

## CUPRINS

<b>1. Materiale metalice obținute prin tendința spre echilibrul chimic între o matrice metalică în stare lichidă și o fază creată, în mod artificial, în ea .....</b>	<b>5</b>
1.1. Echilibrul termochimic total ce se stabilește între două faze termodinamice.....	5
1.2. Echilibrul ce se stabilește între matricea metalică și modificator.....	7
1.2.1. Matricea metalică și modificatorul sunt monocomponente .....	7
1.2.2. Matricea metalică este multicomponentă și modificatorul este monocomponent .....	15
1.2.2.1. Matricea metalică.....	15
1.2.2.2. Modificatorul .....	19
1.2.2.2.1. Modificatorul este în starea de agregare gazoasă.....	19
1.2.2.2.2. Modificatorul este în starea de agregare lichidă .....	24
1.2.2.2.3. Modificatorul este în stare solidă.....	25
1.2.3. Matricea metalică și modificatorul sunt faze multicomponente.....	26
1.2.3.1. Modificatorul este în starea de agregare gazoasă .....	26
1.2.3.1.1. Feroaliaj și prealiaj .....	26
1.2.3.1.2. Amestec mecanic.....	26
1.2.3.2. Modificatorul este în starea de agregare lichidă.....	27
1.2.3.3. Modificatorul este în starea de agregare solidă.....	29
1.3. Formarea fazei în matricea metalică lichidă.....	30
1.3.1. Modificatorul este sub formă de bule .....	30
1.3.2. Modificatorul este sub formă de picături .....	43
1.3.3. Modificatorul este sub formă de granule .....	46
Bibliografie .....	48
<b>2. Aliaje cu memoria formei .....</b>	<b>50</b>
2.1. Caracterizarea aliajelor cu memoria formei (AMF).....	51
2.1.1. Efectul simplu de memorie a formei.....	57
2.1.2. Efectul dublu de memorie a formei .....	61
2.1.3. Efectul de memorie complet reversibil .....	63
2.1.4. Deteriorarea efectului de memorie a formei .....	64
2.1.5. Histerzismul termic.....	66
2.2. Obținerea aliajelor cu memoria formei.....	67
2.2.1. Clasificarea aliajelor cu memoria formei în funcție de compoziția chimică.....	67
2.2.2. Restricții de obținere a AMF .....	67
2.2.3. Elaborarea AMF Ni-Ti .....	68
2.2.4. Tratamentul termic primar .....	71
2.2.5. Prelucrări termomecanice de obținere a formelor calde și reci .....	71
2.2.3. Aplicații ale AMF.....	72

Bibliografie .....	74
<b>3. Materiale metalice cu aplicații în industria nucleară .....</b>	<b>75</b>
3.1. Reactorul nuclear .....	75
3.1.1. Construcție .....	75
3.1.2. Reactorul nuclear – funcționare .....	79
3.1.3. Securitatea nucleară .....	80
3.2. Zirconiu .....	81
3.2.1. Zirconiu – definiție mineralogică și principii de obținere .....	81
3.2.2. Purificarea compușilor de zirconiu .....	87
3.2.3. Purificarea zirconului .....	88
3.2.4. Controlul purității zirconului .....	88
3.2.5. Obținerea semifabricatelor de zirconiu și a pieselor finite .....	89
3.2.6. Utilizarea zirconului în domeniul nuclear .....	90
3.3. Alumiiniu .....	90
3.4. Caracteristicile materialelor metalice pentru reactoarele nucleare ..	93
<b>4. Aliaje amorfe .....</b>	<b>98</b>
4.1. Considerații generale .....	98
4.2. Metode de obținere a aliajelor amorfe .....	99
4.2.1. Depunerea din vapori .....	99
4.2.2. Electrodepunerea și depunerea chimică .....	100
4.2.3. Pulverizarea catodică .....	100
4.2.4. Metode de obținere a aliajelor amorfe prin călire din stare lichidă (procedee discontinue) .....	102
4.2.4.1. Metoda undei de șoc (a tunului) .....	102
4.2.4.2. Metode de centrifugare .....	105
4.2.4.3. Forjarea din stare lichidă (metoda pistonului) .....	105
4.2.4.4. Metoda catapultă de torsiune .....	107
4.2.5. Metode de obținere a aliajelor amorfe prin călire din stare lichidă (procedee continue) .....	108
4.2.5.1. Procedee Taylor de tragere a firelor din topitură .....	108
4.2.5.2. Procedee de extruziune în stare lichidă combinat cu solidificarea jetului metalic liber .....	109
4.2.5.3. Procedee de extruziune în stare lichidă urmată de laminarea jetului .....	113
4.2.5.4. Procedee de extruziune în stare lichidă urmată de solidificarea jetului de aliaj pe blocul de răcire .....	114
4.2.5.5. Metoda de extracție din topitură a firelor și benzilor .....	117
Bibliografie .....	119
<b>5. Oțeluri inoxidabile și refractare .....</b>	<b>120</b>
5.1. Prezentare generală .....	120
5.2. Clasificarea .....	121

5.3. Influența unor elemente chimice din compoziția chimică asupra caracteristicilor oțelurilor inoxidabile și refractare .....	123
5.3.1. Carbonul .....	123
5.3.2. Azotul .....	124
5.3.3. Sulfur, seleniul, telurul, cuprul și zirconiu .....	124
5.3.5. Aliaje Ce-La („Mischmetall”) .....	125
5.4. Caracteristici ale oțelurilor inoxidabile și refractare .....	125
5.4.1. Oțeluri martensitice .....	125
5.4.2. Oțeluri feritice.....	125
5.4.3. Oțeluri austenitice.....	126
5.4.4. Oțeluri austenit-feritice.....	127
5.4.5. Oțelurile cu durificare structurală .....	127
5.5. Elaborarea .....	127
5.5.1. Elaborarea în cuptorul electric cu arc prin procese de oxidoreducere .....	132
5.5.2. Elaborarea prin procedee de diluție a presiunii parțiale a monoxidului de carbon .....	137
5.5.3. Elaborarea prin decarburare cu oxigen în instalații de vid.....	143
5.5.4. Elaborarea cu adaosuri de azot .....	147
5.6. Oțeluri cu durificare prin dispersie (tip Maraging) .....	147
BIBLIOGRAFIE .....	152
<b>6. Metale și aliaje de înaltă puritate .....</b>	<b>153</b>
6.1. Micșorarea conținutului de elemente chimice cu statutul de impurități .....	153
6.1.1. Tratarea băii metalice cu fondant.....	153
6.1.2. Tratarea băii metalice cu gaze reactive .....	158
6.1.3. Tratarea băii metalice cu agenți oxidanți .....	161
6.1.4. Rafinarea băii metalice prin licuație .....	162
6.1.5. Rafinarea băii metalice prin intermediul atmosferei depresurizate.....	163
6.2. Micșorarea conținutului de incluziuni nemetalice.....	170
6.2.1. Blocarea.....	170
6.2.2. Sedimentarea .....	174
6.2.3. Intercepția .....	175
6.2.4. Flotația .....	175
6.2.5. Câmpul electromagnetic .....	176
6.2.6. Aglomerarea incluziunilor nemetalice.....	177
6.3. Eliminarea gazelor din topiturile metalice .....	177

6.3.1. Degazarea cu agenți în stare solidă.....	191
6.3.2. Degazarea prin barbotare cu gaze inerte .....	192
6.3.3. Degazarea prin barbotare cu gaze reactive .....	193
6.3.4. Degazarea prin barbotare cu amestec de gaze inerte și reactive .....	195
6.3.5. Degazarea în atmosferă depresurizată .....	198
6.3.6. Degazarea prin oxidare .....	199
6.3.7. Degazarea prin intermediul metalelor ce declanșează reacție de adiție pentru gaze.....	200
6.3.8. Degazarea prin fierbere a băii metalice .....	200
6.3.9. Degazarea prin difuzie .....	201
6.3.10. Degazarea unei băii metalice prin formarea bulelor de gaz ..	201
6.3.11. Degazarea unui aliaj lichid prin pendularea temperaturii băii metalice sub și peste temperatura liniei lichidus din diagrama de echilibru.....	201
6.3.12. Degazarea prin elaborarea aliajelor în cuptoare electrice cu încălzire prin inducție .....	202
6.3.13. Degazarea cu ultrasunete .....	202
6.3.14. Degazarea în vid și cu ultrasunete .....	203
Bibliografie .....	205
<b>7. Nanomateriale.....</b>	<b>206</b>
7.1. Definiție .....	206
7.2. Nanotuburi – fullerene .....	207
Bilbiografie .....	217
<b>8. Biomateriale .....</b>	<b>218</b>
8.1. Clasificare biomateriale.....	219
8.2. Biomateriale metalice folosite în implanturi .....	220
8.2.1. Oțelurile inoxidabile .....	220
8.2.2. Aliaje pe bază de cobalt .....	223
8.2.3. Aliaje pe bază de titan și titan .....	229
8.2.4.2. Aurul și aliajele sale .....	233
8.2.4.3. Aliajele Ni-Ti .....	234
8.2.5. Alte metale.....	234
8.2.5.1. Tantalul .....	234
8.2.5.2. Platina .....	235
Bibliografie .....	235

## **1. Materiale metalice obținute prin tendința spre echilibrul chimic între o matrice metalică în stare lichidă și o fază creată, în mod artificial, în ea**

### **1.1. Echilibrul termochimic total ce se stabilește între două faze termodinamice**

O fază termodinamică reprezintă o zonă din spațiu, ce este ocupată de o substanță (un material) omogenă, adică, respectiv, ce are aceleași proprietăți fizico-chimice în toate punctele zonei la care se face referință.

Echilibrul termodinamic total se manifestă prin echilibrele parțiale termic, mecanic și chimic.

Dacă echilibrul termic se definește prin intermediul parametrului temperatură iar echilibrul mecanic se ia în considerație prin intermediul parametrului presiune, echilibrul chimic este analizat prin intermediul factorului potențial chimic.

Metoda de obținere de materiale metalice noi, prin metoda tendinței spre echilibru chimic, se aplică numai cazului în care matricea metalică este în stare lichidă.

Fie că se notează matricea metalică lichidă cu 1.

Printr-un procedeu consacrat, se creează în matricea metalică lichidă o fază termodinamică ce se notează cu 2.

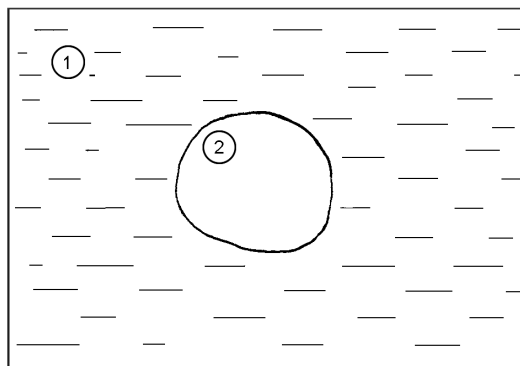
Sistemul metalic format din fazele 1 și 2 este reprezentat schematic în figura 1.1.

Faza 2 se numește modificator.

În cazul în care modificatorul este în stările de segregare lichidă sau gazoasă, echilibrele termic și mecanic se obțin ușor,

acestea realizându-se atunci când temperatura are aceeași valoare în notate punctele celor două faze în contact, respective, atunci când presiunea este aceeași în toate punctele celor două faze.

Echilibrul chimic între cele două faze ale sistemului metalic din figura 1.1 se consideră că este realizat doar atunci când potențialele chimice ale elementelor chimice componente au aceeași valoare în toate punctele celor două faze componente.



**Fig.1.1. Schema sistemului metalic reprezentat de o matrice metalică lichidă și o fază creată în mod artificial în ea. 1 – matrice metalică lichidă; 2 – fază creată în mod artificial.**

În acest capitol se analizează echilibrul chimic.

Echilibrul chimic se obține în urma desfășurării unor procese de difuzie a elementelor chimice.

La temperatura mediului ambiant procesul de difuzie a elementelor chimice se desfășoară cu viteze foarte mici într-un mediu solid. Aici se poate da ca exemplu tratamentul termic de îmbătrânire naturală, tratament ce se întâlnește la piesele de oțel. Odată cu creșterea temperaturii și cu atât mai mult cu cât aceasta are valori mari (de exemplu, temperaturi de ordinul 900°C în cazul oțelurilor și fontelor), procesele de difuzie a elementelor chimice într-un mediu metalic solid devin semnificative ca

mărime. Astfel, dacă îmbătrânirea naturală durează zeci de ani, la o piesă de oțel, o recoacere de grafitizare durează câteva zile la o piesă de fontă albă. Cu totul altfel stau lucrurile dacă matricea metalică este în stare lichidă iar modificatorul este în stările lichidă sau gazoasă – în asemenea cazuri, durata unui proces de difuzie pentru un element chimic este de ordinul zecilor de secunde și, în condiții obișnuite de răcire, se desfășoară în timpul scăderii temperaturii pentru matricea metalică lichidă într-un interval de câteva zeci de grade.

## **1.2. Echilibrul ce se stabilește între matricea metalică și modificator**

### **1.2.1. Matricea metalică și modificatorul sunt monocomponente**

Calitatea de monocomponentă pentru o fază înseamnă că respectiva fază conține doar un element chimic. Teoretic această situație este posibilă, însă, în practică, intervine și noțiunea de grad de puritate, adică, pe lângă elementul chimic de bază există și elemente chimice ca impurități, în cantitate de zecimi de procent sau mai puțin.

În demersul teoretic ce se prezintă în continuare, se acceptă situația de monocomponente ca definiție.

Matricea metalică este considerată, înainte de introducerea modificatorului în ea, în stare de echilibru termodinamic total, adică, temperatura, presiunea și potențialul chimic al elementului chimic component sunt aceleași în toate punctele.

Pentru o substanță monocomponentă potențialul chimic este egal cu entalpia liberă a unității de masă.

Fie că matricea metalică (faza 1) este formată din elementul chimic E iar modificatorul (faza 2) este format din elementul chimic F.

Entalpia liberă, la modul general, reprezintă potențialul termodinamic izobar și se exprimă, prin definiție, cu relația (1).

$$G = H - TS, \quad (1)$$

în care,

G – entalpia liberă, numită și energia liberă Gibbs sau energia Gibbs și chiar funcția Gibbs;

H – entalpia;

T – temperatura;

S – entropia.

Entalpia liberă, G, este o funcție de stare a unui sistem termodinamic.

Prin sistem termodinamic se înțelege un corp, o parte a unui corp sau un grup de corpuri, delimitat de restul corpurilor care îl înconjoară printr-o suprafață de control, prin care sistemul termodinamic poate să efectueze un schimb de energie (sub formă de căldură sau lucru mecanic) și de substanță. Prin urmare, matricea metalică și modificatorul sunt sisteme termodinamice.

Entalpia, H, este o funcție de stare a unui sistem termodinamic.

Prin stare (la un moment dat) se înțelege totalitatea proprietăților (în acel moment) ale unui sistem (se face referință la diferite mărimi fizice).

Pentru matricea metalică monocomponentă lichidă, dar, și pentru modificatorul monocomponent în stare lichidă, starea de echilibru este descrisă de variabilele entropie, S, și presiune, p. Astfel, entalpia se exprimă cu relația (2).

$$H(S, p) = U + pV, \quad (2)$$

în care,

U – energia internă;

V – volumul.

Energia internă este o funcție de stare a unui sistem termodinamic și reprezintă energia (potențialul care determină schimbări) tuturor formelor microscopice de energie a unui sistem fizic sau chimic.



Entropia este o funcție de stare ce reprezintă o măsură a cât de aproape de echilibrul termodinamic este un sistem termodinamic. Entropia este definită prin relația (3).

$$S_A = \int_{A_0}^A \frac{dQ_{rev}}{T}, \quad (3)$$

în care,

A – starea la care se referă entropia  $S_A$ ;

$A_0$  – starea de referință;

$dQ_{rev}$  – cantitatea de căldură schimbată cu exteriorul într-o transformare reversibilă, între stările A și  $A_0$ ;

T – temperatura absolută la care are loc transformarea.

Potențialul chimic pentru o masă omogenă reprezintă raportul dintre energia masei respective și cantitatea de substanță adăugată, de altă natură, în cantitate infinitesimală, în circumstanțele în care masa omogenă inițială a rămas omogenă iar entropia și volumul ei au rămas constante. Potențialul chimic se notează cu  $\mu$ .

Pentru a studia ce se întâmplă între două faze monocomponente în contact, se ia ca exemplu, stare lichidă pentru matricea metalică și modificator (fazele 1 și, respectiv, 2).

Dacă entalpia liberă se notează cu G, aceasta referindu-se la toată faza termodinamică monocomponentă, fie că se notează cu g entalpia liberă a unității de masă.

Pentru o fază termodinamică monocomponentă, entalpia liberă a unității de masă este o funcție de presiune și temperatură  $g(p, T)$ .

Existența sistemului metalic prezentat în figura 1 este condiționată de nedizolvarea elementului F în matricea metalică (în caz contrar, elementul F va fi un element de aliere) și de nedizolvarea elementului E în modificator.

În circumstanțele acestui paragraf, elementul chimic F este chiar modificatorul.

Modificatorul ce se introduce în matricea metalică nu trebuie să-i schimbe acesteia compoziția chimică. Conținutul de modificator se referă la cantitatea de element chimic F remanent,

după solidificarea matricei metalice. Conținutul de element F, după solidificare este în funcție de natura matricei metalice. De exemplu, pentru o matrice metalică feroasă, conținutul de element F, după solidificarea matricei metalice, trebuie să fie de maximum 0,05%.

Echilibrul dintre matrice metalică și modificador se exprimă prin egalitatea potențialelor chimice ale acestora – relația (4).

$$\mu_1 = \mu_2, \quad (4)$$

în care 1 și 2 reprezintă cele două faze în contact (matricea metalică și modificadorul, așa cum s-a menționat anterior, în stare lichidă în exemplul dezvoltat).

În cazul fazelor monocomponente, echilibrul chimic se exprimă și prin intermediul potențialelor chimice ale elementelor E și F, conform relațiilor (5) și (6).

$$(\mu_E)_1 = (\mu_E)_2, \quad (5)$$

în care,

$(\mu_E)_1$  – potențialul chimic al elementului E în faza 1;

$(\mu_E)_2$  – potențialul chimic al elementului E în faza 2.

$$(\mu_F)_1 = (\mu_F)_2, \quad (6)$$

în care,

$(\mu_F)_1$  – potențialul chimic al elementului F în faza 1;

$(\mu_F)_2$  – potențialul chimic al elementului F în faza 2.

Luând în considerație identificarea potențialului chimic cu entalpia liberă a unității de masă în cazul celor două faze monocomponente, starea de echilibru chimic (4) se reprezintă și prin relația (7).

$$g_1(p, T) = g_2(p, T), \quad (7)$$

în care,

$g_1(p, T)$  – entalpia liberă a unității de masă, pentru faza 1;

$g_2(p, T)$  – entalpia liberă a unității de masă, pentru faza 2.

Luând în considerație elementul E, unic component al fazei 1, și elementul F, unic component al fazei 2, starea de echilibru (7) se exprimă și prin relațiile (8) și (9).

$$(g_E(p, T))_1 = (g_E(p, T))_2, \quad (8)$$

în care,

$(g_E(p, T))_1$  – entalpia liberă a unității de masă, pentru elementul E din faza 1;

$(g_E(p, T))_2$  – entalpia liberă a unității de masă, pentru elementul E din faza 2.

$$(g_F(p, T))_1 = (g_F(p, T))_2, \quad (9)$$

în care,

$(g_F(p, T))_1$  – entalpia liberă a unității de masă, pentru elementul F din faza 1;

$(g_F(p, T))_2$  – entalpia liberă a unității de masă, pentru elementul F din faza 2

În momentul creării fazei 2 în matricea metalică lichidă, entalpia liberă a sistemului metalic format din matricea metalică lichidă și modificatorul lichid este  $G_i$  și este format din entalpiile libere ale fazelor componente, relația (10).

$$G_i = G + E, \quad (10)$$

în care,

$G_i$  – entalpia liberă inițială a sistemului metalic;

$G_{1_i}$  – entalpia liberă inițială a matricei metalice;

$G_{2_i}$  – entalpia liberă inițială a modificadorului.

La modul general, între entalpia liberă, masă și entalpia liberă a unității de masă, există relația 11, în condiții de presiune și temperaturi date.

$$G(p, T, M) = M \cdot g(p, T), \quad (11)$$

în care,

$M$  – masa sistemului metalic luat în considerație;

Relația (10), explicitată, este de forma (12).

$$G_i = M \cdot g_{p, T} \quad M \cdot g_{p, T}$$

(12)

în care,

$M_{1_i}$  – masa matricei metalice – a fazei 1;

$M_{2_i}$  – masa matricei metalice – a fazei 2.

Echilibrul dintre fazele 1 și 2 este dat de îndeplinirea relațiilor (6) și (7).

Fie că echilibrul exprimat prin relațiile (6) și (7) nu este realizat, adică, potențialul chimic al fazei 1 este mai mare decât potențialul chimic al fazei 2 sau entalpia liberă a unității de masă corespunzătoare fazei 1 este mai mare decât entalpia liberă a unității de masă corespunzătoare fazei 2 (relația (13)).

$$g_1(p, T) > g_2(p, T) \quad (13)$$

Dacă se înmulțește inegalitatea (13) cu  $M_1$ , se obține inegalitatea (14).

$$M_{1_i} \cdot g_1(p, T) > M_{1_i} \cdot g_2(p, T), \quad (14)$$

Urmează adăugarea la fiecare membru al inegalității (14) a entalpiei libere corespunzătoare fazei 2, obținându-se inegalitatea (15).

$$M_{1_i} \cdot g_1(p, T) + M_{2_i} \cdot g_2(p, T) > M_{1_i} \cdot g_2(p, T) + M_{2_i} \cdot g_2(p, T) \quad (15)$$

Ordonată, inegalitatea (15) devine inegalitatea (16), iar ținând seama de relația (12), se obține inegalitatea (17).

$$M_{1_i} \cdot g_1(p, T) + M_{2_i} \cdot g_2(p, T) > [(M)_{1_i} + M_{2_i}] \cdot g_2(p, T) \quad (16)$$

$$G_i > [(M)_{1_i} + M_{2_i}] \cdot g_2(p, T) \quad (17)$$

Prin urmare, dacă se intervine perturbându-se echilibrul prin inegalitatea (13), se obține situația reprezentată de inegalitatea (17).

Inegalitatea (17) arată că, perturbându-se echilibrul, între matricea metalică și modificador au avut loc procese ce au determinat ca entalpia liberă a sistemului să se micșoreze față de entalpia liberă inițială a sistemului.

Inegalitatea (17) arată că minimumul entalpiei libere este realizat atunci când întreaga masă de substanță a sistemului metalic se află în faza 2. Mai precis, minimumul entalpiei libere este obținut atunci când toată matricea metalică a difuzat în modificador. Atât timp cât există inegalitatea (13) – perturbarea –, elementul chimic E difuzează în modificador – în elementul chimic F. Persistența perturbării (13) determină ca întreaga cantitate de element E să difuzeze în elementul F.

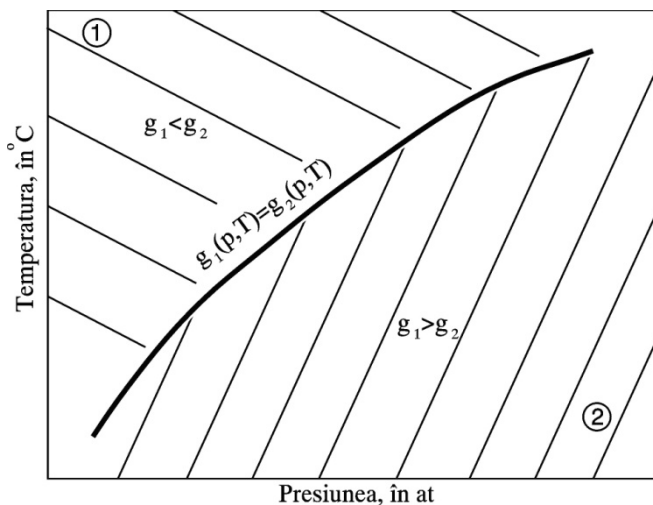
Dacă, în timpul difuziei elementului E în elementul F, se stabilește, din nou, egalitatea (7) – dacă se stabilește echilibrul –, difuzia elementului E în elementul F este întreruptă.

Rezultatul perturbării echilibrului (7), exprimat de inegalitatea (17), conduce în final la dispariția sistemului metalic. Mai concret, sistemul metalic se transformă într-o fază termodinamică.

În circumstanțele perturbării (13), substanța trece din faza cu potențial chimic mai mare în faza cu potențial chimic mai mic, adică elementul E a trecut din matricea metalică în modifikator.

Dacă perturbarea este de tipul  $g_2(p, T) > g_1(p, T)$ , procesul de difuzie are loc în sens invers, respectiv elementul F difuzează în elementul E.

În figura 1.2 se prezintă starea de echilibru (7) reprezentată de curba  $g_1(p, T) = g_2(p, T)$  în diagrama cu coordonatele presiunea și temperatura. Curba de echilibru împarte diagrama în două domenii, respectiv domeniul fazei 1, notat cu cifra 1 încercuită și domeniul fazei 2, notat cu cifra 2 încercuită. În domeniul fazei 1 există inegalitatea  $g_2(p, T) > g_1(p, T)$  iar în domeniul fazei 2 există inegalitatea (13). În domeniul fazei 1, punctele considerate reprezintă stări în care doar starea 1 este stabilă (elementul F difuzează în elementul E). Punctele considerate în domeniul fazei 2 reprezintă stări în care doar starea 2 este stabilă. Punctele aflate de-a lungul curbei din figura 2, reprezintă stări în care fazele 1 și 2 coexistă în echilibru.



**Fig.1.2. Curba reprezentând stări în care fazele 1 și 2 coexistă în echilibru.**

### **1.2.2. Matricea metalică este multicomponentă și modificatorul este monocomponent**

Matricea metalică, de data aceasta, conține elementele chimice  $E_i$ , în care  $i > 1$ . În continuare, modificatorul este format din elementul chimic F.

#### **1.2.2.1. Matricea metalică**

O matrice metalică lichidă poate fi considerată omogenă, cu repartiția elementelor chimice componente ca atare sau poate fi considerată și cu prezența clusterilor de particule (aglomerări de particule). În cazul temperaturilor mari, clusterii de particule dispar.

Fiecărui element chimic îi este caracteristic un potențial chimic,  $\mu_{E_i}$ .

Prin definiție, [2], potențialul chimic al elementului

chimic  $E_i$  se calculează conform relației (18).

$$\mu_{E_i} = \mu_{E_i}^{\circ} + RT \ln a_{E_i}, \quad (18)$$

în care,

$\mu_{E_i}$  – potențialul chimic al elementului  $E_i$  din matricea metalică;

$\mu_{E_i}^{\circ}$  – potențialul chimic al elementului  $E_i$  dintr-o stare standard;

$R$  – constanta generală a gazelor;

$T$  – temperatura;

$a_{E_i}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_i$ .

Activitatea termodinamică a elementului  $E_i$  este definită prin relația (19).

$$a_{E_i} = f_{E_i} \cdot X_{E_i}, \quad (19)$$

în care,

$a_{E_i}$  – activitatea termodinamică a elementului  $E_i$ ;

$f_{E_i}$  – coeficientul de activitate termodinamică (factorul de activitate termodinamică) al elementului  $E_i$ ;

$X_{E_i}$  – fracția molară a elementului chimic  $E_i$ .

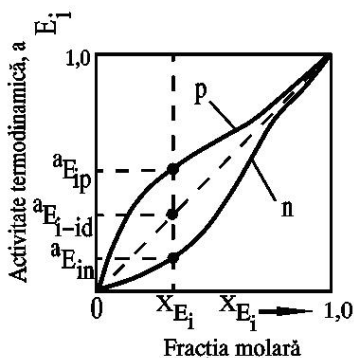
În cazul unei soluții ideale, coeficientul de activitate termodinamică este egal cu unitatea. Soluția ideală este soluția în care energia de interacțiune dintre dizolvant și elementul chimic solvent este de același ordin de mărime cu energia de interacțiune dintre particulele de solvent sau cu energia de interacțiune dintre particulele de solvent. Prin urmare, în cazul unei soluții ideale, activitatea termodinamică este identică cu fracția molară. În figura 3 se prezintă variația activității termodinamice a unui element  $E_i$  cu fracția molară a lui, într-o soluție. Astfel, în cazul unei soluții ideale, dependența este reprezentată cu o dreaptă întreruptă, în cazul unei soluții cu abatere negativă de la legea lui Raoult, dependența este reprezentată cu o curbă de linie continuă notată cu litera  $n$  iar în cazul unei soluții cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult, dependența este reprezentată cu o curbă de linie



continuă notată cu litera p.

În figura 1.3 este luat un exemplu de fracție molară, respectiv,  $X_{E_i}$ , căreia îi corespund următoarele valori ale activității termodinamice:  $a_{E_{in}}$  pentru soluția cu abatere negativă de la legea lui Raoult,  $a_{E_{id}}$  pentru soluția ideală și  $a_{E_{ip}}$  pentru soluția cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult.

Pentru o matrice metalică lichidă ideală, legea lui Raoult este exprimată de relația (20).



**Fig.1.3. Variația activității termodinamice a unui element  $E_i$ , într-o soluție, cu fracția molară a lui. p – soluție cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult; n – soluție cu abatere negativă de la legea lui**

**Raoult;  $X_{E_i}$  – fracția molară a**

**elementului chimic  $E_i$ ;  $a_{E_{in}}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_i$  din soluția**

**cu abatere negativă de la legea lui Raoult;  $a_{E_{id}}$  – activitatea**

**termodinamică a elementului chimic  $E_i$  din soluția ideală;  $a_{E_{ip}}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_i$  din soluția cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult, [3].**

$$X_{E_i} = p$$

(20)

în care,

$p_{E_i}^{ld}$  – presiunea de vapori a elementului  $E_i$  deasupra matricei metalice lichide ideale;

$P_{E_i}^0$  – presiunea de vapori a elementului  $E_i$  în stare pură.  
 Legea lui Raoult poate fi exprimată și prin relația (21).

$$p_{E_i} = P_{E_i}^0 \cdot X_{E_i}, \quad (21)$$

în care,

$p_{E_i}$  – presiunea de vapori a elementului  $E_i$  în soluție;

$P_{E_i}^0$  – presiunea de vapori a elementului  $E_i$  în stare pură.

Fracția molară a unui element  $E_i$  se calculează cu relația (22).

$$X_{E_i} = \frac{n_{E_i}}{\sum_{i=1}^m n_{E_i}},$$

(22)

în care,

$n_{E_i}$  – numărul de moli de element  $E_i$ ;

$\sum_{i=1}^m n_{E_i}$  – numărul total de moli ai elementelor din matricea metalică (relația 23).

$$\sum_{i=1}^m n_{E_i} = n_{E_1} + n_{E_2} + \dots + n_{E_m} \quad (23)$$

În cazul în care energia de interacțiune dintre dizolvant și elementul chimic solvat este mai mare decât energia de interacțiune dintre particulele fiecărui component, soluția prezintă o abatere negativă de la legea lui Raoult.

Dacă energia de interacțiune dintre dizolvant și elementul chimic solvat este mai mică decât energia de interacțiune dintre particulele fiecărui component, soluția prezintă abatere pozitivă de la legea lui Raoult.

Coeficientul de activitate,  $f_{E_i}$ , depinde de următorii factori:

- compoziția chimică a matricei metalice;
- presiunea de deasupra matricei metalice;
- temperatura matricei metalice.

Dependența de compoziția chimică a matricei metalice pentru coeficientul de activitate al unui element  $E_i$ , este realizată prin intermediul unor coeficienți de interacțiune ce sunt de ordinele unu, doi și doi de interacțiune combinată, [5], [6] și [7].

Dacă se ia în considerație coeficienții de interacțiune de ordinul unu, logaritmul în baza zece al coeficientului de activitate al elementului  $E_1$  se determină cu relația (24), sau, dizolvat, cu relația (25).

$$\lg f_{E_1} = f_{E_1} \cdot \%E$$

(24)

$$\lg f_{E_1} = e \cdot \%E + e \cdot \%E + e \cdot \%E + \dots + e \cdot \%E$$

(25)

în care,

$e_{E_i}$  – coeficientul de interacțiune, de ordinul unu, al elementului  $E_i$ ,  $i=1, 2, 3, \dots, m$ , asupra elementului chimic  $E_1$ ;

$\% E_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots, m$ , – proporția de element chimic  $E_i$  din matricea metalică;

$f_{E_1}$  – coeficientul de activitate termodinamică al elementului  $E_1$  din matricea metalică.

Coeficienții de interacțiune „e” depind de temperatură și au valori pozitive sau negative, valori ce sunt subunitare.

Depresiunea de deasupra matricei metalice micșorează valoarea coeficientului de activitate. Cu cât presiunea de deasupra matricei metalice este mai mică, cu atât coeficientul de activitate este mai mare.

Odată cu micșorarea temperaturii matricei metalice, coeficientul de activitate al unui element chimic din aceasta se mărește. Prin urmare, conform definiției activității termodinamice (relația (19)), activitatea termodinamică a unui element chimic  $E_i$  se mărește odată cu micșorarea temperaturii matricei metalice.

### **1.2.2.2. Modificatorul**

Modificatorul – faza 2 – poate fi la temperatura matricei metalice lichide, în stările de agregare gazoasă, lichidă și solidă.

#### **1.2.2.2.1. Modificatorul este în starea de agregare gazoasă**

În starea de agregare gazoasă, modificatorul se află în matricea metalică sub formă de bule.

În circumstanțele cantităților de matrice metalică cu care se vehiculează în practică, bulele de modificator au formă sferică, numită și nodulară.

Din punctul de vedere al stării de tensiuni, forma sferică a fazei 2 este cea preferată.

Deoarece distanța din particulele aflate în bule este mare, o cantitate mică de modificator introdusă în matricea metalică poate genera un volum total al bulelor mare. De exemplu, 0,1% element chimic modificator, F, introdus în matricea metalică, poate genera un volum total de bule de 25% din volumul ocupat de matricea metalică, [7].

Condiția ca elementul F să fie în stare gazoasă este ca temperatura de fierbere a elementului F să fie mai mică decât temperatura matricei metalice – relația (26).

$$T_{fF} < T$$

(26)

în care,

$T_{fF}$  – temperatura de fierbere a elementului chimic F, în  $^{\circ}\text{C}$ ;

$T_1$  – temperatura fazei 1, în  $^{\circ}\text{C}$ .

Tensiunea de vapori (presiunea de vapori) a elementului F este cu atât mai mare, cu cât, în circumstanțele îndeplinirii inegalității (26), temperatura de fierbere a elementului F este mai mică și cu cât temperatura matricei metalice este mai mare.

Tensiunea de vapori a elementului F se determină cu

relația (27), [8], [9].

$$p = p_a + \Delta p_s - \Delta p_d + \rho gh + \frac{2\sigma_{ma}}{r}, \quad (27)$$

în care,

$p$  – presiunea din bule, în  $\text{dyn}/\text{cm}^2$ ;

$p_a$  – presiunea atmosferică;  $p_a = 1,013 \cdot 10^6 \text{ dyn}/\text{cm}^2$ ;

$\Delta p_s$  = gradul de suprapresiune, în  $\text{dyn}/\text{cm}^2$  – relația (28);

$\Delta p_d$  = gradul de depresiune, în  $\text{dyn}/\text{cm}^2$  – relația (29);

$\rho$  – densitatea matricei metalice, în  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$g$  – accelerația gravitațională, în  $\text{cm}/\text{sec}^2$  –  $g = 980 \text{ cm}/\text{sec}^2$ ;

$h$  – înălțimea băii metalice, în  $\text{cm}$ ;

$\sigma_{ma}$  – tensiunea interfațială matrice metalică-aer, în  $\text{dyn}/\text{cm}$ ;

$r$  – raza bulei de modifikator, în  $\text{cm}$ .

$$\Delta p_s = p_s - p_a, \quad (28)$$

în care,

$p_s$  – suprapresiunea, în dyn/cm<sup>2</sup>;

$$\Delta p_d = p_a - p_d, \quad (29)$$

în care,

$p_d$  – depresiunea, în dyn/cm<sup>2</sup>.

Presiunea  $p$  din relația (27) este valabilă pentru o temperatură dată, presiunea depinzând de temperatură conform relației (30).

$$\log p = -\frac{a}{T} + b, \quad (30)$$

în care,

$a$  – coeficient mai mare decât 0;

$b$  – coeficient mai mare decât 0.

Viteza de ascensiune a unei bule prin matricea metalică, dacă raza ei este mai mică de  $1 \cdot 10^{-2}$  mm, se calculează cu relația (31), [8], [10], [11].

$$v_a = \frac{2r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9\eta}, \quad (31)$$

în care,

$v_a$  – viteza de ascensiune a bulei în baia metalică, în cm/sec;

$r$  – raza bulei, în cm;

$\rho_1$  – densitatea matricei metalice, în g/cm<sup>3</sup>;

$\rho_2$  – densitatea gazului din bulă, în g/cm<sup>3</sup>;

$g$  – accelerația gravitațională, în cm/sec<sup>2</sup>;

$\eta$  – viscozitatea matricei metalice, în g/cm·sec.

Dacă raza bulei este mai mare de  $1 \cdot 10^{-2}$  mm, viteza de ascensiune a ei, prin matricea metalică, este calculată cu relația (32), stabilită de Iavoviski.

$$V_a = \sqrt{\frac{8}{3} \cdot g \cdot \frac{r}{k_r} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_1}} \quad (32)$$

în care,

$k_r$  – coeficient de rezistență al matricei metalice.

Sursa [12] specifică, respectiv, că dacă criteriul Reynolds ( $r \cdot v_a \cdot \rho / \eta$ ) al matricei metalice se apropie de valoarea 1, viteza de ascensiune a unei bule de modificador, chiar dacă raza ei este mai mică de  $1 \cdot 10^{-2}$  mm, prin matricea metalică, trebuie să se calculeze cu relația (32).

Bulele de modificador trebuie să rămână în stare de suspensie în baia metalică o perioadă de timp cât mai mare, ceea ce, conform relației (31), înseamnă să fie realizate următoarele condiții:

- mărimea bulelor cât mai mică;
- diferența ( $\rho_1 - \rho_2$ ) cât mai mică;
- viscozitatea matricei metalice cât mai mare.

