$ , lung	$\frac{D}{H} < 1$	$K'_f = 1 + 0,2 \frac{D}{H}$
Cilindru plin $D \times H$ , scurt	$\frac{D}{H} < 1$	$K'_f = 1 + 0,2 \frac{H}{D}$
Prismă lungă cu N laturi, cu înălțimea H și diametrul cercului circumscris D	$\frac{D}{H} < 1$	$K'_f = 1 + 0,2 \frac{D}{H} + \frac{1}{N+1}$
Cilindru gol lung, cu diametrele D și d și înălțimea H	$\frac{D-d}{H} < 1$	$K'_f = 1 + 0,2 \frac{D-d}{H}$
Cilindru gol scurt, cu diametrele D și d și înălțimea H	$\frac{H}{D-d} < 1$	$K'_f = 1 + 0,2 \frac{H}{D-d}$
Prismă $A \times B \times C$ dreptunghiulară	$C > B > A$	$K'_f = 1 + 0,2 \left( \frac{C}{B} + \frac{C}{A} \right)$

 **Tabelul 5.7.** Valorile coeficientului  $K_c$  pentru corpuri simple și diferite tipuri de scule

Forma și tipul piesei	$K_c$
Cilindru plin, cilindru gol, placă	1,00
Role de rulat filet pile circulare, freze de retezat	0,90
Freze, cilindru, șevere, tarozi circulari	0,75
Freze disc, părți active ale sculelor compuse	0,70
Freze de danturat	0,65
Filiere cilindrice	0,45
Pile circulare	0,90
Pârghie specială	0,45

Pentru piesele asimilate cu o placă, prismă cu secțiune pătrată, cilindru sau cub, la determinarea lui  $t_{ie}$  se folosește diagrama prezentată în Figura 5.2.



**Figura 5.2.** Reprezentarea grafică a soluțiilor în formă criterială ale ecuației conducției termice pentru corpuri metalice de diferite forme, la  $x/X=0$ ,  $T_s=const.$ ,  $(\Delta T)_{mit.}=0$ ,  $Fo \geq 0,06$  pentru placă și sferă,  $Fo \geq 0,08$  pentru cilindru/14/; 1 – placă cu lungime și lățime infinite; 2 - prismă cu secțiune pătrată; 3 – cilindru cu înălțime infinite; 4 – cub; 5 – cilindru cu înălțimea H; 6 – sferă.

### 5.3. Încălzirea în electroliți

Procedeele se bazează pe electrolyza unei soluții apoase de săruri, prin care trece un curent continuu la tensiune ridicată, 200...300 V, și în care piesa supusă încălzirii reprezintă catodul.

Parametrii tehnologici ai procesului sunt: compoziția chimică a electrolitului, temperatura băii de electrolyză, densitatea de curent starea suprafeței piesei.

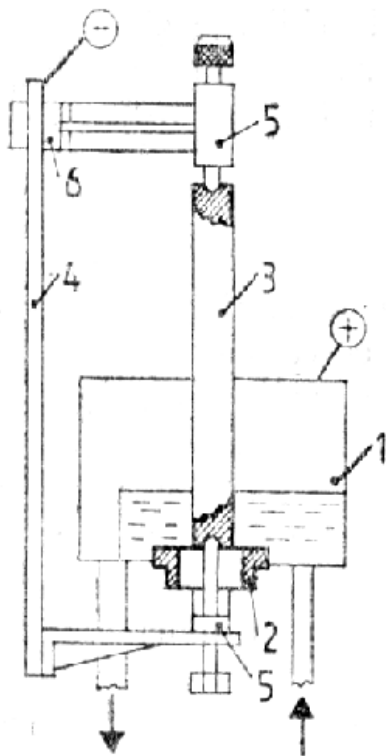
Drept electroliți se folosesc soluții de săruri ale metalelor alcaline și soluții de acizi și baze. Baia de electrolyză nu trebuie să depășească temperatura de 60 °C, deoarece cămașa de hidrogen

formată în jurul catodului devine instabilă și se destramă sub acțiunea vaporilor ce se degajă din electrolit.

Densitatea de curent trebuie menținută în limitele de 4...6.A/cm<sup>2</sup>. Cele mai bune rezultate se obțin cu soluții de 5...10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la tensiunea de 200...220 V și densitatea de curent de 4...5 A/cm<sup>2</sup>.

Pentru uniformizarea încălzirii, catodul se poate roti cu o turație de 60 rot/min.

Din punct de vedere tehnologic, încălzirea în electrolit se poate realiza în trei moduri: frontală, superficială și continuă. Un exemplu de încălzire continuă este prezentat în Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Schema dispozitivului pentru încălzirea continuă în electrolit

## 5.4. Utilizarea băilor de săruri

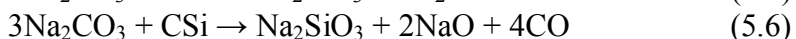
### 5.4.1. Cementarea în băi de săruri

Dintre toate variantele de cementare în mediu lichid, aceasta a găsit cea mai largă răspândire în industrie, întrucât utilizează săruri ușor de procurat și ieftine, fără a fi toxice.

Piesele pregătite în mod corespunzător și preîncălzite sunt introduse și menținute în baia de săruri timp de câteva ore în funcție de temperatura aleasă și grosimea de strat cementat dorită.

De regulă, amestecul de săruri este constituit din  $Na_2CO_3$  (75 ÷ 80%),  $NaCl$  (15%),  $CSi$  (5 ÷ 10%).

Pe durata menținerii pieselor în baia de săruri se produc reacțiile:



Monoxidul de carbon, fiind instabil, disociază după:



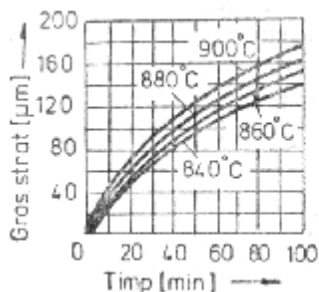
Carbonul activ rezultat va îmbogăți suprafața piesei.

Cementarea în bai de săruri se efectuează la temperaturi de  $840^{\circ}C \div 900^{\circ}C$ .

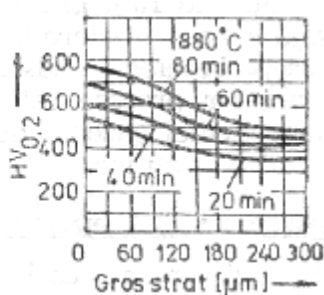
Pe măsura creșterii temperaturii de cementare, toate procesele sunt accelerate și în consecință se obțin viteze mai mari de cementare (Figura 5.4).

Regimul de cementare utilizat exercită influență și asupra distribuției carbonului în stratul cementat (Figura 5.5). Asupra vitezei de cementare se poate acționa prin activarea băii cu ultrasunete la o frecvență de 18 ÷ 20 KHz când valoarea ei aproape se dublează.

La cementarea în băi de săruri nu trebuie uitat faptul că, în timp, substanța activă (carbonul) se consumă, motiv pentru care băile trebuie să fie reîmprospătate. De regulă, se adaugă carborund în jur de 0,5% din greutatea sărurilor, la intervalul de 3h, iar în funcție de necesități, nivelul băilor este menținut prin completare cu  $NaCO_3$  și  $NaCl$ .



**Figura 5.4.** Variația grosimii stratului de cementat în funcție de temperatură și durata de încălzire



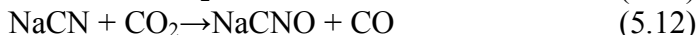
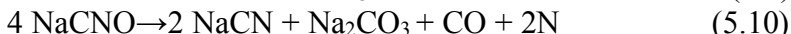
**Figura 5.5.** Variația durezzații la suprafața pieselor cementate la temperatura de 800°C

### 5.4.2. Nitrurarea în băi de săruri

Nitrurarea în băi de săruri se efectuează la temperaturi subcritice între 550...580 °C, utilizând săruri pe bază de cianuri și cianați. Sărurile utilizate pentru nitrurare conținând cianuri trebuie manevrate numai de personal autorizat și instruit corespunzător.

Acest procedeu se aplică cu rezultate bune la o gamă largă de oțeluri de cementare, de îmbunătățire, de scule pentru prelucrări prin așchiere, atât la oțelurile nealiate cât mai ales celor aliate.

Reacțiile de bază care se produc în băile de săruri pentru nitrurare sunt următoarele:



După dozarea sărurilor ce intră în compoziția amestecului, conform rețelei adoptate, înainte de introducerea lor în creuzet, ele trebuie bine uscate, deoarece prezența apei poate duce chiar la explozii în timpul încălzirii. Creuzetul trebuie să fie foarte bine curățat și uscat înainte de utilizare, după care se introduc în straturi alternative amestec de cianură și săruri, respectiv carbonat.

Urmează încălzirea și topirea sărurilor și menținerea la temperaturi de regim care este de 570°C. După o perioadă relativ

îndelungată (60 ÷ 80h) se insuflă aerul pentru a intensifica procesele de oxidare în baie.

Maturarea se consideră terminată când baia ajunge la conținutul de cianat prescris, conform Tabelului 5.8. În situațiile când acest conținut este depășit, se reduce la 1/2 ÷ 1/3 cantitatea de aer insuflat. În situațiile în care conținutul de carbonat ajunge să crească peste limita normală, cel mai ușor se reface concentrația băii prin răcirea ei la 454 °C când carbonatul se solidifică și se depune pe fundul băii, de unde apoi este îndepărtat cu ajutorul unui linguri cu găuri.

Prezența în baie a ferocianurilor  $Na_4Fe(CN)_6$ , conduce la apariția porilor în stratul nitrat, până la compromiterea acestuia, motiv pentru care se urmărește depistarea și eliminarea lui. Menținerea băilor la 650°C, timp de cca. 2h, conduce la precipitarea complexului de fier sub formă de zgură, care apoi se elimină cu o lingură.

**Tabelul 5.8.** Băi pe bază de cianuri pentru nitrurare

Denumirea produsului	Compoziția băii în momentul încărcării pieselor, %	Compoziția de lucru a băii, %	Temperatura indicată de lucru, °C	Compoziția amestecului în vederea regenerării, %
Proces Tenifer (Degussa), Germania	84 sare $NS_1$ (40% $KCNO+60\%NaCNO$ )+ 15 $Na_2CO_3$ +1 $Na_2CN_2$	42...48 ( $KCNO$ + $NaCNO$ ) +48 ( $KCN+NaCN$ ) + restul $Na_2CO_3$	570	Sare $NS_2$ (75% $NaCN+25\%KCN$ )
Proces Tenifer (Degussa), creuzet de titan, insuflare de oxigen sau aer	-	38...42 $NaCN$ + 43...47 $KCNO$ + 2...6 $Na_2CO_3$ + 10...14 $K_2CO_3$	560...575	44...49 $KCN$ +41...46 $NaCN$
Proces Taftreiding, SUA	-	6...18 $NaCN$ + 30...42 $NaCNO$ + rest cloruri	570	-
Proces Taftreiding, insuflare de aer	25...40 $NaCNO$ + 50 $NaCN$ +restul $Na_2CO_3$	45 $NaCN$ + 32 $NaCNO$ + 23 $Na_2CO_3$	500...600	-
Carbonitrurare la temperaturi joase, creuzet titan, insuflare de aer	-	44...46 $NaCN$ + 42...45 $KCNO$ + rest $Na_2CO_3$	500...600	-

Influența temperaturii și a duratei de nitrurare în baia de cianuri asupra zonei de combinație și a celei de difuzie pentru unele tipuri de oțeluri sunt prezentate în Figura 5.6.

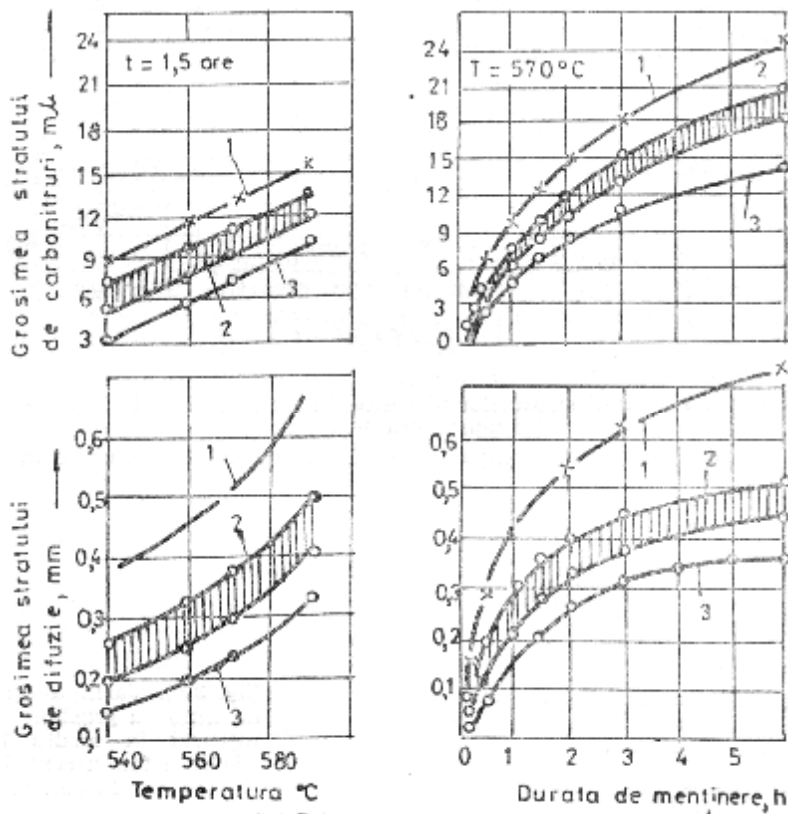


Figura 5.6. Influența temperaturii și a duratei de nitrurare în baia de cianuri asupra zonei de combinație și a celei de difuzie: 1 – OLC20; 2 – 40Cr10; 3 – 38MoCrAl09

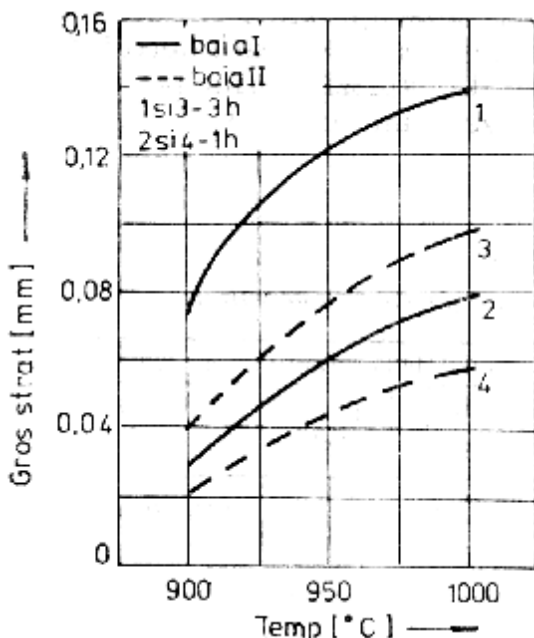
### 5.4.3. Borizarea în băi de săruri

Mediul de lucru îl constituie amestecul în sare topită de borax și carbură de bor. În condițiile de încălzire la temperatura de regim, borul atomic activ rezulta în urma reacției de reducere a oxizilor de bor de către carbonul conținut în carbura de bor.

Neajunsul acestui procedeu constă în faptul ca băile se consuma repede și că prezintă o fluiditate slabă, lucru ce poate fi ameliorat prin adăugare de săruri neutre (NaCl) și prin reducerea

cantității de carbură de bor. În aceste condiții asupra grosimii stratului borizat influențează atât compoziția băii cât și temperatura, respectiv durata procesului. Rezultate semnificative (Figura 5.7.) s-au obținut și prin utilizarea unor băi de săruri având compoziția:

- baia I: 50%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 30%  $\text{B}_4\text{C}$  + 20%  $\text{NaCl}$
- baia II: 40%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 10%  $\text{B}_4\text{C}$  + 50% SC630 (sare de călire)



**Figura 5.7.** Variația grosimii stratului borizat în funcție de compoziția băii și de regimul termic aplicat: curbele 1 și 3 pentru 3 ore; curbele 2 și 4 pentru 1 oră.

Duritatea stratului borizat a atins valori mari  $\text{HV}_{0,1} = 1800 \div 1900$  față de a materialului de bază de numai  $274 \div 294 \text{ HV}_{0,1}$ .

În cazul general al borizării în băi de săruri topite, prin intermediul ultrasunetelor se asigură o intensificare a proceselor ce au loc, grosimea stratului borizat crescând de până la 2,5 ori.



## CAPITOLUL 6

# ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR ÎN PLASMĂ

### 6.1. Introducere

Plasma a fost pentru prima dată identificată de către Sir William Crookes în anul 1879 într-un tub Crookes, el denumind-o inițial materie radiantă. Cuvântul “plasmă” a fost folosit pentru prima dată de către Irving Langmuir în anul 1928 pentru a denumi această nouă stare de agregare a materiei.

În prezent, se știe despre plasmă că este cea mai frecventă stare de agregare a materiei atât ca masă dar și ca volum. Toate stelele sunt alcătuite din plasmă densă, iar spațiile intergalactice, spațiile interstelare, spațiile interplanetare ca și vânturile solare sunt alcătuite în principal din plasmă difuză. Cu toate că reprezintă aproximativ 98% din materia universului, a fost descoperită cel mai târziu și adăugată celorlalte trei forme de agregare ale materiei: solidă, lichidă și gazoasă.

Pentru a putea fi considerată plasmă, materia trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- particulele constitutive, purtătoare de sarcini electrice pozitive și negative trebuie să interacționeze prin intermediul câmpurilor electromagnetice.
- trebuie îndeplinită condiția de cvasineutralitate, adică proporția purtătorilor de sarcină pozitivă (ionii pozitivi) să fie aproximativ egală cu cea a purtătorilor de sarcină negativă (ionii negativi și electronii).
- dimensiunile volumului plasmei trebuie să fie mult mai mari decât lungimea de ecranare Debye a electronilor și ionilor.

