

ELABORAREA ALAMELOR ALIATE CU ALUMINIU ÎN CUPTORUL ELECTRIC CU ÎNCĂLZIRE PRIN INDUCȚIE CU ATMOSFERĂ NORMALĂ

1.Scopul

Cunoașterea fenomenelor de oxidare și vaporizare a elementelor chimice de aliere, ce au loc în cazul elaborării alamelor în cuptoarele cu inducție cu creuzet cu atmosferă normală de lucru.

2. Considerații teoretice generale

Alamele sunt aliajele cuprului cu zincul ce pot conține și alte elemente de aliere, caz în care sunt denumite alame complexe.

Alamele industriale conțin 4...44 % Zn și sunt destinate în general obținerii produselor prelucrate prin deformare plastică. Alamele pot fi clasificate după compoziție și structură în următoarele tipuri:

- alame α cu maximum 32 % Zn;
- alame $\alpha+\beta$ (cu 32...38 % Zn);
- alame β (cu Zn peste 38 %);
- alame speciale ce conțin pe lângă Zn și alte elemente chimice.

Alamele speciale sunt în general aliaje bifazice, dintre care cele mai importante din punct de vedere industrial sunt prezentate în continuare.

- a) **Alamele cu siliciu**, ce conțin maximum 2,5 % Si. Siliciul reduce mult temperatura de topire, mărește fluiditatea și îmbunătățește prelucrabilitatea prin așchiere a alamelor. **Alamele cu siliciu** ce conțin 0,2...0,4 % și sunt utilizate ca aliaje pentru lipit, rolul siliciului limitându-se la cel de dezoxidant. La concentrații mari de Zn sunt utilizate pentru lipit aliaje neferoase, iar la conținuturi mai mici de Zn, pentru oțeluri și fonte;
- b) **Alamele cu plumb**. Plumbul acționează ca element pentru îmbunătățirea prelucrabilității. Concentrația de Pb în alamele binare uzuale este de 0,3...0,6%;
- c) **Alamele cu aluminiu**. Aluminiul conferă rezistență la coroziune și duritate mare (până la 170 HB);
- d) **Alamele cu nichel**. Sunt cunoscute sub denumire de alpaca. Nichelul lărgeste domeniul soluției solide, măbind plasticitatea. Alierea cu Ni conferă rezistența la coroziune la temperaturi mari de până la 350 °C.

Elementele de aliere modifică raportul fazelor. Chiar dacă se menține constant conținutul de cupru, dacă o parte din Zn este înlocuit de un element de aliere, raportul între soluțiile solide α și β se schimbă. Guillet a stabilit coeficienții de echivalență ai

elementelor de aliere. Coeficientul de echivalență, notat cu K, exprimă faptul că 1 % element de aliere influențează structura în mod similar cu o concentrație de k % Zn. Cu excepția Ni, Co și Ag, pentru toate elementele de aliere, coeficienții de echivalență sunt pozitivi, adică elementele de aliere îngustează domeniul de existență al fazei α . Concentrația echivalentă de Zn reprezintă titlul alamei (notat cu t) și se calculează utilizând coeficienții de echivalență cu ajutorul următoarei relații:

$$t = \frac{[\%Zn + \sum k_i c_i] \cdot 100}{\%Cu + \%Zn + \sum k_i c_i} \quad (1.)$$

unde: k_i - este coeficientul de echivalență al elementului i;

c_i - este concentrația în element i.

Tehnologia de obținere în condiții industriale a produselor din alamă respectă fluxul tehnologic prezentat schematizat în **fig.1**.