Relația (27) arată că în condițiile unui grad de depresiune cât mai mic și ale unui grad de suprapresiune cât mai mare, presiunea într-o bulă se mărește, ceea ce înseamnă micșorarea

razei pentru bulă, respectiv micșorarea vitezei de ascensiune a

bulei prin matricea metalică.

Deoarece, în relația (31), factorul rază,  $r$ , figurează la puterea a 2-a, înseamnă că rolul dimensiunilor bulelor de modificador pentru mărimea vitezei de ascensiune este mare.

Cu cât înălțimea matricei metalice este mai mare, cu atât presiunea din bule este mai mare, conform relației (27), raza bulelor este mai mică, și, astfel, viteza de ascensiune este mai mică. În practică, operația de modificare (de introducere a modificadorului în matricea metalică) se practică în recipiente

(oale de modificare, de exemplu), pentru care raportul dintre înălțime și diametru trebuie să fie de circa 1,5, [13], [14].

Dacă se explicitează factorul  $r$  din relația (31), de exemplu, și se înlocuiește în relația (27), se obține o imagine a factorilor care influențează presiunea din bule (relația (33)).

$$p = p_a + \Delta p_s - \Delta p_d + \rho g h + \frac{2\sigma_{ma}}{\sqrt{\frac{9\eta v_a}{2(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}}} \quad (33)$$

O analiză matematică a relației (33) indică cum trebuie să se acționeze asupra factorilor ce determină presiunea unei bule, în așa fel, încât, presiunea respectivă să fie cât mai mare, adică, raza bulelor să fie cât mai mică iar viteza de ascensiune prin matricea metalică să fie cât mai mică. Această analiză trebuie să țină seama de faptul că mărimea bulelor determină, ulterior, caracteristicile materialului metalic nou ce se obține.

Modificatorul se introduce în matricea metalică lichidă apelând la diverse tehnici ce țin seama de o serie de factori – condiții, ca, de exemplu, masa de matrice metalică ce se supune modificării, presiunea de deasupra matricei metalice, temperatura matricei metalice, starea de agregare a modificatorului, înălțimea matricei metalice, tensiunea de vapori a elementului F, mărimea granulației modificatorului etc.

Modificatorul se poate introduce în matricea metalică în toate stările de agregare – gazoasă, lichidă și solidă, [15], [16].

#### **1.2.2.2. Modificatorul este în starea de agregare lichidă**

În cazul în care modificatorul este în stare lichidă, după ce se introduce în matricea metalică lichidă, există în aceasta sub formă de picături.

În picături, distanța dintre particule este mult mai mică decât cea existentă în bule. Prin urmare, pentru a obține același



volum de fază 2, se impune o cantitate mai mare de modificador.

Condiția ca elementul F să fie în stare lichidă în matricea metalică este ca temperatura de fierbere a lui să fie mai mare decât temperatura matricei metalice, relația (34), iar temperatura de topire a lui trebuie să fie mai mică decât temperatura matricei metalice, relația (35).

$$T_{tF} > T_1 \quad (34)$$

$$T_{tF} < T_1, \quad (35)$$

în care,

$T_{tF}$  – temperatura de topire a elementului F.

Densitatea picăturilor de modifikatori se poate afla, față de densitatea matricei metalice, în următoarele trei situații:

– densitatea picăturilor este mai mică decât densitatea matricei metalice. În acest caz, picăturile de modificador au o traiectorie ascensională, viteza de ascensiune depinzând de același factor ca și viteza de ascensiune a bulelor de modificador. Deoarece se impune ca viteza de ascensiune a picăturilor de modificador să fie minimă pentru ca să se realizeze condițiile de tendință spre echilibrul chimic dintre matrice metalică și picături, se impune să se realizeze în practică o diferență minimă între densitățile matricei metalice lichide și picăturilor de modificador, o viscozitate maximă pentru matricea metalică și o mărime minimă a picăturilor de modificador;

– densitatea picăturilor de modificador este de același ordin de mărime cu densitatea matricei metalice lichide. Această situație determină o stare de suspensie a picăturilor de modificador în matricea metalică lichidă. Starea de suspensie asigură condițiile de desfășurare a procesului de difuzie în sensul ca în jurul picăturilor de modificador trebuie să se concentreze un element chimic  $E_i$ . Acest element  $E_i$  trebuie să aibă cel mai mare coeficient de difuzie dintre toate elementele  $E_i$  din matricea metalică și să fie absent în modificador;

– densitatea picăturilor de modificador este mai mare decât densitatea matricei metalice lichide. În această situație asupra picăturilor de modificador acționează forța de coborâre ce se bazează pe principiile forței de sedimentare. Și în cazul acestei situații se impun condițiile întâlnite în cazul în care densitatea matricei metalice este mai mare decât densitatea picăturilor de modificador.

### **1.2.2.2.3. Modificadorul este în stare solidă**

Modificadorul solid poate avea densitatea față de densitatea matricei metalice în aceleași rapoarte ca situațiile în care se află în stările de agregare gazoasă și lichidă.

## **1.2.3. Matricea metalică și modificadorul sunt faze multicomponente**

### **1.2.3.1. Modificadorul este în starea de agregare gazoasă**

Modificadorul poate fi sub formă de prealiaj, feroaliaj și amestec mecanic.

#### **1.2.3.1.1. Feroaliaj și prealiaj**

Feroaliajul și prealiajul conțin minimum două elemente chimice. În principiu, modificadorul conține și oligoelemente alături și de gaze, după caz.

Tensiunea interfazică matricea metalică-bulă de modificador trebuie să aibă valoare mare fiindcă prezentă interes practic forma sferică a modificadorului. Pentru a se realiza această condiție se impune ca atât matricea metalică cât și modificadorul să nu conțină elemente chimice superficial active sau să le conțină în cantitate foarte mică.

Cu cât tensiunea interfazică matricea metalică-bulă de modificador este mai mare, cu atât diametrul bulelor de

modificator este mai mic, ceea ce înseamnă că timpul de evacuare al bulelor din matricea metalică este mai mic.

Toți factorii ce conduc la mărirea presiunii din bulele de modificador sunt factori ce măresc viteza de evacuare a bulelor respective din matricea metalică, motiv pentru care ei vor trebui să fie dirijați spre valori mici (a se vedea paragraful 1.2.2.2.1.)

### **1.2.3.1.2. Amestec mecanic**

Temperatura de fierbere a unui amestec mecanic este mai mică decât temperaturile de fierbere ale elementelor componente. Consecința este că bulele de amestec mecanic sunt mai supraîncălzite (pentru o temperatură a matricei metalice dată), ceea ce înseamnă că au o presiune mai mare, adică o perioadă de evacuare din matricea metalică mai mică. Prin urmare, nu se recomandă modificarea cu amestecuri mecanice.

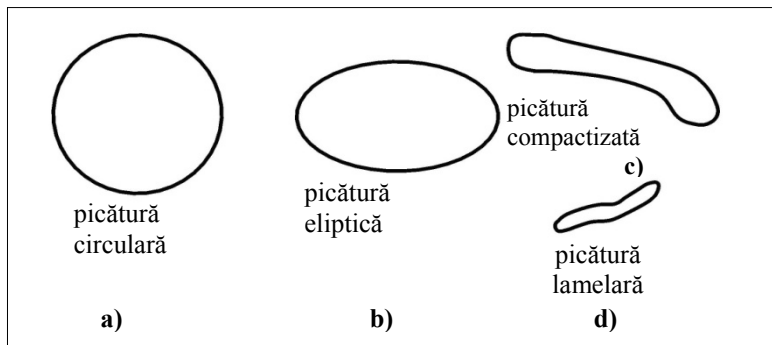
### **1.2.3.2. Modificatorul este în starea de agregare lichidă**

Feroaliajele, prealiajele și incluziunile nemetalice pot fi în stare lichidă la temperatura matricei metalice.

Foarte importantă pentru obținerea de materiale metalice noi este forma picăturilor ce este dictată de mărimea tensiunii interfazice metalice metalică-picătură de modificador –  $\sigma_{12}$ .

Forma unei picături este importantă pentru faza nouă (faza 3) ce va lua naștere deoarece ea determină caracteristicile fizico-mecanice ale noului material metalic.

În figura 1.4 sunt reprezentate patru corespondențe între forma picăturii și mărimea tensiunii interfazice matrice metalică-picătură ( $\sigma_{12}$ ), respectiv forma circulară pentru valori mari ale  $\sigma_{12}$ , forma eliptică pentru valori moderate ale  $\sigma_{12}$ , forma compactizată pentru valori relativ mici ale  $\sigma_{12}$  și forma lamelară pentru valori mici ale  $\sigma_{12}$ .



**Fig.1.4. Corespondența între diferite forme ale picăturilor și mărimi ale tensiunilor interfazice matrice metalică-picătură ( $\sigma_{12}$ ): a) –  $\sigma_{12}$  mare; b) –  $\sigma_{12}$  medie; c) –  $\sigma_{12}$  relativ mică; d) –  $\sigma_{12}$  mică.**

În principiu, dacă matricea metalică are o compoziție chimică relativ fixă, modificatorul, în schimb, poate fi ales în variante foarte diverse.

Elementul chimic, din matricea metalică, vizat să difuzeze înspre picăturile de modificador, trebuie să fie în cantitate corespunzătoare pentru a putea substitui, sub formă de monocristale, picăturile de modificador.

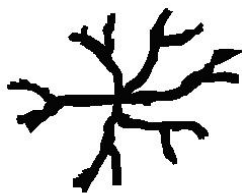
Picăturile de modificador își pot îndeplini mai ușor rolul de obținere de material metalic nou dacă sunt în postura de a conține cel puțin un element chimic  $F_k$  ce să îndeplinească următoarele condiții:

- să se dizolve în matricea metalică;
- să aibă coeficient de difuzie mare prin matricea metalică;
- să mărească semnificativ activitatea termodinamică a elementului  $E_2$ ,  $E_2$  fiind elementul chimic vizat să determine obținerea fazei 3, adică a fazei ce să definească noul material metalic propus să fie obținut;

- să micșoreze semnificativ solubilitatea elementului chimic  $E_2$  în matricea metalică;
- să se afle în cantitate mare în modificator, respectiv mult mai mare decât cantitatea în care se află în matricea metalică;
- să aibă densitatea mare pentru ca modificatorul să aibă densitate mare, în circumstanțele în care matricea metalică are densitate mare;
- să nu constituie impuritate pentru matricea metalică dacă matricea metalică nu-l conține inițial – înainte de modificare;
- proporția din modificator și cantitatea de modificator trebuie să asigure mărirea activității elementului chimic  $E_2$  până la valoarea 1, în jurul fazei 2 (a picăturilor) într-o perioadă mică de timp (de exemplu, de ordinul secundelor);
- să asigure ca modificatorul să fie în stare lichidă la temperatura matricei metalice – la temperatura de modificare;
- să asigure ca modificatorul să aibă densitate mai mică decât densitatea matricei metalice.

Modificatorul poate conține și elementul chimic din matricea metalică ce constituie dizolvantul – de exemplu,  $E_1$  – însă, activitatea termodinamică a lui, în modificator (în picătură) trebuie să fie mai mică decât activitatea termodinamică a lui din matricea metalică.

Elementul chimic menționat anterior –  $F_k$  –, imediat după formarea picăturilor, difuzează în matricea metalică, în zona interfeței cu picăturile, unde mărește activitatea termodinamică a elementului vizat să formeze faza 3 (vizat să difuzeze cu viteză mare prin matricea metalică). Dacă tensiunea interfacială  $\sigma_{12}$  are valori foarte mici, forma picăturilor devine bifurcată multiplă, [2], ca în figura 1.5.



picătură bifurcată  
multiplă

**Fig.1.5. Forma bifurcată multiplă de picătură (de fază 2), în cazul în care tensiunea interfacială matricei metalice -**

**picătură (faza 2) –  $\sigma_{12}$  are valoare foarte mică.**

Cu cât gradul de compactitate al picăturilor este mai mic, cu atât aria interfeței matricei metalică-picături este mai mare și cu atât „suprafața de dizolvare” a fazei 3 obținute în matricea metalică este mai mare, obținerea de materiale metalice noi cu asemenea fază 3 fiind mai dificilă.

### **1.2.3.3. Modificatorul este în starea de agregare solidă**

Modificatorul poate fi constituit din feroaliaj, prealiaj și compus chimic (incluziune nemetalică).

Modificatorul, înainte de a fi introdus în matricea metalică lichidă, este sub formă de granule.

După introducerea în matricea metalică, modificatorul este sub formă de monocristal.

Monocristalul de modificator (faza 2) nu trebuie să permită difuzia particulelor de element chimic  $E_2$  în el din cauză că se micșorează gradientul de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2$ , adică se micșorează viteza de difuzie a particulelor de  $E_2$ , prin matricea metalică, înspre faza 2.

Modificatorul trebuie utilizat în stare măcinată și clasată în mod corespunzător.

Spre deosebire de bule și picături, granulele de modificator nu mai au absorbite la suprafața lor particule de modificator sau de elemente superficial active, ceea ce le face „vulnerabile” în privința stabilităților (este vorba despre adsorbția pe haloul de monocristale de  $E_2$  ce se formează în jurul granulelor de modificator).

## **1.3. Formarea fazei în matricea metalică lichidă**

### **1.3.1. Modificatorul este sub formă de bule**

Între potențialul chimic al elementului chimic  $E_2$   $\left[ \left( \mu_{E_2} \right) \right]_1$  din matricea metalică (faza 1) și potențialul chimic al elementului chimic  $E_2$  din bule  $\left[ \left( \mu_{E_2} \right) \right]_2$  există inegalitatea (36).

$$\left( \mu_{E_2} \right)_1 > \left( \mu_{E_2} \right)_2 \quad , \quad (36)$$

în care,

$\left( \mu_{E_2} \right)_1$  – potențialul chimic al elementului chimic  $E_2$  vizat că are cel mai mare coeficient de difuzie din matricea metalică și că asigură caracteristici fizico-mecanice pentru materialul metalic nou, superioare matricei metalice, potențial chimic considerat în matricea metalică;

$\left( \mu_{E_2} \right)_2$  – potențialul chimic al elementului chimic  $E_2$  în bule.

Deoarece bulele nu conțin elementul  $E_2$ , înseamnă existența egalităților (37) și (38).

$$\left( \mu_{E_2} \right)_2 = 0 \quad (37)$$

$$\left( a_{E_2} \right)_2 = 0 \quad (38)$$

în care,

$\left( a_{E_2} \right)_2$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  în bulă (în faza 2)

Având în vedere definiția activității termodinamice (relația (19)) , definiția potențialului chimic (relația (18)) și prezența elementului chimic  $E_2$  în matricea metalică, rezultă inegalitățile (39) și (40).

$$(\mu_{E_2})_1 > 0 \quad (39)$$

$$(a_{E_2})_1 > 0 \quad (40)$$

în care,

$(a_{E_2})_1$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  în matricea metalică (în faza 1).

În același timp, rezultă și inegalitatea (41).

$$(a_{E_2})_1 > (a_{E_2})_2 \quad (41)$$

Inegalitatea (41) „dezvăluie” existența unui gradient de activitate termodinamică  $\Delta a_{E_2}$  – relația (42).

$$\Delta a_{E_2} = (a_{E_2})_1 - (a_{E_2})_2, \quad (42)$$

în care,

$\Delta a_{E_2}$

– gradientul de activitate termodinamică al elementului  $E_2$ .

În cazul în care modificatorul nu conține elementul  $E_2$ , relația (42) devine (43).

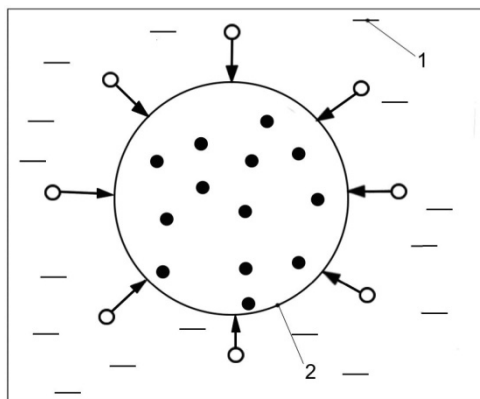
$$\Delta a_{E_2} = (a_{E_2})_1 \quad (43)$$

Conform echilibrului chimic ce se stabilește între două faze termodinamice aflate în contact, gradientul  $\Delta a_{E_2}$



declanșează procesul de difuzie al particulelor de  $E_2$  dinspre matricea metalică înspre bulele de modificador, prin matricea metalică.

Se subliniază că în momentul formării bulelor de modificador se declanșează fenomenul de eliminare a bulelor din matricea metalică, deoarece densitatea bulelor este cu mult mai mică decât densitatea matricei metalice lichide (de exemplu, densitatea bulelor de magneziu este de  $0,0019 \text{ g/cm}^3$  iar densitatea fontei lichide este de  $6,9 \text{ g/cm}^3$ ). Fenomenul de coalescență al bulelor contribuie la obținerea de bule de dimensiuni mai mari, ceea ce înseamnă că viteza de ascensiune mare pentru bule, adică eliminarea cu viteză mare a bulelor de dimensiuni mari. Mărimea bulelor este definită în mare măsură de tensiunea interfațială matrice metalică-bule de modificador.



**Fig.1.6. Schema difuziei particulelor de  $E_2$ , prin matricea metalică, înspre bulele de modificador; ● – particule de  $F_1$  (particule de element chimic conținute de modificador); ○ – particule de element chimic  $E_2$ ; 1 – matricea metalică; 2 – o bulă de modificador.**

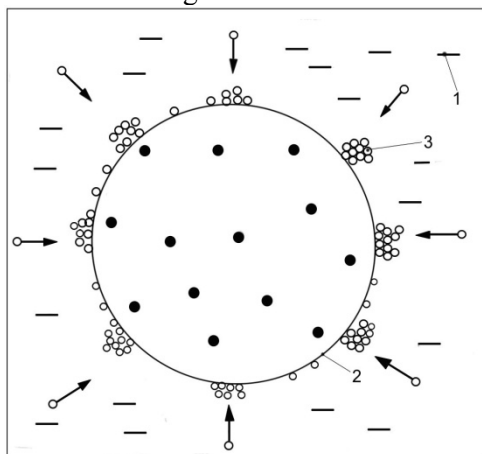
Tendința spre echilibrul chimic dictată de gradientul de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2$  „dă startul”

procesului de difuzie al particulelor de  $E_2$  (atomi sau ioni, după caz).

Cu cât gradientul  $\Delta a_{E_2}$  este mai mare, cu atât viteza de difuzie a particulelor de  $E_2$  prin matricea metalică spre bulele de modificador este mai mare – figura 1.6.

În figura 1.6, săgețile indică sensul de difuzie al particulelor de  $E_2$ .

Difuzia particulelor de  $E_2$  generează aglomerarea lor în jurul bulelor de modificador – figura 1.7.



**Fig.1.7. Schema aglomerării particulelor de element chimic  $E_2$  în jurul unei bule de modificador; ● – particule de element chimic F; ○ – particule de element chimic  $E_2$ ; 1 – matrice metalică; 2 – bulă de modificador; 3 – aglomerare de particule  $E_2$ .**

De regulă, în practică, matricea metalică nu este o soluție ideală, această situație însemnând că soluția are abateri negativă sau pozitivă de la legea lui Raoult.

Dacă abaterea de la legea lui Raoult este negativă, înseamnă că valoarea coeficientului de activitate termodinamică este mai mică decât 1 iar activitatea termodinamică a elementului  $E_2$  este mai mică decât fracția molară a elementului  $E_2$ . Această soluție nu asigură un gradient de activitate termodinamică al

elementului  $E_2$  mare și, prin, urmare, nu asigură nici o viteză de difuzie mare pentru particulele de  $E_2$ . Dacă abaterea de la legea lui Raoult este pozitivă, înseamnă că valoarea coeficientului de activitate termodinamică este mai mare decât 1 iar activitatea termodinamică a elementului  $E_2$  este mai mare decât fracția molară a elementului  $E_2$ . O asemenea soluție asigură un gradient de activitate termodinamică al elementului  $E_2$  mare, și, prin urmare, asigură și o viteză de difuzie mare pentru particulele de  $E_2$  prin matricea metalică înspre bulele de modifikator.

Concluzia este că matricele metalice reprezintă abateri pozitive de la legea lui Raoult sunt cele mai oportune pentru obținerea de materiale metalice noi prin modificare.

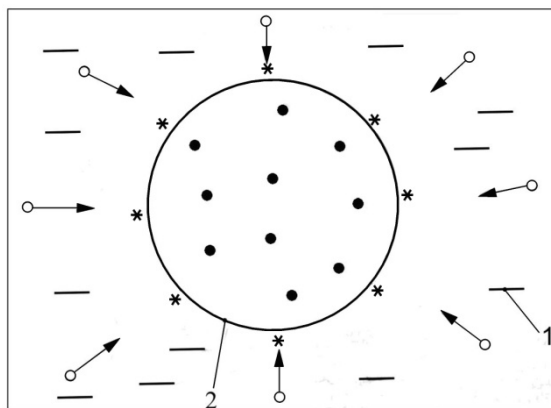
Aglomerarea particulelor de  $E_2$  în jurul bulelor de modifikator este un fenomen continuu, continuitatea fiind asigurată de gradientul mare de activitate termodinamică al elementului  $E_2$ .

Fenomenul de aglomerare a particulelor de  $E_2$  generează, la un moment dat, obținerea valorii 1 pentru activitatea termodinamică a elementului  $E_2$ . Acesta este momentul formării germenilor de fază 3, de fază nouă, de element  $E_2$  – momentul formării celulei de bază pentru faza nouă 3. În figura 1.8 se prezintă schema apariției germenilor de  $E_2$ .

Fenomenul de difuzie continuu declanșează și creșterea germenilor de  $E_2$  – declanșează procesul de creștere al monocristalelor de  $E_2$ .

Monocristalele de  $E_2$  cresc, morfologic, în spațiul în care energia de creștere este minimă, respectiv în spațiul în care densitatea este mai mică decât cea a matricei metalice, adică în bulele de modifikator.

Modalitatea de creștere a monocristalelor de  $E_2$  este în funcție de natura elementului chimic  $E_2$  – în funcție de sistemul cristalografic și de clasele cristalografice.



- Fig.1. 8. Schema formării celulelor de bază pentru monocristalele de  $E_2$  – pentru faza nouă 3 –, în jurul unei bule de modificador. ● – particule de  $F_1$  în bula de modificador; ○ – particule de  $E_2$ ; \* – germeni de  $E_2$  (monocristale de  $E_2$  – de fază 3) ; 1 – matrice metalică; 2 – o bulă de modificador.

Repartizarea germenilor de  $E_2$  pe suprafața unei bule de modificador nu este uniformă, așa cum o sugerează figura 1.8, ci, este haotică, în funcție de mai mulți factori, printre care se află și gradul de omogenitate al matricei metalice.

S-a constatat, în practică, faptul că unele particule de  $E_2$  cedează electronii de valență pentru completarea unor straturi ale atomilor de solvent (de exemplu,  $E_1$ ), ceea ce înseamnă că atomii de  $E_2$  se transformă în ioni de tipul  $E_2^{n+}$ , în care  $n+$  reprezintă sarcina. În tabelul 1.1 se prezintă razele atomice și razele ionice ale cationilor pentru diferite elemente chimice.

Tabelul 1.1

**Razele atomice și razele ionice ale cationilor pentru diferite elemente chimice.**

Nr. crt.	Simbolul elementului chimic	Raza atomică, în Å	Tipul de cation	Raza cationului, în Å	Nr. atomic
0	I	2	3	4	5
1	Ac	1,88	Ac <sup>+3</sup>	1,18	89
2	Ag	1,44	Ag <sup>+1</sup>	1,26	47
			Ag <sup>+2</sup>	0,89	
3	Al	1,43	Al <sup>+3</sup>	0,51	13
4	Am	1,73	Am <sup>+3</sup>	1,07	95
			Am <sup>+4</sup>	0,92	
5	As	1,25-1,57	As <sup>+5</sup>	0,029	33
6	At	?	At <sup>+7</sup>	0,62	85
7	Au	1,44	Au <sup>+1</sup>	1,37	79
			Au <sup>+2</sup>	0,87	
8	B	1	B <sup>+3</sup>	0,23	5
9	Ba	2,17	Ba <sup>+2</sup>	1,34	56
10	Be	1,1-1,14	Be <sup>+2</sup>	0,35	4
11	Bi	1,55-1,71	Bi <sup>+3</sup>	0,96	83
			Bi <sup>+5</sup>	0,74	
12	Br	?	Br <sup>+5</sup>	0,47	35
			Br <sup>+7</sup>	0,39	
13	C	0,71-0,77	C <sup>+4</sup>	0,16	6
14	Ca	1,97	Ca <sup>+2</sup>	0,99	20
15	Cd	1,49-1,64	Cd <sup>+2</sup>	0,97	48
16	Ce	1,81	Ce <sup>+3</sup>	1,07	58
			Ce <sup>+4</sup>	0,94	
17	Cl	?	Cl <sup>+5</sup>	0,34	17
			Cl <sup>+7</sup>	0,27	
18	Co	1,25	Co <sup>+2</sup>	0,72	27
			Co <sup>+3</sup>	0,63	
19	Cr	1,25	Cr <sup>+3</sup>	0,63	24
			Cr <sup>+6</sup>	0,52	

Tabelul 1.1 – continuare

0	1	2	3	4	5
20	Cs	2,63	Cs <sup>+1</sup>	1,67	55
21	Cu	1,28	Cu <sup>+1</sup>	0,96	29
			Cu <sup>+2</sup>	0,72	
22	Dy	1,80	Dy <sup>+3</sup>	0,92	66
23	Er	1,78	Er <sup>+4</sup>	0,89	68
24	Eu	1,99	Eu <sup>+3</sup>	0,98	63
25	F	?	F <sup>+7</sup>	0,08	9
26	Fe	1,24	Fe <sup>+2</sup>	0,74	26
			Fe <sup>+3</sup>	0,64	
27	Fr	?	Fr <sup>+1</sup>	1,80	87
28	Ga	1,22-1,40	Ga <sup>+3</sup>	0,62	31
29	Gd	1,79	Gd <sup>+3</sup>	0,97	64
30	Ge	1,22	Ge <sup>+2</sup>	0,73	32
			Ge <sup>+4</sup>	0,53	
31	Hf	1,57-1,60	Hf <sup>+4</sup>	0,78	72
32	Hg	1,50	Hg <sup>+2</sup>	1,10	80
33	Ho	1,79	Ho <sup>+3</sup>	0,91	67
34	I	?	I <sup>+5</sup>	0,62	53
			I <sup>+7</sup>	0,50	
35	In	1,62-1,69	In <sup>+3</sup>	0,81	49
36	Ir	1,35	Ir <sup>+4</sup>	0,68	77
37	K	2,31	K <sup>+1</sup>	1,33	19
38	La	1,36-1,87	La <sup>+3</sup>	1,14	57
39	Li	1,52	Li <sup>+1</sup>	0,68	3
40	Lu	1,74	Lu <sup>+2</sup>	0,85	71
41	Mg	1,60	Mg <sup>+2</sup>	0,66	12
42	Mn	1,23-1,48	Mn <sup>+2</sup>	0,80	25
			Mn <sup>+3</sup>	0,66	
			Mn <sup>+4</sup>	0,60	
			Mn <sup>+7</sup>	0,46	
43	Mo	1,36	Mo <sup>+4</sup>	0,70	42
			Mo <sup>+6</sup>	0,62	
44	N	0,92	N <sup>+3</sup>	0,16	7
44	N	0,92	N <sup>+5</sup>	0,13	7
45	Na	1,85	Na <sup>+1</sup>	0,97	11

Tabelul 1.1 – continuare

0	1	2	3	4	5
46	Nb	1,43	Nb <sup>+4</sup>	0,74	41
			Nb <sup>+5</sup>	0,69	
47	Nd	1,82	Nd <sup>+3</sup>	1,04	60
48	Ni	1,24	Ni <sup>+2</sup>	0,69	28
			Ni <sup>+3</sup>	0,19	
49	Np	1,3	Np <sup>+4</sup>	0,95	93
			Np <sup>+7</sup>	0,71	
50	O		O <sup>+6</sup>	0,10	8
51	Os	1,34-1,36	Os <sup>+6</sup>	0,69	76
52	P	1,04	P <sup>+3</sup>	0,44	15
			P <sup>+5</sup>	0,35	
53	Pa	1,60-1,62	Pa <sup>+3</sup>	1,13	46
			Pa <sup>+1</sup>	0,98	
			Pa <sup>+5</sup>	0,89	
54	Pb	1,75	Pb <sup>+2</sup>	1,20	82
			Pb <sup>+4</sup>	0,84	
55	Pd	1,37	Pd <sup>+2</sup>	0,80	46
			Pd <sup>+4</sup>	0,65	
56	Pm	?	Pm <sup>+3</sup>	1,06	61
57	Po	1,64-1,67	Po <sup>+6</sup>	0,67	84
58	Pr	1,82	Pr <sup>+3</sup>	1,06	59
			Pr <sup>+4</sup>	0,92	
59	Pt	1,38	Pt <sup>+2</sup>	0,80	78
			Pt <sup>+4</sup>	0,65	
60	Pu	1,51	Pu <sup>+3</sup>	1,08	94
			Pu <sup>+4</sup>	0,93	
61	Ra	?	Ra <sup>+2</sup>	1,43	88
62	Rb	2,46	Rb <sup>+1</sup>	1,47	37
63	Re	1,37-1,38	Re <sup>+4</sup>	0,72	75
			Re <sup>+7</sup>	0,56	
64	Rf	1,34	?	?	104
65	Rh	1,34	Rh <sup>+3</sup>	0,68	45
66	Ru	1,32-1,35	Ru <sup>+4</sup>	0,67	44
67	S	1,27	S <sup>+4</sup>	0,37	16
			S <sup>+6</sup>	0,30	

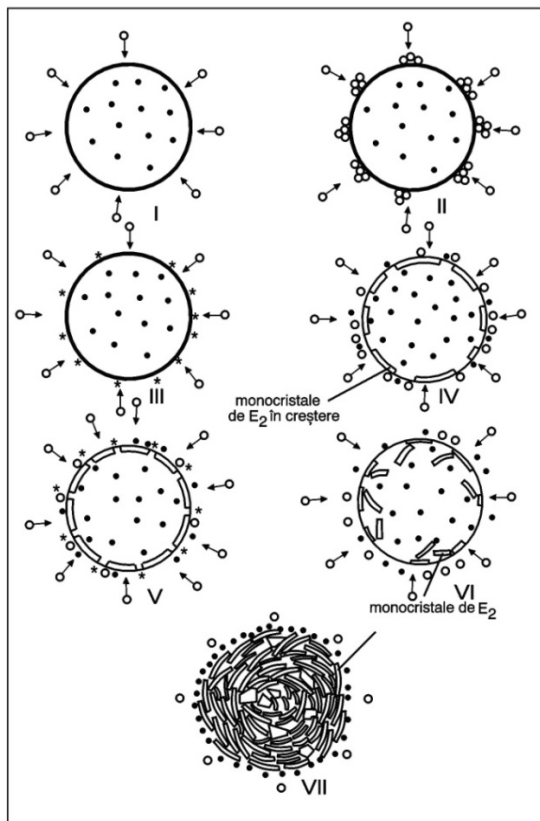
Tabelul 1.1 – continuare

0	1	2	3	4	5
68	Sb	1,45-1,68	Sb <sup>+3</sup>	0,76	51
			Sb <sup>+5</sup>	0,62	
69	Sc	1,60-1,65	Sc <sup>+3</sup>	0,81	21
70	Se	1,16-1,73	Se <sup>+4</sup>	0,50	34
			Se <sup>+7</sup>	0,42	
71	Si	1,17	Si <sup>+4</sup>	0,42	14
72	Sm	1,81	Sm <sup>+3</sup>	1	62
73	Sn	1,40-1,59	Sn <sup>+2</sup>	0,93	50
			Sn <sup>+4</sup>	0,81	
74	Sr	2,15	Sr <sup>+2</sup>	1,12	38
75	Ta	1,43	Ta <sup>+5</sup>	0,68	73
76	Tb	1,80	Tb <sup>+3</sup>	0,93	65
			Tb <sup>+4</sup>	0,81	
77	Tc	1,35-1,36	Tc <sup>+7</sup>	0,56	43
78	Te	1,43-1,73	Te <sup>+4</sup>	0,70	52
			Te <sup>+6</sup>	0,56	
79	Th	1,80	Th <sup>+4</sup>	1,02	90
80	Ti	1,44-1,47	Ti <sup>+3</sup>	0,76	22
			Ti <sup>+4</sup>	0,68	
81	Tl	1,70-1,73	Tl <sup>+1</sup>	1,47	81
			Tl <sup>+3</sup>	0,95	
82	Tm	1,77	Tm <sup>+2</sup>	0,87	69
83	U	1,50	U <sup>+4</sup>	0,97	92
			U <sup>+6</sup>	0,8	
84	V	1,31	V <sup>+2</sup>	0,88	23
			V <sup>+3</sup>	0,74	
			V <sup>+4</sup>	0,63	
			V <sup>+5</sup>	0,59	
85	W	1,37	W <sup>+4</sup>	0,70	74
85	W	1,37	W <sup>+6</sup>	0,62	74
86	Y	1,80-1,83	Y <sup>+3</sup>	0,92	39
87	Yb	1,94	Yb <sup>+3</sup>	0,86	70
88	Zn	1,33-1,45	Zn <sup>+2</sup>	0,74	30
89	Zr	1,58-1,61	Zr <sup>+4</sup>	0,79	40

Se apreciază că, în momentul în care ionii de E<sub>2</sub> s-au



apropiat de monocristalele de  $E_2$  aflate în creștere, primesc electronii de valență de la atomii de modificador, se transformă, astfel, în atomi și ocupă un loc în rețeaua cristalografică a monocristalului de  $E_2$  – monocristalul de  $E_2$  crește (la început crește germele de  $E_2$ ). Monocristalul de  $E_2$  crește în mai multe direcții. În figura 1.9 este prezentată schema formării și creșterii monocristalelor de  $E_2$  într-o bulă de modificador.



**Fig. 1.9. Schema formării și creșterii monocristalelor de  $E_2$  (de fază 3).** ○ – particule de  $E_2$ ; ● – particule de  $F_1$  (de modificador); \* – germeni de cristalizare de  $E_2$ .

Schema din figura 1.9 conține șapte secvențe.

În secvența 1 (figura 1.9) se observă cum particulele de  $E_2$  difuzează înspre bula de modifikator. În secvența a II-a deja se observă aglomerările de particule de  $E_2$  pe suprafața bulei de modifikator, dar, în matricea metalică. Cu scop didactic s-a apelat la o repartizare uniformă a aglomerărilor de particule de  $E_2$ . În secvența a III-a se observă germeii de  $E_2$  amplasați pe suprafața bulei de modifikator, însă, în matricea metalică. Secvența a IV-a arată creșterea monocristalelor de  $E_2$  în bula de modifikator. Finalizarea primului strat de monocristale de  $E_2$  este prezentată în secvența a V-a. În secvența a V-a, monocristalele de  $E_2$  sunt egale între ele, însă, în realitate, fiecare monocristal de  $E_2$  are o mărime specifică – există și probabilitatea ca două monocristale de  $E_2$  să fie identice, dar, aceasta este foarte mică.

Spațiul dintre două monocristale de  $E_2$  este variabil, așa încât, prin simpla lui existență, este asigurată legătura directă dintre matricea metalică și bula de modifikator. În felul acesta fenomenul de difuzie al particulelor de  $E_2$  înspre bula de modifikator continuă, luând naștere noi germeni de  $E_2$ , în matricea metalică, în zonele ce au corespondență cu spațiile dintre primul strat de monocristale de  $E_2$  – secvența a V-a. Ulterior, se declanșează fenomenul de creștere a monocristalelor de  $E_2$  din germeii nou formați. Creșterea noilor monocristale de  $E_2$  se realizează în bula de modifikator, ceea ce creează o dislocare a monocristalelor de  $E_2$  din primul strat de monocristale de  $E_2$  – secvența a VI-a.

Procesele prezentate anterior se repetă până când toată bula este „umplută” cu monocristale de  $E_2$ , toate particulele de modifikator,  $F_i$ , fiind „expulzate” în interfața matrice metalică-bulă – secvența a VII-a. Așa, ia naștere faza 3, faza nouă, faza ce definește obținerea unui nou material ce are alte caracteristici decât avea inițial matricea metalică.

Este importantă mărirea bulei de modifikator deoarece, dacă bula de modifikator este mare, există riscul de prezență a unor porțiuni din suprafața fazei 3 fără particule de  $F_i$ , adică „descoperite”. Prin aceste zone „descoperite” se declanșează fenomenul de dizolvare a fazei 3 în matricea metalică.

Faza 3 reprezintă un agregat policristalin de monocristale de  $E_2$ .

Activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  în agregatul policristalin de  $E_2$  este egală cu unitatea, adică are valoarea maximă - maximum posibil . În timpul formării fazei 3, fracția molară a elementului  $E_2$  în matricea metalică a scăzut. În consecință, gradientul de activitate termodinamică al  $E_2$  capătă o valoare foarte mare, ceea ce declanșează fenomenul de dizolvare a fazei 3 în matricea metalică. De data aceasta, viteza de difuzie a particulelor de  $E_2$  este mult mai mare decât în cazul în care s-a format faza 3. Așa, dacă nu se iau măsuri specifice, faza 3 se dizolvă într-o perioadă mică de timp în matricea metalică și, astfel, efectul modificării dispare – nu se mai obține un nou material metalic. Măsurile specifice ce se iau sunt următoarele:

- solidificarea rapidă a materialului metalic nou;
- matricea metalică să conțină o cantitate suficientă de  $E_2$  în așa fel încât toate bulele de modificador să fie „umplute” cu monocristale de  $E_2$ ;
- elementele  $F_i$  să determine forțe de adsorbție mari la suprafața fazei 3;
- modificadorul să conțină elemente superficial active care au proprietatea de a se adsorbi cu forțe mari de adsorbție la suprafața fazei 3 etc.