Din punct de vedere cinetic, la nivel microscopic, plasma este un sistem de particule încărcate, particule neutre, cuante de radiații și câmpuri electromagnetice și electrice într-o continuă interacțiune, cu apariția de fenomene mecanice, termice și electrice și a numeroase procese elementare ca ionizări, excitări, recombinări, absorbții și emisii de radiații.

De regulă, electronii sunt cei ce provoacă ionizarea și de aceea ei, alături de ionii pozitivi au un rol dominant în realizarea fenomenelor din plasmă.

Pentru plasma obținută cu ajutorul arcurilor electrice de curenți mari, diferența dintre temperaturile electronilor și ionilor se calculează după relația:

$$3 \sqrt{\left(\frac{T_e - T_g}{T_e}\right)} \frac{m_e}{M} = \frac{\lambda_e C_e}{\frac{k T_e}{E}}, \quad (6.1)$$

unde:  $T_e$  este temperatura electronilor din plasmă, în K;  $T_g$  – temperatura particulelor grele din plasmă, în K;  $m_e$  – masa electronului, în kg;  $C_e$  – sarcina electronului, în C;  $\lambda_e$  – drumul liber al electronului între două ciocniri, în m;  $M$  – masa ionilor, în kg;  $k$  – constanta lui Boltzmann, în J/K;  $E$  – intensitatea câmpului electric, în V/m.

## 6.2. Parametrii caracteristici ai plasmei

Un parametru esențial în caracterizarea plasmei este *lungimea de ecranare Debye* a electronilor și ionilor, condiție pe care materia trebuie să o îndeplinească pentru a fi considerată plasmă:

$$\lambda_D^- \approx 69 \sqrt{\frac{T_-}{N_-}} \quad (6.2)$$

$$\lambda_D^+ \approx 69 \sqrt{\frac{T_+}{N_+}}, \quad (6.3)$$

unde:

$T_-$ ,  $T_+$  sunt temperaturile cinetice ale electronilor, respectiv ale ionilor în K;  $N_-$ ,  $N_+$  = densitatea electronilor respectiv a ionilor, exprimată în particule pe  $m^3$ ;  $\lambda_D^-$ ,  $\lambda_D^+$  = lungimea de ecranare Debye pentru electroni și pentru ioni.

Lungimea de ecranare Debye are două sensuri fizice:

- ordinul de mărime al grosimii maxime a unui strat de sarcină spațială care poate fi transferat de electronii (ionii) din plasmă sub simplul efect al agitației termice;

- ecranarea câmpului coulombian din jurul unui purtător de sarcină din plasmă, demonstrându-se că potențialul coulombian, creat de un ion pozitiv (sau de un electron) este puternic afectat de

un factor exponențial  $e^{-\frac{r}{\lambda_D^-}}$ , unde  $r$  este raza sferei considerate în jurul particulei.

Alt parametru caracteristic pentru o plasmă este *lungimea Landau*,  $\lambda_L$ , definită ca distanța pentru care energia electrostatică a unui electron este egală cu sarcina sa cinetică. Când distanța dintre electronii și ionii din plasmă este  $> \lambda_L$ , în plasmă nu vor avea loc recombinații.

Între *lungimea Landau* și *lungimea de ecranare Debye*, există relația:

$$\lambda_L \ll \lambda_D^-, \quad (6.4)$$

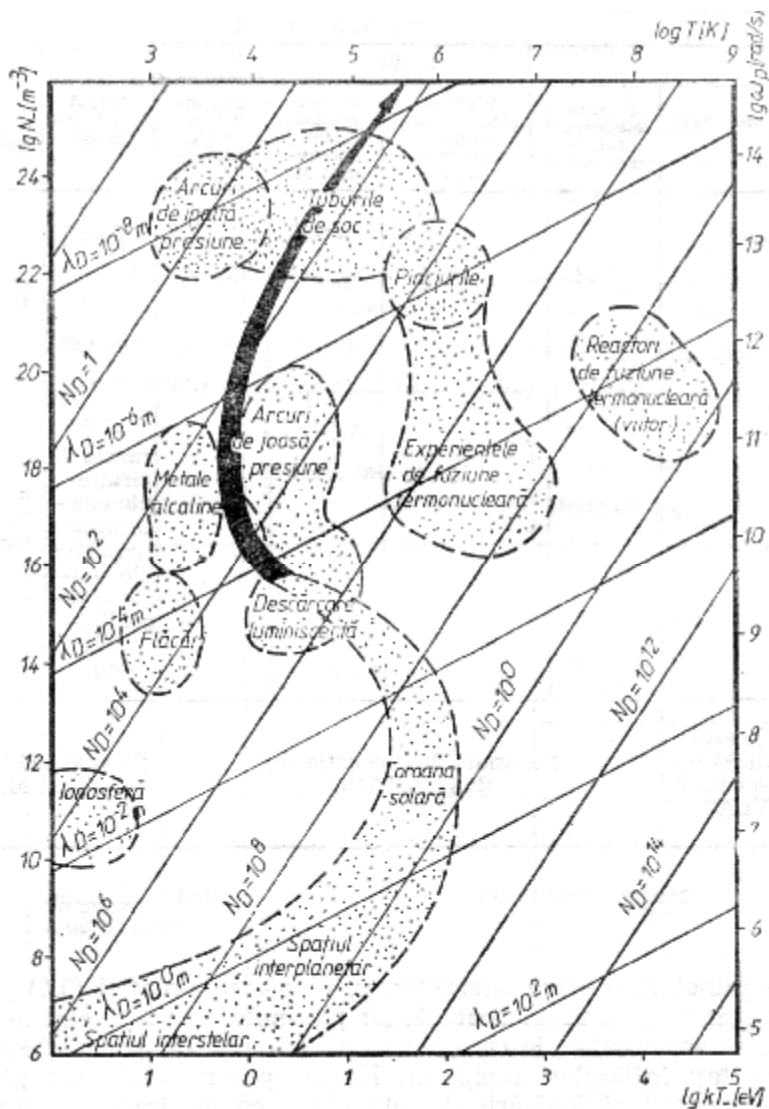
necesară pentru a exista plasma.

Dacă parametrul caracteristic  $\lambda_D^-$  reprezintă abaterea spațială a plasmei de la cvasineutralitatea care o caracterizează, parametrul  $\frac{\lambda_D^-}{V_-}$ , unde  $V_-$  este viteza medie termică a electronilor, reprezintă o abatere temporală, ce conduce la oscilații rapide ale densității purtătorilor de sarcină și denumite *oscilații Langmuir*:

$$\begin{aligned} \omega_p &\approx 56,46 \sqrt{N_-} \quad [\text{rad/s}], \\ \nu_p &\approx \frac{\omega_p}{2\pi} \approx 9 \sqrt{N_-} \quad [\text{s}^{-1}]. \end{aligned} \quad (6.5)$$

### 6.3. Clasificarea plasmelor

Criteriile de clasificare ale plasmelor sunt multiple dar o clasificare generală este cea care ține cont de lungimea de ecranare Debye, de concentrația purtătorilor de sarcină și de temperatură (Figura 6.1):



**Figura 6.1.** Clasificarea plasmelor în dependență densitate-temperatură ale purtătorilor de sarcină:  $\lambda_D$  – lungimea de ecranare Debye;  $N_p$  – numărul particulelor din sfera Debye.

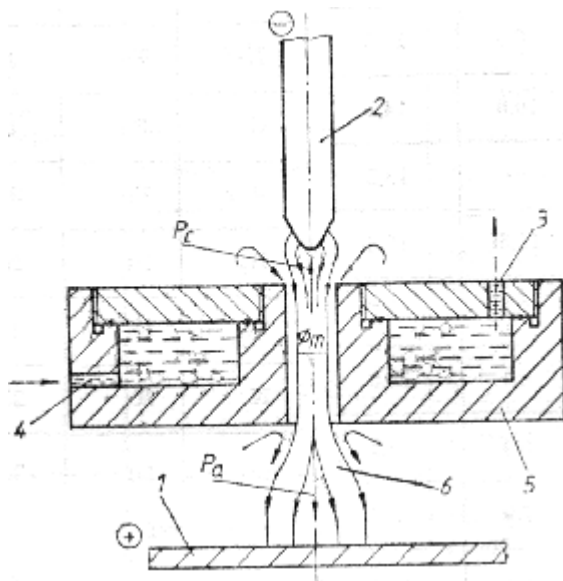
Plasmele se mai clasifică după drumul liber parcurs de purtătorii de sarcină între două ciocniri, după mecanismul lor energetic și după lungimea Landau.

## 6.4. Generatoare de plasmă

Se pot prezenta trei forme constructive de bază la generatoarele de plasmă, cu aplicații industriale pentru încălzirea semifabricatelor, topirea metalelor și aliajelor sau sudarea și tăierea lor.

### 6.4.1. Generatorului de plasmă cu arc transferat

În Figura 6.2. se prezintă schema de principiu a generatorului de plasmă cu arc transferat sau cu arc direct, la care arcul se stabilește între un electrod și piesa ce se încălzește, se taie sau se topește local.



**Figura 6.2.** Schema generatorului de plasmă cu arc transferat: 1 - piesa supusă încălzirii; 2 - electrod (catod); 3 - ieșirea apei de răcire; 4 - intrarea apei de răcire; 5 - ajutorul plasmotronului; 6 - coloana arcului;  $\varnothing_m$  = diametrul minim al coloanei arcului;  $P_c$  și  $P_a$  - forța de acțiune și reacțiune datorate ștrangulării coloanei arcului.

Coloana arcului electric 6 este constrânsă să treacă prin ajutorul răcit cu apă 5, prin care trece și curentul de gaz plasmogen.

Deși, secțiunea ajutorului este destul de mică, radial există un gradient de temperatură în gazul plasmogen datorită temperaturii

scăzute a gazului aflat la periferia ajutorajului datorită răcirii intense cu apă a pereților acesteia, față de temperatura destul de înaltă a gazului aflat în axul ajutorajului, încălzit puternic de arcul electric. Gradientul radial de temperatură creează o variație radială a conductibilității electrice gazului, direct proporțională cu temperatura. Ca urmare, arcul electric va tinde să ocupe centrul ajutorajului. Evenimentele prezentate mai sus reprezintă *efectul termodinamic* care determină comprimarea coloanei arcului și concură direct la creșterea temperaturii plamei. A doua cauză care realizează creșterea temperaturii prin comprimarea coloanei arcului este *strangularea magnetică*, determinată de forțele electrodinamice care apar între liniile de curent paralele și de același sens.

Accentuarea comprimării gazului se mai face și prin introducerea tangențială a gazului plasmogen în ajutoraj, astfel încât forța centrifugă ce apare să determine și o variație radială a presiunii gazului în ajutoraj, mai exact, o creștere a presiunii gazului pe pereții ajutorajului și o scădere a presiunii în centrul acestuia. Comprimarea magnetică poate fi considerabilă în cazul arcurilor ce funcționează la presiuni scăzute sau în cazul arcurilor ce sunt produse de curenți mari ( $I > 10^3 \text{ A}$ ), ultima situație fiind întâlnită la generatoarele de plasmă utilizate la topirea materialelor.

Relația pentru calculul valorii compresiunii magnetice este de forma:

$$p_m = \mu_a \left( \frac{I}{2\pi r_1} \right)^2, \quad (6.6)$$

unde:  $I$  este intensitatea curentului utilizat, în A;  $\mu_a$  – permeabilitatea magnetică, în H/m;  $r_1$  – raza coloanei arcului.

Este important să se realizeze în mod voit comprimarea coloanei arcului în ajutoraj accentuându-se tendința firească de comprimare ca urmare a gradientului de temperatură, pentru a realiza protecția termică a ajutorajului, pe de altă parte și pentru a realiza o bună ionizare a gazului plasmogen.

Coloana arcului de plasmă are, de obicei, temperatura de 10000 K, valoare care ar trebui să volatilizeze, nu să topească ajutorajul.

Realizarea unui bilanț energetic rațional între plasmă și pereții ajutorajului reprezintă garanția durabilității acestuia. Fluxul termic radial

care se transmite prin pereții cilindrici ai ajutorajului  $q_r$  trebuie să fie egal cu fluxul termic preluat de agentul de răcire  $q_f$ .

Aceste fluxuri sunt date de relațiile:

$$q_r = \frac{(t_1 - t_2)}{\frac{1}{2\pi\lambda} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (6.7)$$

și

$$q_f = 2\alpha\pi r_2 (t_2 - t_f) \quad (6.8)$$

în care:  $t_1$ ,  $t_2$  sunt temperatura interioară, respectiv exterioară a peretelui ajutorajului, în  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\lambda$  – conductivitatea termică a materialului ajutorajului, în  $\text{W/m} \cdot ^{\circ}\text{C}$ ;  $\alpha$  – coeficientul de transfer termic de la peretele exterior al ajutorajului la agentul de răcire, în  $\text{W/m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$ .

Valoarea coeficientului de transfer termic  $\alpha$  depinde de modul în care circulă fluidul de răcire față de suprafața exterioară a ajutorajului. Pentru o circulație transversală și o circulație longitudinală a fluidului, avem coeficienții determinați experimental,  $\alpha_{tr}$  respectiv  $\alpha_{lg}$ :

$$\alpha_{tr} = \frac{\lambda_f}{4,54} \sqrt[5]{\frac{w^3}{4r_2^2 \eta_f^2 t_f^2}} \quad (6.9)$$

$$\alpha_{lg} = \frac{\lambda_f}{44,84} \sqrt[5]{\frac{w^4}{2r_2 \eta_f^2 t_f^2}} \quad (6.10)$$

unde:  $w$  este viteza fluidului de răcire, în  $\text{m/s}$ ;  $\lambda_f$  – conductivitatea termică a fluidului pentru o temperatură dată, în  $\text{W/m} \cdot ^{\circ}\text{C}$ ;  $\eta_f$  – viscozitatea cinematică a fluidului, în  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $r_1$  și  $r_2$  – razele interioară respectiv exterioară ale ajutorajului cilindric, în  $\text{m}$ ;  $t_f$  – temperatura fluidului de răcire, în  $^{\circ}\text{C}$ .

Din relațiile (6.7) și (6.8) se scot diferențele de temperatură ( $t_1 - t_2$ ) și ( $t_2 - t_f$ ) și însumând membru cu membru se poate determina valoarea fluxului termic:

$$t_1 - t_2 = q_r \frac{1}{2\pi\lambda} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}$$

$$t_2 - t_f = q_f \frac{1}{2\pi\alpha r_2}$$


---

$$t_1 - t_f = q \left( \frac{1}{2\pi\lambda} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{2\pi\alpha r_2} \right)$$

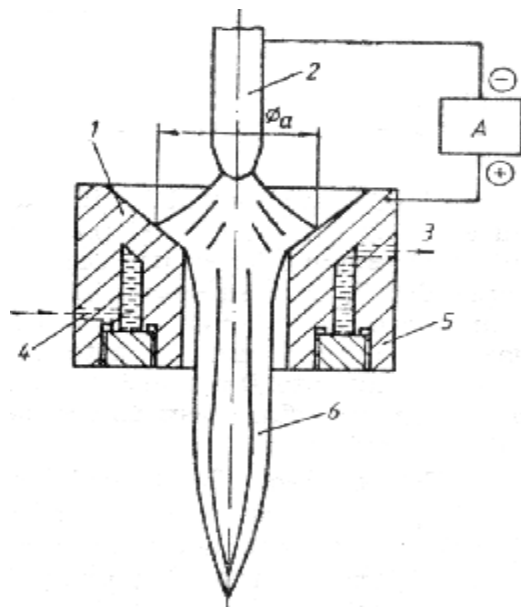
Impunând condiția  $q_r = q_f = q$ , rezultă

$$q = \frac{t_1 - t_f}{\frac{1}{2\pi\lambda} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{2\pi\alpha r_2}} \quad (6.11)$$

Din relația (6.11) rezultă că valoarea fluxului termic în ajutorul plasmotronului este cu atât mai mare cu cât conductibilitatea termică a materialului ajutorului este mai mare și cu cât va fi mai mare coeficientul de convecție  $\alpha$ .

### 6.4.2. Generatorului de plasmă cu jet

Schema generatorului de plasmă cu jet este prezentată în Figura 6.3.



**Figura 6.3.** Schema generatorului de plasmă cu jet: 1 - suprafața ajutorului cu rol de anod; 2 - catodul; 3 - ieșirea apei; 4 - intrarea apei; 5 - corpul ajutorului; 6 - jetul de plasmă;  $\varnothing_a$  = diametrul maxim al jetului.

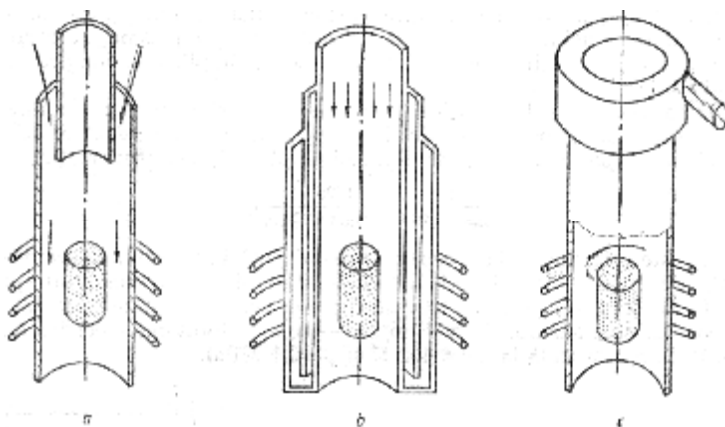


Arcul electric se stabilește între un electrod central și corpul ajutorului. Fenomenele din ajutoraj sunt aceleași, ca la generatorul de plasmă cu arc transferat, doar că, în timp ce la acesta, pata anodică se găsea pe piesa de încălzit (sau de topit), la generatorul cu jet de plasmă pata anodică se află pe ajutoraj.