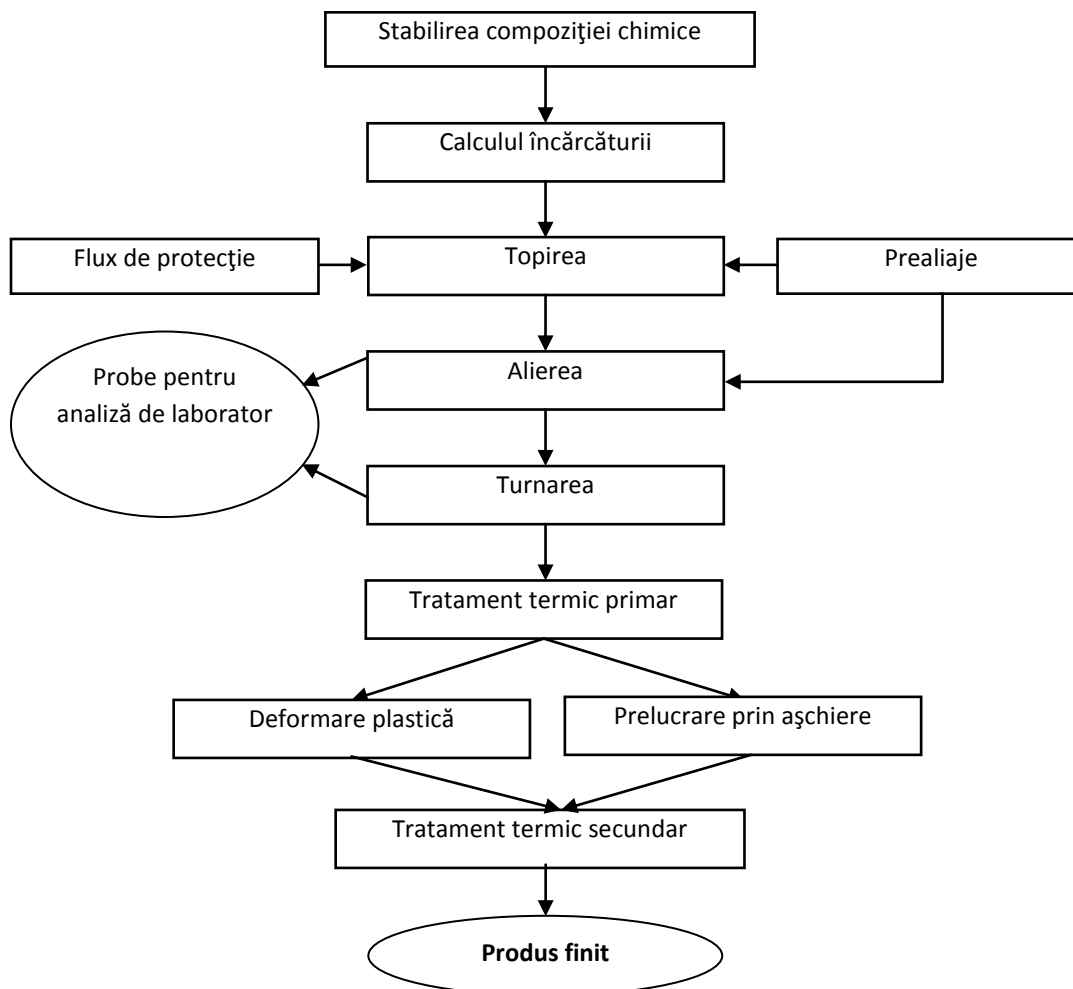


Fig.1. Fluxul tehnologic de obținere a produselor din alamă.

Procedeele de elaborare se diferențiază în funcție de tipul, structura și proprietățile aliajului. Variantele tehnologice de elaborare a alamelor utilizate de

firmele producătoare consacrate – Krupp, Mercedes, Philips, Raychem (S.U.A.), Toky (Japonia), Tréfinmetaux (Franța) – au la bază elaborarea în cuptoare de înaltă și medie frecvență cu atmosferă inertă sau atmosferă normală.

În principiu, însă, la elaborarea alamelor există trei scopuri comune respectiv, obținerea unor compoziții chimice cu precizie ridicată, un conținut cât mai scăzut de impurități și obținerea unei structuri metalice prestabilite. Din punct de vedere al stării produsului finit, procedeele de obținere pot fi împărțite în două categorii adică procedee de obținere prin turnare și procedee de obținere prin deformare plastică. Atât produsele obținute prin turnare cât și cele deformate plastic, în scopul îmbunătățirii proprietăților fizice, pot suferi tratamente termice secundare de călire sau de călire și revenire.

Stabilirea compoziției chimice a alamelor se face în concordanță cu tratamentul termic aplicat, având în vedere în primul rând diagrama de echilibru termodinamic. Alamele Cu-Zn-Al sunt aliaje ce derivă din alamele obișnuite a căror diagramă de echilibru este reprezentată în **fig.2**.