În cazul în care noul material metalic propus a fi obținut este sub formă de pereți de piese cu grosimea mare – de exemplu, minimum 100 mm – solidificarea rapidă este dificil de realizat. În asemenea situație, în zona axei termice a pereților groși, faza 3 are forme degenerare, reprezentând fragmente din agregatul policristalin de  $E_2$ . Fenomenul care are loc în zona axei termice se numește dezagregarea agregatului policristalin de  $E_2$ .

### **1.3.2. Modificadorul este sub formă de picături**

În cazul în care modificadorul este sub formă de picături, forțele de coeziune dintre particulele sunt mult mai mari decât

cele constatate în cazul bulelor – au ordinul de mărime chiar asemănător cu acela constatat în starea solidă a modificatorului.

Echilibrul chimic se stabilește de această dată între două faze lichide – matrice metalică și picăturile de modificator.

Tensiunea interfazică matrice metalică-picături ( $\sigma_{12}$ ) are importanță foarte mare deoarece dictează forma picăturilor, aceasta variind de la sferică ( $\sigma_{12}$  mare) la bifurcația multiplă ( $\sigma_{12}$  foarte mică).

Tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$ , la modul general, este determinată cu relația (44).

$$\sigma_{12} = \sigma_2 - \sigma_1 \cdot \cos\theta \cdot \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma_1 \cdot \sin\theta}{\sigma_2 - \sigma_1 \cdot \cos\theta} \right)^2}, \quad (44)$$

în care,

$\sigma_2$  – tensiunea interfazică picătură-aer;

$\sigma_1$  – tensiunea interfazică matrice metalică-aer;

$\theta$  – unghiul de umectare a picăturii de modificator de către matricea metalică.

În cazul în care fazele 1 și 2 sunt nemiscibile, unghiul de umectare are valoarea de  $180^\circ$ . Așadar,  $\cos 180^\circ = -1$ ,  $\sin 180^\circ = 0$ , relația (44) devenind (45).

$$\sigma_{12} = \sigma_2 + \sigma_1 \quad (45)$$

Atunci când  $\theta = 180^\circ$ , picăturile de modificator sunt sferice.

Tensiunea interfazică este influențată semnificativ de elementele tensioactive din matricea metalică și din modificator, acestea micșorând-o. Elementele tensioactive sunt elementele chimice ce îndeplinesc inegalitățile (46) și (47).

$$\frac{d\sigma_{12}}{da_{E_i}} < 0 \quad (46)$$

$$\frac{d\sigma_{12}}{da_{F_i}}$$

(47)

în care,

$d\sigma_{12}$  – diferența tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$ ;

$da_{E_i}$  – diferențiala activității termodinamice a elementului chimic

$E_i$  din matricea metalică;

$da_{F_i}$  – diferențiala activității termodinamice a elementului chimic  $F_i$  din modifikator.

Pentru ca să se obțină agregatul policristalin de monocristale de  $E_2$  se impune ca densitatea picăturilor să fie mai mică decât densitatea matricei metalice – relația (48).

$$\rho_2 < \rho_1, \quad (48)$$

în care,

$\rho_1$  – densitatea matricei metalice lichide;

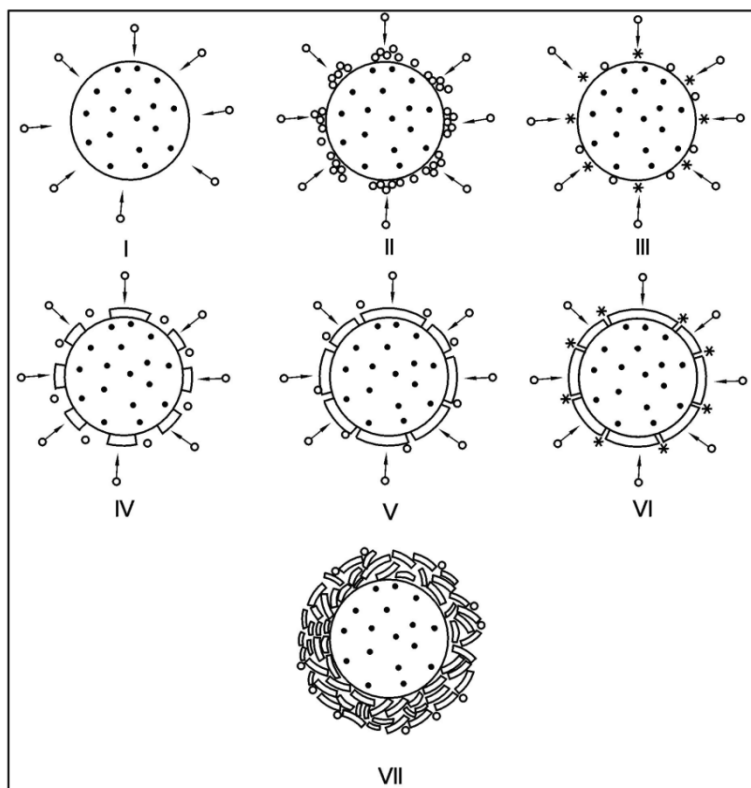
$\rho_2$  – densitatea modifikatorului în stare lichidă.

În circumstanțele inegalității (48), monocristalele de  $E_2$  cresc în picăturile de modifikator, conform unui mecanism identic cu cel prezentat în schema din figura 1.9. În cazul în care densitatea matricei metalice este egală cu densitatea modifikatorului, intervine natura elementului  $E_2$  din matricea metalică, care prin difuzie înspre picăturile de modifikator, fie că mărește densitatea matricei metalice lichide, fie că o micșorează. Materialul metalic nou prin modificare se obține numai dacă, prin difuzia elementului  $E_2$ , densitatea matricei metalice se mărește.

Dacă prin difuzia elementului  $E_2$  dinspre matricea metalică înspre picăturile de modifikator densitatea matricei metalice se micșorează și în cazul în care densitatea matricei metalice este mai mică decât densitatea picăturilor de modifikator, schema de modificare este cea prezentată în figura 1.10.

În figura 1.10, secvențele I..VII urmează schema prezentată în figura 1.9, în principiu, intervenind particularitatea că, de această dată, monocristalele de  $E_2$  germinează și cresc în matricea metalică. Grosimea haloului de monocristale de  $E_2$  este

mică și depinde de „pierderea” legăturii directe dintre matricea metalică și picătura de modificador, din cauza interpunerii, cu o grosimea critică, a haloului de monocristale de  $E_2$  între matricea metalică și picătură. Secvența a VII-a din figura 1.10 arată haloul de monocristale de grafit format în jurul picăturii de modificador la momentul atingerii grosimii critice. După momentul corespunzător secvenței a VII-a, urmează dizolvarea haloului



**Fig. 1.10. Schema germinării monocristalelor de  $E_2$  și a formării agregatului policristalin de  $E_2$  (a fazei 3) în jurul unei picături de modificador în cazul în care densitatea ei este mai mare decât densitatea matricei metalice lichide. • – particule de Fi din picătura**

de modificador; ○ – particulă de  $E_2$  din matricea metalică; \* –  
germeni de monocristale de  $E_2$ .

de monocristal de grafit în matricea metalică într-o perioadă foarte scurtă de timp din cauza grosimii mici a respectivului halou și din cauza gradientului mare de activitate termodinamică al  $E_i$ .

### 1.3.3. Modificatorul este sub formă de granule

Granulele de modificador pot avea dimensiuni de la cele macroscopice la cele nanometrice.

Forma de granule a modificadorului atrage după sine imposibilitatea creșterii monocristalelor de  $E_2$  în granulele de modificador.

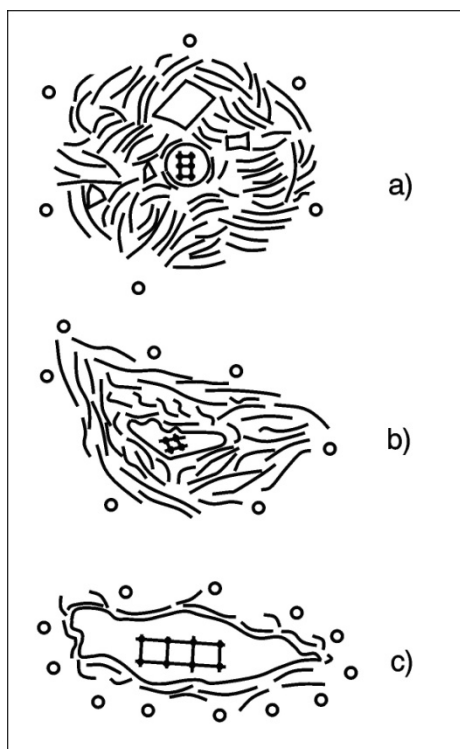


Fig.1.11. Schița unui agregat policristalin de  $E_2$  crescut pe o granulă de modificador. a) – forma sferică a modificadorului; b) – forma colțuroasă și alungită mică a modificadorului; c) – forma colțuroasă și alungită mare a modificadorului; ○ – particule de  $E_2$ ; \* – modificadorul

Prin urmare, schema de obținere a materialului metalic nou nu poate fi decât cea prezentată în figura 1.10. În plus, trebuie să se menționeze, și în acest caz, că are importanță forma granulei de modificador, ca de alt fel și forma picăturii de modificador. În figura 1.11 este prezentată forma haloului de monocristale de  $E_2$  în situațiile în care granulele de modificador au formele sferică, colțuroasă și alungită mică și colțuroasă și alungită mare.

În cazul în care granulele au dimensiuni mari se impune ca în matricea metalică să existe o cantitate mare de  $E_2$ , în caz contrar, grosimea haloului de monocristale de  $E_2$  fiind mai mică, dizolvarea în matricea metalică realizându-se într-un timp foarte scurt.

O importanță aparte o prezintă structura metalografică a granulelor de modificador. Astfel, dacă particulele de  $E_2$  pătrund în rețeaua cristalografică a granulei de modificador, se micșorează gradientul de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2$  și se micșorează viteza de difuzie a elementului  $E_2$  prin matricea metalică, în acest caz riscându-se să nu se obțină haloul de monocristale de  $E_2$ . Mai mult, particulele de  $E_2$  ce „cresc” prin difuzie în zona interfeței matrice metalică-granulă de modificador, difuzează în rețeaua cristalografică a granulei de modificador nemaiformând germeni de  $E_2$ .

Pentru ca particulele de  $E_2$  să nu pătrundă în granulele de modificador, trebuie ca rețeaua cristalografică a modificadorului să fie compactă, adică trebuie ca, respectiv, cota ocupată de atomi într-un volum să fie mult mai mare decât cota ocupată de goluri.

În cazul elementelor chimice, împachetarea hexagonală compactă a atomilor se întâlnește la Mg, Be, Zn, Cd, Te, Ti, Zr, Hf, Sr, Os etc. Împachetarea cubică compactă se întâlnește la Cu, Au, Ag, Al, Pb,  $\gamma$ -Fe, Ca, Sr, Pb, Th, Nb,  $\alpha$ -Co, Ni, Rh etc.

Evitarea dizolvării haloului de monocristale de  $E_2$  se realizează prin solidificarea materialului metalic nou imediat după formarea agregatului policristalin de  $E_2$ .



## Bibliografie

- [1]. Țițeica, Ș. Termodinamica. București. Editura Academiei Republicii Socialiste România.1982;
- [2]. Cojocaru Filipiuc, V. Ipoteze cu privire la obținerea de materiale metalice pe baza tendinței spre echilibrul chimic – aplicații la modificarea fontelor. Iași. Editura „Politehnum”. 2011;
- [3]. Dragomir, I. Teoria proceselor siderurgice . București. Editura Didactică și Pedagogică. 1985;
- [4]. Cojocaru Filipiuc, V. Nodulizarea grafitului în fonte – aspecte teoretice. Iași. Editura „Politehnum”. 2007;
- [5]. Oprea, F., Taloi, D., Constantin, I. și Roman, R. Teoria proceselor metalurgice. București. Editura didactică și Pedagogică. 1978;
- [6]. Vacu, S. ș.a. Elaborarea oțelurilor aliate. Vol. 1. București. Editura Tehnică. 1980;
- [7]. Sofroni, L. Elaborarea și turnarea aliajelor. Fonte. Oțeluri. Aliaje neferoase. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1975;
- [8]. Itofuji, H. Proposal of Site Theory. AFS Transaction. 1996. Ref. 96-131. P. 79-87. Traducere de Sofroni, L. Cu privire la teoria formării grafitului nodular. București. Revista de Turnătorie. 2004. Nr. 5, 6 p. 5-14;
- [9]. Florea, J. și Panaitescu, V. Mecanica fluidelor. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1979;
- [10]. Tripșa, I. și Pumnea, C. Dezoxidarea oțelurilor. București. Editura Tehnică. 1981;
- [11]. Million, A. și Million, C. L'hydrogene dans les aciers et dans les joints soudés. Paris. Dunod. 1971;

- [12]. Rău, A. Incluziuni nemetalice în oțeluri. București. Editura Tehnică. 1973;
- [13]. Ripoșan, I. și Chișamera, M. Tehnologia elaborării și turnării fontei. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1981.;
- [14]. Sofroni, L. Ripoșan, I., Brabie, V. și Chișamera, M. Turnarea fontei. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1985;
- [15]. Cojocaru Filipiuc, V. Contribuții privind îmbunătățirea tehnologiei de obținere a fontei cu grafit nodular. Teză de doctorat. Iași. Institutul Politehnic Iași. 1988;
- [16]. Cojocaru Filipiuc, V. Tehnici de modificare a fontei în vederea obținerii grafitului nodular. Iași. Editura Universitas XXI. 2009.

## 2. Aliaje cu memoria formei

### 2.1. Caracterizarea aliajelor cu memoria formei (AMF)

Începuturile AMF au constat în comportarea pseudoelastică a aliajului Au-Cd, dispariția fazei martensitice la aliajele Cu-Zn odată cu creșterea sau scăderea temperaturii etc.

În anii 1962-1963, în Laboratorul Naval Ordnance Laboratory, a fost realizat și lansat în producție primul aliaj cu memoria formei pe bază de Ni și Ti, numit Nitinol (un acronim de la Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratories).

Aliajul AMF Nitinol ce a determinat proprietăți specifice AMF a avut următoarea compoziție chimică: 58,8% Ni, max. 0,05% O; 0,02% C și în rest, până la 100% ,Ti.

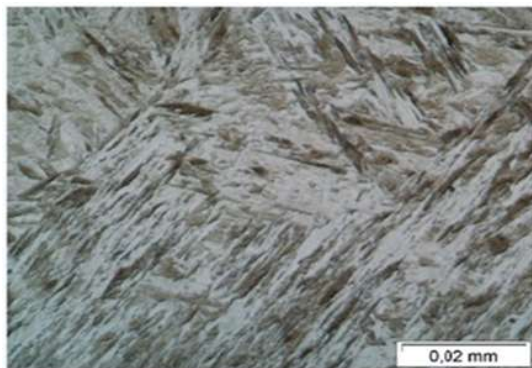
Constituentul metalografic ce stă la baza fenomenului AMF este martensita.

Martensita „poartă denumirea” după numele germanului Adolf Martens și reprezintă o structură cristalină cu simetrie de tip tetragonal cu volum centrat.

Martensita se obține prin răcirea cu viteză foarte mare (prin călire, de exemplu) a austenitei.

Austenita reprezintă o structură cristalină cu o simetrie de tip cubic cu fețe centrate.

În figura 2.1 se prezintă imaginea martensitei în cazul unui oțel. Se remarcă aspectul acicular al martensitei.



**Fig. 2.1. Martensita dintr-un oțel**

Martensita nu este un constituent metalografic de echilibru – nu apare în diagramele de echilibru.

Martensita este instabilă din punct de vedere termodinamic.

În cazul AMF, martensita este ușor deformabilă. Martensita poate fi deformată, însă, fără a se ajunge în faza de structură distrusă.

Austenita „poartă denumire” după numele lui S.W.C. Robert-Austen și poate fi considerată o fază nemagnetică.

Memoria formei se exprimă prin aceea că aliajul AMF este deformat plastic printr-o solicitare mecanică, la temperatura mediului ambiant, receptarea formei inițiale, dinainte de deformarea plastică, realizându-se prin încălzirea AMF la temperaturi mari – martensita trebuie încălzită în domeniul de temperaturi în care se transformă în austenită. Are loc o transformare a stării cristaline de simetrie redusă – martensita – într-o stare cristalină de simetrie foarte mare – austenita. Această transformare are loc în starea de agregare solidă, fără ca integritatea AMF să fie afectată.

Revenirea AMF la forma inițială are loc și prin efectuarea unui lucru mecanic.

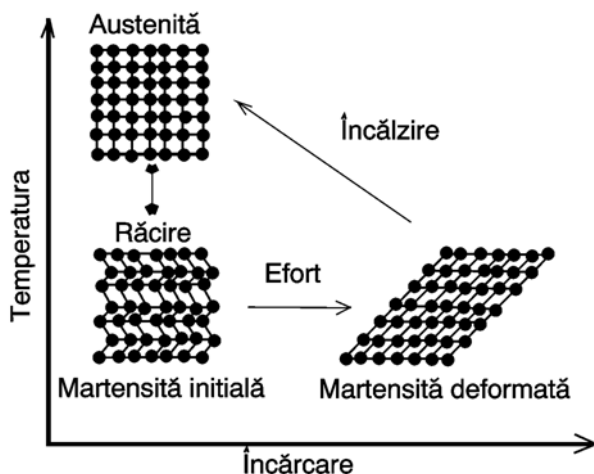
Transformarea martensitei în austenită determină variații dimensionale ale AMF.

În paralel cu fenomenul de memorie a formei, AMF se caracterizează și prin proprietatea de superelasticitate, proprietate pe care se bazează arcurile.

Transformarea martensitei în austenită înseamnă modificări ale distanțelor interatomice, fără ca legăturile interatomice (interparticule) să fie distruse.

În figura 2.2 se prezintă, schematic, fenomenul de memorie a formei.

Din figura 2.2 se observă că martensita, prin încălzire se transformă în austenită. Austenita, răcită cu viteză mare se transformă în martensită. Prin acțiunea unei forțe, martensita este



**Fig.2.2. Schema fenomenului de memorie a formei prin luare în considerație a rețelelor cristaline.**

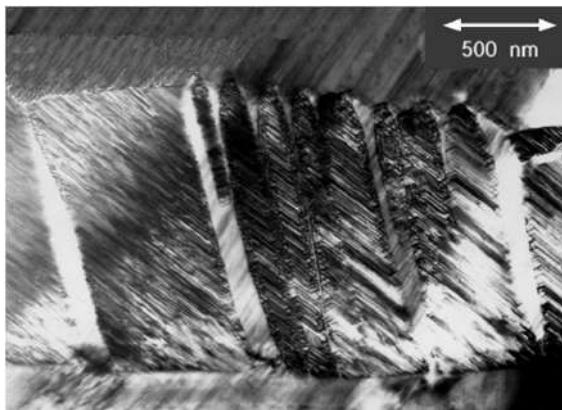
deformată, transformându-se în martensită deformată. Prin încălzirea martensitei deformate în domeniul austenitic de temperaturi, se realizează transformarea martensitei deformată în austenită, în felul acesta AMF recăpătându-și forma dinainte de deformarea martensitei.

Martensita are o densitate mai mică decât austenita, această situație determinând variații de volum ale AMF.

Martensita este o stare de neechilibru termodinamic, prin încălzire, până la diverse domenii de temperaturi, transformându-se în stări echilibrate termodinamic.

În figura 2.3 se prezintă imaginea martensitei la un aliaj AMF din sistemul CuZnAl.

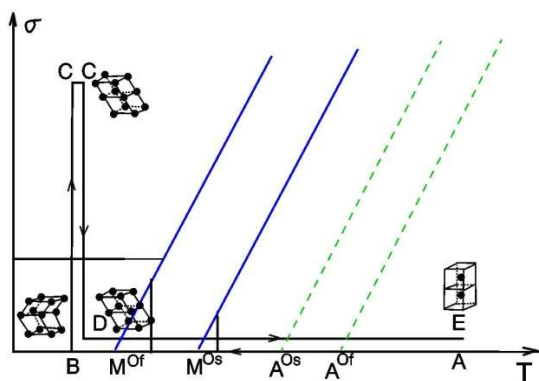
Dacă se ia în considerație variația efortului unitar  $\sigma$  (tensiune) cu temperatura, pentru a reprezenta obținerea efectului de memorie a formei, se obține figura 2.4. Astfel, în punctul A, AMF este în domeniul de temperaturi corespunzător austenitei – rețea cristalografică ordonată. Prin răcire rapidă, austenita se transformă în faza din afara echilibrului termodinamic – martensita – punctul B. Există 24 de variante de rețea în afara echilibrului termodinamic, de martensită. La temperatura mediului ambiant, de exemplu, se deformează AMF, aplicându-se



**Fig. 2.3. Martensita într-un AMF din sistemul CuZnAl, simbolizat METU.**

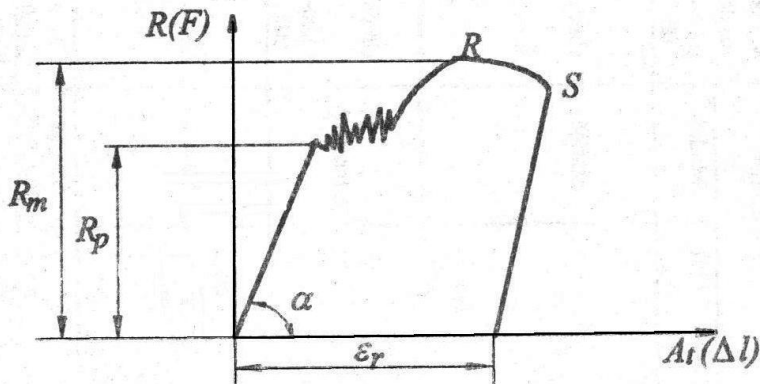
o deformare relativă  $\varepsilon$  (deformația specifică) ce poate fi de forma  $\frac{L_o}{L_u} \cdot 100$ , în care  $L_o$  este lungimea inițială iar  $L_u$  este lungimea

epruvetei după rupere, de exemplu, sau poate fi de forma  $(L_u - L_o) \cdot 100 / L_o$ , de exemplu, [3]. Prin deformarea AMF, în acesta apare o tensiune  $\sigma$  – punctul C din figura 2.4. Dacă se mărește solicitarea mecanică AMF se distruge ca formă – epruveta se rupe – și dispare și starea de tensiuni din AMF, însă AMF are o stare de deformare permanentă, cu o rețea cristalografică de martensită bine definită – punctul D în figura 2.4. Prin încălzirea AMF în domeniul austenitic, martensita se transformă în rețea de înaltă simetrie, adică de austenită (punctul E în figura 2.4). Dependența clasică  $R - A_t$  este de forma prezentată în figura 2.5.



**Fig. 2.4. Variația tensiunii cu temperatura în context cu obținerea efectului de memoria formei.  $\sigma$  - tensiunea;  $T$  - temperatura; A, B, C, D și E – stări ale rețelei cristalografice;  $M^{os}$  – temperatura inițială de transformare a austenitei în martensită,  $M^{of}$  – temperatura de finalizare a obținerii martensitei din austenită;  $A^{os}$  – temperatura inițială de transformare a martensitei deformate în austenită – de început de revenire a AMF la forma inițială;  $A^{of}$  – temperatura de finalizare a transformării martensitei deformate în austenită – de revenire în totalitate a AMF la forma inițială.**

Fenomenul de memorie a formei este reprezentat în figura 2.6 prin intercon condiționarea parametrilor tensiune ( $\sigma$ ), deformație specifică ( $\epsilon$ ) și temperatură (T).

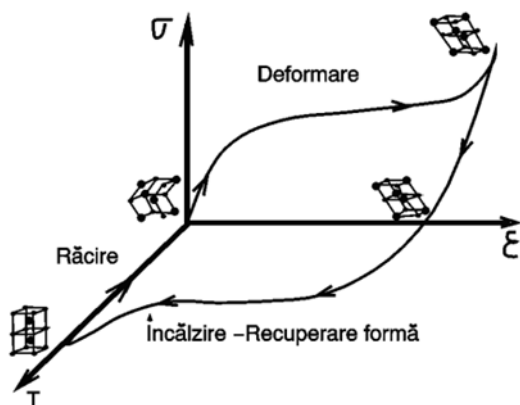


**Fig.2.5. Dependenta rezistenței la tracțiune de deformația relativă.  $R_m$  – rezistența la rupere;  $R_p$  – rezistența la curgere;  $R_m$ - rezistența la rupere;  $R$  – rezistența ;  $R = F/S_0$ ;  $F$  – forța;  $S_0$  secțiunea inițială a epruvetei;  $A_t$  – alungire totală;  $A_t = (L_0 - L_u) \cdot 100/L_0$ ;  $\epsilon_r$  – alungirea specifică la rupere:**

$$\Delta_l - \text{alungirea relativă; } \Delta_l = \frac{L_0}{L_u} \cdot 100 / L_0.$$

Figura 2.6 arată că prin aplicarea unei solicitări mecanice – a unei deformări plastice – martensita suferă transformări cristalografice până când se stabilizează, adică până când apare o variantă de rețea cristalografică dominantă. Dacă deformarea specifică se mărește dincolo de stabilizarea tipului de martensită, AMF, prin „reprezentantul” epruvetă, este distrus ca formă – epruveta se rupe. Martensita din epruveta ruptă este stabilizată și dacă se încălzește în domeniul austenitic de temperaturi are loc transformarea ei în forma de simetrie avansată numită austenită.



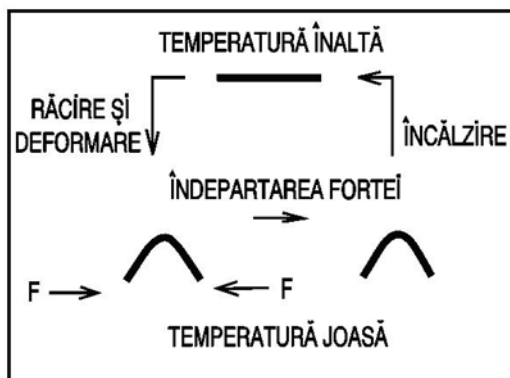


**Fig. 2.6. Corelarea parametrilor tensiune, deformare specifică și temperatură pentru memoria formei.**

Prin răcirea cu viteză mare, austenita se transformă în martensită nedeformată.

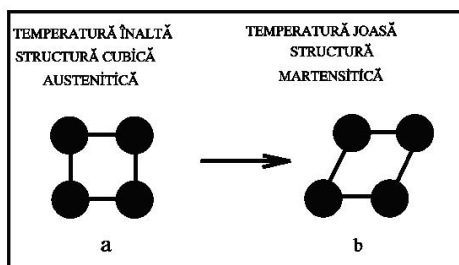
### **2.1.1. Efectul simplu de memorie a formei**

În figura 2.7 este reprezentată îndoirea unui fir de AMF prin efectul simplu de memorie a formei. Astfel, firul de AMF, cu structura austenitică, la temperatură mare este răcit până la temperatura mediului ambiant, apoi este deformat, după eliminarea forței de deformare, încălzirea firului de AMF deformat în domeniul austenitic și temperatură, astfel firul de AMF revenind la forma inițială – dispăre efectul de deformare.



**Fig. 2.7. Îndoirea unui fir de AMF prin efectul simplu de memoria formei.**

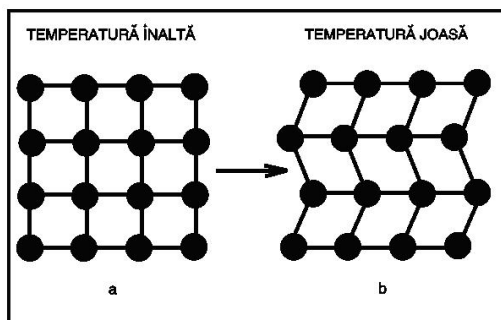
În cazul unui aliaj AMF de Ni-Ti, structura cubică austenitică – figura 2.8-a – se transformă, prin răcire rapidă, în structură monoclinică (structură martensitică – figura 2.8-b).



**Fig. 2.8. Aranjarea cubică (a) și monoclinică (b) într-un AMF Ni-Ti, la nivel de celulă.**

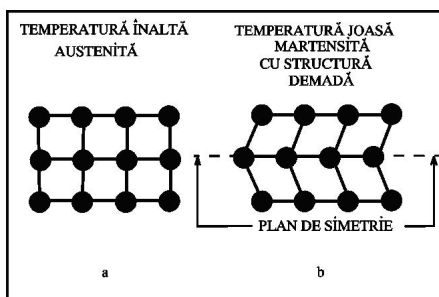
Imaginativ, oricare 4 atomi vecini, la temperaturi mari sunt aranjați sub formă de pătrat și oricare 4 atomi vecini, la

temperaturi mici (mediul ambiant, de exemplu) sunt aranjați sub formă de paralelogram (figura 2.9).



**Figura 2.9. Aranjarea cubică (a) și monoclinică (b), într-un AMF Ni-Ti, la nivel de rețea cristalografică.**

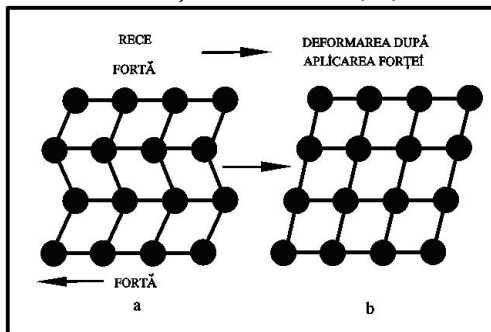
Aranjamentul spațial al atomilor la temperaturi joase, în martensită, se numește maclare, atomii fiind așezați simetric în raport cu un plan – figura 2.10. Linia întreruptă reprezintă planul de simetrie.



**Fig. 2.10. Reprezentarea schematică a fenomenului de maclare.**

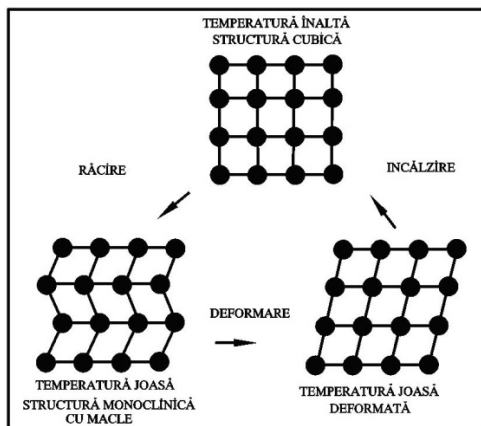
Aplicarea unei forțe de deformare,  $F$ , determină ca atomii să fie reorientați în aceeași direcție cu planul de simetrie reprezentat în figura 2.10 – figura 2.11. Rețeaua de simetrie, a, se

transformă în rețea de martensită deformată, b, după aplicarea forței de deformare F. Prin deformarea martensitei dispar maculele – dispare aranjarea atomilor după planul de simetrie. Acest proces se numește demaclară. Forța de demaclară, F, este relativ mică.



**Fig. 2.11. Deformarea structurii de martensită, la temperaturi mici, prin aplicarea forței F.**

Sintetizat, obținerea AMF este reprezentată în figura 2.12.



**Fig. 2.12. Transformările structurale ce au loc pentru obținerea AMF.**

### 2.1.2. Efectul dublu de memorie a formei

Conform figurii 2.7, forma geometrică, de austenită (din domeniul de temperaturi mari), este recuperată prin încălzirea în domeniul austenitic de temperaturi, însă, este nevoie de deformarea AMF, la temperaturi mici, în domeniul martensitic de structură.

În cazul în care, AMF revine la temperaturi mici la forma specifică acestora iar la temperaturi mari revine la forma specifică acestor temperaturi, nemaifiind nevoie de deformarea plastică a martensitei, se are de a face cu efectul dublu de memorie a formei. Acest comportament se numește memorie în dublu sens sau efect de memorie a formei reversibil. Pentru un arc elicoidal, în figura 2.13 se prezintă efectul dublu de memorie a formei.

În cazul ambelor tipuri de memorie a formei, se generează lucru mecanic numai în timpul încălzirii.

Prin efectul dublu de memorie a formei nu mai este nevoie de forțe externe pentru deformarea materialului AMF.

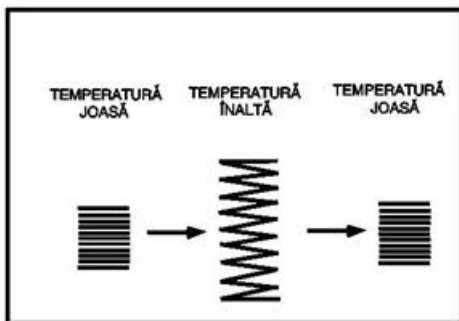


Fig.2.13. Efectul dublu de memorie a formei.

În timpul răcirii, la temperatura  $M_s$  începe recuperarea formei de răcire iar la temperatura  $M_f$  forma de răcire este complet recuperată.

AMF ce au efect simplu de memoria formei nu au, implicit, și efectul dublu de memorie.

Obținerea calității de efect dublu de memorie a formei se obține prin educare, respectiv, prin efectuarea unor cicluri termomecanice asupra AMF – încălzirea și răcirea repetată a AMF, în circumstanțele impunerii unei solicitări personalizate.

Structura austenitică, de simetrie ordonată, este cea care definește forma la AMF cu efect simplu de memorie a formei. Prin răcire, există 24 de posibilități de obținere de martensită. Cele 24 de forme cristalografice de martensită nu se obțin pe aceeași cale de răcire a austenitei. Tratamentul termomecanic ce se aplică AMF în vederea obținerii dublului sens de memorie a formei, este de a forma o variantă favorizată de martensită ce ia naștere prin răcire. Prin tratamentul termomecanic, AMF este obligat să formeze un aranjament atomic ordonat la încălzire, și un aranjament atomic unic de martensită, la răcire.

Variantele favorizate de martensită, se apreciază, sunt favorizate, prin aducare, de către martensita reziduală ce rămâne netransformată în austenită, la încălzire, sau de către defectele de structură ce determină, la răcire, dezvoltarea doar a unei variante de martensită. Astfel, martensita reziduală se întâlnește și la temperaturi mai mari de  $A_f$ , constituind piste de dezvoltare, prin educare, a unor tipuri de martensită – se dezvoltă prin educare, fiind întotdeauna aceleași. De asemenea, se subliniază că transformarea martensitei în austenită, la încălzire, generează defecte de structură orientată în austenită, pe aceste defecte formându-se, la răcire, variantele de martensită favorizate.

Există 5 procedee de obținere a efectului de memorie cu dublu sens, acelea fiind următoarele:

- deformare puternică în starea martensitică;
- deformare în stare de austenită prin aplicarea unei tensiuni mai mari decât tensiunea minimă ce produce curgerea AMF;
- deformare în stare de austenită, cu o forță oarecare, urmată de răcire la temperaturi sub  $M_f$  și menținere la această temperatură o perioadă mare de timp, în

circumstanțele în care se menține permanent forța aplicată;

- deformare în stare de martensită și apoi încălzirea până la trecerea în stare de austenită;
- deformare după formarea unor grupări mici atomice în austenită – după îmbătrânire.

### 2.1.3. Efectul de memorie complet reversibil

Efectul de memorie complet reversibil are drept particularități, față de efectul de dublă memorie, posibilitatea de deformare mai mare a formei și formele de temperaturi joasă și înaltă sunt, fiecare, inversul celeilalte – figura 2.14.

În realitate, procesele suplimentare ce trebuie să se desfășoare și fiabilitatea scăzută a AMF, determină ca să se folosească o forță ajutătoare – o forță externă – pentru a deforma AMF la temperaturi mici (se micșorează, astfel, forța necesară deformării la temperaturi mici).

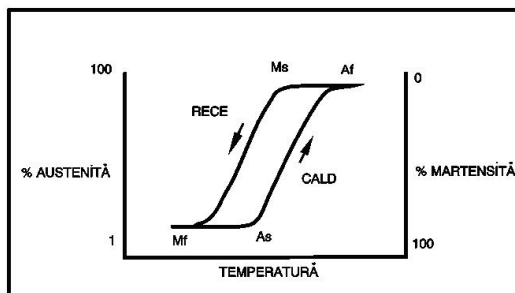


Fig.2.14. Efectul de memorie a formei complet reversibil.

#### 2.1.4. Deteriorarea efectului de memorie a formei

Pierderile parțială sau totală a capacității de memorare a formei sunt cauzate de solicitările termice și termomecanice și de transformările ce apar în timp, chiar în absența solicitărilor.

Apariția fazelor metastabile de martensită, cauzate de procesul de difuzie, nu corespunde stării de energie minimă și determină transformarea în stări ce să corespundă unei stări de energie minimă ce compromite transformarea martensitică – se ajunge la instabilitatea efectului de memorie a formei.

Factorii ce trebuie avuți în vedere pentru ca să nu se diminueze efectul de memorie a formei sunt următorii: temperatura ca valoare absolută, timpul de menținere la temperatura absolută și solicitarea mecanică la care este supus AMF.

Dacă AMF este menținut la temperatură mai mare de  $A_f$ , însă în domeniul austenitic, rezultă modificări ale temperaturilor de transformare, modificări ce depind atât de temperatură cât și de timpul de menținere. În figura 2.15 sunt prezentate modificările ce apar la temperaturile critice în cazul menținerii unui AMF din sistemul Cu-Zn-Al menținut la o temperatură mai mare de  $A_f$  și în domeniul austenitic.

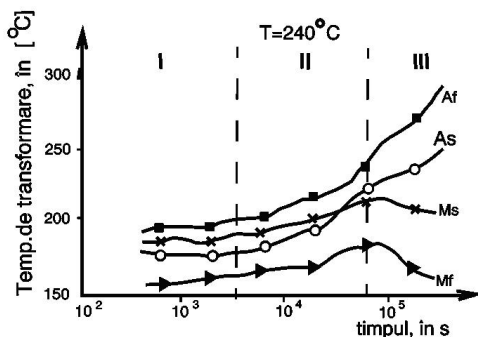


Fig. 2.15. Modificări ale temperaturii critice pentru un AMF din sistemul Cu-Zn-Al.



Domeniul structural al austenitei se mai numește impropriu faza mamă iar deteriorarea efectului de memorie a formei se mai numește îmbătrânirea în faza mamă.

Din figura 2.15 se observă că în stadiul I există o stabilitate a parametrilor de transformare – a temperaturilor critice.