### 6.4.3. Generatorului de plasmă cu inducție

Tipurile de generatoare de plasmă cu inducție sunt prezentate în Figura 6.4.

Încălzirea plasmei în acest generator se face în câmp electromagnetic alternativ, mediul conductor fiind gazul ionizat.



**Figura 6.4.** Scheme ale principalelor generatoare de plasmă cu inducție :  
a și b – prin stabilizare cu flux de gaze axial; c – prin stabilizare cu flux de gaze turbionar.

Cum la momentul inițial gazul din plasmatronul de înaltă frecvență nu este ionizat, deci nu-și poate ridica temperatura sub influența câmpului electromagnetic, se utilizează o sursă suplimentară de ionizare sau de „aprindere”, constând într-o descărcare a unui arc secundar sau într-o flacără pilot concentrată pe un volum de gaz bine determinat. Datorită faptului că plasmotroanele de înaltă frecvență nu au catodi, ele sunt aproape singurele surse de plasmă care asigură puritatea acesteia, plasma produsă fiind purificată de metalul volatilizat al catodilor.

**Tabelul 6.1.** Moduri de alimentare cu energie electrică a generatoarelor de plasmă cu arc transferat și cu jet de plasmă

Tipul	Schema de principiu	Explicația
Cu jet de plasmă		Generator cu jet de plasmă, alimentat în curent continuu
		Generator cu jet de plasmă, alimentat în înaltă frecvență, cu inductor
		Generator cu jet de plasmă, alimentat cu câmp de foarte înaltă frecvență
Cu arc transferat		Generator cu arc transferat, alimentat în curent alternativ
		Generator cu arc transferat, alimentat în curent trifazic
		Generator cu arc transferat, alimentat în curent alternativ, parțial redresat, parțial pentru anod și catod
		Generator cu arc transferat, alimentat în curent continuu
		Generator cu arc transferat, alimentat în curent alternativ, cu două ajutaje alimentate în curent continuu

Corespunzător celor trei tipuri de generatoare de plasmă, există trei modalități de alimentare cu energie electrică, și anume:

utilizarea de surse de curent continuu, utilizarea de surse de curent alternativ și utilizarea de surse de curenți de înaltă frecvență (Tabelul 6.1)

În general, alimentarea generatoarelor de plasmă se face în curent continuu deoarece acesta asigură transferul de căldură prin coloana arcului și prin pata anodică. În cazul utilizării curentului alternativ, deoarece randamentul generatorului de plasmă este mai mare la alimentarea în curent continuu, se recurge la redresare, astfel încât catodul să funcționeze doar în polaritate directă iar ajutorul să funcționeze ca anod doar în semiperioada cu polaritate inversă. În acest caz s-a reușit funcționarea stabilă a generatorului de plasmă până la intensități de 150 A.

La generatoarele de plasmă alimentate în curenți de înaltă frecvență se utilizează tensiuni de până la 10 kV și frecvențe cuprinse între 1...4 MHz. Acestea necesită amorsări prin realizarea unei descărcări locale sau a unei flăcări pilot.

### **6.5. Generatoare de plasmă utilizate pentru încălzirea materialelor**

Pentru încălzirea materialelor se utilizează generatoare de plasmă în varianta cu jet, alimentate fie în curent continuu, în curent alternativ sau în curenți de înaltă frecvență.

Pentru generatoarele cu jet de plasmă, în funcție de modul de stabilizare a arcului, avem următoarea clasificare:

- generatoare cu jet de plasmă cu arc insuflat longitudinal (lineare);
- generatoare cu jet de plasmă cu arc insuflat transversal (coaxiale).

În Figura 6.5. este prezentat un generator de plasmă cu jet linear, cu un singur compartiment, având lungimea arcului reglabilă, desenat funcționării în curent continuu. Reglarea lungimii arcului se realizează prin varierea debitului de gaz plasmogen și prin varierea curentului de alimentare a arcului.

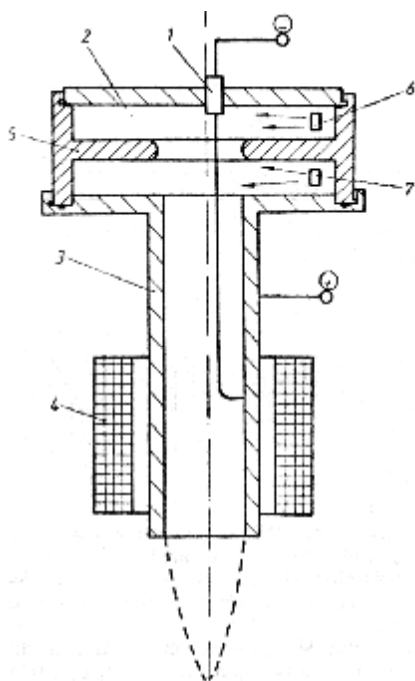
Pentru generatoarele cu jet de plasmă lineare cu stabilizarea coloanei arcului prin turbionarea gazului plasmogen și fără considerarea câmpului magnetic, caracteristica volt-amperică are exprimarea critețială:

$$\left(\frac{Gd}{I^2}\right)^\alpha \left(\frac{U}{A}\right) = \left(\frac{G}{d}\right)^\beta (pd)^\nu \quad (6.12)$$

sau, explicitându-se tensiunea

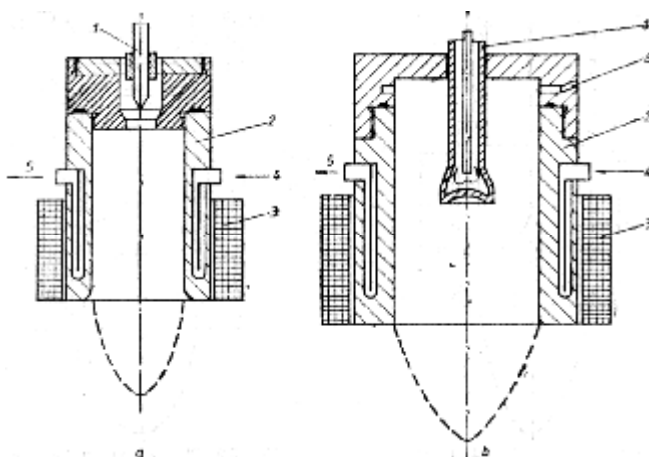
$$U = AG^{(\beta-\alpha)} d^{(\nu-\beta-\alpha)} I^{2\alpha} p^\nu \quad (6.13)$$

unde:  $U$  este tensiunea pe arc, în V;  $I$  - curentul arcului, în A;  $d$  - diametrul catodului, în m;  $G$  - debitul masic de gaz plasmogen, în kg/s;  $p$  - presiunea de lucru, în Pa;  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\nu$  - mărimi determinabile experimental.



**Figura 6.5.** Plasmotron cu catod frontal din wolfram având un singur compartiment/10: 1 – catod de wolfram; 2 – cameră de turbionare; 3 – anod; 4 – bobină magnetică; 5 – diafragmă; 6 – orificiu pentru alimentarea cu gaz de protecție; 7 – orificiu pentru alimentarea cu gaz plasmogen.

Din categoria plasmotroanelor cu arc insuflat transversal se prezintă în Figura 6.6. două scheme constructive, una a plasmotronului coaxial cu termoelectrod (Figura 6.6.a) și a plasmotronului cu electrod central răcit cu apă (Figura 6.6.b).



**Figura 6.6.** Plasmotroane coaxiale/10/; a – plasmotron coaxial cu termocatot; b – plasmotron coaxial cu electrod central răcit cu apă; 1 – catod central; 2 – anod exterior; 3 – bobină magnetică.

Plasmotronul coaxial din Figura 6.6.b are ambii electrozi răciți cu apă și poate fi utilizat pentru orice fel de gaze plasmogene, inclusiv gaze oxidante, și poate fi alimentat atât în curent continuu cât și în curent alternativ. Dezavantajul său principal este lungimea redusă al arcului. Înlocuirea la acest plasmotron ai electrodului central răcit cu apă cu un electrod din material greu fuzibil, conduce la plasmotronul coaxial degenerat (Figura 6.6.a), care poate funcționa la tensiuni considerabil mai mari decât cele posibile la varianta cu electrod central răcit cu apă.

Caracteristica volt-amperică a unui plasmotron cu electrod central din wolfram lantanat, dacă gazul plasmogen este hidrogenul, este dată de următoarea relație:

$$U = 29,3 \square V^\alpha (79,5 H)^\beta (10^3 G)^\nu \exp(97,5 \square d) \quad (6.14)$$

unde, exponenții de mărime, au valorile cuprinse între limitele:

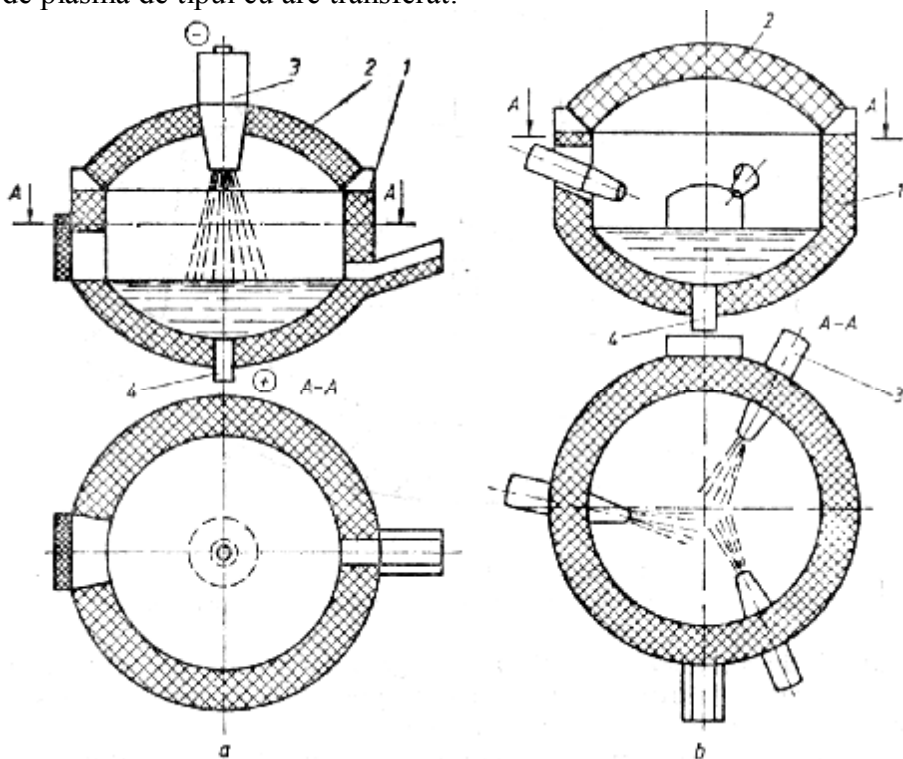
$$\begin{aligned} \alpha &= (0,09 \dots 10) \square d \\ \beta &= (0,162 \dots 20) \square d \\ \nu &= (0,057 \dots 70) \square d \end{aligned} \quad (6.15)$$

iar  $H$  este tensiunea câmpului electric, în A/m.

## 6.6. Generatoare de plasmă utilizate pentru topirea materialelor

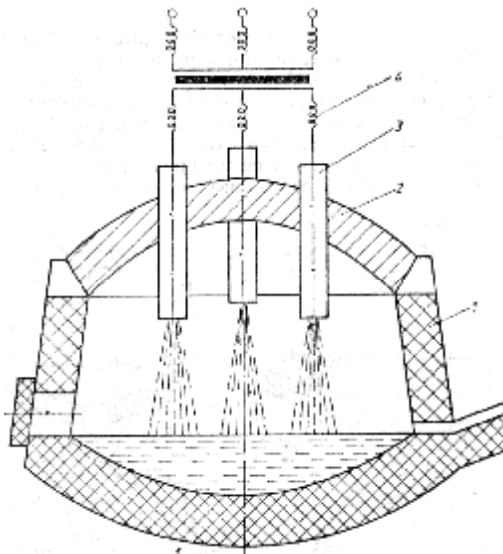
Prima clasă de cuptoare electrice de topire cu plasmă a derivat din cuptoarele electrice clasice, la care s-au înlocuit electrozii cu generatoare de plasmă. Aceste cuptoare sunt cunoscute sub denumirea de cuptoare cu creuzet ceramic.

În incinta refractară a cuptorului, prin boltă (Figura 6.7.a) s-au prin pereți (Figura 6.7.b) se introduc unul sau mai multe generatoare de plasmă de tipul cu arc transferat.



**Figura 6.7.** Cuptor de curent continuu cu creuzet ceramic:  
 a – cu plasmotron dispus vertical; b – cu trei plasmotroane înclinate și la un unghi de  $120^{\circ}$ ; 1 – căpușeală refractară; 2 – boltă; 3 – plasmotron; 4- electrod de vatră.

Anodul sistemului îl constituie baia metalică în contact cu un electrod din vatră, atunci când alimentarea se face în curent continuu. La utilizarea curentului trifazic, electrodul din vatră dispăre, numărul plasmotroanelor este multiplu de trei, iar cuva cu metal topit este punctul neutru al schemei de alimentare (Figura 6.8.)



**Figura 6.8.** Cuptor trifazic cu creuzet ceramic: 1 - căptușeală refractară; 2 - boltă; 3 - plasmotron; 4 - transformator.

Pereții acestor cuptoare sunt puternic solicitați termic, motiv pentru care se impune utilizarea materialelor ceramice cu refractaritate mare, de tipul celor magnezito-cromitice.

Bolta se etanșează față de corpul cuptorului cu un canal circular de nisip din magnezită, la fel etanșându-se și plasmotroanele față de boltă și ușa de vizitare față de manta, pentru a menține în cuptor o suprapresiune.

Electrodul din vatră de confecționează din cupru și este prevăzut cu două sisteme principale: unul de răcire, care să garanteze electrodului o durată de funcționare cel puțin egală cu a zidăriei vetrei și unul de semnalizare a stării de uzură a zidăriei vetrei, pentru preîntâmpinarea străpungerii vetrei prin zona electrodului din ea.

Deoarece în cuptoarele cu plasmă și creuzet ceramic există două sisteme suplimentare de răcire față de cuptoarele clasice cu

electrozi, rezultă că și pierderile de căldură sunt mai mari, implicând costuri mai mari pentru topirea materialelor. Acest dezavantaj este compensat de calitatea deosebită a materialelor metalice elaborate.

Aceste cuptoare sunt folosite și pentru elaborarea metalelor greu fuzibile, iar atunci când în cuptor se utilizează argon cu puritate ridicată, calitatea metalului elaborat este net superioară celorlalte procedee.

### 6.7. Utilizarea plasmei la tratamente termochimice

Nitrurarea ionică și carburarea ionică sunt principalele tratamente termo-chimice care se bazează pe proprietățile descărcării luminescente „anormale”. Catodul, în cazul aplicației industriale, este încărcătura iar anodul este reprezentat de pereții cuptorului. La descărcarea luminescentă anormală, ionii și fotonii produși în lumina negativă cad pe catod, iar emisia electronică secundară care rezultă este suficientă pentru menținerea descărcării. În gazul ionizat dintre electrozii amintiți curentul electric de descărcare este dublu

determinat; pe de o parte de către mișcarea către catod a ionilor pozitivi, și pe de altă parte către mișcarea către anod a electronilor. Direcțiile sunt sugerate prin săgeți în schema de mai jos.

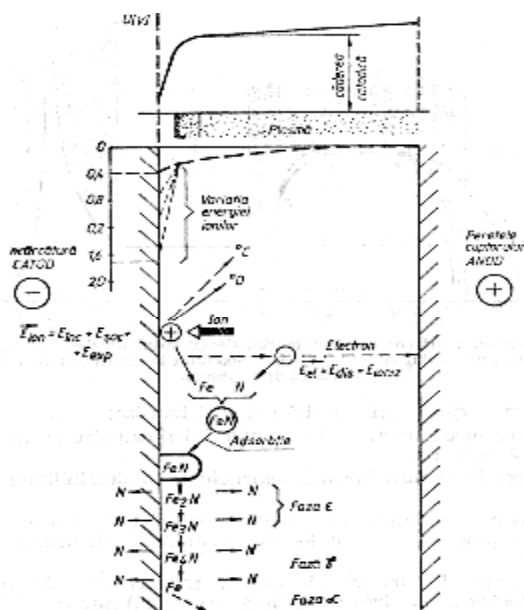


Figura 6.9. Fenomene fizico-chimice la nitrurarea ionică.



În zona electrozilor vor apărea, ca urmare a acestor mișcări efecte puternice de sarcină spațială, efecte care vor influența puternic mișcarea purtătorilor de sarcină în zonele respective.

Bilanțul energetic la catod (nivelul încărcăturii) cuprinde următoarele efecte principale:

- încălzirea încărcăturii ca urmare a bombardamentului cu ioni pozitivi;
- încălzirea încărcăturii prin neutralizarea ionilor pozitivi;
- răcirea încărcăturii datorită emisiei de electroni;
- răcirea încărcăturii datorită radiației termice;
- răcirea încărcăturii datorită pulverizării catodice (evaporarea materialului încărcăturii);
- răcirea încărcăturii prin fenomenul de conductibilitate și convecție termică.

Datorită energiei cinetice a ionilor pozitivi accelerași de câmpul electric dintre electrozi ciocnirea cu încărcătura este însoțită de încălzire. Această încălzire nu este singurul efect al ciocnirii. Ionii incidenti smulg de pe suprafața încărcăturii atomi și electroni, concurând pentru aceasta o parte din energia lor cinetică. Atomii și electronii smulși posedă o energie cinetică proprie, conferită tot de electronii incidenti, ca fiind o parte din energia cinetică al acestor ioni. Un bilanț energetic la nivelul suprafeței încărcăturii este:

$$E_{\text{iou}} = E_{\text{inc}} + E_{\text{enp}} + E_{\text{\$oc}} \quad (6.16)$$

$E_{\text{iou}}$  = energia cinetică a ionilor incidenti;

$E_{\text{inc}}$  = partea din energia ionilor ce se transformă în căldură

$E_{\text{enp}}$  = partea din energia cinetică a ionilor care se consumă pentru smulgerea din rețeaua cristalină a șarjei a unor atomi și electroni;

$E_{\text{\$oc}}$  = partea din energia cinetică a ionilor care se găsesc sub formă de energie cinetică a atomilor și electronilor smulși de pe suprafața încărcăturii.