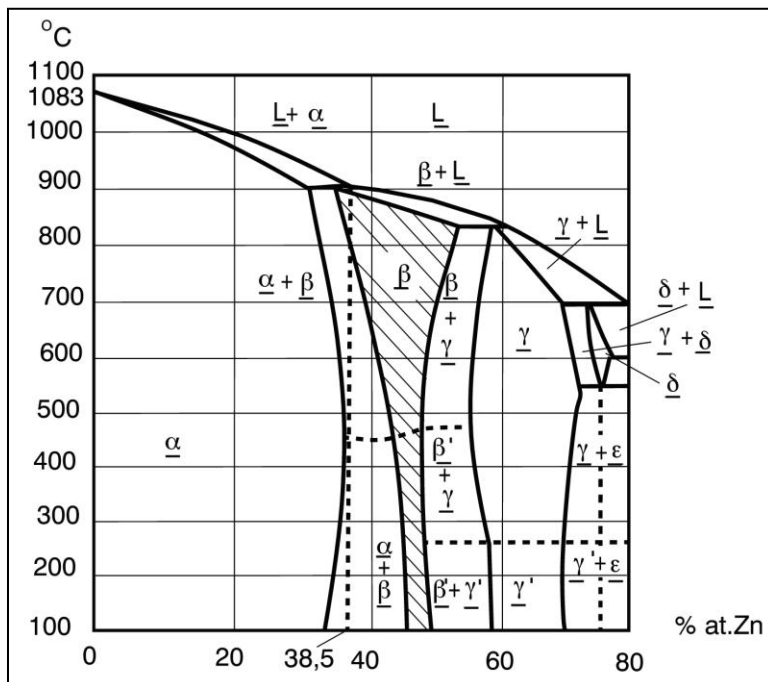


Fig.2. Diagramă de echilibru Cu-Zn arătând zona de stabilitate a fazei β

Alamele aliate cu Al pot fi utilizate în stare bifazică dar și în stare monofazică β (obținută prin călire de punere în soluție) sau în stare martensitică. Din diagrama de echilibru (**fig2**) rezultă că faza β nu este stabilă decât la temperatură mare între 850-900°C, pentru un interval mai larg al concentrației de Zn. Prin urmare, este necesar să se facă o răcire cu viteză foarte mare pentru a evita formarea fazelor de echilibru, astfel încât faza β să fie reținută până la temperatura ambiantă și să poată avea loc o transformare de tip martensitic.

După cum se vede din **fig.3.** aluminiul modifică diagrama de echilibru, făcând călirea mai puțin dificilă decât la alamele binare. Pentru o temperatură de început de transformare martensitică (M_s) situată în jurul valorii de 0°C , se observă că punctul P ce marchează limita $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ se situează la temperatura de 870°C pentru concentrația de 2%Al, la temperatura de 700°C pentru concentrația de 4%Al și la temperatura de 650°C pentru concentrația de 6%Al.