În stadiul al II-lea, se observă o ușoară tendință de creștere a temperaturilor critice iar în stadiul al III-lea se observă o modificare accentuată a temperaturilor critice – creșteri semnificative de  $A_s$  și  $A_f$  și micșorări accentuate ale  $M_s$  și  $M_f$ .

Îmbătrânirea în faza mamă înseamnă, la scară microscopică, încălzirea la temperaturi mari mari pentru efectul simplu de memorie și răcirea la temperaturi mai mici pentru efectul de dublă memorie.

Îmbătrânirea în faza mamă, din punct de vedere microstructural, este pusă pe seama proceselor de difuzie și ordonare atomică, cu atât mai intense cu cât temperatura de menținere în domeniul austenitic este mai mare.

În practică este vehiculat termenul de “timp de supraîncălzire”, perioadă în care difuzia nu este foarte activă și care trebuie să fie cu atât mai mică cu cât temperatura din domeniul mamă este mai mare.

Transformarea martensitică reversibilă se caracterizează prin absența difuziei. Urmarea prezenței procesului de difuzie foarte activ este evoluția spre o structură cristalografică mai stabilă din punct de vedere termodinamic, structură numită precipitare. Prin precipitare, se modifică compoziția fazei mamă și temperaturile critice de transformare iar în cazul extrem de înlocuire a fazei mamă, se pierde și efectul transformării martensitice reversibile.

Dacă ordinea fază mamă nu este stabilită perfect la transformarea fazei mamă – martensită, la încălzirea ulterioară sunt favorizate deplasări atomice și este compromisă ordonarea.

În cazul temperaturilor mari de menținere, sunt distruse centre care permit apariția și dezvoltarea variantelor favorizate de martensită.

Efectele negative ale îmbătrânirii în faza mamă sunt înlăturate printr-o repetare a tratamentului efectuat pentru obținerea martensitei.

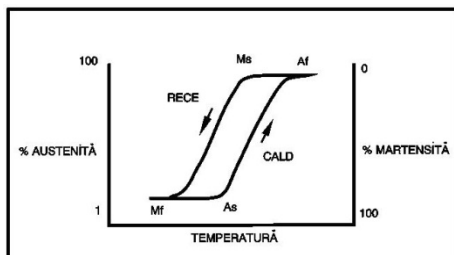
Îmbătrânirea în fază martensitică se explică prin menținerea AMF la temperaturi corespunzătoare fazei martensitice (sub  $A_s$ ). Cu cât temperatura de menținere este mai aproape de  $A_s$  cu cât modificările temperaturilor critice sunt mai mari. Menținerea, la călire, timp de 1 – 2 ore la o temperatură puțin superioară punctului  $M_s$ , reduce efectele negative ale îmbătrânirii în faza martensitică.

Rezistența la oboseală a AMF este cu mult mai mare decât cea a celorlalte materiale. Se pot întâlni cicluri de utilizare de ordinul  $10^5 - 10^6$ .

AMF au cea mai bună capacitate de amortizare a vibrațiilor dintre toate materialele metalice. Frecarea internă din martensită și de la interfața austenită-martensită determină amortizarea semnificativă a șocurilor mecanice și atenuarea accentuată a vibrațiilor mecanice.

### 2.1.5. Histerzismul termic

În figura 2.16 este prezentat histerzismul de temperatură pentru AMF.



**Fig. 2.16. Histerzismul de temperatură pentru AMF.**

Din figura 2.16 se observă transformarea „directă” austenită-martensită are loc la o temperatură mai mică decât transformarea martensitei în austenită.

Cauza fenomenului de histerezis termic este frecarea internă provocată de deplasarea interfețelor austenită-martensită și apariția defectelor structurale.

## **2.2. Obținerea aliajelor cu memoria formei**

### **2.2.1. Clasificarea aliajelor cu memoria formei în funcție de compoziția chimică**

În funcție de natura elementelor chimice componente, se prezintă, în continuare, următoarele 5 clase de asemenea aliaje:

- aliaje din sistemul Ni-Ti, cunoscute sub numele de Nitinol;
- aliajele din sistemele Cu-Zn-Al și Cu-Al-Ni, cunoscute și ca aliaje cu baza de cupru;
- aliaje din sistemele Fe-Mn și Fe-Ni-C, numite și aliaje feroase.
- Aliaje din sistemele Au-Cd și Ag-Cd, numite și aliaje nobile;
- Aliaje din sistemele In-Te, In-Cd, V-Nb etc., numite și aliaje exotice, [1], [2].

### **2.2.2. Restricții de obținere a AMF**

Următoarele 5 caracterizări definesc particularități ale aliajelor cu memoria formei – AMF , în contextul interacțiunii, unor factori de elaborare cu definirea aliajului AMF obținut:

- toleranțele conținuturilor de elemente chimice sunt relativ mici;
- conținutul de impurități endogene și exogene este foarte mic. Impuritățile endogene sunt compuși chimici ce iau naștere ca urmare a interacțiunilor

chimice între elementele chimice din compoziția chimică a încărcăturii metalice. Impuritățile endogene se mai numesc incluziuni nemetalice endogene. Impuritățile exogene se mai numesc incluziuni nemetalice exogene și reprezintă compuși chimici, de regulă, complecși ce au ca proveniență sorturile din încărcătura cuptoarelor, căptușeala agregatelor de elaborare, dar, și materialele formelor în care se toarnă AMF etc.;

- sorturile metalice utilizate în încărcătură sunt de înaltă puritate. De exemplu, un sort metalic trebuie să conțină max. 0,001% impurități;
- factorii de elaborare trebuie să fie corelați cu parametrii tratamentului termo-mecanic;
- caracteristicile fizico-chimice ale AMF trebuie să aibă o anizotropie mică – trebuie să fie omogene în tot volumul de AMF.

Obținerea AMF cuprinde următoarele trei etape:

- elaborarea;
- tratamentul termic primar;
- obținerea formelor caldă și rece.

### **2.2.3. Elaborarea AMF Ni-Ti**

Diagrama de echilibru termodinamic a sistemului binar Ti-Ni este prezentată în figura 2.17, [4].

Elaborarea AMF din sistemul Ni-Ti se realizează în vid, în cuptoare electrice cu încălzire prin inducție, în cuptoare cu fascicul de electroni (cu plasmatoane), în cuptoare cu încălzire prin arc electric etc.

Atmosfera de vid poate fi înlocuită și cu atmosferă inertă – de exemplu, cu argon [5].

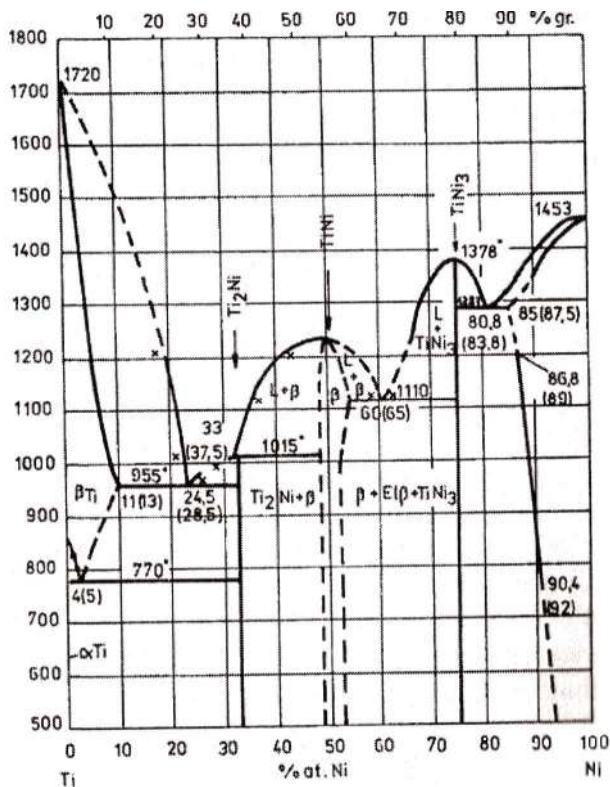
Încărcătura metalică este compusă din nichel cu puritatea de minimum 99,9% și din titan cu puritatea de minimum 99,7%.

Încărcătura nemetalică este formată din fluxuri de protecție și agenți dezoxidanți.

Cronologic, la început se încarcă în agregatul de elaborare nichelul și fluxul de protecție.

După topirea nichelului, se realizează dezoxidarea.

După dezoxidare, se elimină zgura și, cu patru minute înainte de turnare, se introduce în baia metalică titanul.



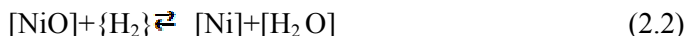
**Fig. 2.17. Diagrama de echilibru termodinamic a sistemului binar Ti-Ni.**

Calitatea atmosferei agregatelor de elaborare este foarte importantă. Dacă în această atmosferă este prezent oxigenul, deși afinitatea chimică față de oxigen a nichelului este foarte mică,

totuși, se formează NiO ce se dizolvă în nichelul lichid (reacția 2.1).



Prezența hidrogenului în atmosfera cuptorului determină interacțiuni chimice de tipul (2.2) ce se soldează cu dizolvarea în nichelul lichid a apei.



Metanul în atmosfera cuptorului generează reacția chimică (2.3) ce înseamnă impurificarea nichelului cu Ni<sub>2</sub>C și H.



Prezența hidrogenului, ca atare, în nichel, dar și ca H<sub>2</sub>O, determină “boala de hidrogen” a nichelului.

Hydrocarburile din atmosfera cuptorului ard incomplet, generează CO ce interacționează cu nichelul lichid, formând NiO și Ni<sub>3</sub>C ce se dizolvă în baia metalică – reacția (2.4).



Prezența de gaze în atmosfera cuptorului – CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> etc. determină interacțiuni ale acestora cu nichelul lichid și impurificarea băii metalice.

Utilizarea de vid înaintat în cuptor, utilizarea de creuzete de cuarț, folosirea de nichel de înaltă puritate în încărcătură, conduce la obținerea unei băi metalice cu grad mare de puritate.

Temperatura nichelului topit trebuie să se încadreze în intervalul 1500 – 1550° C.

Alierea cu titan se face în vid înaintat sau în atmosfera inertă.

Afinitatea chimică față de oxigen a titanului este foarte mare, de aceea, prezența NiO în baia metalică conduce la impurificarea cu TiO<sub>2</sub>, conform reacției (2.5), impuritate ce scade caracteristicile AMF.



#### **2.2.4. Tratamentul termic primar**

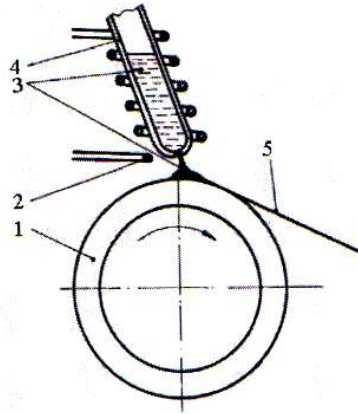
Înainte de deformarea plastică, AMF brut turnate sunt supuse unor tratamente termice primare ce presupun procese de difuzie în domeniul fazelor inițiale – încălzire până la o temperatură egală cu circa 20% din temperatura liniei solidus, urmată de menținerea îndelungată la această temperatură și apoi răcirea.

#### **2.2.5. Prelucrări termomecanice de obținere a formelor calde și reci**

După efectuarea tratamentului termic primar, AMF este supus următoarelor operații:

- deformare plastică în domeniul fazei mamă;
- crearea formei reci în domeniul martensitic.
  
- deformarea plastică de reducere a secțiunii

transversale poate fi eliminată, apelându-se la centrifugarea topiturii (metoda meltspinning) – figura 2.18.



**Fig. 2.18. Schița metodei de obținere a benzilor din AMF prin centrifugarea topiturii: 1 – disc de răcire; 2 – inductor; 3 – topitură; 4 – creuzet; 5 – bandă solidificată.**

### 2.2.3. Aplicații ale AMF

- Actuatori cu memoria formei. Actuatorii sunt dispozitive ce efectuează acționări mecanice sub efectul creșterii temperaturii. Actuatorii își modifică forma geometrică, poziția, viscozitatea etc.;
- Construcția motoarelor termice. Motoarele termice sunt acționate de AMF, sunt nepoluante, utilizează forme de energie neconvențională sau de slabă intensitate etc. Motoarele termice au un randament mic;
- Aplicații robotice. De exemplu, un braț robotic este acționat de un actuator;
- Organe de asamblare și conectare. Manșoanele sunt deformate la rece, în stare martensitică, sunt păstrate în azot lichid la temperaturi mai mici de  $0^{\circ}\text{C}$  până la montaj, atunci când încălzirea la temperatura mediului ambiant determină strângerea manșonului;



- Aplicații în tehnica medicală. Implanturile din chirurgie și ortopedie, arcurile dentare din ortodonție, extractoare de tumori din instrumentație etc.

### **Bibliografie**

[1] Fremand, M. și Miyazaki, S. Shape Memory Alloys. International Centre for Mechanical Science. Springer Wien .New York. 1996;

[2] Patoor, E. și Berveiller, M. Technologie des alliages à mémoire de forme. Comportement mécanique et mise en oeuvre. Hermes. Paris. 1994;

[3] Amza, Gh., Dumitru, G.M. și Rândașu, V.O. Tehnologia materialelor. București. Editura Tehnică. 1997;

[4] Fremand, M. și Miyazaki, S. Shape Memory Alloys. International Centre for Mechanical Sciences. Springer Wien. New York. 1996;

[5] Stanciu, S. Materiale cu memoria formei. Metode de investigație și aplicații în tehnică. Iași Universitas XXI. 2009.

### **3. Materiale metalice cu aplicații în industria nucleară**

#### **3.1. Reactorul nuclear**

##### **3.1.1. Construcție**

Reactorul nuclear este o instalație tehnologică complexă, în care se desfășoară reacția de fisiune nucleară în lanț, în condiții controlate, cu scopul de a valorifica căldura generată de respectiva reacție de fisiune și fasciculele de neutroni.

La data de 2 noiembrie 1942, a fost prezentată pentru prima dată o reacție în lanț controlată, la University of Chicago, de către E. Fermi și L. Szilard. Aceiași cercetători au primit în anul 1955 brevet de invenție reprezentând un sector nuclear.

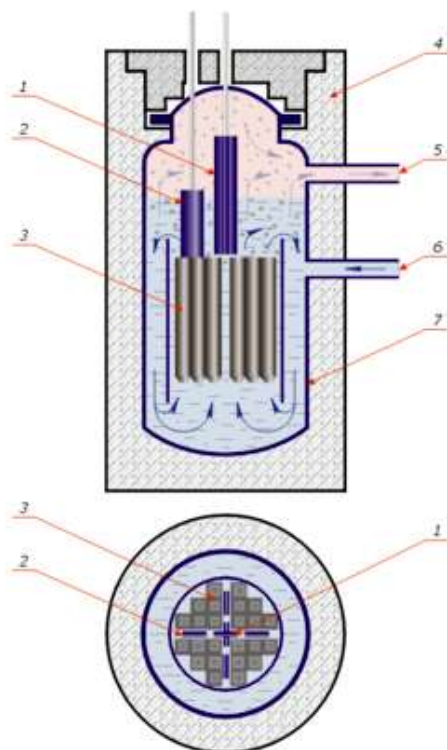
În Statele Unite ale Americii, primul reactor nuclear a fost utilizat pentru a produce plutoniu destinat realizării armei nucleare. Arma nucleară este un dispozitiv ce eliberează energia nucleară produsă de o reacție în lanț de fisiune sau de fisiune și fuziune. Arma nucleară are ca destinație uciderea unui mare număr de oameni și distrugerea infrastructurii – a biosferei. Prima armă cu fisiune a fost echivalentă cu efectul al 20.000 de tone de trinitrotoluen. Prima armă nucleară cu fisiune și fuziune, numită armă termonucleară, a fost echivalentă cu efectul a 10.000.000 de tone de trinitrotoluen. Se apreciază că în anul 2012 existau în lume circa 19.000 focoase nucleare, din care circa 4.400 de focoase nucleare erau menținute în stare operațională.

Alte reactoare nucleare din S.U.A. au fost folosite pentru propulsia navală.

Pentru a „neutraliza” destinația primei utilizări a unui reactor nuclear, în anul 1951, în S.U.A., în statul Idaho, un reactor nuclear a generat pentru prima dată curent electric. Legat de acest eveniment important a fost sintagma lui Lewis Strauss,

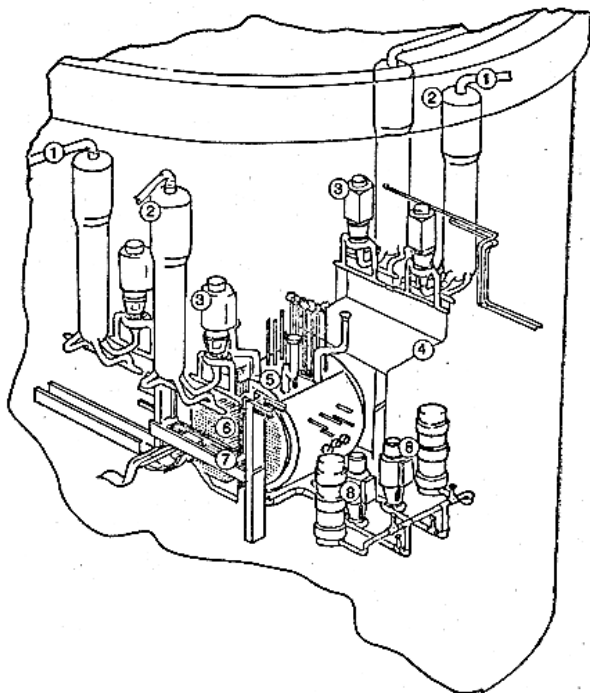
președintele USAEC (United States Atomic Energy Commission) – „too cheap to meter”, respectiv în limba română „prea ieftin să conteze”.

Utilizarea reactoarelor nucleare pentru producere de energie electrică a luat avânt în țări precum S.U.A., Canada, Franța și Rusia și s-a dezvoltat, de asemenea, în Germania, Suedia, Spania, Belgia, Italia, Elveția, Finlanda, Cehia, Japonia, Coreea de Sud etc.



**Fig.3.1. Schema unui reactor nuclear. 1 – bară pentru oprirea de urgență; 2 – bare de control; 3 – combustibil; 4 – protecție radiologică; 5 – ieșirea vaporilor; 6 – intrarea apei; 7 – protecție termică.**

Accidentele de la Three Miles Island (1979), Chernobyl (1986), restricțiile dictate de protecția mediului, detonarea unei arme nucleare de către India (1964), descoperirea de surse alternative de energie etc. au determinat un declin al energiei nucleare începând cu anul 1970.



**Fig.3.2. Schema axonometrică a reactorului canadian CANDU-PHW 600. 1 – conducte principale de vapori; 2 – generator de vapori; 3 – pompe principale ale circuitului primar; 4 – conducte de alimentare; 5 – calandria (cuva); 6 – canale de combustibil; 7 – puntea mașinii de încărcare a combustibilului; 8 – sistemul de circulare al moderatului.**

În figura 3.1. se prezintă schema simplificată a unui reactor nuclear, [1].

O reprezentare schematică, axonometrică a reactorului canadian CANDU-PHW 600, este redată în figura 3.2, [2].

Toate reactoarele nucleare, de fisiune nucleară, sunt compuse din următoarele componente:

– combustibilul nuclear. Reacția de fisiune în lanț are loc în combustibilul nuclear. Cel mai utilizat combustibil nuclear este uraniul îmbogățit cu 2-5% de izotop U235. În practică, se întâlnește și combustibilul nuclear MOX (Mixed Oxides) de Uraniu și Plutoniu, dar, și de Plutoniu cu Thorium sau Uraniu și Thorium etc.

Combustibilul nuclear și structura mecanică în care acesta este amplasat formează zona activă a reactorului, numită și inima reactorului;

– moderatorul. Moderatorul este un sistem de încetinire a neutronilor rapizi rezultați din reacțiile de fisiune nucleară, cu scopul de a determina noi reacții de fisiune nucleară. Mediul moderator trebuie să permită neutronilor să se ciocnească fără, însă, a fi capturați. În mod curent, se utilizează ca moderator unul din următoarele materiale: apa obișnuită (densitatea =  $1 \text{ g/cm}^3$ ), apa grea (conține izotopul deuteriu al hidrogenului sub forma  $\text{D}_2\text{O}$  și are densitatea de  $1,11 \text{ g/cm}^3$ ) și grafit (densitatea de  $2,1-2,3 \text{ g/cm}^3$ ), adică materiale „ușoare” ;

– agentul de răcire. Acesta are scopul de menținere a temperaturii pentru combustibil sub temperatura de topire și între limite tehnice acceptabile. În acest scop, agentul de răcire preia căldura eliberată prin fisiune nucleară. Fisiunea nucleară este un proces prin care nucleul unui atom se rupe în două sau mai multe nuclee mai mici și particule individuale sub formă de neutroni, fotoni (raze gama, în principal) și fragmente nucleare (de exemplu, particule beta și alfa). Fisiunile nucleare ale uraniului și plutoniului sunt reacții puternic exoterme, eliberându-se energie (radiații gama) și energie cinetică a fragmentelor, ceea ce

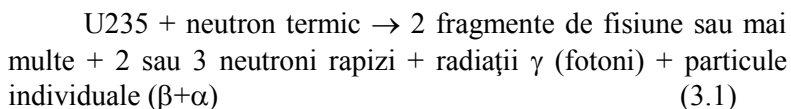
determină încălzirea materialului în care are loc fisiunea nucleară. Energia ce rezultă din fisiunea nucleară este folosită în centralele atomoelectrice de putere, dar, și pentru explozii nucleare etc. Combustibilii nucleari generează neutroni, care, au și rolul de a iniția fisiunea nucleară. De aceea, se mai numesc și “neutroni jucători”. Aceiași combustibili nucleari generează reacții nucleare în lanț auto-întreținute, reacții ce eliberează energie în cantități controlate într-un reactor nuclear sau în cantități necontrolate, foarte rapid, într-o armă nucleară. Cantitatea de energie dintr-un combustibil nuclear este de milioane de ori mai mare decât cantitatea de energie a unei mase similare de combustibil chimic clasic (benzină, gaze naturale, de exemplu). Se pare că doar deșeurile rezultate din fisiunea nucleară sunt cauza reticenței față de această sursă de energie – radioactivitatea mare a acestora ce poate persista mii de ani;

– barele de control. Barele de control sunt realizate din metale (bor, argint, cadmiu, indiu și hafniu) ce absorb neutronii. Aceste bare sunt introduse în reactor pentru a reduce numărul de neutroni și, astfel, pentru a opri reacția de fisiune nucleară atunci când este necesar;

– reflectorul. Reflectorul se întâlnește doar la anumite tipuri de reactoare nucleare și are rolul de a returna neutronii ce părăsesc reactorul nuclear și, astfel, de a mări randamentul reactorului. Reflectorul și zona activă sunt amplasate în interiorul unui vas rezistent la presiune. Zona activă este înconjurată de ecrane groase ce absorb radiațiile, acestea fiind construite din beton, apă obișnuită, plumb etc.

### **3.1.2. Reactorul nuclear – funcționare**

Reacția de fisiune nucleară indusă de neutroni este (3.1)



Reacția (3.1) poate fi controlată prin monitorizarea și reglarea numărului de neutroni disponibili.

Neutronii eliberați prin reacția (3.1), induc alte fisiuni nucleare, acest fenomen numindu-se fisiune în lanț.

În circumstanțele unui reactor nuclear, reacția de fisiune nucleară se menține la nivel constant – există ceea ce se numește

reacție în lanț controlată.

Neutronii ce rezultă din reacția nucleară (3.1) se numesc neutroni rapizi – au o energie cinetică, ce corespunde unei viteze de circa 13.800 km/s.

Neutronii ce interacționează cu izotopul U235 trebuie să fie în echilibru cu mediul înconjurător adică să aibă energii mult mai mici decât neutronii rapizi, respectiv să aibă calitatea de neutroni termici. Pentru acest scop, neutronii rapizi sunt transformați în neutroni termici, respectiv, sunt încetiniți prin ciocnirea cu atomii moderatorului. Hidrogenul din apa ușoară are masa atomică egală cu cea a neutronului și are dezavantajul că absoarbe neutroni, scăzând numărul lor în mod semnificativ. În schimb, deuteriul din apa grea absoarbe mai puțini neutroni, astfel „întreținând” mai ușor perpetuarea reacției în lanț.

### **3.1.3. Securitatea nucleară**

Producerea de electricitate de către sectoarele nucleare comportă și riscul radiologic pentru personal și public, accidente nucleare, poluarea radioactivă a mediului și deșeurile radioactive.

Pentru ca riscurile să nu se materializeze, se utilizează conceptul de Apărare în adâncime.

Apărarea în adâncime este structurată pe cinci nivele, astfel încât, dacă un nivel nu face față, atunci este corectat sau compensat de următorul.



Oricum, securitatea reactorului nuclear se realizează prin

desfășurarea următoarelor trei funcții de bază:

- controlul reactivității;
- răcirea combustibilului;
- izolarea substanțelor radioactive.

## **3.2. Zirconiu**

### **3.2.1. Zirconiu – definiere mineralogică și principii de obținere**

În anul 1789, zirconiu a fost descoperit în zircon, într-o varietate numită jargon (din Ceylon).

Denumirea de zirconiu trebuie căutată în cuvântul de origine persană zerk ce are semnificația de piatră prețioasă.

În scoarța terestră, zirconiu se află în proporție de circa 0,028%, fiind al 11-lea element chimic ca răspândire, [3].

Zirconiu este situat în semigrupa a IV-a a tabelului periodic al elementelor chimice, având numărul atomic 40, căldura specifică 0,27 J/g·K, conductibilitatea termică 22,7 W/m·K, densitatea 6,511 g/cm<sup>3</sup>, masa atomică 91,22, temperatura de topire 1857°C, căldura latentă de topire 219 J/g și temperaturade fierbere 4.409°C (conform NETZSCH – Gerätebau GmbH, după D'ANS LAX, Wikipedia etc.).

Zirconiu are culoarea alb-cenușie.

Zirconiu se prezintă sub două forme alotropice, respectiv forma alfa, stabilă în intervalul temperatura mediului ambiant și temperatura de 862°C și care cristalizează în sistemul hexagonal compact și forma beta, stabilă la temperaturi mai mari de 862°C și care cristalizează în sistemul cubic cu volum centrat.

În combinații chimice, zirconiu are valențele +2, +3 și, cea mai întâlnită, +4.

Proprietatea unui metal de a nu absorbi neutroni termici se numește secțiune eficace medie de absorbție a neutronilor termici,  $\sigma_a$  și se măsoară în borni – în cazul zirconiuului, aceasta este de 0,18 borni.

Zirconiuul natural are cinci izotopi, concentrațiile, în % și

secțiunile eficace de absorbție, în borni, fiind următoarele: Zr90 (51,46% și circa 0,10 borni), Zr91 (11,23% și circa 1,58 borni), Zr92 (17,11% și circa 0,25 borni), Zr94 (17,40% și 0,08 borni) și Zr96 (2,80% și 0,18 borni).

Zirconiuul nu există în stare nativă în natura terestră, ci doar sub formă de minerale, cum ar fi zirconul (silicat de zirconiu impur –  $ZrSiO_4$ ) ce conține și 2-3% hafniu, cel mai răspândit și badeleitul (bioxid de zirconiu impur –  $ZrO_2$ ) ce conține 0,5-1,0% hafniu. Se precizează prezența hafniului deoarece acest element chimic este o impuritate semnificativă în zirconiu, din cauza netransparenței la neutronii termici pe care o provoacă.

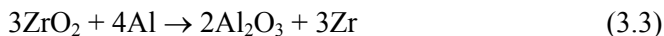
Țările în care se află nisipuri zirconifere sunt Statele Unite ale Americii, Australia, Brazilia, Federația Rusă (sub vechea denumire de U.R.S.S.), India și Senegal, badeleitul aflându-se cu predilecție în Brazilia (Hafniuul se află în toate mineralele, conținutul maxim ajungând până la 20%).

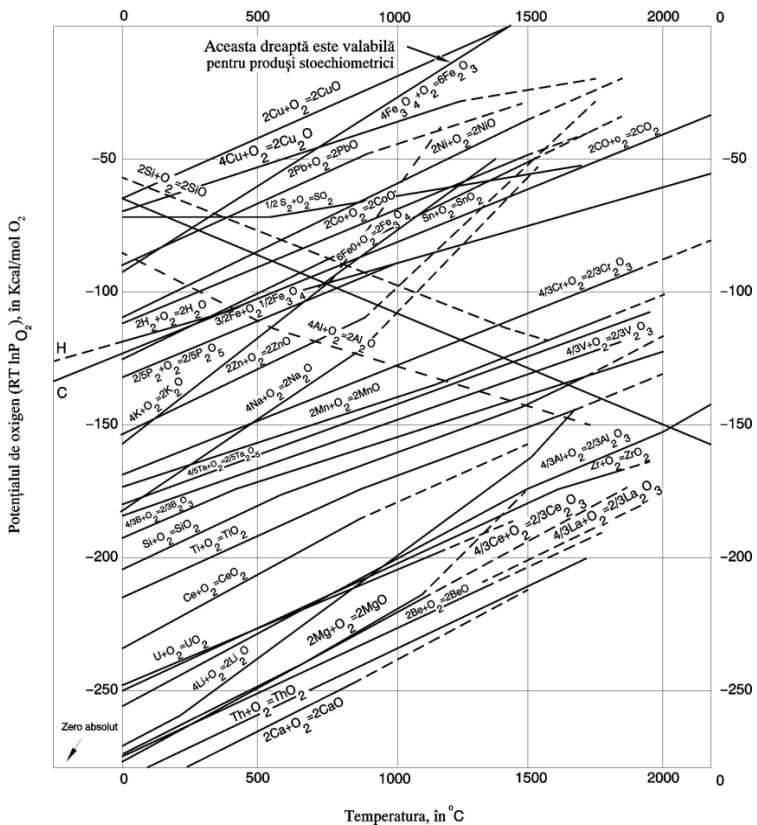
Chimistul suedez J.J. Berzelius a „separat” zirconiuul în anul 1824, din silicatul de zirconiu, dar, și din bioxidul de zirconiu, [4]. În fluxul tehnologic de obținere a zirconiuului se remarcă obținerea de hexafluorzirconiatul de potasiu ( $K_2ZrF_6$ ) ce este redus de către potasiu – reacția chimică (3.2).



Descoperirea metalotermiei a determinat reducerea bioxidului de zirconiu cu metale ce au afinitatea chimică față de oxigen mai mare decât cea a zirconului. În figura 3.3 este reprezentată dependența de temperatură a variației de entalpie liberă pentru diverse reacții chimice de oxidare a unor elemente chimice.

Din figura 3.3 se observă că la temperaturi mai mici de circa 800°C aluminiul este reducător pentru  $ZrO_2$  și la toate temperaturile ce se pot obține tehnologic, elementele chimice Ce, Mg, Be, La, Th și Ca reduc zirconiu din bioxidul de zirconiu. Variațiile de entalpie liberă pentru reacțiile de formare ale  $Al_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $BeO$ ,  $La_2O_3$ ,  $ThO_2$  și  $CaO$ , în circumstanțele temperaturilor menționate anterior, sunt mai mici decât variația de entalpie liberă a reacției de formare a  $ZrO_2$ . Astfel, în anul 1897, prin aluminotermie, s-a reușit obținerea de zirconiu prin reducerea bioxidului de zirconiu cu aluminiu – reacția chimică (3.3).





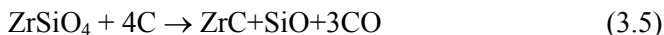
**Fig.3.3. Dependența de temperatură a variației de entalpie liberă pentru diverse reacții chimice de oxidare a unor elemente chimice, [5].**

Remarcabilă este reducerea bioxidului de zirconiu cu calciu – reacția chimică (3.4).



Pe de altă parte, silicatul de zirconiu este redus de carbon,

de exemplu, conform reacției (3.5), luând naștere carbura de zirconiu.



Carbura de zirconiu este tratată cu clor, rezultând tetraclorura de zirconiu – reacția (3.6).



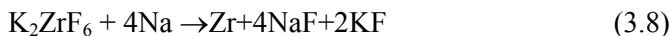
În final, tetraclorura de zirconiu este redusă de către magneziu – reacția (3.7).



Electroliza topiturilor pe bază de  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{KCl}$  și  $\text{NaCl}$  a condus la obținerea de zirconiu, dar, nu cu puritatea de 100%.

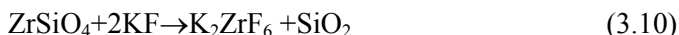
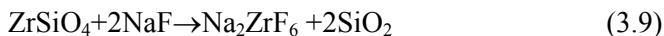
În anul 1946, reacția (3.7) a început să genereze zirconiu de înaltă puritate, plecându-se de la  $\text{ZrO}_2$  ce are un conținut mai mic de hafniu, [2]. Conform sursei, [6], există și procedeul Kroll care tratează zircon ce este omogenizat cu cocs și cocs de petrol, brichetat, cocsificat cu clor ( $\text{Cl}_2$ ), după clorurare rezultând  $\text{ZrCl}_4$  și un reziduu. Tetraclorura de zirconiu, după purificare, suferă reducerea metalurgică cu  $\text{Mg}$ , în final rezultând burete de zirconiu.

Sursa [6] indică și obținerea de zirconiu din  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  prin reducere cu  $\text{Na}$  – reacția (3.8).



Metalurgia obținerii zirconiului este mult mai complexă, existând și tehnologii de topire a zirconului cu sodă caustică ( $\text{NaOH}$ ) sau cu sodă de rufe ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sinterizarea cu oxizii sau carbonații metalelor alcalino-pământoase ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ) etc.

Hexafluorzirconatul de K sau hexafluorzirconatul de Na ce prin reducere cu K sau Na determină obținerea de zirconiu, se obțin prin reacții chimice de tipul (3.9) și (3.10).



Zirconiu este catalogat ca fiind foarte refractar (temperatura de topire este de 1857°C), are o rezistență bună la coroziune și nu absoarbe neutroni, caracteristici ce-l recomandă în fabricarea unor componente din zona activă a reactorilor nucleari.

Calitatea de a nu absorbi neutroni este asigurată de conținutul foarte mic de hafniu – acesta este eliminat cantitativ la 0,01%.

În prezent, zirconiu este unul dintre materialele metalice de bază ce se utilizează la construcția reactorilor nucleari, la realizarea tecilor pentru elementele combustibile și ca material de structură la reactorii termici cu moderator lichid, în stare slab aliată. Aliajele de zirconiu slab aliate sunt cunoscute sub numele zircaloy ce conțin pentru varianta 2, 1,5% Sn; 0,14% Fe; 0,1% Cr; 0,06% Ni; restul până la 100% Zr, pentru varianta 3, 0,25% Sn; 0,25% Fe; 0,05% Cr; 0,05% Ni; restul până la 100% Zr; iar pentru varianta 4, conțin 1,5% Sn; 0,17% Fe; 0,12% Cr; restul până la 100% Zr.

Față de zirconiu pur, aliajele zircaloy au rezistența la rupere mai mare de până la 3 ori iar rezistența la curgere mai mare de până la 9 ori, de exemplu.

Prin aliere cu Nb în proporție de 2,5%, se obțin proprietăți mecanice și de rezistență la coroziune net superioare aliajului zircaloy, varianta 2, cu atât mai bune cu cât temperatura este mai mare.

Desfășurarea relației (3.7) este precedată de acționarea directă a clorului gazos, la temperatura de 800°C, asupra ZrO<sub>2</sub>, în prezența grafitului foarte pur – reacția (3.11).



Zirconul are și utilizări remarcabile în industria chimică (la manipularea HCl concentrat, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat și NaOH), în industria metalurgică ca agent de afinare (de oxidare) în procesarea băilor metalice pentru elaborarea aliajelor de Fe, Mg, Al, Ni, Cu etc., în industria electronică etc.

### **3.2.2. Purificarea compușilor de zirconiu**

Compușii zirconiului, prezenți la paragraful 3.2.1 (ZrCl<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> etc.) au un conținut mare de impurități (Al, Ti, Fe, Si etc.) și Hf, ca element foarte important pentru calitatea zirconiului de a nu absorbi neutroni termici.

Foarte dificilă este purificarea zirconiului în titan, zirconiu și titanul fiind două elemente chimice cu proprietăți apropiate (în tabelul periodic al elementelor, Ti, Zr și Hf fac parte din subgrupa a IV-a). Pentru purificare, este nevoie ca titanul să fie redus la stare trivalentă, stare în care titanul nu mai precipită odată cu zirconiu.

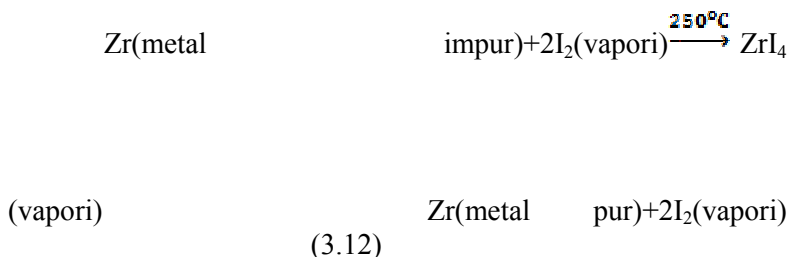
Fierul se elimină din combinațiile zirconiului datorită particularității că există o hidrolizare mai rapidă a compușilor pe bază de zirconiu decât cea a compușilor pe bază de fier.

Clorura de zirconiu este purificată prin distilare fracționată sau prin dizolvare în acid clorhidric urmată de precipitare.

Purificarea de hafniu se realizează prin cristalizare fracționată, distilare fracționată, precipitare fracționată și extracție care stă la baza procedeelor industriale.

### 3.2.3. Purificarea zirconiului

Prin intermediul procedurii Van Arkel, zirconiul impur este atacat de vapori de iod la temperatura de 250°C, astfel, formându-se ZrI<sub>4</sub>. Ulterior, ZrI<sub>4</sub> este disociat pe suprafața unui filament de wolfram sau de zirconiu încălzit la temperatura 1300°C, metalul zirconiu depunându-se pe filament iar iodul reintrând în circuit – grupul de reacții 3.12).