La nitrurarea ionică, spațiul dintre electrozi este plin cu ioni pozitivi de azot. Bombardarea încărcăturii cu ioni pozitivi de azot produce trei fenomene principale:

a) Pătrunderea ionilor de azot în rețeaua cristalină a oțelului și în reacția lor cu ionii acestor rețele;

b) Smulgerea din rețeaua cristalină a ionilor de fier care reacționează cu ionii de azot, formând nitruri ce se vor depune suprafața pieselor;

c) Descompunerea nitrurilor de fier în nitruri cu conținut scăzut de azot de tipul  $Fe_2N$ ,  $Fe_3N$ ,  $Fe_4N$ , descompunere însoțită de eliberare de azot. Azotul liber astfel format difuzează parțial în încărcătură și parțial înapoi în plasma, putând să reînceapă ciclul azotului descris până acum.

## CAPITOLUL 7

# ÎNCĂLZIREA MATERIALELOR CU FASCICUL DE ELECTRONI

### 7.1. Introducere

Încălzirea materialelor metalice prin bombardament de electroni, constă în transformarea energiei cinetice a fluxului de electroni, energia cinetică realizată prin accelerarea fluxului într-un câmp electric, în energie calorică în condițiile interacțiunilor cu suprafața obiectului ce urmează a fi încălzită.

Fascicul de electroni este obținut într-o instalație care poartă numele de *tun electronic*. Fascicul de electroni este o sursă termică foarte concentrată pe o suprafață într-un volum mic de material din stratul superficial a unui material metalic și poate să asigure o încălzire ultrarapidă.

### 7.2. Avantaje și dezavantajele încălzirii cu fascicul de electroni

Încălzirea cu flux de electroni are următoarele *avantaje*, comparativ cu alte metode de încălzire:

- presiunea scăzută în zona de lucru ( $\sim 10^{-6}$  mm Hg);
- reglarea ușoară a puterii și densității fluxului caloric (în domeniul  $10^2$ - $10^9$  W/cm<sup>2</sup>);
- posibilitatea de a menține materialul metalic încălzit timp nelimitat, fără a se oxida;
- posibilitatea de a încălzi metalul după necesități;

Aceste avantaje ale procedurii de încălzire cu flux de electroni, l-au făcut util în foarte multe domenii ale procesării termice a materialelor metalice și anume:

- cuptoare de topire și turnare pentru obținerea de lingouri din materiale greu fuzibile, sau pentru oțeluri și aliaje speciale;
- cuptoare pentru tratamentul termic superficial al pieselor metalice;

- instalații pentru prelucrarea termică a benzilor și aplicarea peliculelor superficiale;
- instalații pentru tragerea monocristalelor;
- instalații pentru obținerea țevelor de diametru mare din aliaje greu fuzibile;
- instalații pentru obținerea de granule din materialele greu fuzibile;
- instalații pentru sudare, tăiere, metalizare.

Funcționând în condiții de vid și la temperaturi mari, instalațiile cu fasciculul de electroni utilizate la topire conduc la obținerea unor metale și aliaje cu un conținut extrem de mic de gaze dizolvate. De asemenea, temperatura mare și vidul ridicat contribuie la curățarea metalelor prin disocierea termică a oxizilor și a altor combinații chimice dăunătoare calității.

*Dezavantaje* principale la încălzirea cu flux de electroni sunt:

- costul ridicat al materialului produs în comparație cu alte metode de încălzire (arc voltaic, inducție etc.);
- pierderile mari de metal prin evaporare;

### **7.3. Tunuri electronice**

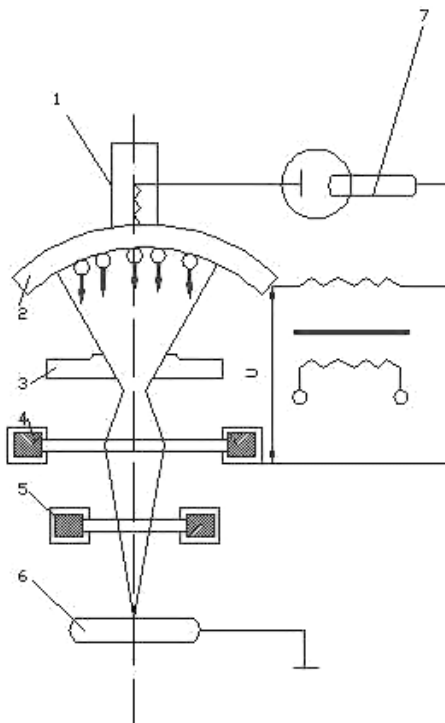
Tunurile electronice ale instalațiilor de încălzire cu fasciculul de electroni realizează transformarea energiei electrice în energie cinetică a electronilor ce formează fasciculul, pînă la suprafața supusă încălzirii și distribuie fasciculul pe suprafață după o lege dată.

Un tun electronic este format dintr-un sistem optico-electronic constituit din; catod, electrod de focalizare, anod iar sistemul de direcționare și focalizare este format din lentile magnetice și bobine deflectoare.

Toate sistemele menționate se ală într-o incintă vidată, deoarece la trecerea printr-un mediu gazos oarecare, fasciculul de electroni este diminuat.

În cazul încălzirii sau, chiar topirii parțiale a pieselor metalice, se utilizează tunul electronic prezentat în Figura 7.1. Sistemul de producere a fasciculului de electroni este un sistem optico-electronic, format din catodul termoemisiv 1, electrodul focalizator 2 și anodul de accelerare 3. Sistemul de direcționalizare și focalizare este format din

lentilele magnetice 4 și bobina defletoare 5, care proiectează și deplasează fasciculul de electroni pe suprafața piesei 6, legată la nul.



**Figura 7.1.** Schema unui tun electronic axial /9/: 1 - catod termoemisiv; 2 - electrodul focalizator; 3 - anodul de accelerare; 4 - lentilele magnetice; 5 - bobină defletoare; 6 - piesă pentru încălzit; 7 - circuitul sursei de tensiune.

Catodul termoemisiv este constituit dintr-un material cu temperatură de topire ridicată ( $T_{thotiat}$ ,  $T_a$ ) și este indus în circuitul sursei de înaltă tensiune 7, care îl aduce la temperatură de lucru foarte ridicată și îl obligă să emită electronii, care sunt accelerați în câmpul electric creat între catod și anod. Electronii emiși au energii foarte ridicate și ies din câmpul electric cu o viteză,  $v$  direct proporțională cu tensiunea de accelerare  $U$

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \approx 5,93 \cdot 10^5 \sqrt{U}, \quad [\text{m/s}]. \quad (7.1)$$

Electronii care lovesc suprafața piesi pătrund în această suprafață pe o adâncime  $\delta$  care crește proporțional cu  $v^2$ , respectiv  $U^2$  și scade proporțional cu densitatea metalului  $\rho$ ;

$$\delta = 2,34 \cdot 10^{-12} \left( \frac{U^2}{\rho} \right), \quad [\text{cm}] \quad (7.2)$$

unde :  $U$  este tensiunea de accelerare, în  $V$ ;  $\rho$  – densitatea materialului supus încălzirii, în  $g/cm^3$ .

Utilizând relația (7.2), adâncimea de pătrundere a electronilor în oțeluri și aliaje pe bază de cupru nu depășește  $1...3 \mu m$  dacă tensiunea de accelerare este mai mică de  $20 kV$ . În acest caz, bombardamentul cu electroni reprezintă o sursă termică superficială care încălzește prin conducție straturile inferioare ale piesei.

Pierderile de energie în adâncimea piesei se calculează cu relația:

$$\varphi(x) = \left. \frac{dE}{dx} \right|_x / \left. \frac{dE}{dx} \right|_0 \quad (7.3)$$

în care:  $(dE/dx)_0$  este pierderea de energie a electronilor la suprafața metalului;  $x=z/r_0$ , unde  $z$  este adâncimea și  $r_0$  – drumul liber al electronului.

Distribuția fluxului termic volumic  $q$  în adâncime are un aspect asemănător cu distribuția funcției  $\varphi(x)$ , dar rolul important îl are diametrul efectiv  $D$  al fascicului incident, cu distribuție normală în plan. Diametrul efectiv este  $D=2a_1$ , unde  $a_1$  este distanța de la axa spotului până la punctul în care intensitatea fascicului scade la jumătate din valoarea maximă, iar intensitatea  $I_{(r)}$  într-un punct de rază  $r$  este:

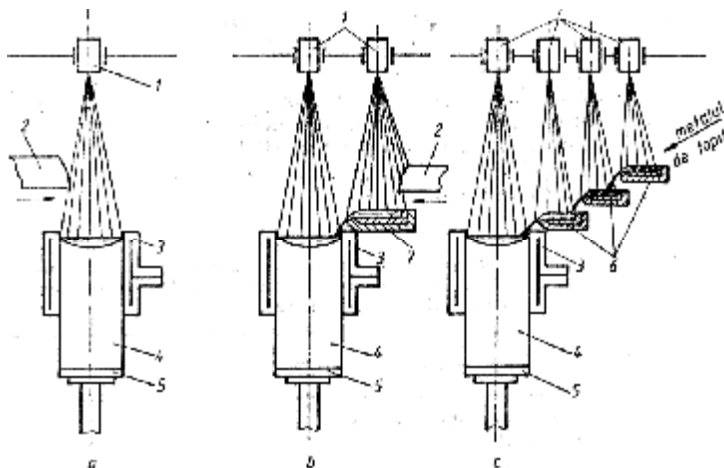
$$I_{(r)} = \frac{I}{1,44a_1^2} \cdot \exp \frac{-r^2}{1,44a_1^2} \quad (7.4)$$

#### 7.4. Scheme de principiu pentru topirea cu fascicul de electroni

Referindu-ne la principiul funcționării cuptoarelor cu bombardament electronic se poate afirma că toate tipurile existente se pot reduce la schema din fig.a, unde topirea se produce după modelul „picătură cu picătură”. Energia concentrată la acest proces este de aproximativ  $2000 kwh/t$ .

O variantă de cuptor cu flux de electroni este cea având o baie intermediară (b). După topirea picătură cu picătură a metalului într-o

baie intermediară metalul este turnat în cristalizator. Procedul este avantajos deoarece extinderea suprafeței de reacție a băii metalice, prin baie intermediară, conduce la o mai bună rafinare a metalului. În plus se pot face alieri succesive în ambele băi.



**Figura 7.2.** Scheme de principiu ale cuptoarelor de topire cu fascicul de electroni/21/: a – retopirea picătură cu picătură; b – retopirea cu o vatră intermediară; c – cuptorul cu vatră rece; 1 – tun electronic; 2 – metalul supus topirii; 3 – cristalizator răcit cu apă; 4 – lingoul obținut; 5 – placă de turnare; 6 – vetre răcite cu apă; 7 – vatră intermediară.

A treia variantă este cea cu vatră rece. La acest cuptor, metalul lichid este trecut succesiv printr-un sistem de vetre intermediare, căptușite fie cu cărămidă refractară, fie cu un strat solidificat de metal. Metalul lichid deversează dintr-o vatră în alta, fiind mereu încălzit cu tunuri electronice cu rază exploratoare. Metoda deschide largi posibilități de creștere a producției instalației pe seama creșterii suprafeței metalului lichid care se găsește în vid.

Garnisajul, atunci când este utilizat are menirea de a evita impurificarea metalului topit cu elemente din căptușeala refractară.

Avantajul acesta este însoțit de un dezavantaj energetic, deoarece menținerea garnisajului în stare solidă pe pereții vetrei, presupune o răcire puternică a acestuia, deci pierderi însemnate de energie.

## CAPITOLUL 8

### ATMOSFERE CONTROLATE

#### 8.1. Clasificarea atmosferelor controlate

Atmosferele controlate se pot clasifica după:

- a) materia primă utilizată și modul de preparare a ei;
- b) scopul și domeniul de utilizare.

a) după modul de preparare a atmosferei controlate:

- atmosfere obținute din combustibili solizi prin gazeificare;
- atmosfere obținute din hidrocarburi gazoase sau lichide.
- atmosfere exoterme;
- atmosfere exoterme purificate;
- atmosfere endoterme;
- atmosfere obținute prin disociere cu aburi.
- atmosfere din amoniac sau alcool metilic
- atmosfere obținute prin disocierea amoniacului;
- atmosfere obținute prin disocierea amoniacului și purificate;
- atmosfere obținute prin disocierea exotermă a amoniacului;
- atmosfere obținute prin picurare;
- atmosfere obținute prin picurare purificate.

b) după domeniul și scopul utilizării se cunosc:

- atmosfere de protecție (pentru operațiile de recoacere, călire, revenire, sinterizare)
- atmosfere reactive (pentru tratamente termochimice).

#### 8.2. Atmosfere controlate produse prin gazeificarea combustibililor solizi

##### 8.2.1. Caracteristicile materiilor prime folosite

Aceste atmosfere sunt, după componentele de bază, încadrate în grupa  $CO-CO_2-N_2$ .

Dintre combustibilii solizi folosiți ca materie primă, cărbunele de lemn îndeplinește în cea mai mare măsură condițiile de ordin tehnic



și economic: are o foarte mare reactivitate; este lipsit de sulf, făcând inutile operații și instalații pentru purificarea componentelor care conțin sulf a căror prezență în atmosfera controlată nu este admisă; permite să se obțină atmosfere cu conținut de  $CO$  și  $H_2$  mai ridicat decât în cazul utilizării altor combustibili solizi, ca de exemplu antracitul sau cocsul.

### 8.2.2. Reacțiile chimice de bază

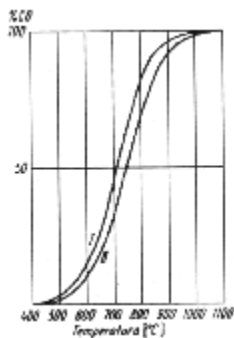
Metoda de producere a atmosferelor  $CO-CO_2-N_2$  prin gazificarea combustibililor solizi constă în trecerea unui curent de aer, de vapori de apă sau alte gaze peste un strat de cărbune de lemn, încălzit la temperaturi înalte așezat într-o retortă metalică încălzită din exterior. Interacțiunile care au loc la trecerea aerului peste cărbunele incandescent sunt următoarele:



Dintre cele trei reacții, primele două sunt practic ireversibile iar a treia este reversibilă. În afară de acestea mai are loc reacția:



a cărei curbă de echilibru este dată în Figura 8.1.



**Figura 8.1.** Curbele de disociere a  $CO_2$ : 1 – la  $p=1$  at; 2 – la  $p=0,5$  at.

Reacția de formare a metanului prin acțiunea hidrogenului asupra carbonului:



este puțin importantă deoarece la temperaturile înalte la care funcționează generatorul de atmosferă controlată metanul este practic complet dissociat (de exemplu la 1000°C în proporție de 99,5%).

### 8.2.3. Compoziția chimică a atmosferei controlate

La determinarea compoziției chimice finale a amestecului gazos rezultat importanță esențială are reacția:



din a cărei curbă de variație cu temperatura a constantei de echilibru (Figura 8.2) rezultă că la temperaturi peste 1000°C conținutul de  $CO_2$  scade până la mai puțin de 0,9%.

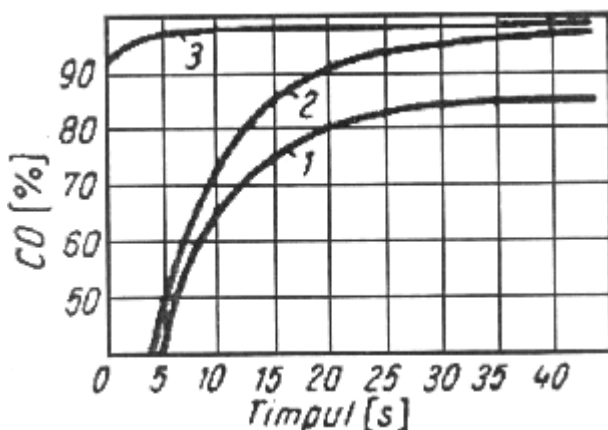


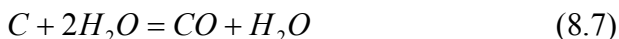
Figura 8.2.  
Reactivitatea la 1 100  
°Ca antracitului(curba 1),  
cocsului(2) și cărbunelui  
de lemn(3)./18/

Pentru conducerea procesului este important ca timpul de disociere a  $CO_2$  cu carbon să fie cât mai scurt, adică echilibrul să fie atins într-un timp cât mai scurt. Acest timp caracterizează tocmai reactivitatea combustibilului solid respectiv și după cum rezultă din Figura 8.2 cărbunele de lemn are la 1000°C o reactivitate mult mai mare (un timp de atingere a echilibrului mult mai mic) decât cocsul și antracitul.

La trecerea unui curent de vapori de apă peste cărbunele incandescent la temperaturi mai joase se desfășoară reacția:



a cărei curbă de echilibru este dată de Figura 8.3, iar la temperaturi mai înalte reacția:



În afară de acestea, între componentele gazoase  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  și  $H_2$  are loc reacția gazului de apă:

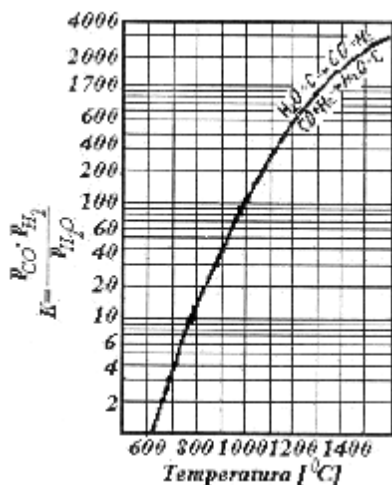
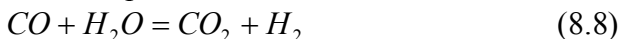


Figura 8.3. Curba de echilibru a reacției  $C + H_2O = CO + H_2$

La temperaturi mai înalte de  $900^\circ\text{C}$  vaporii de apă sunt complet disociați cu formare de  $H_2$  și  $CO$ , iar  $CO_2$  format la temperaturi mai joase este redus la  $CO$  la temperaturi mai înalte.