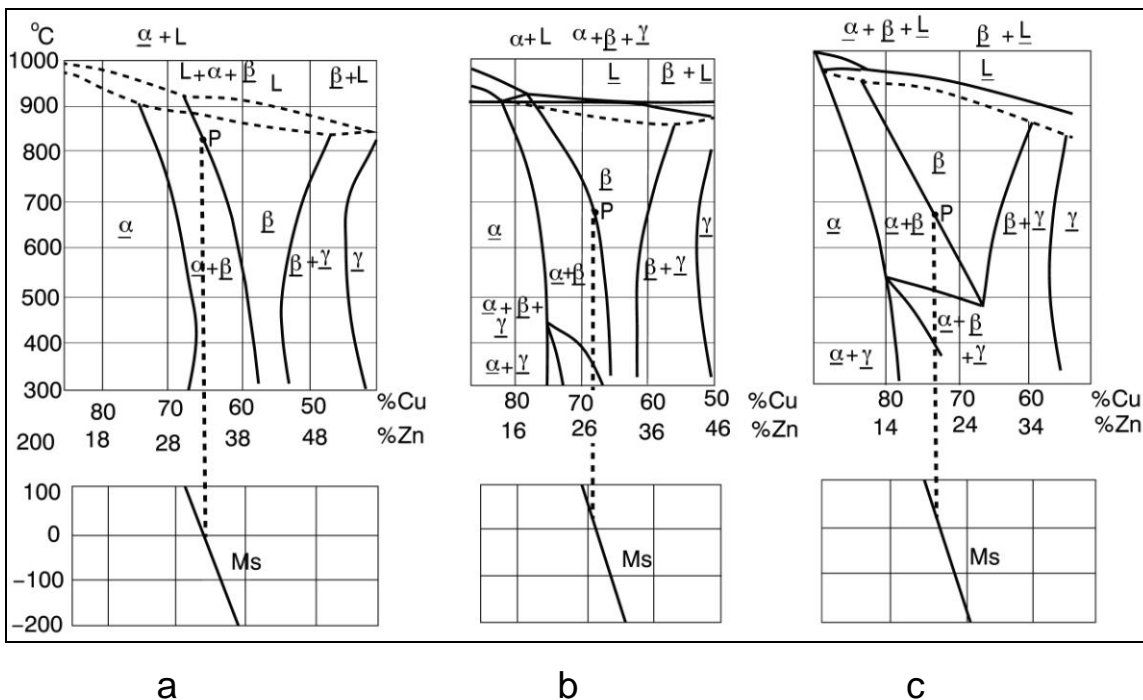


Fig.3. Secțiuni în diagrama Cu-Zn-Al, pentru trei concentrații de Al asociate cu variația punctului critic M_s : (a) - pentru 2% Al; (b) - pentru 4% Al; (c) - pentru 6% Al.

La concentrații de Al mai mari de 6% deformarea plastică la rece este practic imposibilă din cauza precipitării unor compuși chimici fragili.

Alamele Cu-Zn-Al utilizate în stare martensitică au temperatura critică de transformare M_s cuprinsă între -200°C și $+100^\circ\text{C}$. Compoziția chimică se alege, în funcție de valoarea M_s dorită, între limitele uzuale 60-80% Cu, 14-35% Zn și 4-6% Al.

Temperaturile M_s inferioare se obțin la compoziții de 25-30% Zn și 4% Al, iar cele superioare la concentrații de 14-19% Zn și 6% Al. Punctele critice M_s și A_s se pot calcula pe baza relațiilor empirice (2.) și (3.)

$$M_s = 2212 - 66,9 [1,355(\%at.Al) + (\%at.Zn)], ^\circ\text{C} \quad (2.)$$

$$A_s = 2177 - 58,79 (\%Zn) - 149,64 (\%Al), ^\circ\text{C} \quad (3.)$$

După cum se observă, concentrația de aluminiu influențează mai puternic temperaturile critice de transformare decât concentrația de Zn. Compoziția chimică a

alamelor ternare poate fi stabilită și cu ajutorul diagramelor de variație a temperaturilor critice de transformare în funcție de concentrația elementelor de aliere.

În **fig.4** este prezentată o diagrama experimentală, de variație a temperaturii critice de început de transformare martensitică în funcție de compoziția chimică.