Gradul de puritate al zirconiului obținut prin intermediul grupului de reacții (3.12) are următoarea structură, exprimată în p.p.m. (părți per milion): 200 O, 200 Fe, 100 C, 40 Hf, 250 Ca, 30 Al, 30 Cr, 30 Ni, 30 Si și 20 N.

Prin intermediul topirii zirconiului impur într-o incintă de vid înaintat, cu viteză foarte mică, utilizându-se ca sursă de energie un fascicul de electroni, la temperatura de circa 2000°C, are loc purificarea zirconiului datorită volatilizării oxizilor. Prin această metodă conținutul de oxigen scade până la 100 ppm.

### 3.2.4. Controlul purității zirconiului



În vederea utilizării zirconiumului pentru confecționarea componentelor din zona activă a reactorului nuclear se determină compoziția chimică a acestuia, urmărindu-se 30 de elemente chimice. Astfel, se impun conținuturi extrem de severe pentru majoritatea elementelor chimice. Mai concret, cu excepția elementelor fier, oxigen și carbon, celelalte elemente chimice nu trebuie să aibă conținuturi mai mari de 100 ppm.

Pentru determinarea conținutului de impurități se folosesc diferite metode, dintre care, se remarcă spectroscopia optică de emisie pe oxid sau pe metalul masiv.

### **3.2.5. Obținerea semifabricatelor de zirconiu și a pieselor finite**

Lingourile finite de zirconiu se obțin prin elaborare. Astfel, încărcătura agregatului de elaborare (cuptorul electric cu arc, în vid sau cuptoare cu fascicul de electroni, în vid) este formată din burete de zirconiu, deșeuri de zirconiu și materiale de aliere (metale pure sau aliaje). O asemenea încărcătură metalică este procesată prin mijloace specifice de elaborare.

Lingourile de zirconiu sunt deformată plastic prin forjare, laminare, extrudare, urmărindu-se, în egală măsură, obținerile de formă adecvată și structură metalografică.

La prelucrarea mecanică se remarcă existența pericolului de aprindere a așchiilor.

Operațiile de ambutisare, roluire etc. „beneficiază” de proprietatea de mare elasticitate a zirconiumului, ceea ce creează, risc de accidente. Efectuarea acestor operații este ameliorată de întreprinderea lor la temperaturi de 150-200°C.

Sudura cu fascicul electronic are avantajul că este evitată efectarea structurii zirconiumului, în zona sudurii, pe adâncimi mari, așa cum se constată în cazul utilizării arcului cu protecție de argon.

Lustruirea se realizează prin decapare, într-o baie fluoronitrică urmată de o „clătire” în apă distilată.

Lustruirea poate fi urmată de o oxidare superficială în autoclavă, în vapori de apă, la temperaturi situate în intervalul 300-400°C.

### **3.2.6. Utilizarea zirconului în domeniul nuclear**

În instalațiile nucleare, zirconul trebuie să „răspundă” la o serie de cerințe severe, cum ar fi următoarele: rezistență mecanică, stabilitate, rezistență la coroziune, restricții față de absorbția de neutroni, rezistența la efectele radiațiilor etc.

În zona activă a reactoarelor, zirconul, în stare foarte pură și ca aliaj slab aliat, este materialul din care sunt confecționate următoarele componente:

- teci de combustibil;
- fascicule de combustibil;
- tuburi de forță;
- tuburi de calandru (cuvă);
- piese de asamblare și de rezistență etc.

Sub formă de teci de combustibil, zirconul este supus la următoarele solicitări, [7]:

- trecerea fluxurilor termice intense;
- zona „cea mai caldă” a reactorului nuclear;
- suportarea presiunii agentului termic, ca atare și a presiunii cauzate de „umflarea” materialului combustibil și de acumulările de gaze de fisiune;
- fluxuri puternice de neutroni și raze X;
- acțiunea corozivă a agentului termic și a materialului combustibil.

### **3.3. Alumiul**

Alumiul are numărul atomic 13, căldura specifică de 0,90 J/g·K, conductibilitatea termică 237 W/m·K, coeficientul de dilatare  $23,86 \cdot 10^{-6}/K$ , masa atomică 26,98, temperatura de topire 660,3°C, căldura latentă de topire 397 J/g și temperatura de fierbere 2 467°C.

Aluminiul este cel mai răspândit element chimic din scoarța terestră, reprezentând 7,5% din scoarța pământului, [8].

Aluminiul se află în scoarța terestră numai sub formă de combinații, dintre care cele mai importante sunt silicații, oxizii și alaunii.

Bauxita este un zăcământ foarte răspândit și reprezintă un oxid de aluminiu hidratat –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , în care n are valorile 1 și 3. Bauxita reprezintă materia primă de bază pentru obținerea aluminiului, aflându-se în cantități mari în Africa de Vest, Australia, Noua Zeelandă, Jamaica, Brazilia, fosta Iugoslavie, Franța, dar, și în Ungaria, România etc.

Din minereuri se extrage alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), procedeele folosite fiind grupate în patru mari categorii, respectiv, alcaline, acide, combinate și electrotermice.

Aluminiul se obține prin electroliza aluminei dizolvată într-o topitură de săruri în care criolita se află în cantitate apreciabilă.

Aluminiul brut obținut prin electroliză conține 98,5-99,8% Al. Prin rafinare electrolitică în topitură ce conține ioni electropozitivi mai activi decât  $\text{Al}^{3+}$ , se obține aluminiu de puritate 99,99%.

Aluminiul este transparent pentru neutroni – nu se absoarbe – și nu se contaminează radioactiv la trecerea sa prin zonele de radiații.

Aluminiul este ușor de prelucrat pentru obținerea unor forme complicate, are rezistență mecanică mare, dispune de o conductibilitate termică mare, are rezistență mare la coroziunea agenților de răcire din reactor etc.

Ținut o perioadă de timp mai mare în flux de neutroni, capătă o mărire a rezistenței la rupere cu 50%, o creștere a limitei elastice cu 50%, însă, o scădere a alungirii cu 80%.

Aluminiul are o permeabilitate foarte bună pentru neutroni, fiind întrecut, în acest domeniu, doar de beriliu, zirconiu și magneziu. Din acest motiv, aluminiul, dar, mai cu seamă aliajele sale cu magneziu se utilizează la construirea locașului pentru barele de uraniu. Astfel, țevile de aluminiu, având și un

transfer termic bun, izolează barele de combustibil nuclear de lichidul purtător de calorii, transmite ușor căldura dezvoltată și împiedică produsele de fisiune nucleară de a contamina fluidul purtător de căldură.

Aluminiul este singurul material metalic ce rezistă la acțiunea corozivă a hexafluorurii de uraniu și, foarte important, nu o descompune (impuritățile din hexafluorura de uraniu determină descompunerea acesteia în tetrafluorură de uraniu și fluor).

În natură, uraniul se află numai sub formă de combinații în care există cei trei izotopi – U238 în proporție de 99,282%, U235 în proporție de 0,712% și U234 în proporție de 0,006%. Importantă pentru reactoarele nucleare are doar U235, singurul care este fisionabil. În practică, se utilizează diverse metode de separare a izotopilor U235 și U238. Mai utilizat este procedeul de diferență de difuzibilitate – de diferență dintre vitezele de trecere printr-un perete poros fin, cu pori având maximum o sutime de milionime de milimetru diametru, a hexafluorurilor de U238 și U235 ce sunt singura combinație de uraniu în starea de agregare gazoasă. Hexafluorura izotopului U235 trece puțin mai repede prin peretele poros decât cea a izotopului U238, prin treceri repetate, amestecul îmbogățindu-se în izotopul de uraniu fisionabil U235.

Carcasele compresoarelor care pompează hexafluorură de uraniu gazoasă, ale difuzoarelor și schimbătoarelor de căldură și toate conductele de la instalațiile de îmbogățire a uraniului U235 se fac numai din aluminiu.

Pentru o centrală nucleară, aluminiul se utilizează pentru construcția următoarelor componente:

- rezervoare;
- conducte;
- robinete;
- compresoare;
- schimbătoare de căldură;
- căptușeli metalice;
- teci de bare combustibile nucleare;

- macarale de manipulare;
- containere de manipulare a pieselor radiate;
- cuve de reactoare ce conțin barele combustibile, moderatorii și fluidul de răcire.

În tabelul 3.1 se prezintă dinamica diferitelor surse energetice în producerea energiei electrice, între anii 1970 și 2000.

Tabelul 3.1.

Dinamica provenienței energiei electrice raportată la diverse resurse.

Sursa energetică	Ponderea consumului de energie electrică				
	Anul				
	1970	1975	1985	1992	2000
Cărbuni	35,0	17,2	18,5	20,8	22,3
Petrol	41,5	43,8	36,5	31,9	37,2
Gaze naturale	20,6	31,4	24,3	21,0	19,7
Hidroenergie	2,4	4,4	3,7	6,0	3,9
Energie nucleară	0,5	3,2	9,1	8,9	13,0
Biomasă	-	-	-	8,5	10,0

### 3.4. Caracteristicile materialelor metalice pentru reactoarele nucleare

Într-un reactor nuclear reacțiile nucleare produc radiații de înaltă energie ce conduc la detensionarea materialelor metalice – schimbarea proprietăților materialelor. Astfel, apar defecte ale rețelei cristaline, deplasări ale atomilor, fisuri ale nucleelor etc.

Radiațiile emise prin reacția de fisiune nucleară se ciocnesc cu nucleele atomilor, rezultând atomi dislocați ce au energie mare, această particularitate conducând la dislocarea altor atomi din pozițiile lor în rețea. Așa, un atom dislocat de radiație

poate provoca o succesiune de deplasări pe o distanță de ordinul a câteva mii de Å.

Un atom din rețeaua cristalografică a materialului metalic ce are masa  $m_2$  primește de la radiație ce are caracteristice masa  $m_1$  și energia cinetică  $E_2$  o cantitate de energie  $E_2$ .

Un atom din rețeaua cristalografică se deplasează din poziția sa de echilibru dacă dispune de energie  $E_0$ .

În cazul în care există energia primită de atomul din rețea,  $E_2$ , este mult mai mare decât energia  $E_0$ , particula de masă  $m_2$  deplasează mai mulți atomi din pozițiile lor de echilibru în rețea. Așa, ia naștere o cascadă de deplasări a atomilor din rețeaua cristalografică a materialului metalic.

Odată cu creșterea temperaturii apar și alte defecte în rețea, respectiv, atomi între rețele, vacanțe și dislocații (formarea de goluri și atomi între rețele cauzează micșorarea densității – mărirea volumului, umflarea).

Fisiunea nucleelor și mutațiile atomilor generează depozitarea de atomi străini sub formă de produse fisionate. Așa, produsele fisionate sub formă de gaze precum heliu, xenon și krypton, sunt colectate în locurile reprezentând defecte și pot provoca porozitate sau chiar fisuri în materialul metalic.

Consecințele manifestărilor anterioare sunt mărirea densității, creșterea rezistenței mecanice la tracțiune, micșorarea rezilienței, scăderea rezistenței la fluaj, înrăutățirea deformabilității, rezistența la coroziune slabă etc. De asemenea, trebuie subliniată generarea prin iradiere a unor izotopi instabili ce, la rândul lor, emit radiații radioactive periculoase, cum ar fi de exemplu,  $\text{Co}^{60}$  sau Mn. Prin urmare, oțelurile aliate cu Co și Mn nu se utilizează la construcția reactoarelor.

Materialele metalice trebuie să dispună de o puritate chimică foarte mare, puritatea nucleară excluzând elemente chimice străine chiar în cantități infime – așa se asigură exigențele care au ca obiectiv încadrarea în limite corespunzătoare, bine stabilite, a capacității de absorbție și reflexie pentru neutroni.

Într-un reactor nuclear, materialele metalice sunt supuse la presiuni foarte mari – 160 atm la temperatura de  $300^\circ$ .

Absorbția de neutroni determină micșorarea alungirii materialelor metalice cu până la 60%, micșorarea stricțiunii cu până la 50% și creșterea rezistenței la tracțiune cu 20% ,de exemplu.

Pentru confecționarea recipientilor reactoarelor sunt utilizate oțeluri slab și înalt aliate ce conțin 0,025-0,045% P, 0,025-0,040% S, 0,15-0,37% Si, alierea fiind asigurată de Cr, Ni și Mo.

În cazul sectoarelor răcite cu Na, elementele de construcție se bazează, aproape exclusiv, pe oțeluri austenitice (18% Cr și 9-4% Ni, utilizându-se și oțeluri stabilizate cu Nb 20% Cr, 32% Ni și 3% Mo).

Tuburile în care se introduc barele de combustibil nuclear trebuie să reziste la acțiunea corozivă a agentului de răcire și să împiedice pătrunderea produselor din reacția de fisiune în agentul de răcire, materiale metalice utilizate pentru construcția lor fiind Be, Mg, Al, Si și Zr, zirconiul îndeplinind toate condițiile, inclusiv cele de rezistență mecanică și de prelucrabilitate mecanică.

În cazul reactoarelor rapide, temperatura de regim este mai mare – 750°C, ceea ce înseamnă că doza de neutroni ce penetrează pereții de metal este mai mare. În acest caz, rezultate acceptabile se obțin cu oțeluri austenitice Cr-Ni, însă, există rezistența scăzută la agentul corosiv Na și sensibilitate la fragilizare în urma iradierii.

Neutronii rapizi de la reactoarele termice sunt moderați la o energie termică de circa 0,025 eV, ca materiale metalice utilizându-se Be și Zr și aliajele lor, dar și grafit și combinații chimice diverse în stările solidă ( $ZrH_2$ , de exemplu), lichidă sau gazoasă. Pentru moderare, materialele trebuie să aibă secțiune mare de împrăștiere (dispersie) și secțiune mică de absorbție. Reflectoarele din zona activă a reactorului au rolul de împiedicare a pierderilor de neutroni din miezul reactorului și sunt realizate din aceeași categorie de materiale ca și moderatorul.

Foarte importante sunt elementele de reglare a reacțiilor nucleare în lanț – elemente cu secțiune mare de absorbție față de

neutroni și elemente ce pot fi sub formă de bară, tub și placă. Aceste elemente de reglare sunt elaborate prin metalurgia pulberilor și sunt sub formă de oxizi simpli sau complecși (Cd) sau carburi (B). Există și variante de elemente de reglare concepute ca elemente disperse într-o matrice metalică ductilă (de exemplu,  $B_4C$  în aluminiu,  $Eu_2O_3$  în aluminiu,  $Eu_2O_3$  în oțel etc.). Dacă elementele de reglare nu au suficientă rezistență mecanică, se utilizează materiale metalice înveliș. Astfel, în locul hafniului ce are proprietăți foarte bune ca element de reglare dar care este foarte scump, se utilizează în practică aliaj ce conține 80% Ag, 15% In și 5% Cd combinat cu un înveliș de Ni tip „Inconel” sau oțel Cr-Ni austenitic. Borul este alt element chimic utilizând pentru elemente de reglare a reacțiilor nucleare în lanț, în special sub formă de oțel (2%B, 0,04 – 0,15%C, 17-19% Cr, 10-15%Ni și 1,5% Nb pentru stabilizare) dar și sub formă de carburi ( $B_4C$ ), sub formă de pulbere introdusă într-un înveliș tubular de oțel Cr-Ni.  $B_4C$  se poate utiliza și încastrată într-o matrice metalică de Cu, oțel Cr-Ni, Ag, Ti, Al sau Zr. În practică sunt utilizate pentru absorbția neutronilor și pământurile rare (samariu, europiu, gadolinu). Europiul absoarbe neutroni – are secțiune de absorbție mare – și prin caracteristica de a forma izotopi cu

proprietăți de absorbție a neutronilor favorabile. Pământurile rare

sunt scumpe, de aceea ele utilizându-se sub formă de boride înglobate în matrici metalice de oțel Cr-Ni, Ti sau Zr.

Pentru ecranarea reactorului se utilizează materiale metalice pentru ecranarea interioară (oțeluri Cr-Ni, boralul – 50% carbură de bor într-o matrice de aluminiu – , W, dar și grafitul ce conține circa 5% B și betonul) și materiale nemetalice pentru ecranarea exterioară (betoane care absorb neutronii și radiațiile  $\gamma$ , dăunătoare, scăpați de la ecranarea interioară).



## **Bibliografie**

- [1] . Reactoare nucleare.Rețeaua Google;
- [2]. Vâslaru, G. Zirconiu și implicațiile sale în energetica nucleară. București. Editura tehnică. 1989;
- [3]. Pascal, P. Nouveau traité de Chimie Minerale. Tom IX. Masson et Cie. Paris. 1963;
- [4]. Banciu, A.S. Din istoria descoperirii elementelor chimice. București. Editura Albatros, 1981;
- [5]. Oprea, F. Taloi, D., Constantin, I. și Roman, R. Teoria proceselor metalurgice. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1978;
- [6]. Gâdea, S. ș.a. Manualul inginerului metalurg. București. Editura Tehnică. 1978. Volumul I;
- [7]. Ursu, I. Energia atomică. București. Editura Științifică. 1973;
- [8]. Roșca, I., Doncean, G. și Sibiescu, D. Aluminiul, aliaje și compuși. Iași. Editura Performantica. 2002.

## **4. Aliaje amorfe**

### **4.1. Considerații generale**

Aliajele amorfe se mai numesc sticle metalice și se obțin prin solidificare ultrarapidă, adică apelând la viteze de răcire a aliajului lichid de ordinul milioanei grade pe secundă.

În categoria materialelor amorfe, care, prin răcire până la temperatura mediului ambiant, nu se cristalizează, intră sticlele organice silicice și oxidice și sticlele polimerilor organici.

Aliajele metalice, în condiții de răcire obișnuite, cristalizează – vitezele de răcire obișnuite permit desfășurarea proceselor de difuzie a atomilor (a particulelor) și, astfel, aranjarea atomilor, a ionilor, dar și a moleculelor, după caz, conform unui sistem de cristalizare. Doar vitezele de răcire mai mari de un milion de grade pe secundă determină ca aliajele să evite cristalizarea.

Aliaje amorfe sunt caracterizate prin proprietăți specifice aliajelor (maleabilitate, conductivități electrică și termică, caracteristici magnetice etc.) și specifice sticlelor (duritate, rezistență la coroziune etc.)

Primul aliaj amorf, câteva grame, a fost obținut în anul 1959, era un aliaj binar (Au-Si), pentru obținerea lui apelându-se la un procedeu complicat și la o viteză de răcire de câteva milioane de grade Celsius pe secundă, [1].

Aliajele au o structură policristalină – formată din monocristale.

Aliajele amorfe au o structură asemănătoare lichidelor – particulele sunt amplasate în material, în mod haotic. La scurtă distanță, și aliajele amorfe au o ordine de natură topologică și chimică.

Se remarcă tenacitatea aliajelor amorfe, ruperea lor fiind precedată de deformarea plastică considerabilă.

## 4.2. Metode de obținere a aliajelor amorfe

### 4.2.1. Depunerea din vapori

Condiția de bază ce se pune este ca un atom care trece din faza gazoasă în faza solidă să fie împiedicat să difuzeze mai mult de o distanță interatomică înainte de a fi obligat să se fixeze într-o poziție de către ceilalți atomi care se depun.

Depunerea atomilor din faza gazoasă se face pe un suport (substrat) ce are temperatura mult mai mică decât temperatura de vitrificare (de transformare în sticlă metalică). Dacă se notează temperatura de vitrificare cu  $T_V$  și temperatura substratului cu  $T_S$ , între aceste temperaturi trebuie să existe relația (4.1)

$$T_S < \frac{1}{3} T_V \quad (4.1)$$

în care,

$T_S$  – temperatura substratului;

$T_V$  – temperatura de vitrificare.

În cazul metalelor, tot fluxul de atomi din faza gazoasă este adsorbit de substrat, fenomenul de desorbție fiind depășit de fenomenul de atingere a echilibrului chimic, [2].

Această metodă determină obținerea de filme metalice amorfe, [2].

Depunerea vaporilor se face într-o incintă vidată. Reziduurile din incinta vidată impurifică sticlele metalice.

#### 4.2.2. Electrodepunerea și depunerea chimică

Aliajele amorfe se obțin prin depunerea din soluții apoase prin electroliză și prin depunerea chimică (precipitare), cu condiția ca în aliajul amorf să fie 10-30% atomice de metaloid (bor, siliciu, germaniu, arseniu, stibiu, bismut, telur și poloniu iar dintre elementele chimice noi ununhexiu și ununseptiu – aceste elemente chimice sunt semiconductori, nu conductori și au caracteristicile între cele ale metalelor și cele ale nemetalelor).

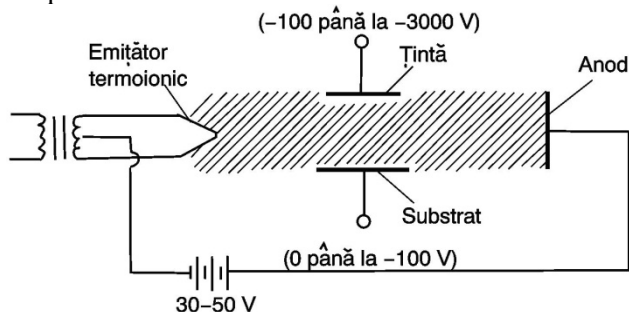
Prin aceste două metode se obțin filme subțiri de aliaje amorfe binare, ternare și complexe, cum ar fi Ni-B, Ni-P, Co-P, Ni-Co-P, Ni-Co-Fe-P etc., [3].

Compoziția chimică a aliajelor amorfe obținute prin aceste două metode variază între limite largi, în funcție de compoziția băii de electroliză și de condițiile de depunere.

Prin utilizarea acestor două metode există riscul de încorporare a hidrogenului în aliajul amorf, ceea ce conferă acestora instabilitate – proprietățile magnetice sunt afectate semnificativ.

#### 4.2.3. Pulverizarea catodică

În figura 4.1. este prezentată schița de principiu a unui sistem de pulverizare catodică.



### **Fig. 4.1. Schița principală a unui sistem de pulverizare catodică.**

Principiul metodei constă în bombardamentul cu ioni de mare energie a unui material numit și material-țintă. Prin respectiva bombardare, materialul-țintă eliberează atomi ce sunt colectați pe un substrat, unde se formează un depozit ce reprezintă o reconstrucție atom cu atom a materialului-țintă. Astfel, compoziția chimică a depozitului este aceeași cu compoziția chimică a materialului-țintă, însă, în funcție de condițiile de depunere, o structură obținută include și varianta de structură amorfă, [4].

Pulverizarea catodică este un proces foarte lent, ceea ce determină obținerea de aliaj amorf cu grosimea mică, sub formă de filme subțiri și care au puritatea mai mare decât materialul-țintă.

Se observă în figura 4.1 că descărcarea de atomi este realizată în curent continuu, sub tensiunea de 30 - 50 V.

Incinta pulverizatorului catodic este vidată ( $5 \cdot 10^{-9}$  Torr, inițial), catodul emite ioni de wolfram, anodul este răcit cu apă, materialul-țintă este răcit cu apă iar substratul pe care se depune materialul amorf are temperatura reglabilă.

În incinta vidată se introduce argon cu presiunea de circa  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr ce este ionizat prin trecerea unui curent continuu de mare intensitate și tensiunea mică, regim ce produce o descărcare în arc între anod și catod. Dacă se aplică materialului-țintă un potențial negativ de 1500 V, ionii de argon ce iau naștere – plasma – sunt accelerați spre suprafața materialului țintă.

Substratul este format dintr-un disc realizat din unul din următoarele trei materiale metalice: Cu, Al și oțel inoxidabil. Acest disc este lustruit metalografic și este purificat prin atac metalografic.

Temperatura suportului variază între limitele  $-100^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$ , apelându-se la răcirea cu azot lichid sau apă și la încălzirea cu rezistență electrică de aliaj nichel-crom.

Materialul-țintă trebuie ales ținându-se seama că trebuie să aibă aceeași compoziție chimică cu materialul amorf ce urmează să fie obținut pe suport și trebuie să fie răcit în așa fel încât să fie împiedicată schimbarea compoziției chimice a materialului-țintă din cauza difuziei și vaporizării componentilor.

Experimentările au avut ca obiect utilizarea pentru materialul-țintă de pulbere presată și de materiale compozite. Astfel, se obțin materiale amorfe pentru orice combinații de elemente chimice, chiar dacă acestea nu formează aliaje în condiții de echilibru.

Dacă materialul-țintă este format din pulberi reactive (cu afinitate mare de oxigen), există riscul de impurificare a acestora cu oxigen.

Metoda de pulverizare catodică este utilizată pentru obținerea de aliaje amorfe din metale reactive lantanide și de tranziție. Se detașează ca importanță aliajele amorfe magnetice între metalele de tranziție din grupele secundare din tabelul periodic al elementelor chimice (Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg și Ch) și lantanide, materiale amorfe ce se utilizează pentru memoriile magnetice cu bule. Obținerea acestor materiale amorfe este dificilă prin metode de călire din stare lichidă din cauza temperaturilor de topire mari.

#### **4.2.4. Metode de obținere a aliajelor amorfe prin călire din stare lichidă (procedee discontinue)**

Prin metoda de răcire ultrarapidă a topiturilor se pot obține aproape toate tipurile de aliaje amorfe. Această metodă se mai numește călirea din stare lichidă.

Prin metoda undei de șoc sau prin metoda piston-nicovală, sunt realizate viteze de răcire extrem de mari – mai mari de  $10^8$  K/s.

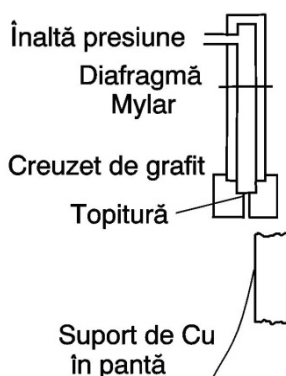
##### **4.2.4.1. Metoda undei de șoc (a tunului)**

În figura 4.2 este reprezentată schița metodei de obținere a aliajelor amorfе prin unda de șoc (metoda tunului).

Metoda undei șoc este un procedeu discontinuu în sensul că o foiță de aliaj cu memoria formei este obținută printr-un ciclu de operații.

Metoda se bazează pe solidificarea topiturilor.

Foița de aliaj cu memoria formei, în zonele subțiri ale ei (circa  $0,1 \mu\text{m}$ ) este solidificată, respectiv, cu o viteză de ordinul de mărime  $10^8 - 10^{10} \text{ K/s}$ , asemenea viteze de răcire determinând vitrificarea celei mai largi game de materiale dintre toate materialele utilizate în practică prin călire din domeniul lichid.



**Fig. 4. 2. Schița metodei șoc (metoda tunului) de obținere a aliajelor amorfе.**

Prin referință la figura 4.2., o cantitate mică de aliaj – circa 25 mg – este topită într-un creuzet de grafit prevăzut la partea inferioară cu un orificiu de circa 1 mm diametru.

Ajunsă în stare lichidă, topitura nu trece prin orificiul menționat anterior datorită tensiunii interfazice topitură-aer mari.

La partea superioară diafragma este prevăzută cu o altă diafragmă ce separă camera de înaltă presiune cu incinta creuzetului în care se topește și se procesează încărcătura creuzetului.

În camera de înaltă presiune se produce o undă de șoc ce distruge diafragma, și, astfel, topitura fiind ejectată, sub formă de picături, cu o viteză egală cu cea a sunetului (1200 km/h), pe un suport metalic ce are temperatura joasă.

Sub impulsul undei de șoc, picăturile se întind pe suportul metalic, astfel, formând o foiță solidă de aliaj amorf, având grosimea de până la 15  $\mu\text{m}$ . Suprafața foiței de aliaj amorf este de câțiva  $\text{cm}^2$ , are forma neregulată și structura este poroasă. La marginea și în jurul perforațiilor, grosimea este foarte mică – circa 0,1  $\mu\text{m}$  –, încât, este transparentă pentru un fascicul de electroni accelerat.

Faptul că grosimea foiței obținute este variabilă înseamnă că și viteza de răcire este variabilă, concluzia fiind că în unele zone structura nu este amorfă în așa fel încât să aibă caracteristici fizice și mecanice acceptabile.

Metoda tunului determină o divizare a topiturii în picături mici – cele mai mici din toate metodele de atomizare cunoscute.

Statistic, mărimea picăturilor se încadrează în intervalul 1 – 3  $\mu\text{m}$ , dar, există și cantități semnificative de picături cu diametrul mai mic de 1  $\mu\text{m}$ .

Dimensiunile foarte mici ale picăturilor de topitură împreună cu impactul picăturilor pe suportul metalic de răcire în pantă (figura 4.2) ce determină aplatizarea picăturilor conduc la obținerea de grosimi foarte mici ale foițelor de aliaj amorf (viteza de impact picătură-suport metalic de cupru este de ordinul sonică).

Condițiile de bază de obținere a unui aliaj amorf sunt viteze de răcire ultra-sonică în timpul răcirii și un coeficient de transfer termic aliaj lichid-suport metalic de răcire foarte mare.

Atmosfera din incinta în care are loc impactul picăturilor de topitură cu suportul metalic de răcire poate fi de argon (într-o asemenea atmosferă se vitrifică aliajele aluminiu-cupru, știut fiind



faptul că aliajele pe bază de aluminiu se vitrifică dificil). O suprafață rugoasă a suportului metalic de răcire determină mărirea coeficientului de transfer termic picătură-suport de răcire.

Contactul perfect al picăturilor cu suportul metalic de răcire este realizat doar pe o fracțiune din suprafața totală de contact picături-suport metalic de răcire, peste acest inconvenient suprapunându-se și particularitatea negativă că solidificarea se produce în straturi pe măsură ce apar noi picături din unda de șoc.

#### **4.2.4.2. Metode de centrifugare**

Prin comparație cu metoda tunului, de această dată, forța care proiectează picăturile pe suportul de răcire este forța centrifugă.

Și prin această metodă se topește (elaborează) aliajul într-un creuzet de grafit ce este prevăzut înspre partea superioară – pe suprafața cilindrică – cu un orificiu ce are diametrul de 0,6 mm. Prin acest orificiu este expulzat aliajul lichid prin centrifugarea acestuia pe suprafața interioară a unui cilindru de cupru ce înconjoară creuzetul.

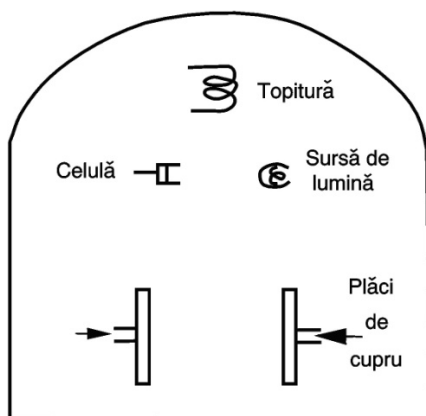
Foițele de aliaj amorf ce se formează pe suprafața interioară a cilindrului de răcire au grosimea relativ mare, [5]. În aceeași categorie de tehnică de obținere a aliajului amorf se încadrează și metoda ce constă în elaborarea în vid a aliajului lichid, urmată de căderea jetului de aliaj pe o pereche de discuri ce se rotesc cu o viteză mare. Discurile au rolul de a atomiza jetul de aliaj lichid (picăturile de aliaj lichid) și de a-l proiecta pe suprafața cilindrului metalic de răcire. Această metodă este consacrată vitrificării aliajelor greu fuzibile.

#### **4.2.4.3. Forjarea din stare lichidă (metoda pistonului)**

Conform metodei pistonului picăturile, de aliaj lichid suferă o operație de forjare, aceasta realizându-se între un piston aflat în mișcare rapidă și o nicovală fixă.

Mișcarea pistonului este comandată de o celulă fotoelectrică pe care cade un fascicul de lumină ce se intersectează cu picătura de aliaj aflată în cădere.

În figura 4.3 este prezentată schița de principiu a unei metode tip piston ce constă în utilizarea a două pistoane.



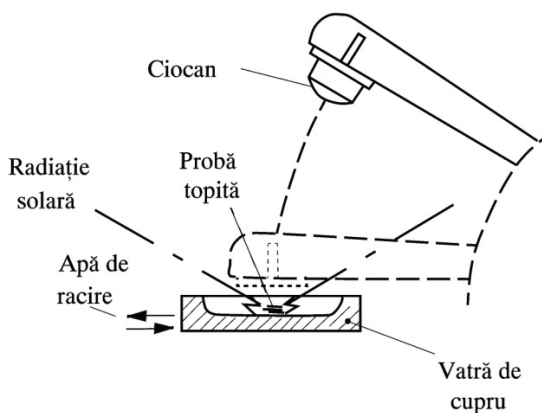
**Fig. 4.3. Schița de principiu a metodei de forjare din stare lichidă cu două pistoane.**

Prin intermediul metodei pistonului se produc foițe de aliaj amorf cu grosimea uniformă, însă, cu grosimea mai mare decât cea obținută în cazul metodei tunului, ceea ce atrage după sine o viteză de răcire mai mică (foițele sunt de circa 10 ori mai groase). Căldura din picăturile formate este eliminată prin două suprafețe ale foiței, astfel, obținându-se viteza de răcire de ordinul  $10^5 - 10^6$  k/s.

Utilizarea pistoanelor de oțel conduce la aplatizarea mai bună a foițelor, la micșorarea grosimii foițelor și la micșorarea conductibilității termice în raport cu varianta de fabricare a pistoanelor din cupru.

Topirea/elaborarea aliajului este realizată prin diferite metode, cum ar fi următoarele: în arc electric, în fasciculul laser, în fasciculul de electroni, în cuptor solar etc.

În figura 4.4 este prezentată o metodă de aplatizare a picăturilor de aliaj prin utilizarea unei vetre fixe de cupru, răcite cu apă, de data aceasta forța pistonului fiind înlocuită cu fața unui ciocan tip pendul.



**Fig.4.4. Schița de principiu a metodei de forjare din stare lichidă prin strivirea picăturilor pe o vatră de cupru răcită cu un ciocan tip pendul, [1].**

#### **4.2.4.4. Metoda catapultă de torsiune**

Așa cum o spune și denumirea metodei, este vorba despre o bară de catapultare ce are la capătul liber un dispozitiv de fixare a unui creuzet în care se află aliajul lichid.

În timpul acțiunii brațului de catapultă intervine o stopare bruscă a acestuia în timp ce aliajul lichid părăsește creuzetul să-și urmeze traiectoria până ce suportă impactul mecanic cu suportul metallic (de cupru) de răcire. Astfel, se obțin foițe de aliaj amorf compacte, fără porozități și cu grosimea de 40 – 60  $\mu\text{m}$ , calitatea

fiind de același ordin de mărime ca același din cazul metodei piston, [6].

#### **4.2.5. Metode de obținere a aliajelor amorfe prin călire din stare lichidă (procedee continue)**

Dacă prin procedeele discontinue de călire din stare lichide se obțineau foițe de aliaj amorf cu suprafață mică, prin procedeele continue de călire din stare lichidă se obțin foițe, de aliaj amorf în regim de productivitate mare și cu dezvoltarea lungimii acestora, astfel, dezvoltând forma de bandă cu respectiva lungime considerabilă.

Caracteristica metodelor discontinue este aceea de stabilizare a jetului de aliaj lichid ce are tendința morfologică de a se fragmenta în picături, explicația fiind matricea de fond a unor viscozități mici și tensiuni interfazice aliaj lichid-aer mari. În contradicție cu această particularitate sunt sticlele silicaticice care se trag ușor sub formă de fire, grație viscozității și tensiunii interfazice aliaj amorf lichid-aer mici.

##### **4.2.5.1. Procedee Taylor de tragere a firelor din topitură**

În figura 4.5 este prezentat, schematic, procedeul Taylor de obținere a firelor și benzilor de aliaj amorf.

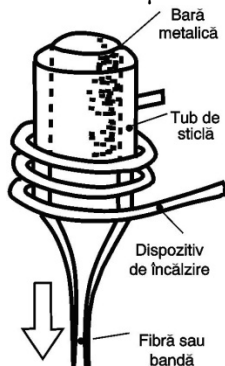
Esența procedeeului Taylor este tragerea firului metalic printr-un tub capilar de sticlă.

Diametrul firului metalic amorf este de ordinul a maximum zeci de microni. Firul de aliaj amorf este tras împreună cu un înveliș de cuarț ce devine vâscos la trecerea printr-o sursă termică adecvată.

Firul de aliaj amorf din tubul capilar de cuarț solidifică prin răcirea cu radiație și răcirea cu convecție.

Viteza de răcire a firului depinde de diametrul tubului capilar de cuarț, de temperatura inițială a topiturii metalice și de gradul de convecție.

Prin acest procedeu se obțin viteze de răcire de ordinul cuprins în intervalul  $10^4$ - $10^6$  K/s și corespund unor diametre al firelor cuprinse în intervalul 2 – 50  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 4.5. Schița procedurii Taylor de obținere a firelor și benzilor de aliaj amorf.**

#### **4.2.5.2. Procedeu de extruziune în stare lichidă combinat cu solidificarea jetului metalic liber**

În figura 4.6 este prezentată schița instalației de extruziune în stare lichidă și de solidificare liberă a jetului de aliaj.

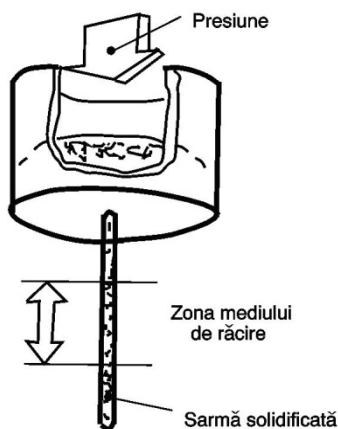
Aliajul este elaborat într-un creuzet și, apoi, este extrudat cu viteză mare printr-un orificiu aflat la baza creuzetului, apelându-se la o presiune exercitată asupra topiturii metalice.

După extrudare, jetul de aliaj lichid este solidificat cu o viteză de răcire dependentă de diametrul jetului și de coeficientul de transfer termic la interfața cu mediul pe care îl traversează.

Acest procedeu este aplicat, în special, pentru obținerea firelor de polimeri și de sticlă obișnuită silicatică, adică din băi metalice ce au viscozitatea mică și tensiunea interfațială baie-aer, de asemenea, mică.