În condițiile existente în generator caracterizate prin prezența atât a aerului cât și a vaporilor de apă în diferite proporții și a cărbunelui de lemn cu diferite granulații și cu reactivități diferite, se creează două zone distincte ca proces: o zonă de oxidare și o zonă de reducere.

*Zona de oxidare* este zona în care din reacția exotermă a carbonului cu oxigenul din aer se formează bioxid de carbon și totodată se încălzește stratul de cărbune devenind incandescent.

*Zona de reducere* unde bioxidul de carbon împreună cu vaporii de apă din amestecul inițial cu aerul sau din deshidratarea și arderea cărbunilor trec în partea superioară a stratului de cărbune încălzit de asemenea de gazele arse sau din exterior. În acest strat se face o reducere a bioxidului de carbon și a vaporilor de apă de către carbonul din cărbune. Gradul de reducere a acestor componente depinde de temperatura zonei de reducere, de debitul de aer, de proporția de

umiditate din aer. Gradul de reducere este cu atât mai mare cu cât generatorul funcționează cu o încărcătură mai apropiată de cea maximă pentru care a fost proiectat.

Dacă atmosfera ar rezulta din desfășurarea completă a reacției de gazeificare a carbonului de către oxigenul din aer:



ar conține 34%  $CO$  și 16%  $N_2$ . Practic însă din cauza desfășurării incomplete a acestei reacții și desfășurării celorlalte, conținutul de oxid de carbon nu depășește 30% situându-se între 25 și 30%, fiind prezente și alte componente (până la 2%  $CO_2$ , până la 10%  $H_2$ , până la 2%  $CH_4$ ).

Conținutul de hidrogen este influențat și de calitățile cărbunelui de lemn folosit ca materie primă și în primul rând de umiditate, care dacă atinge 10% determină o creștere a acestuia cu 2...3%.

În general, consumul de aer pe un metru cub de gaz rezultat este de 0,7...0,8 m<sup>3</sup>; dintr-un kilogram de cărbune rezultă 3,5...4 m<sup>3</sup> de gaz.

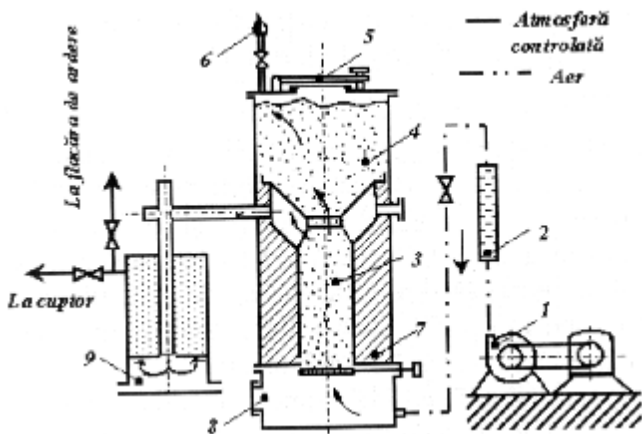
#### 8.2.4. Tipuri de generatoare

Din punct de vedere constructiv și funcțional generatoarele pentru prepararea atmosferelor controlate prin gazeificarea combustibililor solizi diferă prin temperatura realizată în zona de reducere.

Generatoarele obișnuite (Figura 8.4) sunt formate dintr-o cameră de combustie căptușită cu material refractar în care cărbunele de lemn încărcat într-un clopot 4 prin capacul 5 formează o coloană prin care trece aerul de combustie de la compresorul prin debitmetrul 2. Gazul uscat rezultat trece prin filtrul uscat 9 unde se curăță de particule solide de cărbune de lemn, de cenușă și de aici la o conductă de alimentare a cuptorului în care este utilizat, prevăzută cu o ramificație pentru arderea în spațiul atelierului a excedentului de atmosferă rezultată. Cenușa rezultată trece prin grătarul 7 și se colectează în partea inferioară de unde este evacuată prin ușa 8. Generatorul este prevăzut cu flacără de veghe în care arde gaz de generator cu conținut relativ ridicat de vapori de apă rezultați prin

uscarea și deshidratarea cărbunelui din stratul superior. După culoarea flăcării de veghe se poate aprecia mersul cuptorului.

Compoziția chimică a gazului rezultat din generator este următoarea: 28...30%  $CO$ ; 1...3%  $CO_2$ ; 3...8%  $H_2$ ; 0,5...0%  $CH_4$ ; 0,25%  $H_2O$ ; restul %  $N_2$ .



**Figura 8.4.** Schema tehnologică a instalației pentru producerea atmosferei controlate de tip  $CO-CO_2-N_2$  cu generator obișnuit: 1 – compresor; 2 – debitmetru; 3 – coloană de cărbune; 4 – clopot; 5 – capac; 6 – flacără de veghe; 7 – grătar; 8 – ușă evacuare cenușă; 9 – filtru uscat.

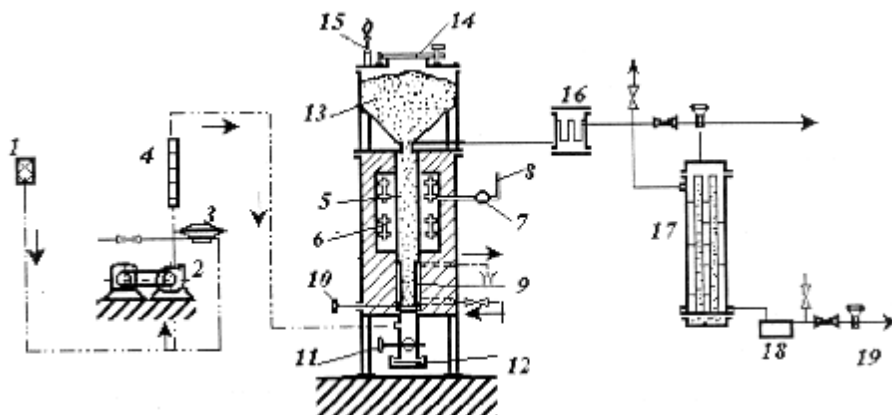
Menținerea în limite cât mai strânse a compoziției chimice a gazului este legată de condițiile de exploatare a generatorului în felul următor: mărind temperatura zonei de combustie de la  $1400^{\circ}C$  la  $1500^{\circ}C$  prin mărirea debitului de aer și a cantității de cărbune se mărește și temperatura zonei superioare de reducere și ca urmare scade conținutul de  $CO_2$  și  $H_2O$  crescând cel de  $CO$  și  $H_2$ ; totodată însă aceasta înseamnă o creștere a productivității generatorului, adică a debitului de gaz furnizat.

Așadar, o funcționare constantă a generatorului este condiționată de o constanță a debitului necesar de gaz. De aceea, generatoarele de acest tip deservește un număr mic (1...2) de cuptoare de tratament termic putând astfel să funcționeze la productivitate maximă și constantă, calitatea gazului fiind mai bună ca urmare a scăderii proporției de  $CO_2$  și de  $H_2O$  și creșterii proporției de  $CO$  și  $H_2$ .

Generatoarele cu retortă încălzită din exterior (Figura 8.5.) au o zonă de reducere distinctă în care cărbunele de lemn este așezat în retorta 5 încălzită din exterior cu rezistențele 6 regimul termic fiind controlat de termocuplul 7 conectat prin legăturile 8 la un regulator electric automat. Zona inferioară de combustie este prevăzută cu o carcasă 9 pentru răcire cu apă în scopul micșorării temperaturii și a evitării în acest fel a arderii pereților.

Cărbunele se încarcă prin trapa 14 în recipientul 13, iar cenușa este evacuată prin manevrarea grătarului 10 în cenușarul de la partea inferioară a coloanei, de unde este evacuată prin acționarea capacului 12, robinetul 11 fiind în poziția închis în timpul evacuării. La partea superioară a generatorului arde continuu o flacără de veghe 15 indicând continuitatea desfășurării procesului și permițând ca prin culoarea ei să se aprecieze mersul instalației.

Aerul este aspirat prin filtrul 1 de pompa 2 și prin supapa de siguranță 3 și debitmetru 4 trecut la partea inferioară a zonei de combustie.



**Figura 8.5.** Schema tehnologică a instalației pentru producerea atmosferei controlate de tip CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> cu generator cu retortă încălzită: 1 – filtru; 2 – pompă; 3 – supapă de siguranță; 4 – debitmetru; 5 – retortă; 6 – rezistențe; 7 – termocuplu; 8 – legături electrice; 9 – carcasă răcire; 10 – grătar evacuare cenușă; 11 – robinet; 12 – capac; 13 – recipient cărbune; 14 – trapă de încărcare; 15 – flacără de veghe; 16 – filtru; 17 – răcitor; 18 – separator de apă; 19 – debitmetru.

Gazul rezultat din procesul din generator trece în filtrul uscat 16 în care sunt reținute particulele solide de cărbune și cenușă

antrenate. De aici el poate fi trecut cald la cuptor prin debitmetrul 19 printr-o conductă prevăzută cu derivație pentru arderea excesului. De asemenea el poate fi trecut prin răcitorul 17 și separatorul de apă 18 și de aici, răcit, la cuptor.

Dintre măsurile privind funcționarea generatorului cele mai importante sunt:

- preuscarea cărbunelui pentru a diminua conținutul de vapori de apă al gazului rezultat din generator;

- reglarea și menținerea la valoare constantă a temperaturii zonei de reducere pentru a menține constant conținutul de  $CO$  și  $H_2$  din gazul rezultat. Pentru ca acest conținut să fie cât mai mare și cel de  $CO_2$  și  $H_2O$  în mod corespunzător mai mic temperatura zonei de reducere se menține la 1000...1050°C;

- prin adăugarea de vapori de apă aerului de combustie, crește conținutul de  $CO$  și  $H_2$  din gazul rezultat dar se mărește și consumul suplimentar de energie de la 30...35 kcal/m<sup>3</sup> la 40...45 kcal/m<sup>3</sup>;

- prin umezirea prealabilă a cărbunilor și menținerea temperaturii zonei de reducere la 1000°C se obține un gaz cu 50%  $CO$  și 50%  $H_2$  (gaz de apă). Prin modificarea umidității cărbunilor și menținerea constantă a temperaturii retortei zonei de reducere se obține gaz de generator cu conținutul de  $CO$  variabil între 30% și 50% iar cel de  $H_2$  între 20% și 50%.

Compoziția chimică a gazului obținut în condiții normale de funcționare este următoarea: 0,2...0,7%  $CO_2$ ; 33...34%  $CO$ ; 3...8%  $H_2$ ; 0,5...1,0%  $CH_4$ ; 0,06%  $H_2O$  (punctul de rouă -25°C) restul  $N_2$ .

Prin umezirea cărbunilor, interacțiunea dintre vaporii de apă și oxidul de carbon  $H_2O + CO = H_2 + CO_2$  conduce la creșterea conținutului de hidrogen până la 11...12% dar și a conținutului de  $CO_2$  până la 2%.

### 8.2.5. Domenii de utilizare

Principalele condiții specifice care determină și domeniul de utilizare a atmosferelor controlate preparate prin gazeificarea combustibililor solizi sunt:

- folosirea mangalului care este, față de alte materii prime, mai scump și în orice caz deficitar sau neindicat;

- necesitatea păstrării unei cantități relativ mari de combustibil solid în cazul în care ar fi necesară o funcționare continuă;
- dificultățile de ordin tehnic și economic legate de punerea și menținerea în stare de funcționare a unor generatoare cu capacități mai mari de 30...50 m<sup>3</sup>/h;
- compoziția chimică conținând o singură componentă activă *CO* care asigură practic numai protecția împotriva decarburării aliajelor feroase cu conținut ridicat de carbon.

Aceste trăsături specifice, precum și faptul că pentru multe alte materiale și produse metalice supuse unor variate tratamente termice s-au dezvoltat alte procedee tehnologice de preparare a unor atmosfere controlate corespunzătoare din punct de vedere tehnic și economic, explică faptul că domeniul de utilizare al atmosferelor produse prin gazificarea combustibililor solizi s-a restrâns continuu, fiind limitat în prezent la tratamentele termice de maleabilizare a fontelor și de recoacere, normalizare și călire a unor scule.

### **8.3. Atmosfere exoterme**

#### **8.3.1. Caracteristici fizice și chimice ale materiilor prime**

Atmosferele exoterme se obțin prin arderea incompletă cu degajare de căldură a gazelor combustibile naturale sau rezultate din procese industriale și a hidrocarburilor combustibile saturate sau nesaturate (Tabelul 8.1).

Dintre hidrocarburile combustibile saturate mai frecvent sunt folosite propanul și butanul iar dintre cele nesaturate acetilena și propilena.

În țara noastră, materia primă de bază pentru obținerea atmosferelor controlate o constituie gazul natural cu concentrație în hidrocarburi saturate variabilă.



**Tabelul 8.1.** Concentrațiile procentuale ale componentelor combustibile și necombustibile din materiile prime utilizate

Componenta	Gaz de cocserie	Gaz de furnal	Gaz de apă (antracit)	Gaz natural (Podeni)	Propan	Butan
CH <sub>4</sub>	12,80	0,3	0,5	97,50	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,70	-	-	1,80	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	-	-	0,70	100,0	-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	-	-	100,0
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1,70	-	-	-	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,40	-	-	-	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,40	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub>	54,30	2,7	48,0	-	-	-
CO	17,20	28,0	38,5	-	-	-
CO <sub>2</sub>	7,60	10,5	6,0	-	-	-
O <sub>2</sub>	0,20	-	0,20	-	-	-
N <sub>2</sub>	4,70	58,5	6,3	-	-	-

În Tabelul 8.2 sunt date valorile caracteristicilor de combustie ale gazelor utilizate la producerea atmosferelor controlate de tip exoterm.

**Tabelul 8.2.** Caracteristicile de combustie ale gazelor utilizate pentru producerea atmosferelor controlate

Caracteristici	Gaz de cocserie	Gaz natural (de Podeni)	Propan	Butan
Puterea calorică superioară, kcal/m <sup>3</sup> N	4400	9680	24350	32060
Densitate relativă	0,507	0,567	1,562	2,091
Aer teoretic, V <sub>a</sub> m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	3,98	9,76	23,81	30,95
Volumul gazelor arse umede, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	4,67	10,77	25,81	33,45
Volumul gazelor arse uscate, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	3,71	8,76	21,81	28,45
Total vapori de apă, V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	1,04	2,02	4	5

### 8.3.2. Schemele procedurilor de producere a atmosferelor controlate exoterme

Prin reacția de ardere incompletă cu degajare de căldură a

hidrocarburilor rezultă componentele  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$  și  $CO$  la care se adaugă  $N_2$  din aerul de combustie.

Diferitele procedee de obținere a atmosferelor controlate exoterme au la bază:

- modificarea proporțiilor componentelor din produsele de ardere prin modificarea rapoartelor aer:gaz, adică a valorii coeficientului de excedent de aer  $\alpha$ . Obișnuit se disting atmosferele exoterme bogate corespunzând unei valori  $\alpha \approx 0,6$  și atmosfere exoterme sărace corespunzând unor valori  $\alpha \approx 0,9$ ;

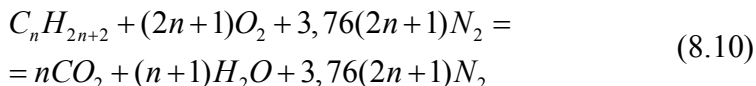
- eliminarea vaporilor de apă din produsele de ardere;

- eliminarea bioxidului de carbon din produsele de ardere;

- conversia oxidului de carbon cu vapori de apă potrivit reacției  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$  și eliminarea în continuare atât a bioxidului de carbon cât și a excesului de vapori de apă.

### 8.3.3. Reacții chimice de bază la interacțiunea cu aerul a combustibililor gazoși

Prin arderea completă a unei hidrocarburi saturate se obține bioxidul de carbon și apă potrivit reacției



Pentru arderea unui metru cub normal de hidrocarbură sunt necesari  $4,76(2n+1)m_n^3$  are rezultând  $n[m_n^3]CO_2$ ,  $(n+1)m_n^3 H_2O$  și  $3,76 m_n^3 N_2$ .

Raportul dintre volumul de aer necesar arderii complete a volumului  $V$  de hidrocarbură și volumul  $V$  este coeficientul de exces de aer,  $\alpha$ . Valoarea coeficientului  $\alpha$  este egală cu unitatea în cazul reacției fără excedent de aer față de cantitatea necesară stoechiometric arderii complete; în cazul arderii incomplete coeficientul  $\alpha$  are valori subunitare iar în cazul arderii cu aer în exces față de cantitatea stoechiometric necesară este supraunitar.

La producerea atmosferelor exoterme arderea hidrocarburilor este exotermă deci cu degajare de căldură dar nu și completă, coeficientul de excedent de aer fiind subunitar. Adică pe lângă arderea completă se produce și arderea incompletă potrivit reacției:

$$C_n H_{2n+2} = \frac{n}{2} (O_2 + 3,76N_2) = nCO_2 + (n+1)H_2 + 1,88N_2 \quad (8.11)$$

rezultând componentele  $CO$  și  $H_2$ .

În reacția (8.11) pentru un mol de hidrocarbură sunt necesari  $2,38n$  moli de aer. Așadar, prin arderea exotermă incompletă rezultă un amestec gazos alcătuit din componentele:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ .