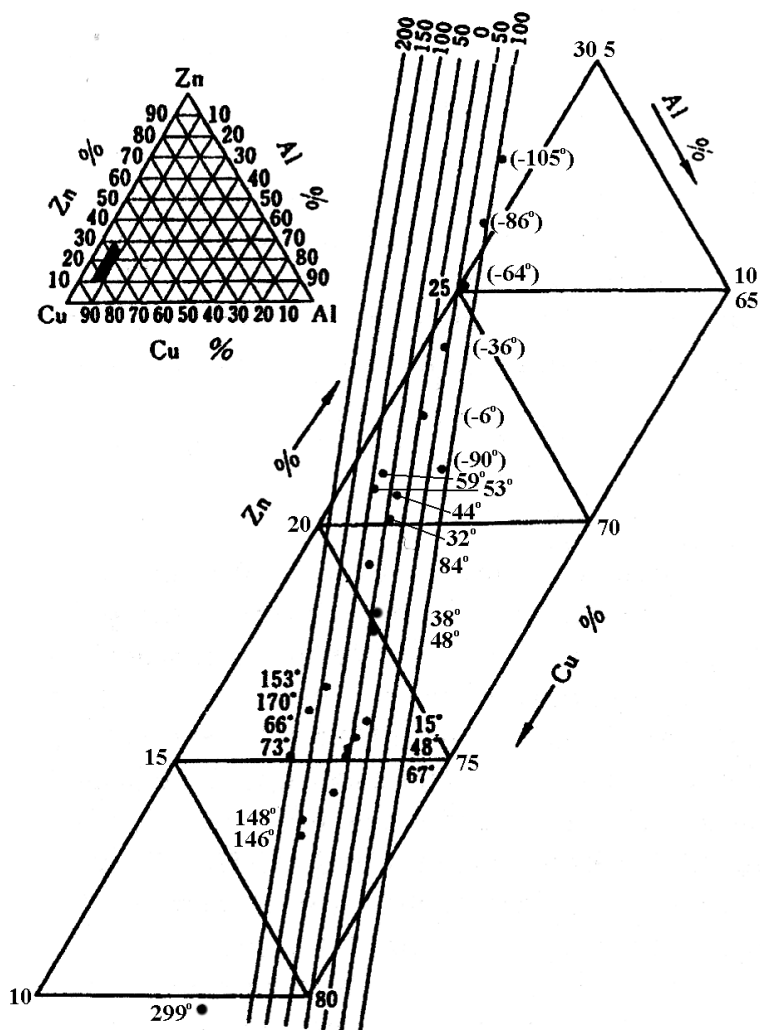


Fig.4. Temperatura M_s în funcție de compoziția aliajelor CuZnAl.

Trebuie menționat că, în afară de concentrația elementelor de aliere, o importanță deosebită asupra punctelor critice de transformare și a calității aliajelor, în general, o au tehnologiile de elaborare, deformarea plastică și tratamentul termic.

Se cunosc aliaje Cu-Zn-Al comerciale aliate cu unul sau chiar două elemente. Acestea sunt aliaje Cu-Zn-Al-X sau Cu-Zn-Al-Mn-X, unde X=B, Ce, Co, Fe, Zr, Ni, la care manganul sau elementul X a fost adăugat în scopurile finisării structurii și îmbunătățirii plasticității și proprietăților mecanice sau ale modificării temperaturii M_s , în cazul alierii cu Ni.

O importanță deosebită, cu implicații asupra calității aliajului, o au reacțiile chimice de interacțiune a băii metalice cu gazele din atmosfera cuptorului. Cuprul topit reacționează cu vaporii de apă pe baza reacției (4.).

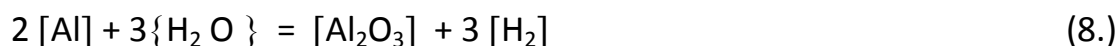
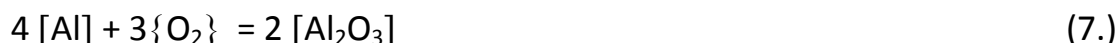


În urma reacției (4.) hidrogenul se dizolvă în metalul topit.

Oxidarea cuprului este posibilă în prezența CO_2 și SO_2 – reacțiile (5.) și (6.).



Reacțiile (5.) și (6.) sunt reversibile, dar, în condițiile de concentrație, temperatură și presiune de la elaborare, se desfășoară de la stânga la dreapta, rezultând că prezența CO_2 și SO_2 în atmosfera cuptorului conduce la formarea sulfurilor în topitură. Aluminiul, de asemenea, reacționează la elaborare cu vaporii de apă, oxigenul și bioxidul de carbon, conform reacțiilor următoare:



Pentru a evita impurificarea băii metalice din cauza reacțiilor prezentate, topirea se produce cu viteză mare folosind cuptoare cu inducție de înaltă frecvență, cu creuzet din grafit sau din cuarț. De asemenea, baia metalică poate fi protejată cu argon și fluxuri pentru reducerea vaporizării zincului. Introducerea elementelor de aliere se face prin intermediul unor instalații denumite ecluze care nu permit pătrunderea în incinta cuptorului a gazelor din atmosferă.

Alierea cu aluminiu se face numai după dezoxidarea avansată, pentru a nu avea loc reacția (7.). Agitarea electromagnetică a cuptoarelor cu inducție favorizează dizolvarea aluminiului care se separă la suprafața băii de cupru datorită densității mici, $2,7\text{g}/\text{cm}^3$ (față de $8,9\text{g}/\text{cm}^3$ la cupru). Zincul se adaugă după omogenizarea aluminiului și evacuarea completă a zgurii (abundentă după alierea cu aluminiu).