În cazul topiturilor metalice, la o anumită distanță de orificiul de ieșire din creuzet, jetul metalic tinde să se fragmenteze în picături. Prin stabilitatea chimică și electrostatică se stabilizează jetul de aliaj lichid.

Pe cale chimică, jetul de aliaj este stabilizat trecând jetul de aliaj printr-o atmosferă gazoasă capabilă să interacționeze chimic cu unul sau mai mulți componenți ai aliajului lichid. Așa, jetul de aliaj este înconjurat de un înveliș solid ce reprezintă compuși chimici.



**Fig.4.6. Schița procedurii de obținere a aliajelor amorfe prin extruziune a jetului de aliaj, urmată de solidificarea liberă a acestuia.**

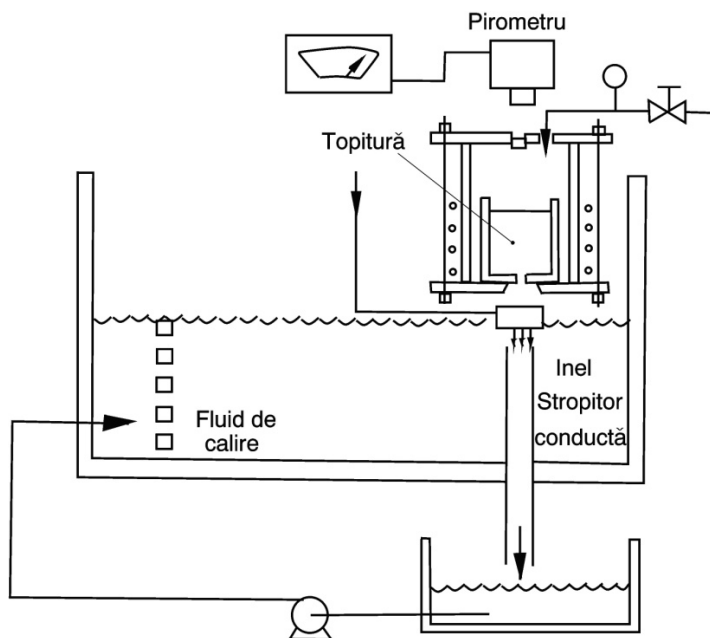
Altă metodă de stabilizare a jetului de aliaj este parcurgerea de către acesta a unui fluid de răcire, viteza de răcire trebuind să depășească viteza critică de vitrificare (figura 4.7). Aliajul lichid iese pe la baza creuzetului ceramic într-unul sau mai multe orificii ale căror diametru este egal cu diametrul firului de aliaj, amorf, respectiv, cuprins în intervalul 20 – 200  $\mu\text{m}$ . Creuzetul este amplasat într-o incintă conectată la o sursă de gaz inert sub presiune. Topirea și supraîncălzirea încărcăturii metalice sunt realizate prin inducție, folosind un generator de joasă

frecvență (450 Hz). Creuzetul în care se face elaborarea aliajului este suspendat imediat deasupra unui creuzet ce conține fluidul de răcire (de călire). Pentru calitatea de mediu de răcire, în cazul aliajelor la care temperatura băii metalice nu depășește temperatura de 700°C (aliajele de Al, Zn, Pb, Cd, Bi sau Sn), se recomandă apa la temperatura cuprinsă în intervalul 0-20°C. Pentru aliajele ale căror temperatură a băii metalice este situată în intervalul 700-1300°C, ca mediu de răcire se utilizează soluții saline refrigerate. Nivelul lichidului de călire este situat la distanță de 0,25-0,50 cm de placa amplasată sub creuzetul de elaborare. În rezervorul de călire, sub orificiile de la baza creuzetului de elaborare, așezat vertical, se află o conductă confecționată dintr-o țevă de cuarț. Fluidul de călire intră în rezervorul de călire printr-un orificiu lateral al acestuia, curge orizontal spre partea

superioară a tubului de cuarț pentru a asigura un regim de

liniștire, apoi, curge vertical prin conducta de cuarț într-un bazin din care este reintrodus în rezervorul de călire prin intermediul unei pompe. Capătul superior al tubului de cuarț se află amplasat la un nivel situat sub suprafața fluidului de răcire, la distanța de 2 cm. Lângă tubul de cuarț și amplasat până la suprafața liberă a fluidului de călire se află o bară de secțiune dreptunghiulară cu rolul de opritor de vârtej. Între creuzet și partea superioară a tubului de cuarț se află un inel stropitor, acesta fiind imersat în fluidul de călire. Inelul stropitor trimite jeturi fine de fluid de călire în gura tubului de cuarț. Viteza fluidului de călire prin tubul vertical de cuarț depinde de diametrul și lungimea acestuia, viscozitatea și densitatea fluidului de călire și de debitul de fluid de călire trimis în tubul de cuarț de inelul stropitor. Pe măsură ce firul/firele se formează, acestea sunt bobinate cu un dispozitiv consacrat. Importantă este și mărimea vitezei de curgere a fluidului prin tubul de cuarț, un exemplu fiind de 200 cm/s. În vederea funcționării instalației prezentate în figura 4.7 se

ajustează nivelul fluidului de răcire în rezervorul de călire, viteza de circulație a fluidului de răcire prin tubul de cuarț vertical, se introduce încărcătura metalică în creuzet și se închide incinta în care este amplasat creuzetul. Șarja este elaborată în atmosferă de gaz inert, la presiunea atmosferică. După ce topitura metalică este supraîncălzită la o temperatură mai mare cu 50-100°C decât temperatura liniei lichidus, se ridică presiune gazului inert din



**Fig.4.7. Schița instalației de obținere a firelor de aliaj amorf prin metoda de călire a jetului de aliaj într-un fluid de răcire.**

incinta în care este amplasat creuzetul până ce aliajul părăsește creuzetul prin orificiul/orificiile creuzetului. Jetul de aliaj lichid este ejectat în fluidul de răcire, intră în tubul de cuarț și se solidifică în timp ce îl străbate. Dacă firul de aliaj amorf obținut



este sinuos, înseamnă că viteza jetului metalic depășește viteza fluidului de călire în conductă, prin urmare, trebuind să fie micșorată presiunea gazului inert. Dacă se obține un fir de aliaj amorf discontinuu și subțiat la capete, înseamnă că viteza jetului metalic prin tubul de cuarț este mult mai mică decât viteza fluidului de călire din conducta de cuarț. În consecință, trebuie ca să se mărească presiunea gazului inert în incinta în care se află amplasat creuzetul. Dacă firul/firele au noduri asimetrice, topitura metalică are gradul de supraîncălzire în stare lichidă prea mare. Temperatura și presiunea din incinta menționată anterior trebuie să fie reglate până ce se obțin fire netede și continue.

Transferul termic dintre jetul de aliaj și fluidul de călire trebuie astfel realizat, încât, să nu se formeze un film continuu și izolator la această interfață iar bulele specifice fierberii să se formeze doar la această interfață.

Dacă distanța dintre două noduri formate pe jetul cilindric lichid este mai mare decât circumferința cilindrului, presiunea în zona nodurilor este mai mică decât presiunea din zona îngustă dintre noduri. În acest caz, fluidul are tendința de a trece din zona îngustă înspre noduri și acestea se vor amplifica. Dacă, însă, distanța dintre două noduri este mai mică decât circumferința cilindrului, presiunea din fluid este mai mare în regiunea nodurilor decât în fluidul dintre noduri, ceea ce determină ca fluidul să crească tendința de a trece din zona nodurilor în zona îngustă dintre noduri. În consecință, nodurilor se vor atenua.

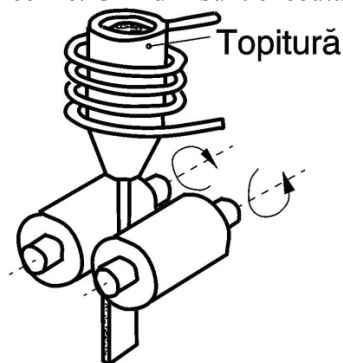
#### **4.2.5.3. Procedeeul de extruziune în stare lichidă urmată de laminarea jetului**

În figura 4.8 este prezentată schița procedeeului de extruziune în stare lichidă urmată de laminarea jetului între două blocuri de răcire.

Jetul de aliaj este din jet cu mare precizie în spațiul dintre doi cilindri de răcire. Se menționează și sincronizarea dintre viteza de laminare și viteza de ieșire a jetului extrudat prin creuzet. De exemplu, conform sursei [7], sincronizarea să se facă

la presiunea heliului de 4-6 at în corespondență cu laminarea jetului de aliaj la viteza de 30-45 m/s.

Cu scopul obținerii de benzi foarte subțiri, cilindrii de răcire sunt presați între ei în timp ce își execută mișcările de rotație în sensuri opuse. Cilindrii trebuie să aibă densitatea foarte mare și să fie rectificați cu mare precizie cu scopul de a se obține o bandă de mare precizie. Cilindrii sunt executați din oțel călit sau



**Fig. 4.8. Schița procedului de extruziune în stare lichidă urmată de laminarea jetului între două blocuri de răcire**

din oțel placat cu un strat gros de crom. Interiorul cilindrilor este răcit cu azot lichid pentru a influența viteza de răcire numai după ce temperatura benzii laminate între cilindri a scăzut sub 500 K, ceea ce înseamnă că această situație nu este folosită pentru vitrificarea aliajului.

#### **4.2.5.4. Procedeu de extruziune în stare lichidă urmată de solidificarea jetului de aliaj pe blocul de răcire**

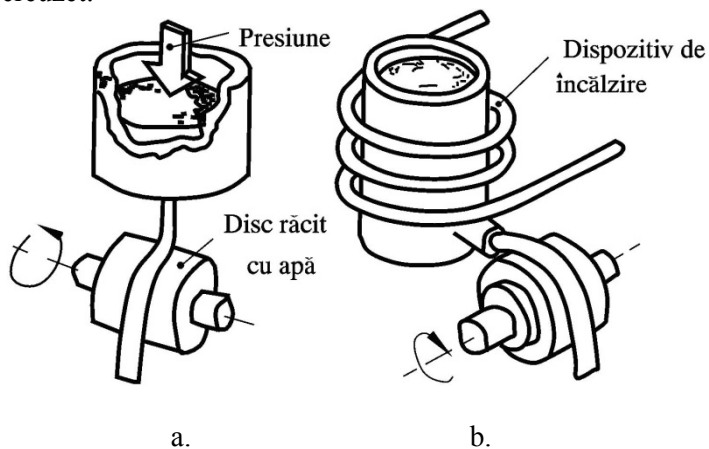
Acest procedeu permite obținerea de aliaje amorfe sub formă de benzi într-un proces continuu.

În figura 4.9 sunt prezentate schițele a două procedee continue de obținere a benzilor de aliaj amorf prin solidificarea ultrarapidă a jetului de aliaj lichid.

Acest procedeu se caracterizează prin aceea că aliajul lichid suferă un impact cu un suport de răcire solid ce dispune de conductivitate termică mare, suport de răcire aflat în mișcare.

Banda de aliaj amorf se desprinde de suportul metallic în mișcare

de rotație și are lungimea dictată de cantitatea de aliaj lichid aflat în creuzet.



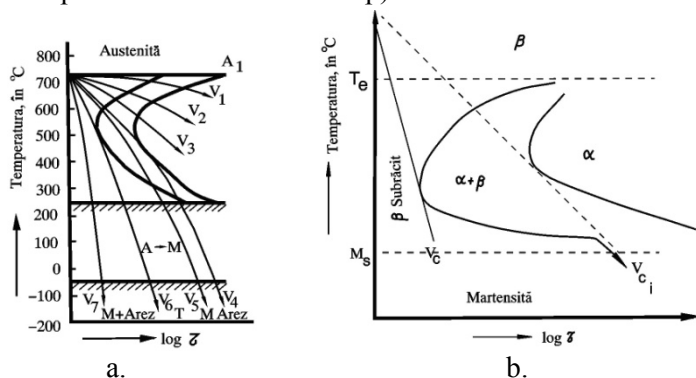
**Fig. 4.9. Schițele unor procedee continue de obținere a benzilor de aliaj amorf prin solidificarea ultrarapidă a jetului de aliaj lichid: a) – procedeu de extruziune a aliajului lichid prin orificiul de la baza creuzetului urmată de solidificarea jetului de aliaj pe bloc de răcire în rotație; b) – procedeu de extruziune a aliajului lichid prin orificiul lateral al creuzetului urmată de solidificarea jetului de aliaj pe bloc de răcire în rotație.**

Condițiile ce trebuie îndeplinite pentru obținerea de benzi de aliaj amorf sunt următoarele:

- grosimea benzii ce se solidifică trebuie să fie

suficient de mică, astfel, ca viteza de răcire la solidificare să depășească viteza de vitrificare;

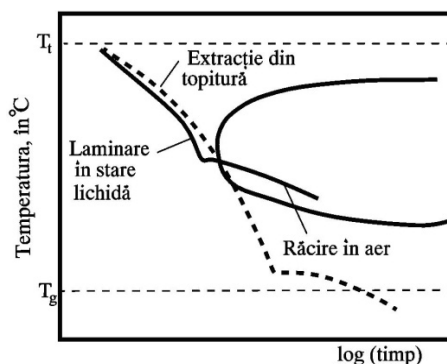
– timpul de contact dintre banda de aliaj amorf solidificată și suportul de răcire trebuie să fie suficient de lung pentru ca temperatura benzii în momentul desprinderii de suport să fie scăzut sub temperatura cotului curbei de început de cristalizare în diagrama TTT – figura 4.10, unde este reprezentată suprapunerea vitezelor de răcire peste diagrama TTT la un oțel eutectoid – a) și peste diagrama TTT la un aliaj general – b), [9], (TTT = temperatură-transformare-timp).



**Fig.4.10. Suprapunerea vitezelor de răcire peste diagrama TTT: a) – diagrama de descompunere izotermă a austenitei (V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>, V<sub>5</sub>, V<sub>6</sub> și V<sub>7</sub> – viteze de răcire; V<sub>1</sub>< V<sub>2</sub>< V<sub>3</sub>< V<sub>4</sub>< V<sub>5</sub>< V<sub>6</sub>< V<sub>7</sub>; T – troostită; A = austenită; M – martensită; τ – timp; A<sub>rez</sub> – austenită reziduală; A<sub>1</sub> – temperatura de transformare eutectoidă în condiții de echilibru; b) curbele în C ale unei transformări β→α și viteza critică de călire; V<sub>c</sub> – viteza minimă necesară evitării transformării β→α și obținerii transformării martensitice (viteza critică de călire); V<sub>c<sub>i</sub></sub> – viteza critică inferioară, începând de la care, pentru viteze de răcire mai mari se obține martensită și faza α; α și β – faze de echilibru; M<sub>s</sub> – temperatura de început a transformării martensitice; T<sub>e</sub> – temperatura la care variația cu temperatura a energiei libere pentru faza α este egală cu**

**variația cu temperatura a energiei libere pentru faza  $\beta$ ; T de la ordonate – temperatura.**

În figura 4.11 este reprezentată răcirea în două etape a jetului de aliaj – prin laminare în stare lichidă și răcirea în aer, unde există intersectarea cu respectiva curbă de început de cristalizare în diagrama TTT.



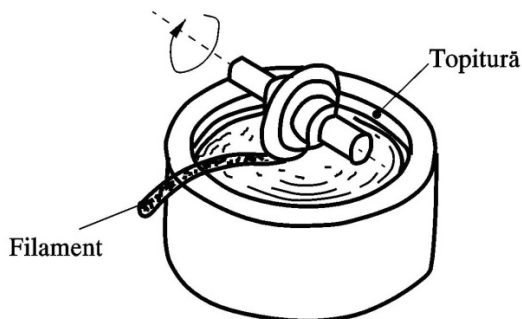
**Fig. 4.11. Răcirea prin laminare în stare lichidă și în aer a unui aliaj.  $T_g$  – temperatura de tranziție vitroasă;  $T_l$  – temperatura liniei lichidus.**

#### **4.2.5.5. Metoda de extracție din topitură a firelor și benzilor**

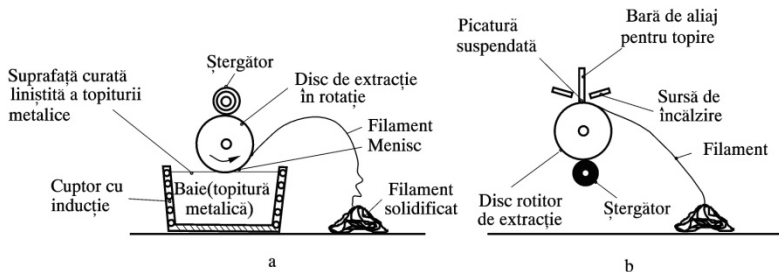
Principiul acestei metode are la bază contactul dintre periferia unui disc de răcire în rotație și suprafața unei surse de aliaj lichid. Astfel, o cantitate mică de topitură este antrenată pe periferia discului, acesta solidificându-se în perioada de timp în care se află în contact cu discul. Timpul respectiv de contact se

numește timp de rezistență și este în mod obișnuit de ordinul milisecundelor – figura 4.12.

Metoda de extracție din topitură există în două variante, respectiv, procedeul de extracție din creuzet – fig. 4.13.a și procedeul de extracție din picătură suspendată – fig. 4.13.b.



**Fig. 4.12. Procedeul de obținere a aliajului amorf prin extracție din topitura aflată în creuzet.**



**Fig.4.13. Schița procedurii de extracție din topitură. a - extracție din creuzet; b – extracție din picătură suspendată.**

Principiul de funcționare este sugerat de fig. 4.13. – sursele de aliaj lichid sunt suprafața liberă a topiturii din creuzet

și, respectiv, o picătură susținută de propria tensiune interfațială dintre ea și aer, picătură ce se formează în mod continuu, prin topitură, la capătul inferior al unei bare din aliajul de bază, bara fiind suspendată deasupra discului de răcire.

Viteza de răcire ce se dezvoltă este mai mare de  $10^5$  K/s.

### **Bibliografie**

[1] Gâdea, S. Petrescu, M. și Petrescu, N. Aliaje amorfe solidificate ultrarapid. Sticle metalice. Vol. 1. București. Editura Științifică și Enciclopedică. 1988;

[2] Keung, P.K. și Wright, J.S. Phil. Mag. 30. (1974). p. 995;

[3] Simpson, A.W. și Brambley, D.R. Phys. Stat. Sol. (b). 43. (1971), p. 291;

[4] Sally, J.V. Liteinoe proizvodstvo nr.7. (1958). p. 22;

[5] Kumar, R. și Sinha, A.N. Trans. Ind. Inst. Metals. Nr. 21. 1968.p.9;

[6] Roberge, R. Herman, H. Materials Sci. Eng. Nr.3. 1968. p.62;

[7] Babie, E. și alții. Phys. Status Solidi. 16. 1973. p.21;

[8] Geru, N. Metalurgie fizică. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1981.

## **5. Oțeluri inoxidabile și refractare**

### **5.1. Prezentare generală**

Oțelurile inoxidabile sunt oțelurile ce au o mare rezistență la coroziunea electrochimică.

Rezistența la coroziune electrochimică reprezintă proprietatea materialelor a se opune distrugerilor ca urmare a acțiunii agresive a unor medii externe. La nivel global, se apreciază cu 10-12% din producția anuală de materiale metalice se pierd prin coroziune (chiar se afirmă că, de exemplu, în domeniul aliajelor feroase, un furnal din 3 funcționează ca să compenseze pierderile prin coroziune).

Coroziunea electrochimică reprezintă interacțiunea metalelor cu electroliți lichizi (apă de mare, apă naturală, soluții apoase de săruri, acizi și alcali, topituri de săruri sau alcali etc.), [1]. Coroziunea electrochimică are loc în prezența simultană a oxigenului și a apei (nu este posibilă în aer uscat și în apă ce nu conține oxigen dizolvat). Coroziunea electrochimică determinată de neomogenități structurale poate fi intercristalină, transcristalină și selectivă.

Oțelurile refractare sunt oțelurile ce au capacitatea de a-și păstra caracteristicile mecanice la temperaturi mari.

Refractaritatea reprezintă proprietatea materialelor de a rezista la deformare plastică și la rupere sub acțiunea sarcinilor mecanice la temperaturi mari, o perioadă îndelungată de timp.

Oțelurile inoxidabile și refractare sunt indispensabile unei ramuri industriale importante pentru societate – industriile chimică, petrochimică și energetică, în principal.



Producția de oțel inoxidabil și refractar poate fi estimată la nivelul a 2% din totalul producției de oțel în majoritatea țărilor avansate din punct de vedere economic. Abaterile de la acest nivel, semnificativ, există în cazul Suediei, de exemplu – 6,5%.

La nivel de semifabricate, de exemplu, se punctează pentru oțelurile inoxidabile și refractare structura de 70% pentru tablă, 10% pentru țevi și circa 20% pentru profiluri – bare trase și sârmă.

## 5.2. Clasificarea

Oțelurile inoxidabile și refractare pot fi acceptate ca o grupă – categorie – de oțeluri personalizată, care se poate clasifica conform următoarelor criterii:

- caracteristici dominante;
- structura metalografică;
- tipul de element chimic sau elemente chimice ce predomină, [2].

Din punctul de vedere al caracteristicilor dominante, oțelurilor inoxidabile refractare se clasifică în următoarele două categorii:

- oțeluri inoxidabile numite și anticorozive. Aceste oțeluri au un conținut minim de 12% crom și au caracteristici de anticoroziune până la temperatura de 300°C;
- oțeluri refractare sau oțeluri ce-și păstrează proprietățile mecanice și anticorozive la temperaturi mai mari de 300° C. Aceste oțeluri conțin minimum 5% crom.

Din punctul de vedere al structurii metalografice, compoziția chimică, prin raportul dintre elementele alfa-gene și gamma-gene, determină clase de oțeluri martensitice, austenitice, feritice și clase de structuri combinate martensito-feritice, martensito-austenitice, ferito-martensito-austenitice, ferito-martensitice etc.

Elementele chimice de aliere principale sunt cromul (element alfa-gen) și nichelul (element gama-gen).

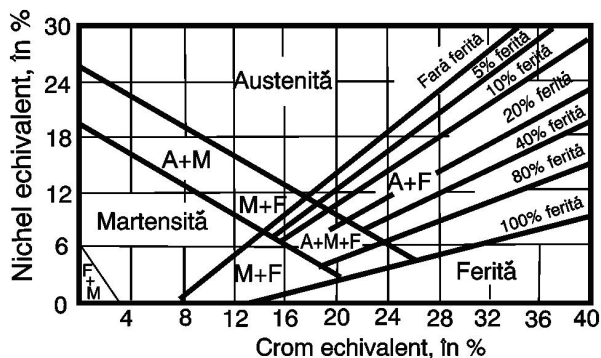
Diagrama din fig. 5.1 delimitează domeniile structurale în funcție de conținuturile echivalente de crom (relația (5.1)) și nichel (relația (5.2)).

$$Cr_{echiv.} = Cr + Mo + 1,5Si + 0,5Nb \quad (5.1)$$

în care

$Cr_{echiv.}$  – conținutul de crom echivalent, în %;

Cr, Mo, Si și Nb – conținuturile de Cr, Mo, Si și Nb, din oțel, în %.



**Fig. 5.1. Diagrama structurală în funcție de conținuturile echivalente de crom și nichel (Schaffler).**

$$Ni_{echiv.} = Ni + 30C + 30N + 0,5Mn \quad (5.2)$$

în care

$Ni_{echiv.}$  – conținutul de nichel echivalent, în %;

Ni, C, N și Mn – conținuturile de Ni, C, N și Mn, din oțel, în %.

Din relațiile (5.1) și (5.2) se deduce că elementele chimice Cr, Mo, Si și Nb sunt elemente alfa-gene iar elementele chimice Ni, C, N și Mn sunt elemente gama-gene.

Alte elemente chimice de aliere ce se întâlnesc în oțelurile inoxidabile și refractare sunt cuprul (gamagen – austenitizant) alături de V, Ti, Ta și W (alfagene – feritizante).

Din punctul de vedere al tipului de element chimic sau de elemente chimice de aliere care predomină, există următoarele clase de oțeluri inoxidabile și refractare: crom, crom-nichel, crom-mangan și crom-mangan-nichel.

Clasa de oțeluri crom are următoarele grupe: 5-6, 7-10, 12-14, 13-15, 14-16, 15-18 și 25-30, în care numerele respective reprezintă concentrațiile de crom, în %. Aceste oțeluri sunt martensitice sau feritice.

Clasa de oțeluri crom-nichel are următoarele grupe: 18-8, 23(25)-12, 28-12, 25-20 și 15-33, în care primul număr reprezintă

concentrația de crom, în % iar al doilea număr reprezintă

concentrația de nichel, în %. Aceste oțeluri sunt austenitice.

Clasa de oțeluri crom-mangan are următoarele grupe: 12-20 și 12-30 iar clasa de oțeluri crom-mangan-nichel sunt de tipul 18-18-4, în care numerele respective au semnificațiile de concentrație corespunzătoare.

### **5.3. Influența unor elemente chimice din compoziția chimică asupra caracteristicilor oțelurilor inoxidabile și refractare**

#### **5.3.1. Carbonul**

Carbonul, element gamagen, favorizează structura austenitică.

Carbonul, solubil în cantitate mare în austenită, la temperaturi mari, poate precipita din soluția solidă suprasaturată de austenită sub formă de carburi, determinând sărăcirea soluției solide de austenită în crom. Pentru a exista sărăcirea în crom a

austenitei și, astfel, afectarea rezistenței la coroziune, se adaugă în oțel titan și niobiu ce au afinitatea chimică față de carbon și azot mai mare decât cromul. Titanul trebuie să îndeplinească inegalitatea (5.3) iar niobiul trebuie să îndeplinească inegalitatea (5.4).

$$\%Ti \geq 6 (\%C + \%N) \quad (5.3)$$

$$\%Nb \geq 10 (\%C + \%N) \quad (5.4)$$

Există situații, în practică, de caracteristici ale oțelurilor ce trebuie să excludă sau să micșoreze la minimum stabilizarea carbonului cu titan. Aceste condiții se obțin prin decarburarea avansată a oțelului, apelându-se la decarburarea în vid, decarburarea cu oxigen în amestec cu argon etc.

### **5.3.2. Azotul**

Azotul are influențe asemănătoare cu elementul chimic carbon.

În oțelurile austenitice, azotul poate fi utilizat ca înlocuitor al nichelului și pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice.

În oțelurile feritice, azotul mărește numărul de grăunți primari și le micșorează mărimea – îi finisează.

### **5.3.3. Sulful, seleniul, telurul, cuprul și zirconiu**

Aceste elemente chimice îmbunătățesc prelucrabilitatea mecanică a oțelurilor inoxidabile.

Aceste elemente chimice micșorează semnificativ capacitatea de deformare. Concret, prezența a 0,005% Pb sau Sn reduce la jumătate capacitatea de deformare la cald. Prezența în

oțel a 0,004% Bi determină ca stricțiunea la cald (temperaturi de 1150-1200°C) să scadă cu circa 86%.

### **5.3.5. Aliaje Ce-La („Mischmetall”)**

Mischmetall-ul este un prealiaj de elemente chimice reprezentând pământuri rare. Un exemplu de mischmetall este compus din 25-33% La, min. 48% Ce, 4-7% Pr și 11-15% Nd.

Adaosul 0,02-0,50% de Mischmetall în oțelurile inoxidabile și refractare determină îmbunătățirea deformabilității la cald a oțelurilor martensitice și austenito-feritice și creșterea temperaturii de utilizare cu 100-150°C pentru oțelurile din categoriile Ni-Cr, Ni-Cr-Fe și Cr-Al.

## **5.4. Caracteristici ale oțelurilor inoxidabile și refractare**

### **5.4.1. Oțeluri martensitice**

Particularitatea acestor oțeluri este că prin încălzire în domeniul austenitic și răcire rapidă ulterior devin oțeluri cu structura martensitică.

Aceste oțeluri au conținutul de carbon relativ mic, utilizându-se pentru construcția de pompe, turbine, componente ale utilajelor din industriile petrochimică și alimentară etc. Dacă proporția de carbon din aceste oțeluri este mai mare, utilizarea are ca țintă scule chirurgicale, instrumente de măsură etc.

### **5.4.2. Oțeluri feritice**

Aceste oțeluri nu au transformarea feritei în austenitică, la încălzire și nu se transformă în martensită la răcire.

Structura primară are mare importanță, în sensul că trebuie să fie fină și fără particularități ce să împiedice operațiile de deformare plastică pe care le suportă lingourile. Răcirea acestor oțeluri și încălzirea nu fac posibile intervenții asupra mărimii grăunților metalografici de ferită. Mai mult, oțelurile cu conținutul mare de crom se caracterizează prin prezența în structura lingoului a zonei de transcristalizare extinsă până în axa termică. Zona de transcristalizare reprezintă zona cu cristalite dendritice de dimensiuni mari și dezvoltate de-a lungul axei de ordinul I (cristalite alungite ce au axa de simetrie perpendiculară pe înălțimea lingoului, luându-se în considerație poziția de turnare a lingoului). Zona de transcristalizare este minimă în cazul în care oțelul conține 12 -14% crom și este maximă în cazul în care oțelul conține 27-30% crom.

Până la un conținut critic, azotul îmbunătățește structura metalografică – micșorează tendința de transcristalizare. În cazul unor conținuturi mai mari, azotul îmbunătățește proprietățile de plasticitate.

Oțelurile feritice ce conțin 16-18% crom au rezistență mare la coroziunea atmosferică, în acidul azotic și în agenți organici, se pretează pentru prelucrarea prin presare, ambutisare și își păstrează caracteristicile mecanice de rezistență până la temperatura de 850°C.

Oțelurile feritice ce conțin 25-30% crom au rezistență foarte bună la oxidare în condiții de temperaturi mari, însă, prezintă dificultăți la prelucrarea prin sudură.

În principiu, oțelurile feritice au conținutul de carbon foarte mic cu scopul evitării fragilității – de asemenea, conținutul de azot. Astfel, se impune scăderea conținutului de carbon sub concentrația de 0,05% iar a celui de azot sub concentrația de 0,01%. Pentru acest scop, se realizează retopirea în instalații cu jet de electroni.

### **5.4.3. Oțeluri austenitice**

Aceste oțeluri, ca și oțelurile feritice, nu au transformări structurale în timpul încălzirii și în timpul răcirii.

Nichelul, element puternic gamagen, poate fi înlocuit parțial cu mangan și azot.

Aceste oțeluri au o capacitate de deformare plastică bună și o rezistență la coroziune corespunzătoare.

#### **5.4.4. Oțeluri austenit-feritice**

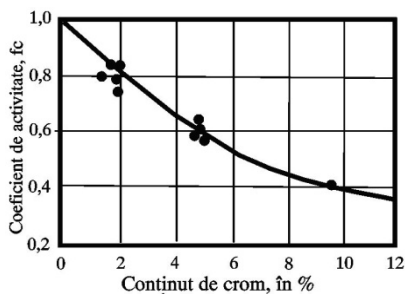
Aceste oțeluri sunt turnate sub formă de piese sau se utilizează sub formă de electrozi de sudură pentru îmbinarea oțelurilor inoxidabile austenitice cu cele feritice sau chiar cu oțelurilor nealiat. De asemenea, aceste oțeluri sunt insensibile la coroziunea intergranulară și sunt superioare oțelurilor austenitice prin elasticitatea superioară.

#### **5.4.5. Oțelurile cu durificare structurală**

Durificarea structurală este realizată după călirea de la temperaturi mari prin revenire la temperaturi cuprinse în intervalul 500-720°C, după caz. Așa se favorizează precipitarea de carburi, nitruri, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ti etc.

### **5.5. Elaborarea**

Cromul determină micșorarea coeficientului de activitate al oxigenului,  $f_{O_2}$ , și, de asemenea, cel al carbonului,  $f_C$ . Figura 5.2 arată modalitatea de interdependență  $f_{O_2}$  - conținut de crom.



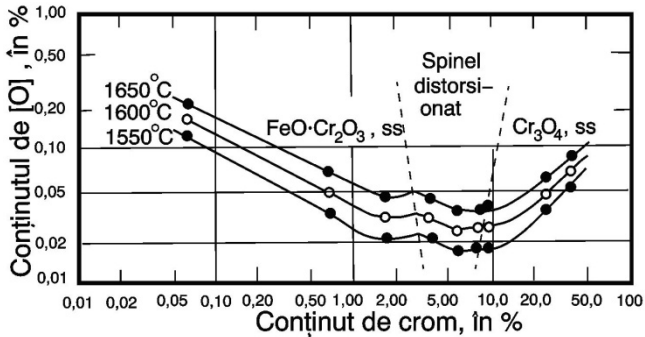
**Fig. 5.2. Dependența coeficientului de activitate termodinamică al oxigenului de conținutul de crom.**

Soluția de oxigen în oțelul inoxidabil și refractar este cu abatere negativă de la legea lui Raoult.

Conținutul de oxigen din oțel este important pentru desfășurarea procesului de afinare – inclusiv pentru micșorarea accentuată a conținutului de carbon. Figura 5.3 arată variația conținutului de oxigen din oțel în funcție de conținutul de crom din acesta.

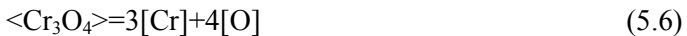
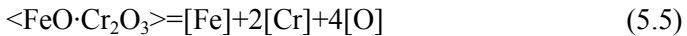
Conținutul de oxigen din oțel este limitat de procesul de formare a unor oxizi complecși ce nu se dizolvă în baia metalică, separându-se la suprafața băii metalice, în zgură. Din figura 5.3 se observă că până la circa 3% crom scade solubilitatea oxigenului în oțel din cauza formării cromitului (cromitul este  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  putând să fie înlocuit parțial cu  $\text{MgO}$  iar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  putând să fie înlocuit parțial cu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ce se separă în zgură. Între conținuturile de crom de 3% și 9% se formează spineli deformați (spinelul este un compus chimic complex oxidic, de forma  $\text{Me}'\text{O} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$  în care metalul bivalent  $\text{Me}'$  poate fi  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ , și  $\text{Co}$  iar metalul trivalent  $\text{Me}$  poate fi  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$  și  $\text{Mn}$ ; spinelul cristalizează în sistemul cubic; în zguri, spinelul are aspectul de cristale mici de culoare albă și este de forma  $(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ ). Atunci când conținutul de crom este mai mare, crește conținutul de oxigen din oțel, faza caracteristică ce se formează fiind  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ .



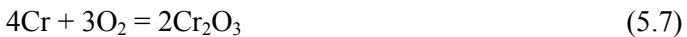


**Fig.5.3. Variația conținutului de oxigen din oțelul inoxidabil și refractar în funcție de conținutul de crom.**

Reacțiile chimice, având în vedere echilibrul crom-oxigen, ce au loc, sunt (5.5) și (5.6), reacția (5.5) având loc pentru conținuturi de crom de până la 9% iar reacția (5.6) având loc pentru conținuturi de crom mai mari de 9%.

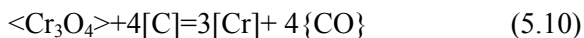
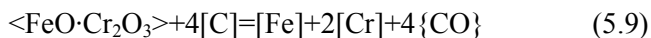


Reacția de oxidare a cromului (5.7) este mult mai exotermă decât relația de oxidare a carbonului (5.8).



Cu cât temperatura este mai mare, cu atât se formează mai ușor CO (cu cât temperatura se mărește cu atât se micșorează variația de entalpie liberă a reacției chimice (5.8)).

În circumstanțele echilibrului Cr–C–O reacțiile chimice care au loc sunt (5.9) și (5.10).



Reacția (5.9) are loc în cazul conținutului de Cr de până la 9% iar reacția (5.10) are loc în cazul conținuturilor de crom mai mari de 9%.

Pentru reacția (5.9), dependența  $\Delta G^\circ$ -T, în care  $\Delta G^\circ$  reprezintă variația de entalpie liberă în condiții standard –  $p = 1$  atmosferă – este de forma (5.11).

$$\Delta G^\circ = 198.200 - 129,2 T \quad (5.11)$$

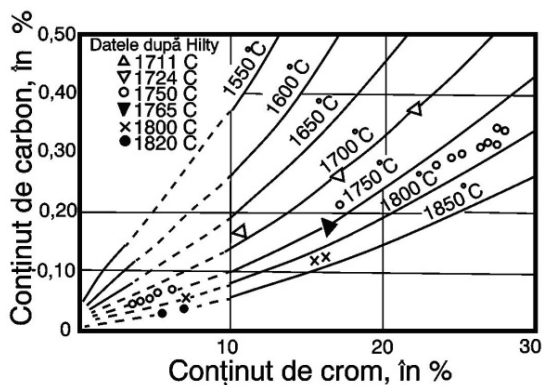
Pentru aceeași reacție (5.9), între temperatură, pe de o parte și presiunea parțială a CO ( $p_{\text{CO}}$ ), între activitatea termodinamică a carbonului ( $a_{\text{C}}$ ) și conținutul de carbon ( $[\text{Cr}]$ ) există relația (5.12).

$$\lg \left[ \frac{\text{Cr}^{\frac{3}{2}} \cdot p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}}} \right] = -\frac{10830}{T} + 7,06 \quad (5.12)$$

Pentru reacția (5.10) există interdependența (5.13).

$$\lg \left[ \frac{\text{Cr}^{\frac{3}{2}} \cdot p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}}} \right] = -\frac{11520}{T} + 7,64 \quad (5.13)$$

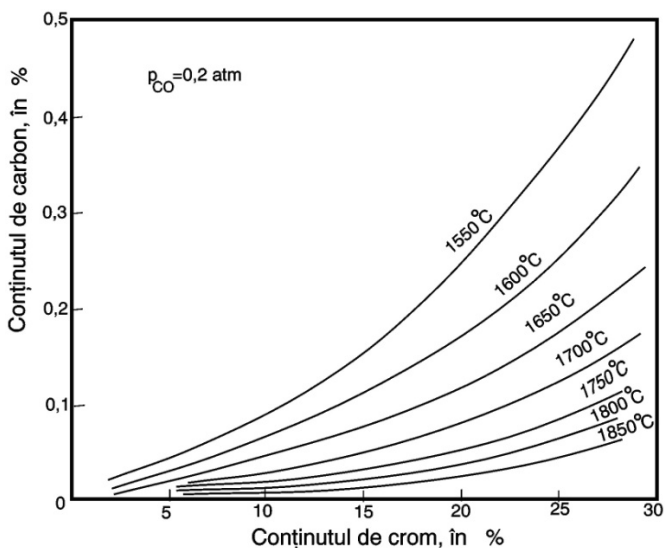
Diagrama din figura 5.4 reprezintă rezultatul calculelor realizate cu relațiile (5.12) și (5.13), la presiunea atmosferică, presupunând că  $p_{\text{CO}}=1$  at și reprezintă echilibrul din carbon și oxigen.