Temperatura la care este evacuată din generator atmosfera controlată depinde de valoarea coeficientului de exces de aer  $\alpha$ , care determină cantitatea de căldură degajată și de caracteristicile constructive și funcționale ale generatorului și în special de eficiența răcirii camerei de combustie. De obicei, în practica tratamentelor termice atmosferele controlate nu se introduc în spațiul de lucru al cuptorului direct din camera de combustie a generatorului. Motivul îl constituie faptul că, în general, nici reglarea compoziției chimice finale a produselor de ardere prin intermediul reglării valorii coeficientului  $\alpha$  și nici reglarea în continuare a proprietăților chimice prin reglarea temperaturii la ieșirea din generator nu sunt suficient de precise pentru a asigura o reproductibilitate satisfăcătoare a rezultatelor obținute.

Cunoscând valoarea coeficientului de consum de aer (care este subunitară în cazul arderii incomplete și supraunitară în cazul unui exces de aer peste  $9,25 \text{ m}^3/\text{m}^3$  metan) se poate determina concentrația (proporția) componentelor gazoase  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  din produsele de ardere (Figura 8.6). Această proporție este puțin influențată de temperatură deoarece aceasta influențează puțin valoarea constantei de echilibru a reacției gazului de apă care conține în expresia ei concentrațiile celor patru componente principale:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ .

În Figura 8.7 este prezentată diagrama de variație a proporției produselor de ardere și azotului în funcție de valoarea coeficientului de consum de aer la arderea propanului.

Diagrame de tipul celor din Figurile 8.6 și 8.7 se trasează și pentru alți combustibili gazoși (gaz de cocserie, gaz de iluminat etc.). La trasarea acestor diagrame s-a considerat că reacțiile nu depind de temperatură.

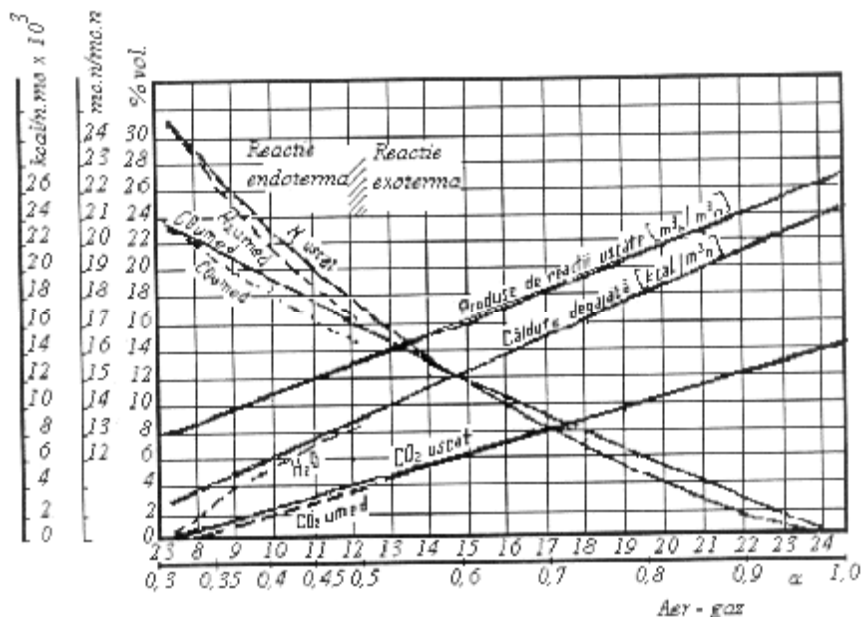


Figura 8.6. Dependența de raportul aer:gaz a concentrațiilor produselor arderii metanului la temperatura camerei de reacție de 1100°C.

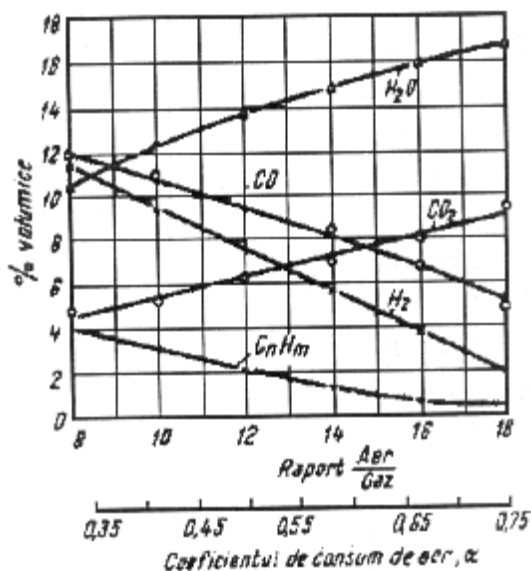
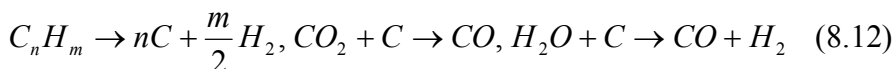


Figura 8.7. Dependența de raportul aer:gaz a concentrațiilor produselor arderii propanului la temperatura camerei de reacție de 1100°C.

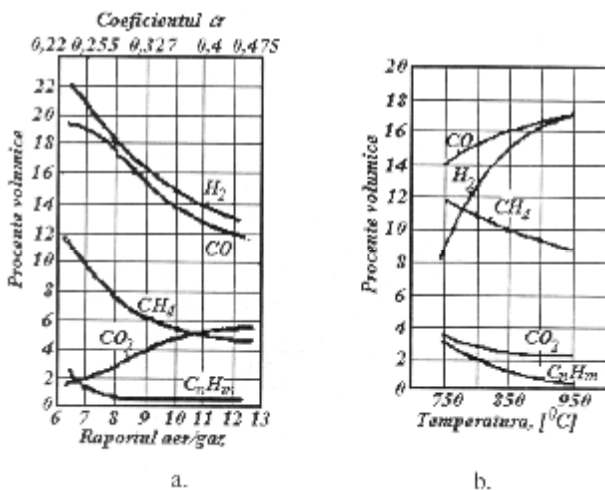
Poziția curbelor pe diagrame trasate pentru diferite temperaturi ale camerei de combustie este diferită datorită dependenței de temperatură a rapoartelor  $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$  și  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ .

Creșterea temperaturii favorizează reacțiile:



și implicit micșorarea concentrației bioxidului de carbon, vaporilor de apă și hidrocarburilor și mărirea în mod corespunzător a concentrației oxidului de carbon și hidrogenului.

Urmărind influența temperaturii din camera de combustie asupra compoziției chimice a produselor arderii la o anumită valoare a coeficientului de consum de aer se observă (Figura 8.8.a) o creștere foarte accentuată a concentrațiilor  $H_2$  și  $CO$  și o scădere a concentrațiilor  $CO_2$ ,  $C_3H_8$  și în special a  $H_2O$ . Din cele prezentate rezultă că pentru micșorarea proporției de componente oxidante  $CO_2$  și  $H_2O$  este necesar să se mențină temperatura camerei de reacție la o temperatură cât mai înaltă (peste 1000°C).



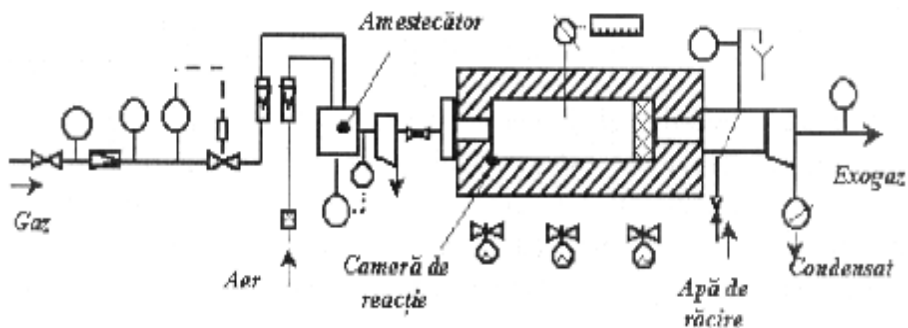
**Figura 8.8.** Dependența de raportul aer-gaz la o temperatură a camerei de ardere de 900 °C (a) și de creșterea temperaturii de reacție (b) a concentrațiilor produselor de ardere a unui amestec de 50% propan și 50% butan la un raport aer-gaz =8:1 ( $\alpha = 0,33$ ).

Temperatura din camera de combustie este direct legată cu valoarea coeficientului de consum de aer. La valori ale lui  $\alpha$  între 0,5...0,6, corespunzătoare gazului exoterm bogat, pentru a menține în camera de reacție temperaturi peste 1000°C este necesar să se asigure o bună izolare termică a acestuia; invers, dacă valoarea lui  $\alpha$  este în jur de 0,9, corespunzătoare gazului sărac, cantitatea de căldură degajată este prea mare și pentru a nu se atinge temperaturi la care ar fi periclitată siguranța în exploatare a instalației, se prevede răcirea cu apă, din exterior a camerei de combustie.

### 8.3.4. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme

8.3.4.1. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme nepurificate, de tip CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>

Aceste instalații sunt, din punct de vedere constructiv, cele mai simple. Ele sunt constituite numai din sistemul de dozare și amestecare și sistemul de reacție (camera de ardere). În Figura 8.9. este prezentată schema tehnologică a unei astfel de instalații.



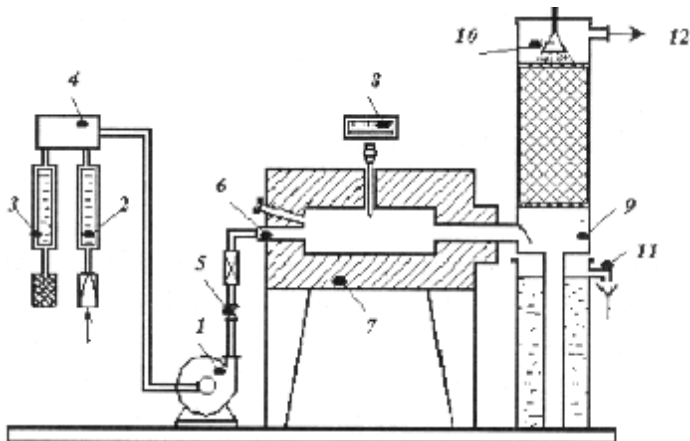
**Figura 8.9.** Schema tehnologică a unei instalații pentru producerea atmosferei controlate exoterme nepurificate.

### 8.3.4.2. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate de H<sub>2</sub>O (uscate), de tip CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>

#### a) Instalații pentru producerea atmosferelor exoterme purificate de apă prin răcire directă în scrubere

O primă treaptă de purificare de apă a produselor reacției exoterme o reprezintă răcirea acestora în scrubere, imediat după evacuarea din camera de ardere. În Figura 8.10 este prezentată schema tehnologică.

Sistemul de dozare și amestecare este alcătuit din compresorul 1 sub acțiunea căruia este aspirat gazul natural prin rotametrul 2 și aerul prin filtru și rotametrul 3 în dozatorul – amestecător 4. De aici, prin regulatorul de debit 5 amestecul intră în sistemul de reacție cu arzătorul 6 al camerei de combustie 7 prevăzută cu termometrul 8.



**Figura 8.10.** Schema tehnologică a unei instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate de H<sub>2</sub>O (uscate) prin răcire în apă în contracurent, produsă de firma Aichelin: 1 – compresor; 2 – debitmetru gaz; 3 – debitmetru aer; 4 – dozator amestecător; 5 – regulator debit; 6 – arzător; 7 – cameră combustie; 8 – termometru; 9 – scrubler; 10 – duș; 11 – conductă preaplin; 12 – ieșire atmosferă.

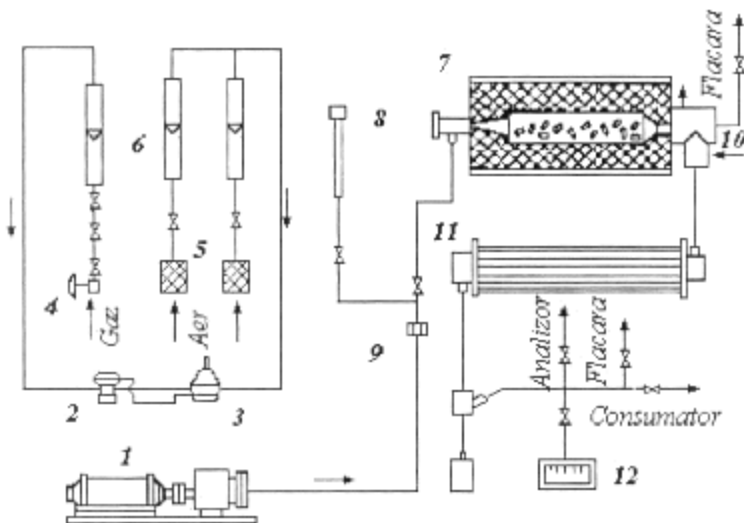
După ieșirea din camera de combustie produsele de reacție intră în sistemul de purificare, traversează de jos în sus scrublerul 9 în care apa de răcire formând dușul 10 coboară în contracurent răcind gazul și antrenând picăturile de apă provenind din condensarea vaporilor ca urmare a scăderii temperaturii. Apa de răcire a dușului

completată cu cantitatea provenită din condensare este evacuată prin preaplinul 11.

Conținutul de vapori de apă din gazele de reacție corespunde unei temperaturi a punctului de rouă cu 5°C mai înaltă decât temperatura apei de răcire.

*b) Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate de apă prin răcire indirectă în răcitoare*

Schema tehnologică a unei astfel de instalații este prezentată în Figura 8.11.



**Figura 8.11.** Schema tehnologică a unei instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate de  $H_2O$  (uscate) prin răcire indirectă și răcitoare tubulare; 1 – compresor; 2 – regulator de presiune; 3 – dozator-amestecător; 4 – regulator; 5 – filtre; 6 – debitmetre; 7 – cameră de reacție; 8 – cameră de aprindere; 9 – ajutoraj de flacără; 10 – manta de răcire; 11 – separator de picături; 12 – debitmetru.

Sistemul de dozare și amestecare este similar celui descris anterior; sub acțiunea compresorului 1 prin regulatorul de presiune nulă 2 este aspirat în dozatorul – amestecător 3 gazul combustibil de la conductă prin regulatorul 4 și rotametru 6 iar aerul prin filtrele 5 și rotametrele 6. Amestecul aer – gaz combustibil ajunge în camera de reacție 7. Aceasta este prevăzută cu camera de aprindere 8 și gâtuitoarea de flacără 9 și cu o manta de răcire 10 la extremitatea de

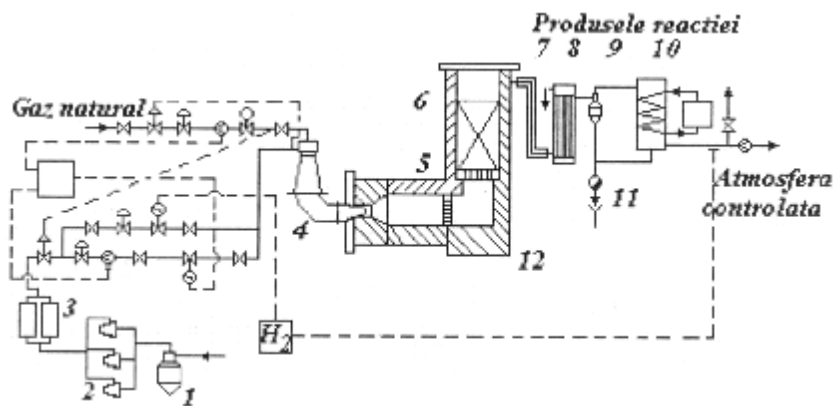


evacuare a gazelor. După răcirea prealabilă de la 1050...1100°C până la 650...700° gazele produse din reacție ajung în sistemul de purificare la răcitorul tubular 11 în care se face prin schimb de căldură, răcirea până la 30...35°C. Împreună cu condensatul gazele trec prin separatorul de picături 11 și de aici prin măsurătorul de consum în conducta de livrare la consumatori.

Conținutul de apă corespunde saturației la 30...35°C, respectiv acestei valori a temperaturii punctului de rouă.

*c) Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate prin răcire în refrigeratoare*

Prin utilizarea refrigeratoarelor cu freon -12 se poate realiza purificarea de vapori de apă până la o temperatură a punctului de rouă între 2...10°C. În Figura 8.12 este prezentată schema tehnologică a unei asemenea instalații de tip KSP- T 500 caracterizată prin reglarea automată a temperaturii punctului de rouă al atmosferei controlate.



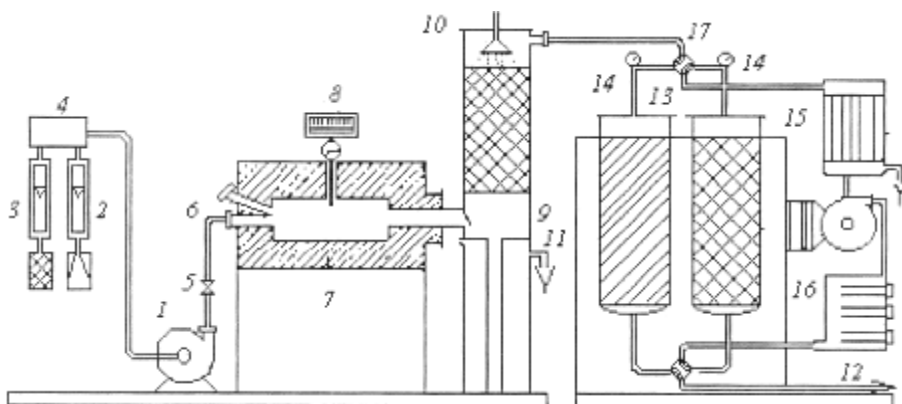
**Figura 8.12.** Schema tehnologică a unei instalații pentru producerea atmosferelor controlate de tip exoterm purificate de apă prin răcire în refrigeratoare cu capacitate de 500m<sup>3</sup>/h (institutul Tentroenergocermet – Rusia)/18/: 1. – separator de picături tip ciclon pe linia aerului comprimat; 2 – separator de ulei; 3 – filtru pentru aerul comprimat; 4 – amestecător de aer și gaz pentru arzător; 5 – strat de cărămizi cromomagnezite; 6 – strat de catalizator; 7 – turn de răcire cu apă; 8 – răcitor tubular vertical; 9 – separator de picături; 10 – cameră de răcire cu freon; 11. – separator de condensat; 12 – cameră de reacție.