Temperatura băii, la alierea cu zinc, nu trebuie să depășească 1150°C . Pentru corecția compoziției chimice se efectuează analize rapide (max. 15 min) cu aparatură specializată. Corecția se efectuează prin adaos sau prin diluare într-un timp cât mai scurt, evitându-se efectele negative ale menținerii aliajului în cuptor.

Turnarea se execută gravitațional sau sub presiune, în forme sau continuu, în vederea obținerii de lingouri destinate deformării plastice sau pentru obținerea monocristalelor.

Temperatura de turnare se adoptă în funcție de compoziția aliajului, utilizând diagrama de echilibru fazic și nu trebuie să depășească 50-100°C peste temperatura lichidus. Importantă la turnare este și realizarea unei viteze de răcire optime.

La răcirile lente se obțin granulații mari și apar fenomene de licație a fazelor bogate în cupru la partea inferioară a lingoului. Răcirile rapide pot determina microretasuri din cauza valorilor ridicate ale contracției volumice (4,9 - 7,1%) sau sufluri din cauza hidrogenului care își micșorează solubilitatea în faza solidă și nu poate fi eliminat integral.

3.Modul de lucru

3.1. Aparatură și materiale

Pentru elaborare se utilizează un cuptor electric cu încălzire prin inducție de înaltă frecvență (20Khz) cu creuzet din grafit, prezentat în **fig.5**.

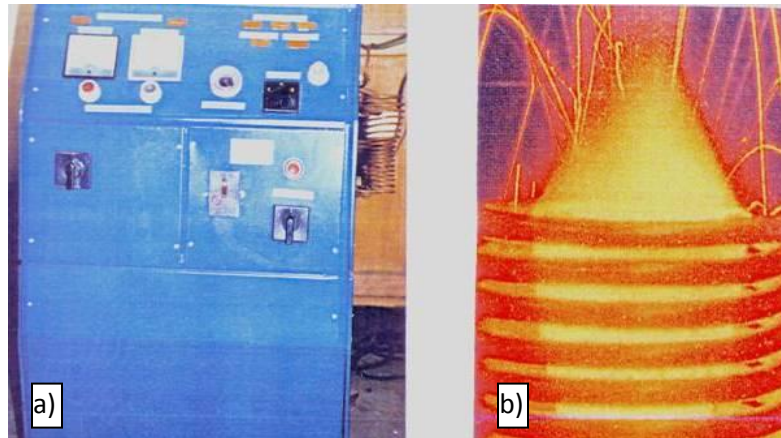


Fig.5. Cuptor electric cu încălzire prin inducție de înaltă frecvență: a - panoul de comandă; b - ansamblul creuzet-inductor în timpul topirii unei alame prezentând efectul vaporizării zincului.

Următoarele materiale se vor folosi ca încărcătură la elaborare:

- cupru electrolitic (min.99,95%Cu, STAS 270/1-88);
- zinc electrolitic (min.99,5%Zn, STAS 646-88);
- prealiaj CuAl40 cu temperatura de topire de 648°C.
- flux de acoperire (25%NaCO₃, 65%SiO₂ și 10%NaCl).

Stabilirea compoziției chimice

Conducătorul lucrării precizează temperatura critică M_s a aliajului ce se va elabora. Studenții vor calcula, folosind relația (2.) cinci compoziții diferite ale unor A.M.F.(aliaje cu memoria formei) Cu-Zn-Al care să posede același M_s dat. În acest calcul

se va avea în vedere ca procentajul elementelor Zn și Al să fie în domeniul uzual. Se va calcula titlul “ t ” al celor 5 aliaje utilizând relația (1.) și se vor comenta cele cinci compoziții din punct de vedere al structurii, localizând aliajele pe diagramele de echilibru (**fig.2** și **fig.3**) și proprietăților conferite aliajelor (inclusiv proprietățile tehnologice), și se va adopta una din compoziții argumentând alegerea făcută. Pentru desfășurarea lucrării mai sunt necesare un pirometru pentru determinarea temperaturii, o balanță tehnică pentru dozarea încărcăturii și determinarea pierderilor tehnologice și un microscop optic pentru studiul aliajului elaborat.

3.2. Calculul și pregătirea încărcăturii

Se face calculul încărcăturii pentru obținerea compoziției adoptate și pentru 100 g de aliaj lichid, utilizând următorul algoritm.