**Fig. 5.4. Echilibrul din carbon și crom în sistemul Fe-Cr-C (oțeluri inoxidabile și refractare), la diverse temperaturi, la presiunea atmosferică.**

Din figura 5.4 rezultă că la un conținut constant de crom, cu cât temperatura băii metalice se mărește, cu atât conținutul de carbon din baia metalică se micșorează.

Diagrama din figura 5.4 indică realitatea potrivit căreia într-o atmosferă normală nu se pot realiza conținuturi mici de carbon – nu se pot obține anumite mărci de oțeluri inoxidabile și refractare. Analiza relațiilor (5.12) și (5.13) arată că micșorând presiunea parțială a CO se micșorează conținutul de carbon în echilibru cu cromul, adică atmosferele depresurizate (vidate) reprezintă factorul ce determină obținerea de conținuturi foarte mici de carbon. Figura 5.5 arată echilibrul Cr-C în cazul în care  $p_{CO}=0,2$  at. Așa, se deduce că la  $p_{CO}=0,2$  at, prin decarburare se obține un conținut de carbon de 0,1% la temperatura de circa 1625°C, în timp ce, același conținut de carbon, se obținea la temperatura de 1800°C (figura 5.4).



**Fig. 5.5** Echilibrul carbon-crom în cazul în care  $p_{CO}=0,2 \text{ at}$ .

### 5.5.1. Elaborarea în cuptorul electric cu arc prin procese de oxido-reducere

Cuptorul este căptușit bazic.

Căptușeala refractară este realizată din cromit, cromit ce rezistă la temperaturi mari și la acțiunea „agresivă” a zgurii.

Pentru început, sunt elaborate în cuptor câteva șarje de oțel carbon sau oțel slab aliat (fără crom).

Ulterior se elaborează câteva șarje de oțel slab aliat cu crom, cu un conținut de crom de 4-6%, apoi mărindu-se conținutul de crom.

La început, vatra și peretele cuvei se saturează în oxizi de crom iar ulterior ajustarea dintre șarje (repararea prin înlocuirea căptușelii „consumate” în timpul elaborării) se face cu magnezită ( $MgO$ ) măcinată ce conține 20-25% oxizi de crom. Așa rezultă o vatră de cromit ce rezistă la eroziunea din timpul elaborărilor.

Încărcătura metalică este alcătuită din deșeuri de oțel carbon, deșeuri din oțeluri inoxidabile și ferocrom standard ce conține carbon (nu este afinat).

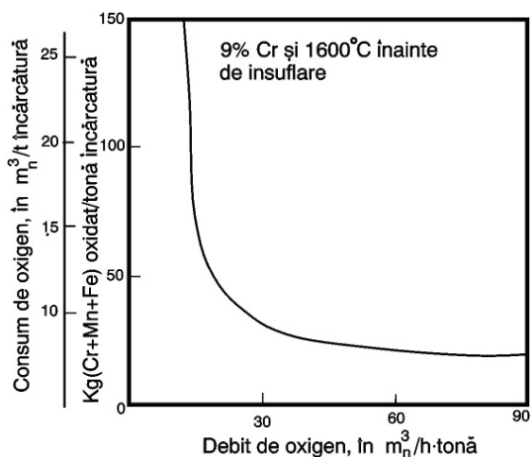
La finalul etapei de topire, conținutul de carbon din baia de oțel („carbonul de topire”) trebuie să se situeze cu 0,3-0,4% peste limita maximă a conținutului de carbon prescris pentru oțel. Surplusul de carbon se va oxida în timpul etapei de fierbere.

La încărcătura metalică se adaugă și 2-3% var.

În vederea demarării etapei de fierbere – a oxidării carbonului în vederea obținerii de CO – se mărește temperatura băii metalice la valoarea de circa 1650°C. Demararea fierberii se realizează prin insuflarea oxigenului în baia de oțel.

Oxigenul se insuflă prin intermediul lăncilor metalice cu pereți dubli și răcite cu apă sau prin intermediul țevilor metalice consumabile, de 1-1,5 țoli (inch). Consumul specific de oxigen, mediu, este de circa 20 m<sup>3</sup>N/t de oțel lichid.

Insuflarea de oxigen în baia de oțel determină și oxidarea cromului, manganului și fierului. De exemplu, la un debit de oxigen de 60-90 m<sup>3</sup>N/h · t se oxidează 20 -25 kg de Cr, Mn și Fe pe tona de încărcătură. Pentru un oțel aliat cu 9% Cr este prezentat în figura 5.6 efectul debitului specific de oxigen insuflat asupra pierderilor metalice prin oxidare, în cazul decarburării oțelului la un conținut final de carbon de 0,05%.



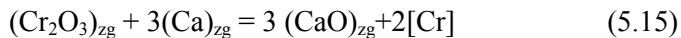
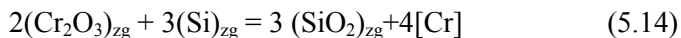
**Fig. 5.6. Efectul debitului specific de oxigen asupra pierderilor metalice prin oxidare, în cazul decarburării oțelului la un conținut de carbon de 0,05%.**

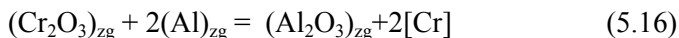
La finalul insuflării cu oxigen (afinării cu oxigen – fierberii cu oxigen) temperatura minimă a băii de oțel este de 1750°C iar conținutul de crom în zgură este de circa 20%.

Pentru rentabilizarea elaborării oțelului inoxidabil și refractar este desfășurată reducerea cromului din zgură.

Amestecul reducător este realizat din 15 kg silicocrom/t, 4 kg ferossiliciu cu 75% Si/t, 3 kg silicocalciu/t și 1,50 kg Al prăfos (0,1-1,0 mm diametrul granulelor).

Si, Ca și Al din amestecul reducător au afinitatea chimică față de oxigen mult mai mare decât cea a cromului, ceea ce înseamnă că, în zgură, au loc procesele chimice (5.14), (5.15) și (5.16). Din aceste procese rezultă crom ce se dizolvă în baia de oțel.





Oxidările siliciului și aluminului sunt exoterme, ceea ce impune ca, inițial, să se realizeze o răcire a băii metalice la finalul afinării („de la oprire”), ceea ce este dificil de realizat din cauza viscozității mari a zgurii care micșorează viteza reacțiilor chimice din ea și viteza de topire (de dizolvare) a adaosurilor pentru răcirea băii metalice ( deșeurile proprii, de regulă). Practic, se introduce pe suprafața zgurii a jumătate din cantitatea de amestec reducător, care realizează micșorarea viscozității zgurii și, astfel, o face activă din punct de vedere metalurgic.

Cantitatea de amestec reducător se calculează în funcție de cantitatea de crom ce se propune să fie recuperată din zgură dar și de fluiditatea zgurii etc.

După ce se introduce în cuptor jumătate din cantitatea de amestec reducător este corectată bazicitatea zgurii, aceasta trebuind să fie de minimum 1,5 (bazicitatea unei zguri reprezintă raportul dintre suma oxizilor bazici și suma oxizilor acizi, așa cum ar fi, de exemplu, reprezentarea de relația (5.17)).

$$b = \frac{\%(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{\%(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5)} \quad (5.17)$$

în care, b reprezintă bazicitatea zgurii, [3].

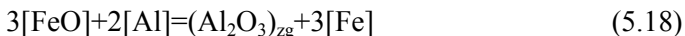
Pentru mărirea bazicității zgurii se adaugă în acesta var proaspăt preparat.

După ce zgura a devenit fluidă se realizează răcirea băii metalice prin introducerea în aceasta de deșeurii proprii de oțel inoxidabil și refractar, dar, și ferocrom.

Ulterior, se adaugă în zgură cea de a doua jumătate a cantității de amestec reducător.

Există și mărci de oțel inoxidabil și refractar la care, înainte de introducerea celei de a doua jumătăți din cantitatea de amestec reducător se realizează dezoxidarea băii de oțel, prin precipitare, cu aluminiu, în cantitate de 0,5 kg/tonă, dezoxidarea realizându-se conform reacției chimice (5.18). Se observă din

reacția (5.18) că oxigenul este eliminat din baia metalică în zgură sub formă de  $Al_3O_3$  (în oțelul lichid, în cea mai mare parte, oxigenul se află sub formă de FeO).

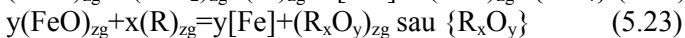
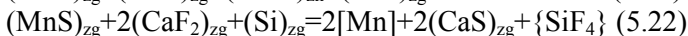
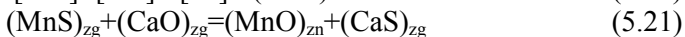
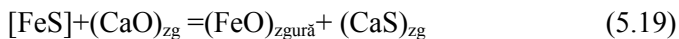


Procesul de reducere al  $Cr_2O_3$  din zgură trebuie să conducă, la finalul lui, ca în zgură să mai rămână maximum 5% crom.

Prin acest tip de elaborare, gradul de recuperare al cromului din zgură este de circa 90% în cazul oțelurilor ce conțin circa 90%C și de circa 85% în cazul oțelurilor ce conțin circa 0,05%C.

Imediat după terminarea etapei de reducere se evacuează zgura într-o măsură cât mai avansată, după care se formează o nouă zgură prin adaosuri de var proaspăt preparat și fluorină (prin adaos de CaO și  $CaF_2$ ).

Sub stratul de zgură nouă este realizată desulfurarea oțelului. În oțelul lichid, în principal, sulful se află sub formă de FeS, desulfurarea băii de oțel realizându-se conform reacțiilor următoare:



În reacția (5.23) R reprezintă reducătorul ce poate fi siliciu sub formă de ferossiliciu ce conține 75% siliciu și aluminiu.  $SiO_2$  și  $Al_2O_3$  sunt oxizi foarte stabili în zgură, [4].

După finalizarea etapei de desulfurare, se corectează compoziția chimică prin adaosurile de materiale de aliere în baia de oțel, se mărește temperatura până la valoarea corespunzătoare mărcii de oțel și, apoi, se realizează evacuarea oțelurilor din cuptor.



### 5.5.2. Elaborarea prin procedee de diluție a presiunii parțiale a monoxidului de carbon

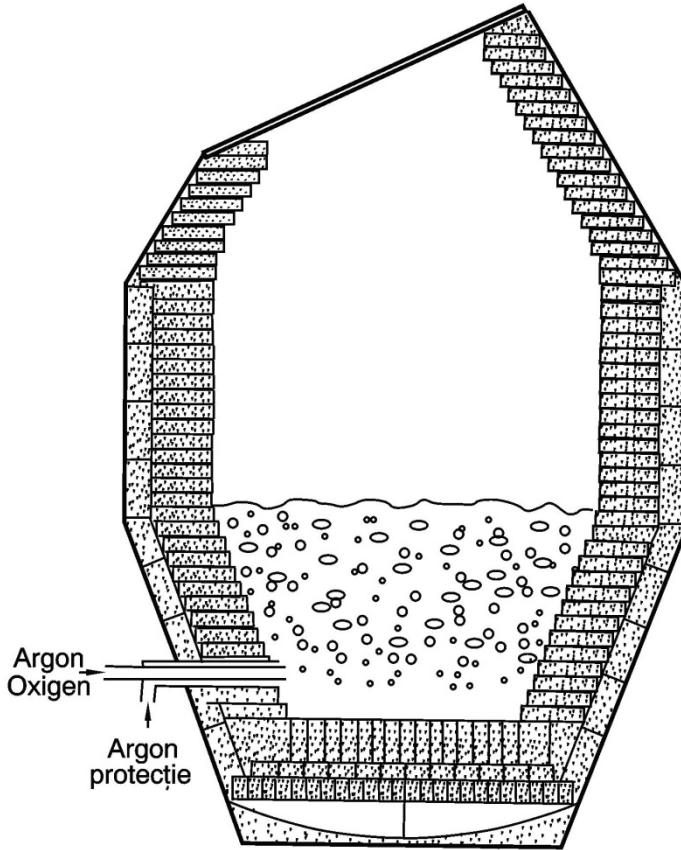
Acest gen de elaborare este realizat cu participarea a două agregate de elaborare respectiv, într-o primă fază, cuptorul cu arc electric în care se elaborează oțelul inoxidabil și refractar înalt aliat cu crom și, într-o a doua fază, convertizorul de afinare, în care se procesează oțelul lichid înalt aliat cu crom.

Principiul elaborării prin procedee de diluție a  $p_{CO}$  constă în micșorarea  $p_{CO}$  din relația (5.13).

Există două procedee de bază, dezvoltate industrial respectiv, A.O.D. (Argon-Oxygen-Decarburization) și C.L.U. (Creusot-Loire-Undeeholm).

Conform procedeeului A.O.D., se insuflă în convertizor, printr-un sistem de duze orizontale în apropierea vetrei, oxigen împreună cu argon, argonul fiind gazul de diluție (figura 5.7).

Conform procedeeului A.O.D., oțelul lichid ce provine de la cuptorul electric cu arc conține 0,5-1,0% C, 0,15-0,30%Si, 1,55-1,65% Mn (pentru oțeluri austenitice) și 0,70-0,80% Mn (pentru oțeluri feritice), Cr în proporție de jumătatea intervalului din compoziția chimică finală, Ni într-o proporție ce corespunde limitei inferioare din intervalul cerut pentru compoziția chimică finală iar Mo într-o proporție de aceeași manieră cu Ni. Înainte de introducerea băii metalice preluate de la cuptorul cu arc electric, se încarcă în convertizor var proaspăt în cantitate de 5 kg/t de oțel lichid, dar și de Si, în cantitate de 0,10%, sub formă de FeSi ce conține 75% Si, cu mărimea granulației de 5-30 mm, după caz. În faza inițială, convertizorul dispune de insuflarea de aer prin duze și este în poziția de încărcare. Se introduce baia de oțel în convertizor, având în vedere ca să se introducă în convertizor cât mai puțină zgură. După introducerea băii de oțel în convertizor, se cuplează sistemul de aducțiune a argonului și a oxigenului la duze și se aduce convertizorul în poziția de lucru (de afinare) cu viteză mică. Poziția de lucru înseamnă o înclinație de  $5^0$  față de verticală, înspre poziția duzelor. În convertizor se desfășoară procesele de afinare, dezoxidare și desulfurare. Etapa

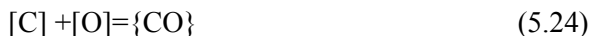


**Fig. 5.7. Schema convertizorului de afinare ce lucrează cu procedeul A.O.D. (dispune de insuflare în baia de oțel de oxigen și argon).**

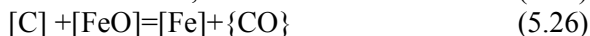
de afinare este cea mai importantă, etapele de dezoxidare și desulfurare desfășurându-se după caz. Etapa de afinare se desfășoară în patru faze, faze dictate de raportul dintre cantitățile de oxigen și argon. Așa, există patru faze, respectiv faza I ( $O_2/Ar=3/1$ ), faza a II-a ( $O_2/Ar=2/1$ ), faza a III-a ( $O_2/Ar=1:2$ ) și

faza a IV-a ( $O_2/Ar=1/3$ ). Semnificativ este factorul de viteză de carburare ce are următoarele valori: 0,03-0,06 C/min în faza I, 0,01-0,03% C/min, în faza a II-a, 0,005-0,01% C/min în faza a III-a și 0,002-0,005% C/min în faza a IV-a. În convertizorul ce funcționează pe principiul A.O.D., la finalul fazei I conținutul de carbon în oțel este de 0,3%, la finalul fazei a II-a conținutul de carbon în oțel este de 0,1%, la finalul fazei a III-a conținutul de carbon în oțel este de 0,05% iar la finalul fazei a IV-a conținutul de carbon este de 0,02%. Fiecărei faze și etape le sunt caracteristice regimuri termice pentru baia de oțel. După fiecare fază sau etapă se prelevează probe pentru controlul conținutului de carbon și se controlează temperatura (dacă temperatura este prea mare, se realizează micșorarea ei prin introducerea în baia metalică de deșeuri proprii sau feroaliaje, după caz).

Oxidarea carbonului este realizată conform reacției chimice (5.24) pentru care variația de entalpie liberă în condiții standard ( $\Delta G^\circ$ ) are dependența de temperatură conform relației (5.25) sau conform reacției chimice (5.26) pentru care variația de entalpie liberă în condiții standard are dependența de temperatură conform relației (5.27).



$$\Delta G^\circ = -8510 - 7,52 T \quad (5.25)$$



$$\Delta G^\circ = -10980 - 3,088 T \quad (5.27)$$

Constantele de echilibru sunt pentru reacția (5.24), relația (5.28) iar pentru reacția (5.26), relația (5.29).

Pentru temperatura de 1600° C, relațiile (5.30) și (5.31) prezintă valorile constantelor de echilibru ale reacțiilor (5.24) și (5.26).

$$K'_C = \frac{P_{CO}}{a_{[C]} \cdot a_{[O]}} = \frac{P_{CO}}{f_C \cdot [C] \cdot f_O \cdot [O]}, \quad (5.28)$$

în care  $K'_C$  – reprezintă constanta de echilibru a reacției (5.24).

$$\lg K_c'' = \frac{\lg 1}{[C] \cdot [FeO]} = \frac{-\Delta G^\circ}{4,575 \cdot T} = \frac{2400}{T} + 0,675, \quad (5.29)$$

în care  $K_c''$  – reprezintă constanta de echilibru a reacției (5.26).

$$K_c' = [C] + [O] = 0,0025 \quad (5.30)$$

$$K_c'' = [C] + [FeO] = 0,0112 \quad (5.31)$$

În relația (5.25) activitatea carbonului,  $a_{[C]}$ , se determină cu relația (5.32), coeficientul de activitate al carbonului,  $f_{[C]}$ , se determină cu relația (5.33), activitatea oxigenului,  $a_{[O]}$ , se determină cu relația (5.34) iar coeficientul de activitate al oxigenului,  $f_{[O]}$ , se determină cu relația (5.35).

$$a_{[C]} = f_{[C]} \cdot \%[C] \quad (5.32)$$

$$(5.33)$$

în care,

$f_{[C]}$  – reprezintă coeficientul de influență a carbonului asupra coeficientului de activitate al carbonului (propria influență);

$f_{[C]}^{[O]}$  – reprezintă coeficientul de influență a oxigenului asupra coeficientului de activitate al carbonului;

$$f_{[C]}^{[1...n]}$$

– reprezintă coeficientul de influență a elementelor chimice însoțitoare ale carbonului și oxigenului în oțelul inoxidabil și refractar asupra coeficientului de activitate al carbonului.

$$a_{[O]} = f_{[O]} \cdot \%[O] \quad (5.34)$$

(5.35)

în care,

$f_{[O]}^{[O]}$  – coeficientul de influență a oxigenului asupra coeficientului de activitate al oxigenului (propria influență);

$f_{[O]}^{[C]}$  – coeficientul de influență a carbonului asupra coeficientului de activitate al oxigenului;

$f_{[O]}^{[1...n]}$  – coeficientul de influență a elementelor chimice însoțitoare ale oxigenului și carbonului în oțelul inoxidabil și refractar asupra coeficientului de activitate al oxigenului.

Coeficienții de influență mai poartă denumirea de parametri de interacțiune, se notează cu  $e_i^x$  și sunt tabelati în literatura de specialitate pentru aliajele din sistemele Fe-i-x, pentru diferite temperaturi, [4], (i reprezintă elementul chimic din oțel pentru care se determină coeficientul de activitate, x – elementul chimic, din oțel, ce influențează coeficientul de activitate al elementului i).

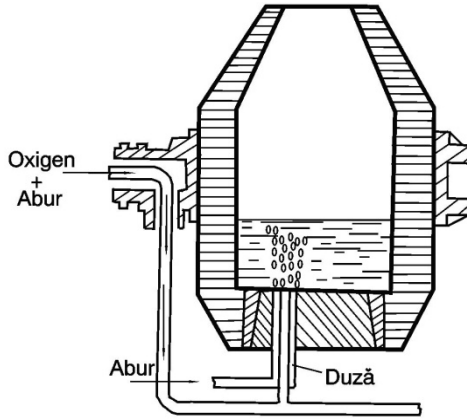
Se apreciază că viteza de oxidare a carbonului depinde de modalitatea desfășurării a următoarelor patru procese:

- difuzia carbonului prin topitură spre zona de reacție;
- difuzia oxigenului prin topitură spre zona de reacție;
- reacția omogenă a carbonului cu oxigenul (reacția (5.24));
- trecerea CO în faza gazoasă a convertizorului.

În momentul opririi insuflării oxigenului, atunci când conținutul de carbon din baia de oțel este  $[C]_o$ , numit și „carbonul lor oprise” conținutul de oxigen din baie,  $[O]_r$ , sau  $[FeO]_r$  este mai mare decât conținutul de oxigen ce corespunde echilibrul exprimat prin relațiile (5.30) și (5.31), adică decât cel determinat prin calcul. Așadar, s-a constatat practic că există un exces de oxigen față de conținutul dictat de echilibru (din calcule). Așa, există un exces de oxigen, respectiv,  $[O]_r - [O]_e$ , în care  $[O]_e$  reprezintă conținutul de oxigen din oțel corespunzător echilibrului. Diferența  $[O]_r - [O]_c$  este în funcție de conținutul de carbon din oțel și este „dictată” de condițiile tehnologice de afinare. Surplusul de oxigen față de conținutul de la echilibru determină ca reacția (5.24) sau relația (5.25) să aibă loc tot timpul în care oțelul este în stare lichidă, ceea ce afectează calitatea oțelului obținut (CO ce rezultă ca urmare a excedentului  $[O]_r - [O]_e$  se va regăsi în produsele obținute ca sulfuri – ca defecte). Tehnologiile de afinare ce asigură o diferență  $[O]_r - [O]_e$  minimă sunt cele care trebuie aplicate la scară industrială.

Etapele de dezoxidare și desulfurare se desfășoară după aceleași principii ca și în cuptorul electric cu arc. Astfel, în zgura existentă se adaugă siliciu sub formă de FeSi ce conține 75% Si și var proaspăt preparat, conform calculelor consacrate. După ce conținuturile de oxigen și sulf au fost scăzute până la limitele impuse de standarde, zgura este evacuată într-o proporție de 75% și apoi se formează o nouă zgură prin adaos de 10 – 20 kg de var/t, 1 – 2 kg de FeSi75/t și 1 – 2 kg de fluorină/t.

În timpul desfășurării etapelor de dezoxidare și desulfurare în baia de oțel se insuflă în mod continuu doar argon.



**Fig. 5.8. Schema convertizorului de afinare ce lucrează cu procedeul C.L.U. (dispune de insuflare în baia de oțel de oxigen și abur).**

După finalizarea etapelor de dezoxidare și desulfurare se continuă insuflarea în baia de oțel de argon timp de circa 5 minute.

După scurgerea celor circa 5 minute de insuflare de argon se prelevează probe de oțel și se micșorează temperatura iar dacă rezultatele sunt cele scontate urmează evacuarea din convertizor a șarjei de oțel.

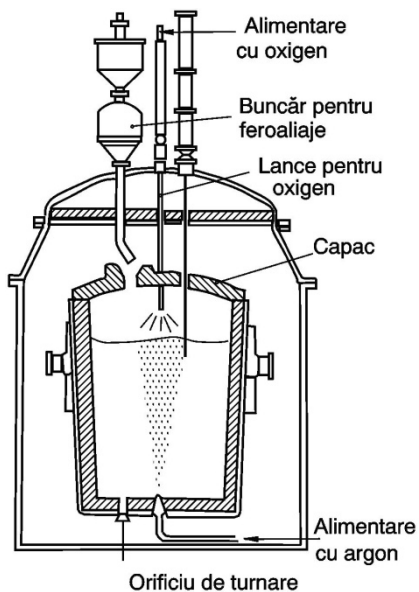
În cazul convertizorului de afinare ce funcționează conform procedurii C.L.U., duzele de insuflare sunt amplasate în vatra convertizorului iar ca gaz (agent) de diluție, în locul argonului de la procedeu A.O.D., utilizându-se abur – figura 5.8.

### **5.5.3. Elaborarea prin decarburare cu oxigen în instalații de vid.**

Ca și la procedeele de elaborare tip D.A.D. și C.L.U., la elaborarea oțelului inoxidabil și refractar participă două agregate

de elaborare, respectiv, cuptorul cu arc electric și instalația de menținere în stare lichidă a oțelului în vid, fără aport exterior de căldură sau cu aport exterior de căldură.

În figura 5.9 este prezentată schema instalației de afinare a oțelului în vid, tip V.O.D (Vacuum–Oxygen–Decarburization), fără aport exterior de căldură.

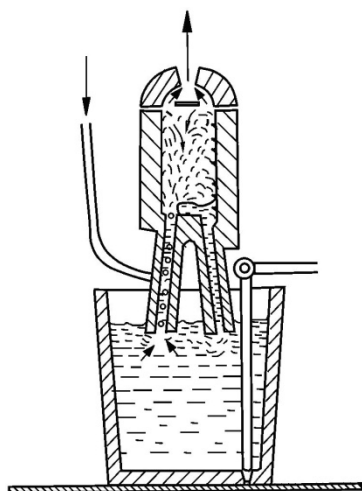




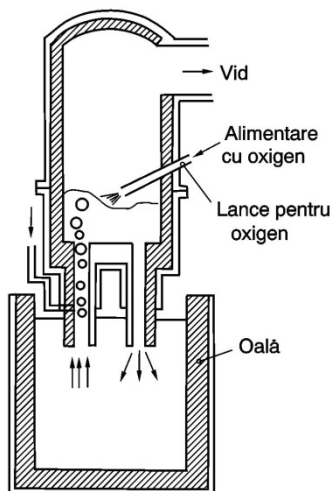
**Fig.5.9. Schema instalației de afinare a oțelului inoxidabil și refractar în vid, tip V.O.D., fără aport exterior de căldură.**

În figura 5.10 este prezentată schema instalației R.H. (Ruhrstahl – Haereus Hattingen) de tratare a oțelului în vid prin recirculare iar în figura 5.11 este prezentată schema instalației R.H. adaptată pentru insuflarea oxigenului în baia de oțel – RH – O.B. (R.H. – Oxygen-Blowing)

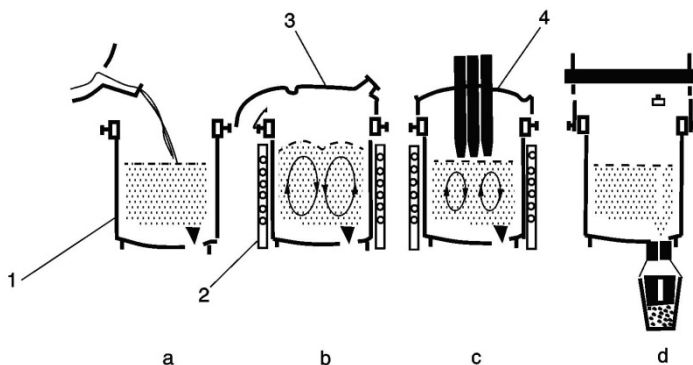
În instalațiile reprezentate în figurile 5.9. – 5.12 scăderea presiunii parțiale a monoxidului de carbon este realizată prin menținerea băii de oțel în instalațiile de vid – în atmosferă depresurizată.



**Fig.5.10. Schema de principiu a instalației, R.H. de tratare a oțelului lichid în vid, prin recirculare**



**Fig.5.11. Schema de principiu a instalației R.H.-O.B. de tratare a oțelului lichid în vid, prin recirculare și prevăzută cu insuflare de oxigen.**



**Fig. 5.12. Schema unor faze tehnologice ale procedurii A.S.E.A.-S.K.F., codificat L.R.F. a) – tratarea oțelului lichid; b) – tratarea în vid a oțelului, în oală cu amestecare prin inducție; c) – încălzire, aliere și rafinare; d) – turnare în atmosferă protectoare. 1 – oală-cuptor-recipient de degazare; 2 – inductor pentru amestecarea oțelului; 3 – capac de etanșare și cuplare la instalația de vid; 4 – boltă cu electrozi.**

În figura 5.12 este prezentată o instalație de tratare a băii de oțel în vid cu aport exterior de căldură, surprinsă sistematic în patru faze de lucru, însă, fără sistemul de insuflare a oxigenului, tip A.S.E.A. – S.K.F. numită și L.R.F. (Ladle-Refining-Furnace).

Procedul din figura 5.9 arată că în timpul decarburării în vid cu insuflare de oxigen, baia de oțel este agitată prin barbotare cu oxigen ce se insuflă în ea prin intermediul unui dop refractar poros (cărămizi fasonate poroase) amplasat la fundul oalei de tratare. Oala de tratare este prevăzută cu un capac căptușit refractar, este amplasată într-o incintă vidată ce asigură și accesul unei conducte de alimentare cu feroaliaje și accesul unei lănci de alimentare cu oxigen, accesuri ce sunt permise și prin capacul căptușit refractar.

Oțelul inoxidabil și refractar este elaborat în prima fază într-un cuptor electric cu arc, căptușit bazic, unde este elaborat în variantele înalt aliată, predecarburat până la un conținut de carbon de 0,3-0,5% și eventual dezoxidat. Acest oțel lichid este transferat în instalația prezentată în figura 5.9 sau instalația prezentată în figura 5.11, existând și varianta de instalație cu aport exterior de

căldură (fig.5.12), unde începe insuflarea oxigenului. Inițial, depresiunea în incinta vidată este de circa 50 torr, urmând ca în măsura în care scade conținutul de carbon depresiunea să scadă la 15-20 torr. După insuflarea cantității de oxigen propuse, baia de oțel se menține în incinta vidată la o depresiune de 5 torr o perioadă de timp de câteva minute. Ulterior, se efectuează dezoxidarea prin adaos de zgură a siliciului sub formă de FeSi75, se efectuează corecturile de compoziție chimică, după caz, și apoi se evacuează oțelul.

#### **5.5.4. Elaborarea cu adaosuri de azot**

Baia de oțel se aliază cu azot prin diverse tehnici, una dintre acestea referindu-se la utilizarea de ferocrom aliat cu azot.

Alierea cu azot se efectuează înainte de afinarea cu oxigen, așa încât apare problema realizării conținutului de echilibru pentru azot.

Pentru fiecare marcă de oțel trebuie să se cunoască problema solubilizării azotului în echilibru cu elementele chimice din compoziția oțelului inoxidabil și refractar. Neasigurarea condițiilor termice și chimice cauzează reacția chimică (5.36), ceea ce înseamnă pierdere de azot în timpul afinării.



Azotul are rolul de obținere a lingourilor total lipsite de sulfuri, cu structură fină și diminuarea fenomenului de variație a proprietăților pe secțiunea transversală a lingourilor.

#### **5.6. Oțeluri cu durificare prin dispersie (tip Maraging)**

Oțelurile tip Maraging sunt lipsite de carburi, conțin 18%,20% sau 25% nichel și au capacitatea de a se durifica în fază

martensitică, prin precipitare de constituenți metalografici intermetalici.

Oțelurile Maraging sunt martensitice.

Caracteristica acestor oțeluri este rezistența mecanică pentru foarte mare (de exemplu, rezistența de rupere la tracțiune este de circa  $5000 \text{ N/mm}^2$ ) și ductibilitatea corespunzătoare, găsindu-și aplicări în industria de nave, industria aeronautică și industria aerospațială și prin caracteristicile de punere ușoară în operă (prelucrabilitate mecanică sudabilitate, tratamente termice).

Din punct de vedere structural, oțelurile Maraging se situează în diagrama Schaffler (figura 5.1) în vecinătatea domeniului F+A.

Cobaltul asigură o călibilitate superioară.

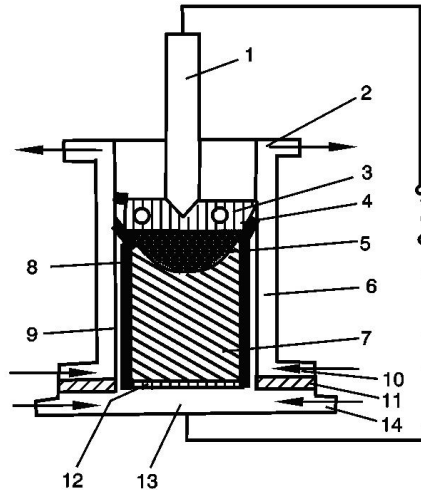
Austenita se transformă în martensită la viteze moderate de răcire (de călire).

Elementele chimice ce asigură durificarea martensitei prin îmbătrânire (aging) – îmbătrânire timp de 3 h la temperatura de  $480^\circ\text{C}$  – sunt Al, Ti, Mo și Co.

Problemele ce trebuie avute în atenție la elaborare sunt următoarele:

- obținerea unui conținut de carbon de maximum 0,015%. În acest scop elaborarea se realizează în cuptoare cu inducție, în atmosferă vidată și o afinare în vid;
- obținerea de conținuturi foarte mici de sulf și fosfor (maximum 0,005%, fiecare), acordându-se atenție și selectării încărcăturii metalice;
- obținerea de conținut foarte mic de siliciu (maximum 0,05%), ceea ce atrage după sine dezoxidarea cu aluminiu;
- obținerea unui conținut de aluminiu relativ mare (maximum 0,05%), această condiție impunând atât elaborarea cât și turnarea în vid;

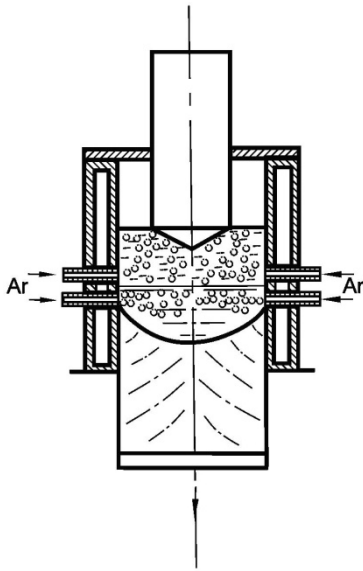
– obținerea unei omogenități structurale, conținuturi foarte mici de incluziuni nemetalice, structură fină și rafinare avansată. Aceste condiții sunt asigurate de retopirea electrică cu arc în vid a lingoului sau de retopirea electrică sub zgură (se utilizează zguri ce conțin 70%  $\text{CaF}_2$ , 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și 10%  $\text{TiO}_2$ , protecție de argon, cristalizor având diametrul de 152 mm și o viteză de retopire cuprinsă în intervalul 0,9-1,3 kg de oțel/min.). Retopirea lingoului asigură o izotropie mare a proprietăților în secțiunea transversală a lingoului.



**Fig. 5.13. Schema unei instalații de retopire electrică sub zgură (R.E.Z.): 1 – electrod (lingou); 2 – ieșirea apei de răcire; 3 – sensul curentului de convecție; 4 – zguri; 5 – oțel lichid; 6 – cristalizator; 7 – lingou purificat; 8 – crustă de zgură; 9 – spațiu cu aer; 11 – izolație; 12 – placă de amorsare; 3 – fund de cupru; 14 – apă de răcire în placa de bază.**

În figura 5.13 este prezentată schema unei instalații de retopire electrică sub zgură (R.E.Z.) iar în figura 5.14 este prezentată schema unei instalații R.E.Z. ce utilizează barbotarea cu argon.

În procedeul R.E.Z., topirea, procesele metalice și solidificarea oțelului se produc aproape simultan.



**Fig. 5.14. Schema unei instalații R.E.Z. ce utilizează barbotarea cu argon.**

## **BIBLIOGRAFIE**

[1] Geru, N. Metalurgie fizică. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1981;

[2] Vacu, S. ș.a. Elaborarea oțelurilor aliate. Vol. II. București. Editura Tehnică. 1983;

[3] Cojocaru, V. Bazele teoretice ale elaborării aliajelor. Iași. Institutul Politehnic. Iași. 1993;

[4] Vacu, S. ș.a. Elaborarea oțelurilor aliate. Vol. I.

București. Editura Tehnică. 1983.



## **6. Metale și aliaje de înaltă puritate**

Prin puritatea unui metal sau a unui aliaj se înțelege conținuturi cât mai mici de incluziuni nemetalice, gaze și elemente chimice cu statutul de impurități, cu excepția situațiilor în care unele dintre acestea constituie agenți utili – îmbunătățesc unele caracteristici fizico-mecanice.

Obținerea de grade mari de puritate se realizează prin procesarea băii metalice în sensul rafinării acesteia.

### **6.1. Micșorarea conținutului de elemente chimice cu statutul de impurități**

Baia metalică suportă procesare prin tratarea cu fondanți, oxidare, decantare, filtrare, distilare în atmosferă depresurizată, dezoxidare etc.

#### **6.1.1. Tratarea băii metalice cu fondant**

Fondantul reprezintă un amestec de materiale sau doar un material, ca atare, ce pot reprezenta compuși chimici de diverse naturi și care au rolul de a interacționa chimic cu baia metalică în vederea rafinării acesteia.

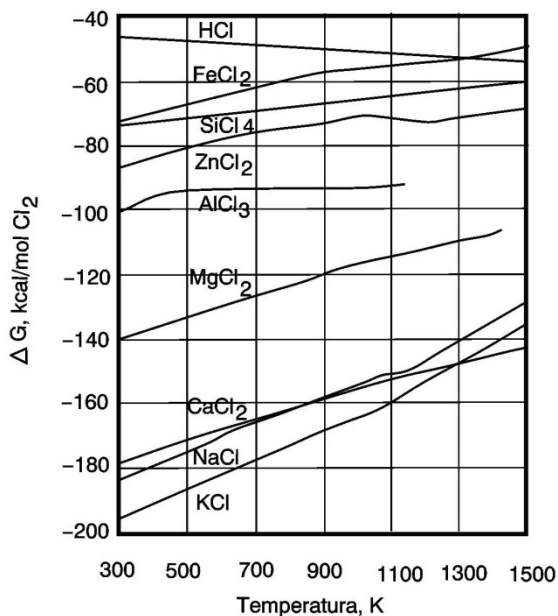
Fondantul se introduce la suprafața băii metalice, ceea ce înseamnă că trebuie să aibă în principiu densitatea mai mică decât a băii metalice. Nu sunt excluși fondanții care au densitatea mai mare decât cea a băii metalice.