Prin introducerea în gazul de combustie a unei anumite cantități de gaz purificat se reglează proporția de  $H_2$  în gazul purificat. De asemenea, prin automatizarea sistemului de dozare și amestecare se asigură un înalt grad de siguranță a funcționării în exploatare.

La acest tip de instalație purificarea este mai avansată până la o valoare a temperaturii punctului de rouă de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

*d) Instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate de apă prin adsorbție cu silicagel*

Spre deosebire de instalațiile anterioare, instalațiile de față aplică purificarea cu silicagel imediat după răcirea gazelor în scrubere (Figura 8.13). Deoarece după purificarea prin silicagel se ajunge la conținuturi de vapori de apă până la valori ale punctului de rouă de  $-40\dots-50^{\circ}\text{C}$  pentru a nu mări prea mult volumul coloanei de adsorbant este indicat ca înainte de această fază să se aplice purificarea de apă atât prin răcirea prin schimb de căldură în scrubere cât și prin comprimare.



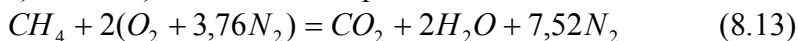
**Figura 8.13.** Schema unei instalații pentru producerea atmosferelor controlate exoterme purificate de apă prin adsorbție cu silicagel (firma Aichelin)/18/: 1 – compresor; 2 – debitmetru de gaz; 3 – debitmetru de aer; 4 – dozator – amestecător; 5 – regulator de debit; 6 – dozator; 7 – cameră de combustie; 8 – termoregulator; 9 – răcitor cu apă; 10 – apă de răcire; 11 – preaplin; 12 – ieșirea atmosferei controlate; 13 – adsorbere cu silicagel; 14 – regulator; 15 – răcitor; 16 – încălzitor; 17 – robinet cu trei căi.

## 8.4. Atmosfere endoterme

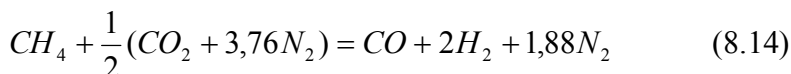
### 8.4.1. Reacții chimice de bază

Atmosferele controlate de tip endoterm sunt produse prin reacția endotermă dintre gaze combustibile și aer la o valoare a coeficientului de consum de aer între 0,25...0,28.

Față de reacția de ardere completă



reacția endotermă:



corespunde unui consum de aer pe metru cub de  $CH_4$  de patru ori mai mic ( $\alpha=0,25$ ) rezultând alături de azotul din aer și componentele reducătoare  $CO$  și  $H_2$ . La variații ale valorii raportului aer/gaz în produsele reacției apar  $CO_2$  și  $H_2O$  respectiv  $CH_4$  și negru de fum. Utilizarea atmosferelor controlate de tip endoterm este condiționată în foarte mare măsură de constanța compoziției chimice care se reflectă în constanța potențialului de carbon. La rândul său o compoziție chimică constantă depinde de următorii factori:

- menținerea în timp la o valoare constantă a raportului aer/gaz combustibil;

- constanța în timp a compoziției chimice a gazului combustibil;

desfășurarea procesului la o temperatură cât mai înaltă (peste 1000°C) și constantă în timp;

- prevenirea depunerii negrului de fum care înrăutățește caracteristicile catalizatorilor;

- eliminarea din gazul combustibil folosit ca materie primă a compușilor de sulf,  $H_2S$  și  $SO_2$  care otrăvesc catalizatorii.

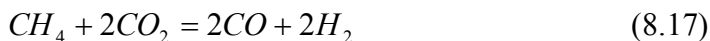
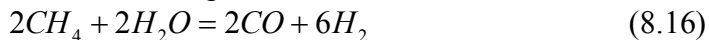
Dintre gazele combustibile folosite ca materie primă pentru producerea atmosferelor controlate, cele care îndeplinesc în cea mai mare măsură condiția compoziției chimice constante sunt gazul natural și gazul de cocserie. Instalațiile care utilizează ca materie primă gaz de cocserie sunt prevăzute cu sisteme de purificare de compuși ai sulfului. Datorită absenței practic totale a acestor compuși în gazul natural extras din zăcămintele din țară, nu este necesar ca

instalațiile care folosesc gaz natural să fie prevăzute cu asemenea sisteme de purificare.

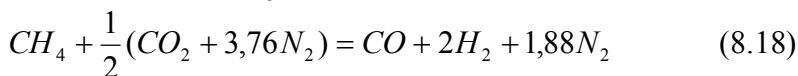
Reacția de producere a atmosferelor controlate de tip endoterm se desfășoară în două stadii. În primul stadiu se produce reacția de ardere completă a metanului:



În al doilea stadiu se produc reacțiile de conversie a metanului de către  $CO_2$  și  $H_2O$  formate în primul stadiu:



Luând în considerare și azotul din aer avem:

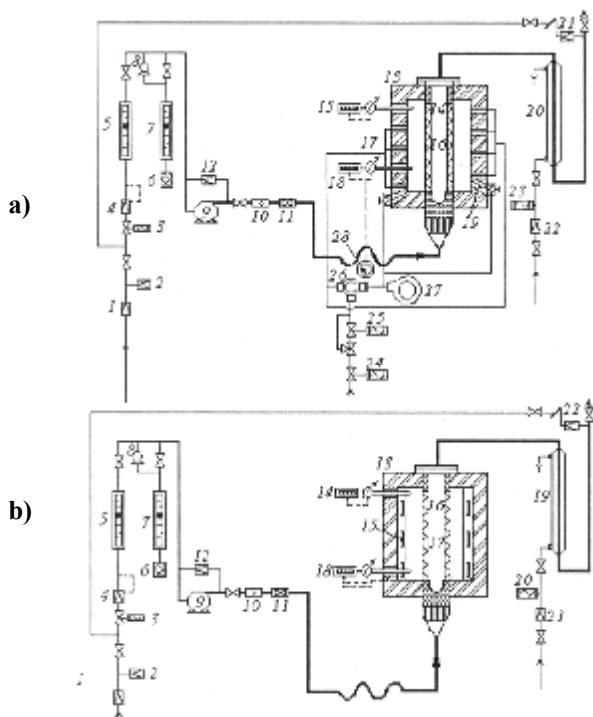


Reacțiile de conversie a metanului cu  $CO_2$  și  $H_2O$  sunt endoterme, desfășurarea lor necesitând un aport de căldură. Analiza termodinamică și studiul cinetic al acestor reacții arată că ele se desfășoară complet și cu viteză mare la temperaturi peste  $1300^\circ C$ . La temperaturi mai joase de  $1000^\circ C$  ele se desfășoară cu viteză mică. De aceea, pentru a se asigura o viteză mare și o desfășurare cât mai completă a acestor reacții, la temperaturi care să permită o funcționare normală și în siguranță a instalației, este necesar să se utilizeze catalizatori. Pe de altă parte, pentru a preveni dezactivarea catalizatorilor prin depunerea negrului de fum care are loc la temperaturi mai joase de  $850\dots 800^\circ C$ , temperatura în camera de reacție endotermă trebuie menținută în intervalul  $850\dots 950^\circ C$ .

Din cele prezentate rezultă că pentru funcționarea normală a instalațiilor pentru producerea atmosferelor controlate de tip endoterm o importanță deosebită o au catalizatorii și camera de reacție endotermă (retorta).

#### 8.4.2. Scheme tehnologice ale instalațiilor pentru producerea atmosferelor endoterme clasice

În Figura 8.14 este prezentată schema tehnologică a unei instalații pentru producerea atmosferei controlate de tip endoterm cu o capacitate între  $10$  și  $80 \text{ m}^3/\text{h}$  încălzite cu combustibil ( Figura 8.14.a) și electric (Figura 8.14.b) produsă de firma Aichelin.



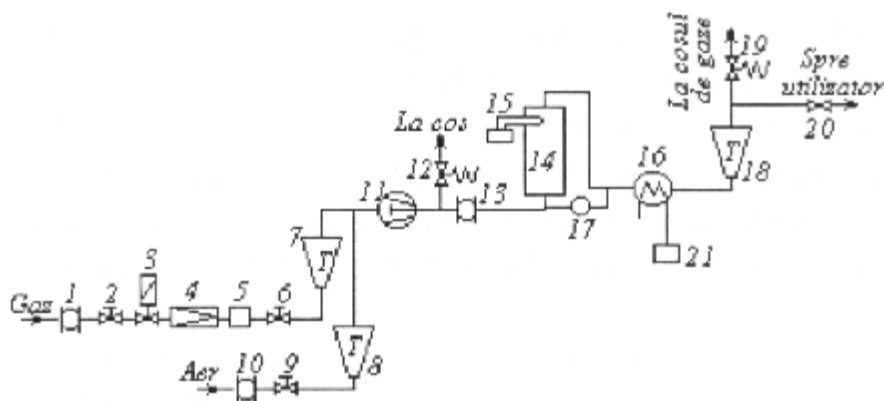
**Figura 8.14.** Schema tehnologică a instalațiilor pentru producerea atmosferelor controlate de tip endoterm produse de firma Aichelin: a – în retorte încălzite cu combustibil; 1 - reglaj inițial de gaz; 2 – releu de siguranță; 3 – ventil magnetic; 4 – reglarea presiunii; 5 – măsurare de debit; 6 – filtru de are; 7 – debitmetru pentru aer; 8 – ventril de reglare a amestecului; 9 – compresor; 10 – separator de ulei; 11 - siguranță contra întoarcerii flăcării; 12 – regulator recirculare; 13 – camera de ardere; 14 – catalizator pentru disociere; 15 – regulator de temperatură; 16 – retortă de disociere; 17 – arzător; 18 – regulator de temperatură; 19 – arzător de aprindere; 20 – retortă de disociere; 21 – regulator de debit; 22 - regulator de presiune; 23 – siguranță în caz de lipsă de apă; 24 - siguranță în caz de lipsă de gaz; 25 – ventil de siguranță; 26 – amestecător radial; 27 – suflantă; 28 – motor de antrenare.

b. – încălzite electric 1 – regulatorul presiunii gazului; 2 – supapă de siguranță a gazului; 3 – supapă magnetică; 4 – regulator de presiune; 5 – debitmetru de gaz; 6 – filtru de aer; 7 - debitmetru de aer; 8 – supapă de reglare a proporției comenților amestecului; 9 – compresor; 10 – separator de ulei; 11 – gâtuitoi de flacără; 12 – regulator de încălzire; 13 – cameră de combustie; 14 – regulator de temperatură; 15 – rezistori de încălzire; 16 – catalizator; 17 – retortă; 18 – regulator de temperatură; 19 – răcitor; 20 – regulatorul excesului de debit; 21 – regulator de presiune; 22 – supapă de siguranță pentru apă.

Se remarcă absența sistemului de purificare a materiei prime de compuși ai sulfului precum și distribuția arzătoarelor care alimentează cuptorul pentru încălzirea retortei de reacție prin care se asigură o repartizare corespunzătoare a temperaturii pe înălțimea acestuia. De la regulatorul de debit 2 montat pe o derivație a conductei pentru livrarea atmosferei endoterme se acționează asupra debitului de materie primă iar prin intermediul supapei de reglare a amestecului se reglează debitul de aer corespunzător noului debit de atmosferă controlată, menținându-se raportul gaz – aer la valoarea prestabilită.

În Figura 8.15 este prezentată schema tehnologică a unei instalații pentru producerea atmosferei controlate endoterme din gaz natural, realizate în România.

Sistemul de dozare și amestecare este constituit pe rețeaua gazului din filtrul ceramic 1, robinetul de închidere 2, ventilul electromagnetic 3, reductorul regulator de presiune 4, presostatul 5, robinetul de reglare 6 și rotametrul 7; pe rețeaua aerului sistemul are un filtru de aer 10, robinetul de reglaj 9 și rotametrul 8.



**Figura 8.15.** Schema tehnologică a unei instalații pentru producerea atmosferelor controlate de tip endoterm proiectate în România: 1 – filtru; 2 – robinet; 3 – ventilul electromagnetic; 4 – reductor presiune; 5 – preostat; 6 – robinet reglaj; 7, 8 – debitmetru; 9 – robinet reglaj; 10 – filtru aer; 11 – compresor; 12 – supapă; 13 – filtru de cărbune; 14 – cameră reacție; 15 – termocuplu; 16 – răcitor; 17 – manometru diferențial; 18 – debitmetru; 19 – robinet exces gaz; 20 – robinet consumator; 21 – preostat.

Compresorul 11 aspiră aerul și gazul combustibil și le trimite către camera de reacție prin supapa de siguranță 12 și filtrul de cărbune activ 13. Sistemul de reacție este constituit din camera de reacție 14 prevăzută cu termocuplul de reglaj 15.

Produsele reacției sunt trimise prin răcitorul 16 și rotametrul 18 spre consumator (cuptoare de tratament termic), prin robinetul 20 iar excesul la o flacără de ardere prin robinetul 19. Presiunea la intrarea și la ieșirea din camera de reacție se reglează cu ajutorul manometrului diferențial 17. Debitul apei de răcire se reglează cu ajutorul presostatului 21.

Se remarcă faptul că datorită conținutului redus de compuși ai sulfului în gazul natural românesc lipsește sistemul de purificare a materiei prime. În cazul când se impune purificarea de compuși ai sulfului instalația se completează cu acest sistem.

#### **8.4.3. Caracteristicile chimice și domeniile de utilizare a atmosferelor controlate de tip endoterm**

În atmosferele controlate de tip endoterm obișnuite, în afară de  $CO$ ,  $H_2$  și  $N_2$ , se găsesc conținuturi mici de  $CO_2$  (sub 1%) și de  $CH_4$  (între 1% și 2%), conținutul de  $H_2O$  fiind foarte mic (în jur de 0,06%), corespunzător unei valori a temperaturii punctului de rouă în jur de  $-20^\circ C$ . De aceea, aceste atmosfere controlate sunt considerate a fi amestecuri gazoase de tip  $CO-CO_2-H_2-CH_4-N_2$ .

În afară de azot, inactiv față de fier și față de soluția solidă de carbon în fier, celelalte componente au acțiune carburantă ( $CO$ ,  $CH_4$ ) sau decarburantă ( $CO_2$ ,  $H_2$ ). Acțiunea amestecului depinde de temperatură, de compoziția chimică a gazului combustibil și de valoarea coeficientului de consum de aer  $\alpha$ . Această acțiune este caracterizată prin valoarea potențialului de carbon și de temperatura punctului de rouă.

Principala utilizare este aceea de gaz – suport, astfel ca prin adaosuri de gaz activ (metan, propan) să servească drept mediu pentru carburare.

### 8.5. Atmosfere controlate produse prin disocierea și arderea amoniacului

Atmosferele controlate produse prin disocierea amoniacului conțin azot drept component de bază la care se adaugă hidrogenul în proporție variind între 75% și 0,5%, în funcție de procedeul de producere.

Dacă atmosfera se obține numai prin disocierea termică a amoniacului conținutul de hidrogen este de 75%, iar cel de azot de 25%, vaporii de apă fiind în concentrații de până la 0,01%, corespunzător unei temperaturi a punctului de rouă de minus 40 °C iar amoniacul nedisociat, sub 0,1%.

Dacă atmosfera se obține prin arderea cu oxigenul din aer a hidrogenului rezultat prin disociere sau prin disocierea exotermă a unui amestec de amoniac și aer, conținutul de hidrogen poate fi micșorat până la 0,5%, astfel că după uscare conținutul de azot ajunge la 99,5%. Aceasta poartă denumirea de atmosferă săracă (în hidrogen). Dacă arderea hidrogenului este numai parțială, se mai poate păstra o concentrație de 4 – 25% hidrogen, atmosfera având după uscare un conținut de 4 – 25%  $H_2$  și 96 – 75%  $N_2$ , purtând denumirea de atmosferă bogată (în hidrogen).

Amoniacul lichid nu conține oxigen și nici combinații ale carbonului  $CO$ ,  $CO_2$  și  $CH_4$ . Numai dacă după operațiile de transport pătrunderile de ulei ajung la 0,5%, asemenea componente pot apare în atmosfera produsă.

Atmosfera bogată produsă prin disocierea amoniacului își găsește o largă utilizare ca înlocuitor mai ieftin al hidrogenului. Absența oxigenului și a vaporilor de apă fac ca hidrogenul, gaz reducător față de oxidii metalici pe un gaz suport de azot molecular, gaz neutru, să determine caracterul și sensul interacțiunii chimice dintre această atmosferă și materialele metalice ale produselor supuse tratamentului termic.

Prețul de cost al amoniacului disociat este de 2-3 ori mai mic decât al hidrogenului electrolitic. Datorită faptului că atmosfera cu conținut ridicat de hidrogen și fără  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  este de neînlocuit pentru tratamentul termic al oțelurilor cu conținut ridicat de crom, vanadiu, molibden, wolfram, aluminiu și alte elemente cu afinitate pentru oxigen, a condus la construirea pe lângă întreprinderile



metalurgice a unor secții pentru sinteza amoniacului. În acest fel prețul de cost al amoniacului îl face să devină o materie primă folosită curent pentru producerea atmosferelor controlate.

### 8.5.1. Materii prime. Caracteristici fizice și fizico-chimice

În Tabelul 8.3 sunt date caracteristicile fizico-chimice ale amoniacului gazos, iar în Figura 8.16 și Figura 8.17 dependența de temperatură a câtorva dintre aceste caracteristici pentru amoniacul lichid și respectiv gazos.

Ca materie primă se utilizează amoniacul lichid și îmbuteliat.