Cantitatea elementelor chimice din încărcătură $\langle E \rangle$, [g], se calculează cu relația

$$\langle E \rangle = \frac{[E] \cdot 100}{(100 - a_E)}, \quad (10.)$$

unde: [E] – reprezintă procentul de element E din compoziția finală;

a_E – arderea elementului E, în %.

Se dau $a_{Cu} = 0,5\%$, $a_{Al} = 1\%$ și $a_{Zn} = 5\%$.

Masa totală a elementelor de aliere din încărcătură, $\langle M \rangle$, [g], se calculează cu relația (11.)

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^n \langle E \rangle_i, \quad (11.)$$

unde: n – numărul elementelor chimice ale aliajului; în cazul aliajului Cu-Zn-Al, n = 3.

Masa fiecărui prealiaj în parte din încărcătură (dacă se utilizează prealiaje), $M_{Cu_xE_y}$, [g], se calculează cu relația (12.)

$$M_{Cu_xE_y} = \frac{100 \cdot \langle E \rangle}{y}, \quad (12.)$$

unde: Cu_xE_y – simbolizează prealiajul (de exemplu $Cu_{30}Al_{70}$);

y – procentul elementului chimic E din prealiajul Cu_xE_y .

Masa cuprului adusă de fiecare prealiaj în parte, în încărcătură, se notează cu Cu_{PE} , [g], și se calculează cu relația

$$Cu_{PE} = \frac{M_{Cu_xE_y} \cdot X}{100}, \quad (13.)$$

unde: Cu_{PE} - masa cuprului adusă în încărcătură de prealiajul ce conține elementul E;

X - procentul de cupru din prealiajul Cu_xE_y .

Masa cuprului electrolitic ce trebuie introdus în încărcătură, se notează cu M_{Cu} , [g], și se calculează cu relația:

$$M_{Cu} = \langle Cu \rangle - \left(\sum Cu_{PE} \right), \quad (14.)$$

unde: $\sum Cu_{PE}$ este masa totală a cuprului adus de prealiaje în încărcătură.

Masa totală a componentelor metalice (M') din încărcătură, necesară pentru obținerea unei cantități de 100 g de baie metalică, se obține din relația

$$\langle M' \rangle = \sum_{i=1}^n Mi_{Cu_xE_y} + M_{Cu}, \quad (15.)$$

unde: n - numărul prealiajelor introduse în încărcătură;

$Mi_{Cu_xE_y}$ - masa fiecărui prealiaj din încărcătură calculată cu relația (6.);

Eroarea bilanțului de materiale din încărcătură, ε , [%], se calculează cu relația (16.)

$$\varepsilon = \frac{\langle M \rangle - \langle M' \rangle}{\max(\langle M \rangle, \langle M' \rangle)} \cdot 100 \quad (16.)$$

unde: $\varepsilon \leq 0,5 \%$.

În cadrul lucrării se va elabora o cantitate Q [g] de aliaj, cantitate ce reprezintă baia metalică ce se va obține. Cantitatea Q se va preciza de conducătorul lucrării în funcție de baza materială existentă la momentul respectiv, starea creuzetului etc.

Pentru a obține masele componentelor necesare elaborării unei cantități Q de aliaj, valorile obținute pentru 100 g se vor înmulți cu coeficientul $K = Q/100$.

Pierderea zincului pe durata elaborării prin fenomenul de vaporizare se va evalua prin determinarea masei (utilizând balanța) aliajului după elaborare și solidificare și raportarea acestei mase la masa încărcăturii metalice utilizate, neglijându-se pierderile prin vaporizarea elementelor Cu și Al, precum și cele prin oxidare a acestora.

Materialele metalice se debitează prin tăiere sau spargere la dimensiuni convenabile șarjării cu dimensiuni de gabarit de maximum 5x5 mm, astfel încât la încărcare să nu depășească marginea creuzetului. Fluxul va fi uscat în etuvă la temperatura de 100-150°C.

După pregătirea încărcăturii se efectuează următoarele operații:

- Se curăță creuzetul cuptorului de eventualele resturi de material sau zgură rămase de la topirile anterioare și se verifică gradul de uzură. În cazul utilizării creuzetelor noi se verifică integritatea acestora;
- Se controlează funcționarea instalației de absorbție a gazelor de deasupra cuptorului;
- Se pregătesc formele pentru turnarea epruvetelor;
- Se deschide circuitul de răcire al cuptorului și dacă presiunea apei de răcire are tendință de scădere sau presiunea este scăzută nu se conectează instalația electrică a cuptorului la rețea;
- Dacă presiunea este normală se conectează la rețea instalația ce deservește cuptorul cu inducție prin comutarea pârghiei de conectare la rețea.

În continuare conducătorul de lucrare va efectua toate comenzile electrice pentru încălzirea creuzetului din grafit cu un regim termic moderat până la atingerea temperaturii de 400°C.

La topirea aliajelor Cu-Zn-Al se respectă următoarea ordine de introducere a componentelor: Cu, Al, Zn. După topirea cuprului se introduce aluminiul împreună cu o parte din cupru solid sub formă de prealiaj CuAl, pentru a diminua supraîncălzirea topiturii datorită reacției aluminotermice dintre aluminiu și oxigen. Temperatura la topire se limitează la maximum 1200°C datorită pierderilor prin evaporare și favorizării dizolvării gazelor.

Turnarea se efectuează direct din creuzet în forme metalice preîncălzite sau aliajul elaborat poate rămâne în creuzetul din grafit în cazul utilizării unice a creuzetului.

Pentru îmbunătățirea randamentelor de asimilare a zincului și aluminiului se pot utiliza și prealiaje (CuZn și CuAl) de compoziție cunoscută dar elaborate tot din componente pure. În calitate de fluxuri se pot utiliza mangal, sticlă, borax, praf de cocs, negru de fum, SiO_2 , CaF_2 , Na_3AlF_6 , Na_2CO_3 , NaCl , MgCl_2 , și KCl (separat sau în amestecuri).

3.3. Interpretarea rezultatelor

Pe parcursul elaborării studenții vor consemna ordinea de încărcare a componentelor, masa și modul de pregătire a acestora, temperaturile măsurate, compoziția chimică - înainte de corecție și după corecție (în cazul în care există și un aparat de analiză rapidă). Se cântărește cantitatea de aliaj obținută și se calculează indicele de scoatere (*I_s*). Se fac aprecieri asupra pierderilor de material cauzate de

vaporizarea și oxidarea elementelor de aliere, comparând compoziția chimică calculată cu compoziția chimică obținută prin analiza spectrală.

$$I_s = \frac{Q_f}{Q_i} \cdot 100 \quad [\%], \quad (17)$$

unde: Q_i – masa componentelor introduse, [g] ,

Q_s – masa aliajului elaborat, [g].

În final, se analizează structura aliajului obținut și se identifică constituenții utilizând diagrama de echilibru termodinamic (fig.3.).

Bibliografie

1. Șontea, S., Vlădoi, M., Zaharia, N., Metale și aliaje neferoase de turnătorie, Scrisul românesc, Craiova, 1981.
2. Patoor, E., Berveiller, M., Technologie des alliages à mémoire de forme, Comportement mécanique et mise en oeuvre, Hermes, Paris, 1994
3. Guenin, G., Memoire de forme et alliages cuivreux, Traitement thermique, 234, 1990, pag. 21-26.
4. Tataka T., Cu-based shape memory alloys Shape Memory Materials,(Otsuka, K. and Wayman , C.M.,eds.) Cambridge University Press,1998, 240-266.
5. Eucken, S. (editor): Progress in Shape Memory Alloys, D.G.M. Informationsgesellschaft, Verlag, 1992, ISBN 3-88355-178-3.
6. Contardo, L, Guenin, G. - Training and Two - Way Memory Effect in Cu-Zn-Al Alloy. Acta Metallurgica, 38, 1990, pag. 1267-1272.
- 7.Adachi, K., Perkins, I., Wayman, CM. - Type II Twins in Self-Acomodating Martensite Plate Variants in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy. Acta metall. 24, 1986, pag. 2471-2485.
- 8.Pyoung-Kil Yoo, Gwang-Soo and Hyo-Youl Park, Some Quaternary Cu-Zn-Al-Ni Shape Memory Alloys for Ms Bellow Room Temperature, Scripta metall. et mater., voi.31, nr.12, 1994, pag. 1635-1637.
- 9.Ienciu, M., - Aliaje neferoase speciale, Ed.D.P. 1980.