Presiunea în cisternă sau balon corespunde condiției de echilibru cu vapori saturați de amoniac lichid. Cum pe măsura creșterii temperaturii presiunea de echilibru a vaporilor crește sensibil (de la 4,379 at. la 0 °C la 11,895 at. la 30 °C), pentru a asigura în sistemul de alimentare a instalației o presiune constantă amoniacul se trece din cisternă în vaporizator în stare lichidă.

**Tabelul 8.3.** Caracteristicile fizico-chimice ale amoniacului

Caracteristica	Notația și unitățile de măsură	Valoarea
Greutatea moleculară	M	17,03
Densitatea relativă (față de aer)	d	0,597
Temperatura de fierbere	$t_f$ , °C	-334
Căldura latentă de vaporizare	$l_v$ , kcal/kg	328,0
Temperatura de topire	$t_t$ , °C	-77,7
Căldura latentă de topire	$l_t$ , kcal/kg	83,9
Căldura de formare la 180°C	$\Delta H$ , kcal/mol	11,0
Energia liberă la 25°C	$\Delta F$ , kcal/mol	3,94
Temperatura critică	$t_{cr}$ , °C	132,9
Presiunea critică	$p_{cr}$ , kcal*kg/cm <sup>2</sup>	112,3
Volumul critic	$V_{cr}$ , l/kg	4,13

Dintr-un kilogram amoniac liber rezultă  $1,32 \text{ m}_n^3$  amoniac gazos și deci dintr-un metru cub de amoniac lichid care cântărește la 20°C cca. 610 kg (v. Figura 8.16 ) vor rezulta cca.  $860 \text{ m}_n^3$  amoniac gazos.

La temperatura normală (20 °C) greutatea specifică a amoniacului lichid este mai mică decât a apei (0,610 față de 1,0 kg/dm<sup>3</sup>), astfel că apa se așează la fundul cisternei sau buteliei. Antrenarea apei în amoniacul lichid în timpul operațiilor de încărcare și descărcare este împiedicată și de faptul că vâscozitatea amoniacului lichid este de cca. patru ori mai mică decât a apei.

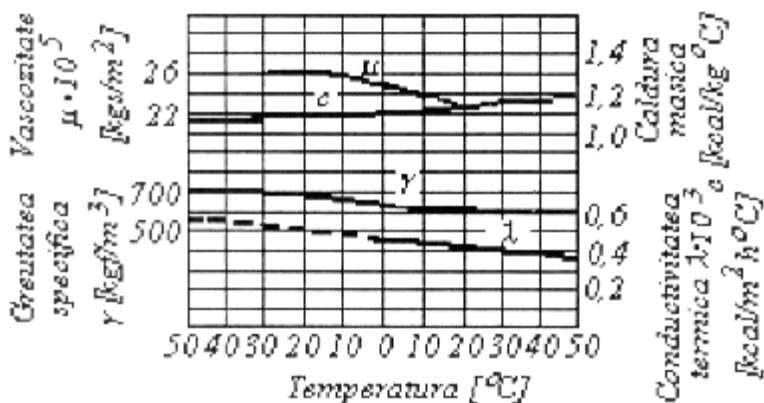


Figura 8.16. Caracteristicile fizice ale amoniacului lichid la diferite temperaturi.

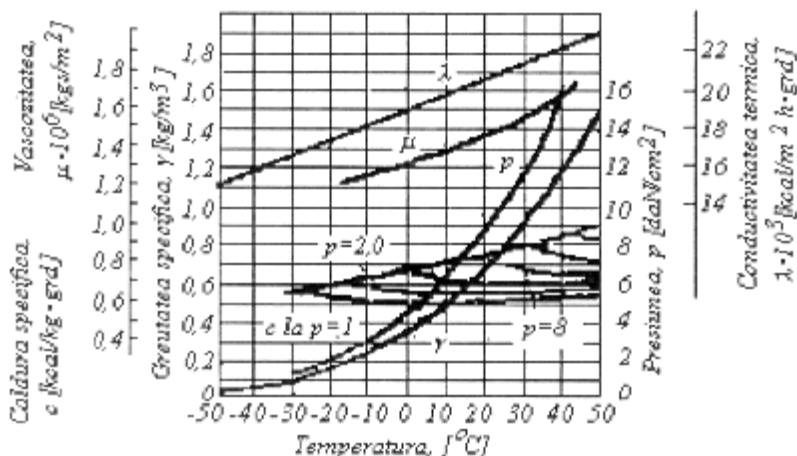


Figura 8.17. Caracteristicile fizice ale amoniacului gazos la diferite temperaturi.

## 8.5.2. Schemele tehnologice ale instalațiilor pentru producerea atmosferelor controlate din amoniac

Din amoniac se produc trei tipuri principale de atmosfere controlate conținând  $H_2$  și  $N_2$  cu anumite concentrații de vapori de apă, fiind de aceea încadrate în categoria atmosferelor tip  $H_2 - H_2O - N_2$ .

8.5.2.1. Instalații pentru producerea atmosferelor controlate prin vaporizarea amoniacului lichid și disocierea amoniacului gazos

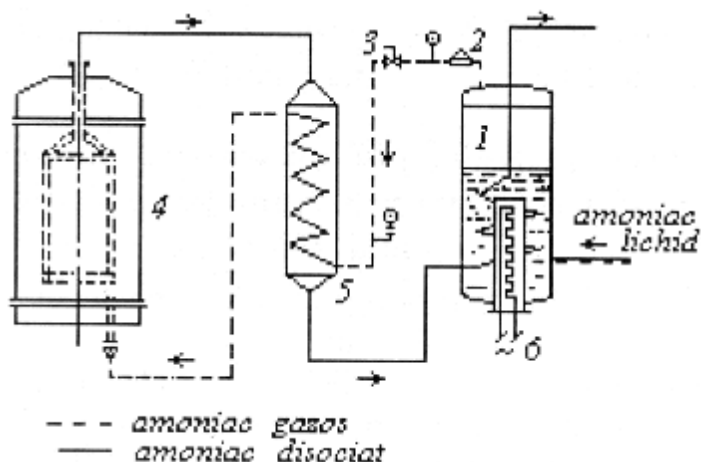
În Figura 8.18 este prezentat schematic modul de realizare a vaporizării și disocierii amoniacului.

Din recipient, amoniacul lichid pătrunde în vaporizatorul 1 în care, cu ajutorul căldurii furnizate prin răcirea amoniacului disociat și al căldurii suplimentare furnizată de elementul de încălzire electrică 6 este adus în stare gazoasă. Prin regulatorul de presiune 2 și robinetul de reglaj 3 amoniacul gazos trece prin schimbătorul de căldură 5 preîncălzindu-se cu căldura furnizată de amoniacul disociat care circulă în sens contrar și apoi ajunge în disociatorul 4 în care are loc reacția endotermă de disociere în prezența catalizatorilor. Temperatura (de cca.  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) în disociator este asigurată prin încălzirea acestuia din exterior. Amoniacul disociat practic complet în  $H_2$  și  $N_2$  (conținutul de amoniac nedisociat este de ordinul 0,02 – 0,07%) este răcit mai întâi în schimbătorul de căldură 5 și apoi în spiralele care traversează amoniacul lichid în vaporizatorul 1.

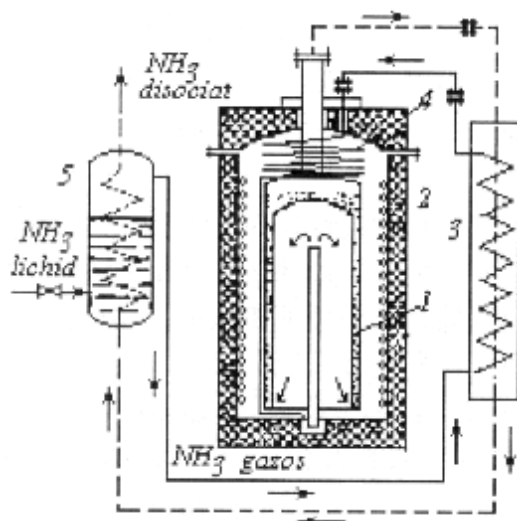
Pentru a accelera procesul de disociere și a micșora totodată consumul de energie termică pentru asigurarea desfășurării reacției endoterme de disociere, încălzirea amoniacului gazos se realizează în două trepte în cascadă. În Figura 8.19 este prezentată schema unei astfel de instalații cu o capacitate de  $100\text{ m}^3/\text{h}$  amoniac disociat.

De la schimbătorul de căldură 3 amoniacul gazos vaporizat în vaporizatorul 5 trece prin țeava în spirală 4 situată în partea frontală superioară a reactorului 1 plasat în cuptorul 2 încălzit electric. În această parte se produce o disociere parțială a amoniacului, realizându-se un grad de disociere determinat de temperatura la care se găsește amoniacul în această spirală. Reacția de disociere este continuată, desfășurându-se complet prin trecerea amestecului  $NH_3 -$

$H_2 - N_2$  prin coloana de catalizator a reactorului situată în partea acestuia încălzită electric.



**Figura 8.18.** Schema tehnologică a sistemului pentru obținerea amoniacului disociat: 1 - vaporizator; 2 - regulator de presiune; 3 - robinet; 4 - disociator; 5 - schimbător de căldură; 6 - element de încălzire.



**Figura 8.19.** Schema sistemului de încălzire în cascadă în agregate, pentru disocierea amoniacului, de tip D.A. 100, modernizată: 1 - reactor; 2 - cuptor; 3 - schimbător de căldură; 4 - spirală de disociere; 5 - vaporizator.

Din coloana de reacție, în prezența catalizatorilor amoniacul disociază trece printr-o conductă în jurul căreia sunt plasate spiralele conductei cu amoniac gazos, pe care-l încălzește disociindu-l parțial, apoi răcirea continuă în schimbătorul de căldură 3 în care este preîncălzit amoniacul gazos și în vaporizatorul 5 în care pe seama căldurii cedate se realizează trecerea amoniacului lichid în amoniac gazos (vaporizarea). În acest fel, fără a mări dimensiunile și puterea termică a reactorului și cuptorului de încălzire a acestuia se poate mări de până la două ori productivitatea instalației de producere a amoniacului disociază.

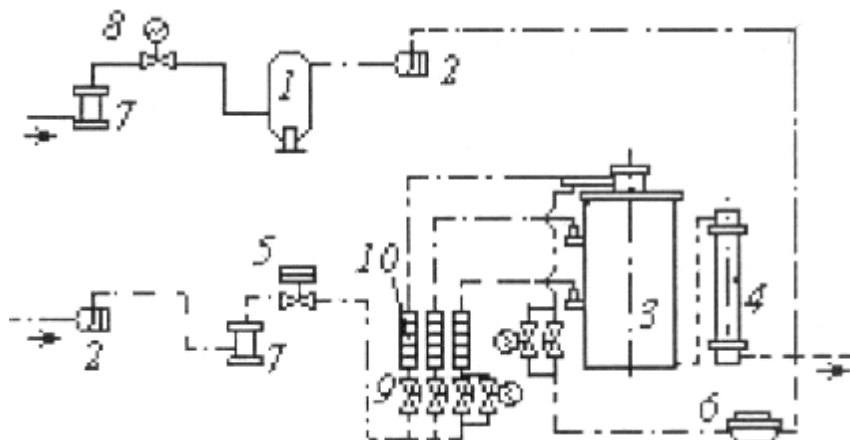
8.5.2.2. Instalație pentru producerea atmosferelor controlate prin oxidarea catalitică directă a amoniacului gazos în amestec cu aerul

Metoda de producere a atmosferelor controlate prin oxidarea catalitică a amoniacului gazos în amestec cu aerul se caracterizează prin aceea că procesul se realizează într-un singur stadiu. În acest fel, prin reunirea procesului de disociere cu cel de ardere într-un singur reactor în care reacția este exotermă nu mai este necesar să se consume energie termică, așa cum este cazul generatoarelor descrise anterior, în care disocierea se face într-un reactor încălzit din exterior.

În Figura 8.20. este prezentată schema tehnologică de funcționare a instalației pentru producerea atmosferelor controlate de tip  $H_2 - H_2O - N_2$  prin oxidarea catalitică a amoniacului gazos în amestec cu aerul.

În vaporizatorul 1 încălzit electric amoniacul gazos trece prin separatorul de ulei 2 și reductorul de presiune 6 ajungând printr-un ansamblu de reglatoare de presiune și măsurătoare de debit într-un amestecător în care se amestecă cu aerul care ajunge aici de la un compresor prin separatorul de ulei 2, filtrul 7, regulatorul de presiune 5, robinetul 9 și rotometrul 10. Amestecul amoniac-aer trece din amestecător în zona superioară a reactorului 3 care mai are încă două zone de reacție în care se introduce însă numai aer, pentru a se asigura evitarea supraîncălzirii care s-ar produce dacă reacția puternic exotermă s-ar desfășura într-o singură zonă. După răcirea în răcitorul tubular 4 atmosfera  $H_2 - H_2O - N_2$  conținând 5 – 7%  $H_2$  este trimisă la instalația de tratament termic.

Amoniacul lichid la presiunea de 8–10 at. este trecut prin filtrul 7 unde sunt reținute impuritățile mecanice. Alimentarea vaporizatorului se face cu ajutorul robinetului electromagnetic 8 care este conectat cu un dispozitiv de acționare.



**Figura 8.20.** Schema tehnologică a instalației pentru producerea atmosferelor controlate de tip  $H_2 - H_2O - N_2$  prin oxidarea catalitică a amoniacului gazos în amestec cu aerul: 1 – vaporizator; 2 – separator de ulei; 3 – reactor; 4 – răcitor; 5 – regulator de presiune; 6 – reductor presiune; 7 – filtru; 8 – robinet electromagnetic; 9 – robinet; 10 – debitmetru.

Presiunea amoniacului gazos în sistem după vaporizare este menținută automat la 6 – 7 at. cu ajutorul unui manometru de contact electric. În continuare, în sistemul de reglare a presiunii și debitului, presiunea amoniacului gazos este micșorată de la 6 at. la 1,0 ... 0,9 at., stabilindu-se un consum între 0 și 12,5  $m^3/h$  cu ajutorul unei diafragme de măsurare montată între robinetul de amoniac și reactor.

Aerul pentru combustie, preluat din rețeaua industrială la 5 ... 6 at., trece printr-un separator de ulei, un filtru, o supapă de siguranță și un regulator în care presiunea se coboară și se menține la 1,0  $kg/cm^3$  și apoi într-un colector de unde este livrat fiecărui reactor.

Răcirea în răcitorul tubular 4 coboară temperatura atmosferei controlate până la o temperatură a punctului de rouă de  $+30^\circ C$ . În continuare se face o răcire într-o instalație cu freon, coborându-se temperatura punctului de rouă până la  $+4^\circ C$  și apoi o uscare prin

adsorbție în strat de silicagel prin care temperatura punctului de rouă este coborâtă până la  $-40^{\circ}\text{C}$ .

## Bibliografie

1. Leca, A., Mladin, E. C., Stan, M. - *Transfer de căldură și masă*, Editura tehnică, București, 1998, ISBN 973-31-1177-5.
2. Dima, A.- *Agregate și instalații termice metalurgice*, rotaprint, Iași, 1981.
3. Leonăchescu, N.- *Termotehnică*, Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
4. Macri, V., Dumitrașcu, Ch., Stadoleanu, O.V.- *Radiația termică*, Editura Timpul, Iași, ISBN 973-9210-66-X.
5. Cazimirovici, E., Samoilescu, S., Dimitriu, D.- *Utilaje și procese tehnologice în siderurgie*, Editura didactică și pedagogică, București, 1974.
6. Oprea, F., Taloi, D., Constantin, I., Roman, R.- *Teoria proceselor metalurgice*, Editura didactică și pedagogică, București, 1978.
7. Cojocaru-Filipiuc, V.-*Fonte, aspecte teoretico-practice ale obținerii*, Editura Samia, Iași, 2005, ISBN 973-86865-0-4.
8. Vermeșan, E., Ionescu, I., Urseanu, A.- *Chimie metalurgică*, Editura didactică și pedagogică, București, 1981.
9. Popescu, N., Gheorghe, C., Poprscu, O.- *Tratamente termice neconvenționale*, Editura tehnică, București, 1990, ISBN 973-31-0182-6.
10. Samoilă, C., Ionescu, M.S., Drugă, L. - *Tehnologii și utilaje moderne de încălzire în metalurgie*, Editura tehnică, București, 1986.
11. Teodorescu, Al. - *Tratamente termice în atmosfere controlate*, Editura Tehnică, București, 1964.
12. Carțiș, I, Gh. - *Tratamente termochimice*, Editura Facla, Timișoara, 1988.
13. Carcea, I., Roman, C., Chelariu, R. - *Ingineria proceselor metalurgice*, Editura Performantica, Iași, 2006, ISBN 978-973-730-326-4.
14. Marin, Gh. - *Tehnica vidului și aplicațiile ei în industrie*, Editura tehnică, București, 1983.
15. Dulămiță, T., Gherghescu, I. - *Oțeluri de scule, proprietăți, tratamente termice, utilizări* - Editura tehnică, București, 1990.



16. Dulămiță, T. – *Producerea și utilizarea atmosferelor controlate* Editura Tehnică, București, 1976.
17. Oprescu, I., Vârcolacu, I., Gheorghiu, F., Bălescu, C., Guțu, M. – *Utilaje metalurgice*, Editura didactică și pedagogică, București, 1972.
18. Nejneru, C., Roman, C., Gheorgiu, D., *Atmosfere controlate*, Editura Tehnopress, Iași, 2007, ISBN 978-973-702-470-1.
19. Moldovan, P., Brăbie, V., Tocaci, L., Nagy, I., Badea, S., Cazimirovici, E., Florian, E. – *Tehnologii metalurgice*, Editura didactică și pedagogică, București, 1979.
20. Gălușcă, D.G., Dima, A., Comăneci, R. – *Nitrurarea ionică*, Editura Sedcom Libris, Iași, 1997, ISBN 973-98187-0-6.
21. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait, N., Buzatu, M. – *Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale*, Editura didactică și pedagogică, București, 1985.