Deoarece fondantul interacționează chimic cu baia metalică, trebuie să se asigure o suprafața de reacție între reactanți cât mai mare. Acest obiectiv este realizat prin folosirea de fondant cu mărimea granulației cât mai mică – de preferat, chiar, în stare

prăfoasă, în această stare putându-se chiar insufla cu un gaz inert în baia metalică.

Compuși chimici din fondant conțin elemente chimice pentru care elementele chimice cu statut de impurități din baia metalică au afinitate chimică mai mare decât metalele sau nemetalele de bază din compușii chimici. În plus, se impune ca produsul de reacție – compusul chimic – să nu se dizolve în baia metalică și să se separe cu ușurință în zgură.

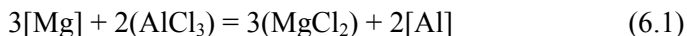
De exemplu, aliajele de aluminiu au ca impurități Mg, Ca, Li, Na și K, [1], toate aceste elemente având afinitatea chimică față de clor mai mare decât a unor elemente chimice cum ar fi Al, Zn, Si etc. În figura 6.1 este prezentată dependența de temperatură a variației de entalpie liberă pentru reacții chimice de formare a unor cloruri.



**Fig.6.1. Dependența de temperatură a variației de entalpie liberă pentru câteva reacții de formare a clorurilor.**

Cu cât variația de entalpie este mai mică (mai negativă), cu atât clorura respectivă este mai stabilă. De exemplu, impuritatea K poate fi eliminată din baia de aliaj de aluminiu dacă se utilizează în compoziția fondantului toate clorurile solide situate în diagrama din figura 6.1 deasupra curbei reprezentând echilibrul pentru reacția  $2K + Cl_2 \rightleftharpoons 2KCl$  (doar la temperaturi mai mari decât temperatura de circa 1 300°C – temperatură la care se intersectează curbele reprezentând formarea clorurilor KCl și CaCl<sub>2</sub> – K nu poate fi eliminat din baia metalică de către CaCl<sub>2</sub> din fondant din cauză că ΔG pentru formarea CaCl<sub>2</sub> devine mai mică decât ΔG pentru KCl.

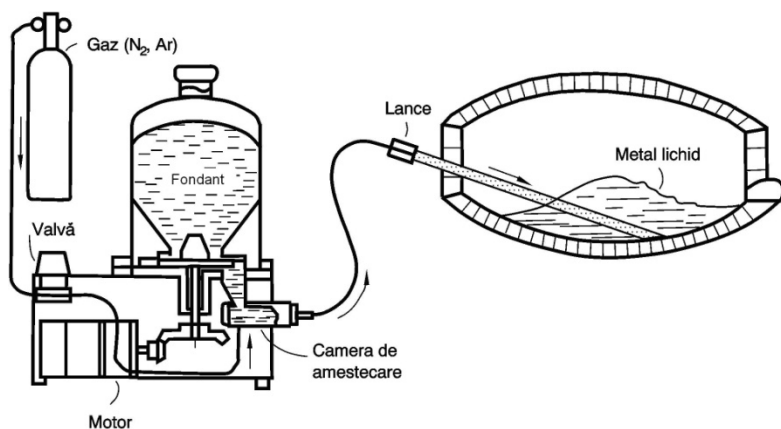
Eliminarea Mg din baia de aliaj de aluminiu este realizată conform reacției chimice 6.1.



Pentru ca reacția (6.1) să se desfășoare cu randament mare de la stânga spre dreapta se impune, printre altele, ca suprafața de contact dintre reactanți ([Mg] și (AlCl<sub>3</sub>)) să fie cât mai mare. O suprafață mare de contact între reactanți este asigurată dacă baia metalică este agitată prin intermediul câmpului electromagnetic variabil – prin curenți Foucault –, respectiv dacă elaborarea se face prin cuptoare cu inducție sau dacă procesarea băii metalice se face în utilaje consacrate acestei destinații, prin intermediul inductoarelor, sau prin alte metode, cum ar fi, de exemplu, barbotarea cu gaze inerte. De asemenea, o suprafață mare de contact între reactanți este utilizarea de fondant și are mărimea granulației mică – chiar în stare prăfoasă. În figura 6.2 este prezentată schema unei instalații de tratare a băii metalice cu un fondant prăfos prin intermediul unei lănci care insuflă în baia metalică amestecul de fondant-gaz inert (argon sau azot). Cu instalația prezentată în figura 6.2 se realizează atât barbotarea băii metalice – agitarea ei – cât și distribuirea fondantului prăfos în toată masa de aliaj lichid, astfel, asigurându-se un randament de rafinare corespunzător – eficiență maximă. MgCl<sub>2</sub> rezultat din

reacția chimică (6.1) nu se dizolvă în baia de aliaj de aluminiu și se repară la suprafața acesteia, în zgură.

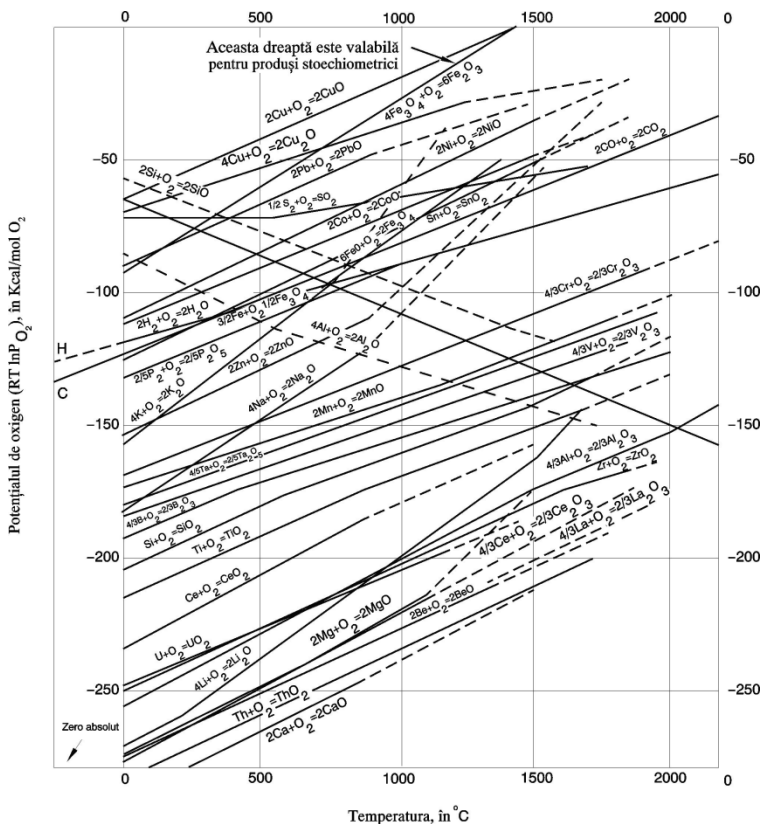
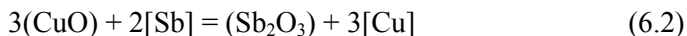
Un alt, exemplu de micșorare a conținutului de elemente chimice cu statutul de impurități este cel al elementelor care au afinitatea chimică față de oxigen foarte mare, respectiv mai mare decât oxizii ce reprezintă fondantul cu caracter oxidant sau decât oxizii ce sunt eliberați prin creșterea temperaturii fondantului, inclusiv decât săruri oxidante, de exemplu. În cazul rafinării plumbului, sunt micșorate în mod avansat conținuturile de impurități As, Sb, Sn și Te, utilizându-se ca fondant amestecul de NaOH și NaNO<sub>3</sub>. În cazul rafinării cuprului, sunt micșorate în mod avansat conținuturile de As și Sb în urma interacțiunii acestora cu NaOH (sodă caustică).



**Fig.6.2. Schema instalației de injectare cu un gaz inert a fondantului prăfos în baia metalică din agregatul de elaborare.**

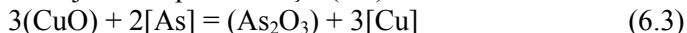
În diagrama din figura 6.3 este reprezentată dependența de temperatură a variației de entalpie liberă ( $\Delta G^0$ ), în condiții standard (la presiunea de o atmosferă) –  $\Delta G^0 = RT \ln p_{O_2}$  – pentru reacțiile de formare a unor oxizi, reacții chimice de forma  $2Me + O_2 = 2MeO$ , [2].

Cu cât o curbă de echilibru din diagrama reprezentată în figura 6.3, este situată mai înspre partea inferioară a diagramei, cu atât acel oxid este mai stabil și, cu atât mai mult, metalul din acel oxid are afinitatea chimică față de oxigen mai mare decât metalul a cărei curbă de echilibru pentru reacția chimică de formare a oxidului respectiv este situată mai înspre partea superioară a respectivei diagrame. Așa, se exemplifică interacțiunea dintre Sb ca impuritate în aliajul de cupru și CuO din flux – reacția (6.2).



**Fig.6.3. Dependența cu temperatura a variației de entalpie liberă în condiții standard,  $\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2}$ , pentru diverse reacții de oxidare a elementelor chimice.**

La fel ca în reacția (6.2) are loc și micșorarea conținutului de As din aliajul de cupru – reacția (6.3).



Se observă din diagrama prezentată în figura 6.3 că echilibrul pentru reacția de formare a CuO se află amplasat cel mai sus în respectiva diagramă, adică, respectivul oxid CuO este foarte bun dezoxidant pentru toate impuritățile considerate ca elemente chimice în orice baie metalică (evident, se impune ca oxidul impurității să nu se dizolve în baia metalică și să se separe cu ușurință la suprafața băii metalice.

### **6.1.2. Tratarea băii metalice cu gaze reactive**

Principiul acestei metode de rafinare constă în insuflarea în baia metalică de clor sau fluor (elemente chimice gazoase ce au moleculele formate din doi atomi –  $\text{Cl}_2$  și  $\text{F}_2$ ), elemente halogene, acestea interacționând chimic cu elementele chimice, considerate impurități, formând halogeni care separându-se la suprafața băii metalice, asigură, astfel, purificarea băii metalice.

Impurități precum Na, Li, Ca și Mg din aliajele de aluminiu se pot micșora în ceea ce privește conținutul fiindcă au afinitatea chimică față de clor, de exemplu, foarte mare – în diagrama din figura 6.1. curbele de formare a  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  și  $\text{MgCl}_2$  se află la partea inferioară a respectivei diagrame (au variațiile de entalpie liberă foarte mici în comparație cu alte elemente).

De exemplu, calciul interacționează cu clorul conform reacției chimice (6.4).



Pentru reacția (6.4), constanta de echilibru,  $K$ , se determină conform relației (6.5), din această relație explicitându-se  $P_{\{Cl_2\}}$  – relația (6.6).

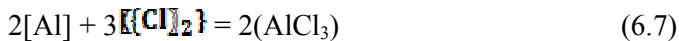
$$K = \frac{[a(CaCl)_2]}{a_{[Ca]} \cdot P_{\{Cl_2\}}} \quad (6.5)$$

$$P_{\{Cl_2\}} = \frac{[a(CaCl)_2]}{K \cdot a_{[Ca]}} \quad (6.6)$$

în care,

- $P_{\{Cl_2\}}$  – presiunea parțială la echilibru a clorului;
- $[a(CaCl)_2]$  - activitatea termodinamică a  $CaCl_2$  în zgură;
- $a_{[Ca]}$  – activitatea termodinamică a Ca, în baia metalică.

Așa cum o arată diagrama din figura 6.1 și aluminiul furnizează cu ușurință clorură (relația 6.7), ceea ce conduce la concluzia că pentru micșorarea conținutului de calciu în aliajul de aluminiu se impune ca presiunea parțială, la echilibru, a clorului, corespunzătoare clorurării calciului –  $P_{\{Cl_2\},Ca}$  – să fie mai mică decât presiunea parțială a clorului, corespunzătoare clorurării aluminiului –  $P_{\{Cl_2\},Al}$  –, respectiv, relația (6.8).



$$P_{\{Cl_2\},Ca} < P_{\{Cl_2\},Al} \quad (6.8)$$

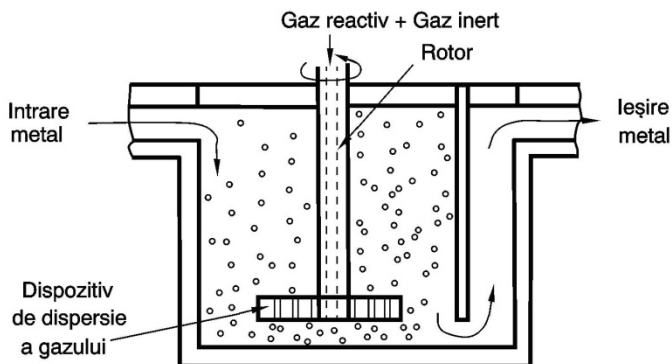
În consens cu inegalitatea (6.8) este și diagrama din figura 6.1 care arată că variația entalpie liberă a reacției de formare a  $CaCl_2$  este mult mai mică decât variația de entalpie liberă a reacției de formare a  $AlCl_3$ . În concluzie, deoarece afinitatea

calciului față de clor este mai mare decât afinitatea aluminiului față de clor, în circumstanțele în care se insuflă clor în baia de aliaj de aluminiu, înaintea aluminiului se va clorura calciul, rezultând  $\text{CaCl}_2$  ce nu este solubil în baia de aliaj de aluminiu, astfel, realizându-se micșorarea conținutului de calciu din baia metalică.

În vederea rafinării, clorul sau fluorul se insuflă în baia metalică prin intermediul unei lănci. Baia metalică, în timpul insuflării este menținută sub un strat de flux.

Fluxul are compoziția asemănătoare fondantului, însă, scopul lui este cel de protecție a băii metalice, în principiu. În cazul tratării băii metalice cu gaze reactive, fluxul are și rolul de a colecta halogenurile ce se formează în baia metalică. Există și situații în care unii componenți ai fluxului interacționează chimic cu baia metalică.

Pentru îmbunătățirea randamentului de rafinare se utilizează reactoare prevăzute cu agitare, așa cum este prezentat schematic în figura 6.4, un reactor prevăzut cu injector rotativ, prin intermediul căruia se insuflă în baia metalică un amestec de gaze – reactiv inert.



**Fig. 6.4. Schema unui reactor de injecție și dispersie cu un amestec de gaze – reactiv și inert.**



### 6.1.3. Tratarea băii metalice cu agenți oxidanți

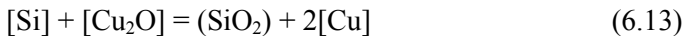
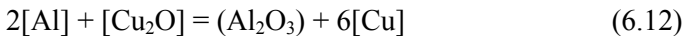
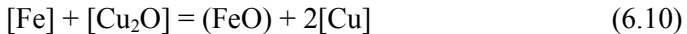
Cu agenți oxidanți se tratează numai metalele ce au afinitatea chimică față de oxigen mică, așa cum ar fi, conform diagramei din figura 6.3, Cu, Pb, ale căror curbe de echilibru reprezentând reacțiile de formare a oxizilor CuO, Cu<sub>2</sub>O și PbO se află la partea superioară a diagramei, dar și Fe, Co, Ni, Sn, Zn etc. De asemenea, se tratează, în egală măsură cu metalele, și aliajele ce conțin ca metale de bază metalele menționate anterior.

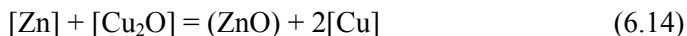
Agentul oxidant este oxigenul ce se insuflă în baia metalică prin intermediul lăncilor (lânci cu pereți dubli răcite cu apă sau țevi consumabile, după caz).

Odată insuflat în baia metalică, oxigenul, conform legii acțiunii maselor va oxida întâi metalul de bază. De exemplu, la aliajele de cupru, întâi se formează Cu<sub>2</sub>O – reacția (6.9).



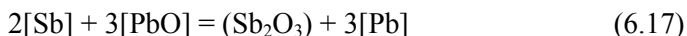
Elementele chimice impurități din aliajele de cupru sunt Fe, Sn, Al, Si, Zn și Pb. Toate aceste elemente chimice impurități au afinitatea chimică față de oxigen mai mare decât cea a cuprului (în diagrama din figura 6.3, au variațiile de entalpie liberă pentru reacțiile de formare a FeO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO și PbO, mai mici decât variația de entalpie liberă pentru formarea oxidului Cu<sub>2</sub>O). Prin urmare, aceste elemente chimice impurități se vor oxida cu oxigenul din oxidul Cu<sub>2</sub>O care este dizolvat în baia metalică, conform unor reacții chimice de forma (6.10)...(6.15).





La modul general, este posibil ca, la alte metale sau aliaje, oxizii formați în baia metalică să se volatilizeze.

Elemente chimice impurități din plumb sau aliajele de plumb sunt următoarele: As, Sb, Sn, In, Zn etc. Micșorarea conținutului de Sb este realizată conform reacțiilor (6.16) și (6.17).



#### **6.1.4. Rafinarea băii metalice prin licuație**

Licuația constă în fenomenul de separare a elementelor chimice impurități dintr-o baie metalică în circumstanțele în care acestea au insolubilitate totală în baia metalică și au densitatea mult diferită de cea a băii metalice (a metalului sau a aliajului), aceste particularități considerate în cazul unor regimuri termice și de concentrații diferite.

În principiu, rafinarea prin licuație este o rafinare preliminară deoarece randamentul de rafinare nu are valori mari.

Dacă densitatea elementului impuritate este mai mare decât densitatea metalului de bază, neluându-se în considerație regimurile termic și de concentrație, elementul impuritate se decantează – se concentrează la fundul băii metalice cu o viteză ce se poate calcula cu relația lui Stokes.

Rafinarea prin licuație este un procedeu de durată mare, ajungându-se chiar până la o procesare timp de 48 de ore. Prin licuație, de exemplu, este purificat zincul de plumb și compuși ai

fierului cu zincul, este micșorată concentrația de fier în aliajele de aluminiu dar și de plumb în cupru etc.

### 6.1.5. Rafinarea băii metalice prin intermediul atmosferei depresurizate

Literatura de specialitate indică dependența dintre presiunea de vapori și temperatură prin relația (6.18) sau relația (6.19).

$$\ln P = - \frac{\Delta H_v}{RT}$$

+const.

(6.18)

$$P = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\Delta H_v}{RT}} \quad (6.19)$$

În literatura de specialitate se întâlnesc atât dependența (6.20) cât și dependența (6.21).

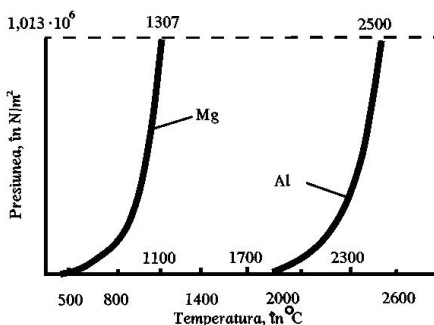
$$\ln P = f \quad (6.20)$$

$$P = g(T), \quad (6.21)$$

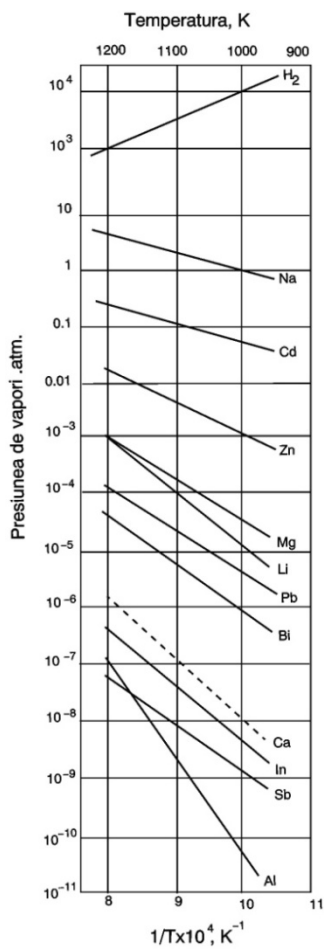
în care,

f – o funcție;  
g – o funcție.

În figura 6.5 sunt reprezentate variațiile cu temperatura ale presiunilor de vapori pentru elementele chimice Mg și Al.



**Fig. 6.5. Corelațiile dintre presiunile de vapori ale magneziului și aluminului cu temperatura.**



În figura 6.6 sunt reprezentate corelațiile dintre logaritmi naturali ai presiunilor de vapori și inversul temperaturii ( $1/T$ ) pentru aluminiu și impuritățile din acesta, respectiv Sb, In, Ca, Bi, Pb, Li, Mg, Zn, Cd, Na și H<sub>2</sub>.

La modul general, relația (6.18) poate fi exprimată și sub forma (6.22).

$$\ln P = - \frac{A}{T} + B \quad (6.22)$$

**Fig.6.6. Dependența dintre logaritmul natural al presiunii de vapori și inversul temperaturii ( $1/T$ ) pentru aluminiu și impurități din acesta.**

Vaporizarea internă – fierberea – pentru un metal, de exemplu, începe în momentul în care presiunea de vapori atinge valoarea presiunii atmosferice –  $1,01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ . La presiunea atmosferică ( $P = 1 \text{ at}$ ), procesul de vaporizare începe la temperatura ce rezultă din relația (6.22), respectiv, ca în relația (6.23), [3].

(6.23)

În cazul în care presiunea P este oarecare, vaporizarea începe la temperatura dată de relația (6.24) ce rezultă din relația (6.22).

$$T_P = B - \lg P$$

(6.24)

Se observă din relația (6.24) că dacă  $P < 1$ ,  $\lg P < 0$  iar numitorul relației (6.24) este mai mare decât numitorul relației (6.23), respectiv inegalitatea (6.25), ceea ce conduce la concluzia dată de inegalitatea (6.26).

$$B - \lg P > B \quad (6.25)$$

$$T_{P<1} < T_{P=1} \quad (6.26)$$

Prin urmare, temperatura la care începe vaporizarea intensă, adică fierberea, în cazul în care presiunea este mai mică decât cea atmosferică, este mai mică decât respectiva temperatură ce corespunde presiunii atmosferice.

În diagrama din figura 6.6 se observă că odată cu creșterea temperaturii, presiunea de vapori se mărește. Creșterea presiunii de vapori cea mai intensă se întâlnește la aluminiu. Pentru ca impuritățile din aluminiu, menționate anterior, să poată fi eliminate se impune ca presiunea de vapori a lor să fie mai mare decât presiunea de vapori a aluminiului. La temperaturi mai mari, se observă că presiunea de vapori a aluminiului depășește presiunea de vapori a stibiului, ceea ce înseamnă că impuritatea stibiu nu poate fi eliminată prin distilare din aluminiu la temperaturi mari.

Tabelul 6.1

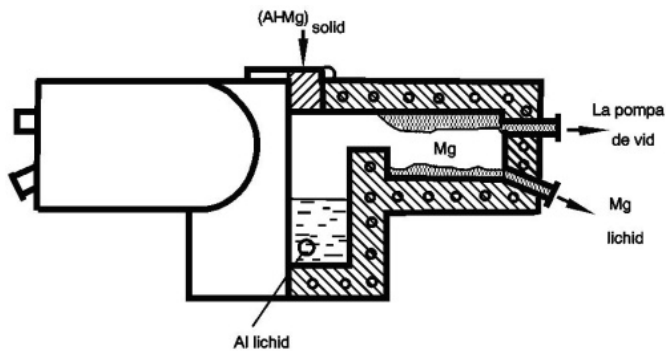
Denumirea materialului	Presiunea, în N/m <sup>2</sup>				
	10 <sup>5</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10
	Temperatura de fierbere, în °C				
Mg	1 107	886	725	608	516
Fe	2 750	2 316	2 004	1760	1 564
Cu	2 595	2 162	1 844	1 602	1 412
Si	2 287	2 057	1 877	1 707	1 572
Al	2 500	1 713	1 461	1 363	1 110
Ca	1 487	1 175	958	802	688
K	774	565	429	332	261
Na	892	679	534	429	349
KCl	1 407	1136	948	806	704
NaCl	1 465	1 192	996	870	743
MgCl <sub>2</sub>	1 418	1 112	907	763	-

Se prezintă în continuare distilarea aliajelor aluminiu-magneziu. Temperatura de fierbere a câtorva elemente chimice și cloruri la diverse presiuni sunt prezentate în tabelul 6.1. La presiunea normală, temperatura de fierbere a magneziului este de 1 107°C iar cea a aluminiului este de circa 2 500°C. Distilarea aliajului Al-Mg se realizează la temperatura de circa 900°C, într-un cuptor vertical în care este realizată atmosfera depresurizată de circa 10<sup>3</sup> N/m<sup>2</sup>, adică de circa 0,01 at. Cuptorul de distilare este prevăzut cu evaporator și cu un condensator. Aluminiul ce se supune distilării conține 10-15% Mg și are densitatea de circa 2,3 g/cm<sup>3</sup>. Pe la partea superioară a cuptorului se introduce aliajul Al-Mg, în stare solidă, care, la temperatura de lucru se topește, baia metalică acumulându-se în creuzetul cuptorului.

La temperatura de lucru și la presiunea de circa 0,01 at, magneziul se transformă în vapori (temperatura de fierbere este de circa 725°C). Pentru ca vaporii de Mg să părăsească baia metalică, trebuie să învingă presiunea metalostatică a băii metalice. Prin urmare, presiunea de vapori a magneziului este mai mare în partea superioară a băii metalice și mai mică în partea inferioară a băii metalice. Mai precis, temperatura de fierbere a

magneziului este mai mică la partea superioară a băii metalice și mai mare la partea inferioară a băii metalice.

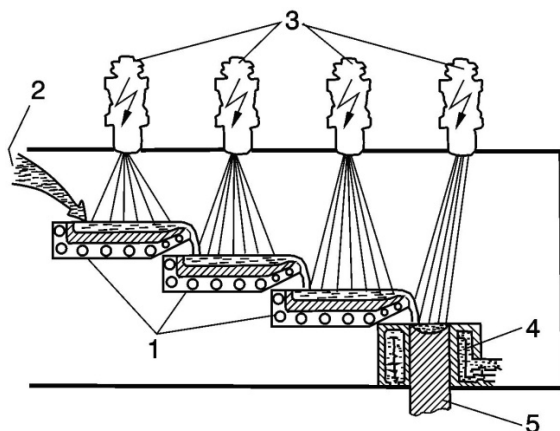
La temperatura din spațiul de lucru, vaporii de Mg înving presiunea metalostatică, părăsesc matricea metalică de aluminiu și sunt condensați în toba cuptorului de unde, ulterior, prin topire este recuperat magneziul în stare lichidă, în atmosfera depresurizată (figura 6.7).



**Fig. 6.7. Schema cuptorului vertical de distilare a aliajului de Al-Mg.**

Pentru rafinarea aliajelor reactive (pe bază de Ti, Zr, Nb, Ta etc.) sunt utilizate cuptoare cu flux de electroni ce au vetrele răcite cu apă – figura 6.8.





**Fig.6.8. Schema de rafinare a unei băi metalice prin utilizarea de trei cuptoare cu vetre răcite și care au ca sursă calorică fluxul de electroni și a unui cristalizor de obținere a lingoului.**

Vetrele cuptoarelor din figura 6.8 sunt realizate din cupru și sunt răcite cu apă. Rafinarea metalului este realizată în timpul curgerii metalului lichid pe jgheaburi. Fluxul tehnologic de rafinare constă în topirea lingoului inițial cu flux de electroni urmată de scurgerea jetului pe vetre prin intermediul unui jgheab

etans, evident, în atmosferă depresurizată. În final, metalul este

obținut sub formă de lingouri, în partea superioară a cristalizorului, metalul mai suferind o supraîncălzire cu flux de electroni.

Schema de rafinare prezentată în figura 6.8 poate să cuprindă și turnarea metalului în oala de turnare care se mențin periodic în incinte depresurizate și, de asemenea, tratarea metalului lichid (a aliajului lichid) cu agenți de degazare, modificare, microaliere etc.

## **6.2. Micșorarea conținutului de incluziuni nemetalice**

Incluziunile nemetalice se clasifică în două categorii – exogene și endogene.

Incluziunile endogene sunt rezultatul unor interacțiuni chimice și se formează în timpul topirii, supraîncălzirii în stare lichidă, turnării, cristalizării și răcirii în stare solidă.

Incluziunile exogene sunt rezultatul erodărilor căpușelilor refractare din cuptoare și oale de turnare și a formelor. De asemenea, incluziunilor exogene pot reprezenta părțile de zgură antrenate la turnare în cavitatea formei (după caz, și de flux și, de asemenea, de fondant).

Incluziunile endogene se pot forma în baia metalică, circumstanțe în care au temperatura de topire mai mare decât cea a băii metalice (forma lor este, în general, globulară-sferoidală), în aliaje aflate în curs de cristalizare (solidificare), fiind rezultatul micșorării solubilității unor elemente chimice în partea de aliaj solidificat (starea lor de agregare este solidă sau lichidă) și în aliajul sau metalul din cauza micșorării solubilității în aliajul lichid a unor elemente chimice, [4].

Conținutul de incluziuni nemetalice din baia metalică este micșorat prin diverse procedee, cum ar fi următoarele: blocare,

sedimentare, flotație, interceptie, deplasare în câmp

electromagnetic, depunere turbulentă etc.

### **6.2.1. Blocarea**

Aliajul cu un conținut mare de incluziuni nemetalice este trecut – de exemplu, în rețeaua de turnare – printr-un filtru

ceramic ale cărui orificii au diametrul mai mic decât mărimea (diametrul) medie a incluziunilor nemetalice.

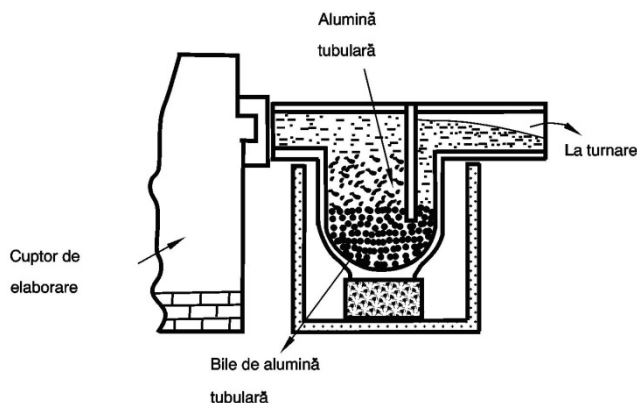
În timpul trecerii aliajului lichid prin filtru, orificiile ce au diametrul mai mic decât diametrul incluziunilor nemetalice sunt blocate de către respectivele incluziuni.

Utilizarea filtrelor ceramice generează căderi de presiune pentru aliajul lichid.

În practică se utilizează următoarele tipuri de filtre:

a. Filtre cu strat adânc

Filtrele cu strat adânc sunt realizate din alumină tabulară și sunt amplasate între cuptorul de menținere și instalația de turnare. În figura 6.9 este reprezentată schema instalației ALCOA 94 utilizată pentru tratarea aliajelor pe bază de aluminiu.



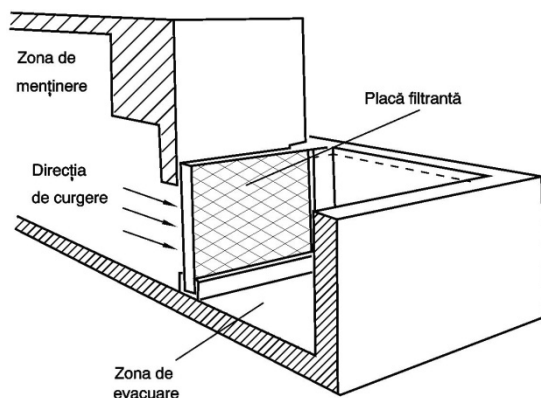
**Fig.6.9. Schema instalației ALCOA 94**

În instalația din figura 6.9 se utilizează particule de alumină tabulară ce au densitatea mai mare decât a aliajului de aluminiu lichid. Cu o asemenea instalație este micșorat conținutul de oxizi până la maximum 6 ppm oxigen.

b. Filtre cu spumă ceramică

Asemenea filtre conțin matricea de spumă poliuretanică în care este „încăstrat” un amestec de materiale refractare ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  și  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  – mullit) și apă. Tehnologia de prelucrare a lor include uscarea și calcinarea.

Filtrele ce se obțin sunt sub formă de plăci cu suprafața activă de la 305x305 mm la 585x585 mm, în funcție de debitul de metal. Porozitatea acestor filtre este de cca 70%.



**Fig.6.10. Schema amplasării unei plăci filtrante, vertical, într-un cuptor de menținere.**

### c. Filtre cu particule îmbinate

Aceste filtre sunt realizate din granule refractare de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și SiC și au o porozitate mică – de cca 38%.

În figura 6.10 este reprezentată schema de amplasare a unei plăci filtrante într-un cuptor de menținere.

Filtrele verticale de SiC sunt durabile și au, de asemenea, avantajul creării unui gradient termic redus între cele două fețe –

22...42°C, gradient mult mai mic decât cel existent în filtrele de oxizi – 33...72°C.

d. Filtre metalice (din sârmă) și din fibre de sticlă

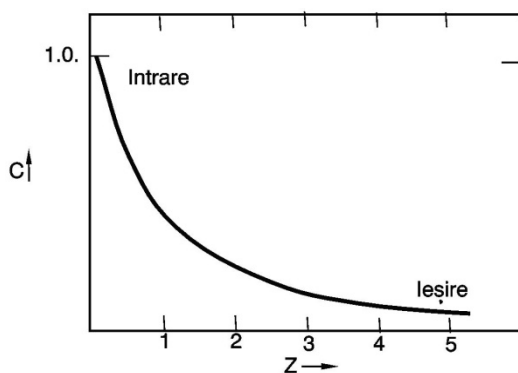
Natura sârmei este în funcție de natura aliajului. Astfel, pentru aliajele de aluminiu se utilizează sârmă de oțel sau fibre de sticlă iar pentru aliajele de cupru se utilizează sârmă de molibden.

e. Modalitatea de filtrare

Există două modalități de filtrare, respectiv, în strat adânc și prin filtru în combinație cu strat de incluziuni nemetalice.

e.1. Filtrare în strat adânc

În figura 6.11 este reprezentat profilul concentrației de incluziuni în stratul de filtrare.

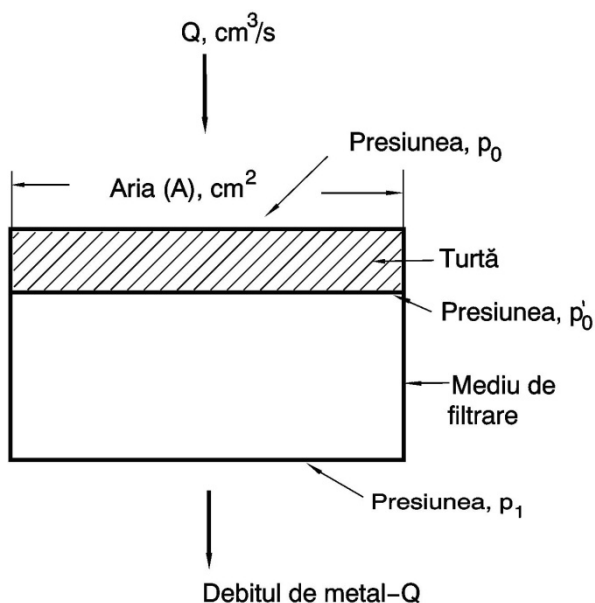


**Fig.6.11. Profilul concentrației incluziunilor nemetalice în stratul de filtrare. c – concentrația; z – distanța.**

## e.2. Filtru în combinație cu un strat de incluziuni nemetalice

În figura 6.12 este reprezentată schema filtrării ca rezultat al combinării mediului de filtrare (filtrului propriu-zis) cu un strat de incluziuni nemetalice.

Acest lucru condiționează captarea particulelor de incluziuni în mediul de filtrare de natura stratului de incluziuni format pe filtru – de proprietățile lui ce evoluează în timp.



**Fig. 6.12. Modelul filtrării prin sistemul filtru-strat de incluziuni nemetalice.**

### **6.2.2. Sedimentarea**

Sedimentare se referă la depunerea incluziunilor nemetalice într-un aliaj lichid, într-un câmp gravitațional, în

circumstanțele în care densitatea incluziunilor nemetalice este mai mare decât densitatea băii metalice. Așa se sedimentează unele incluziuni nemetalice în aliajele pe bază de Mg.

Dacă se consideră că o incluziune este sferică, viteza de sedimentare,  $v_s$ , se determină cu relația (6.25).

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{(\rho_i - \rho_m) \cdot d^2 \cdot g}{\nu}$$

(6.26)

în care,

$\rho_i$  – densitatea incluziunii nemetalice;

$\rho_m$  – densitatea topiturii nemetalice;

$d$  – diametrul incluziunii nemetalice;

$\nu$  – viscozitatea cinematică.

### 6.2.3. Intercepția

Această metodă de micșorare a conținutului de incluziuni nemetalice impune ca aliajul lichid să se deplaseze – să existe linii de curent – și să suporte impactul mecanic cu un colector. În urma coliziunii cu colectorul, incluziunile nemetalice aderă la aceasta.

Colectorul poate avea suprafața activă netedă sau prevăzută cu protuberanțe.

### 6.2.4. Flotația

Fenomenul de flotație se referă la antrenarea de către bulele de gaz inert, în drumul lor ascensional, de incluziuni nemetalice spre suprafața băii metalice.

Dacă gazul este reactiv și dacă bulele de gaz sunt acoperite cu un film oxidic, de exemplu, coliziunea incluziune

nemetalică-bulă de gaz este ca în cazul unei coliziuni incluziuni nemetalice-colector.

Incluziuni nemetalice trebuie să penetreze bulele de gaz, ceea ce presupune ca să fie asigurate condițiile de tensiune interfațială incluziune nemetalică-bulă.

Este definit un unghi critic polar la impactul incluziunii nemetalice cu bula. Unghiul critic polar este unghiul de impact incluziune-bulă, cel mai mare, ce permite ca incluziunea cu diametrul  $d$  să adere la bulă.

Randamentul de aderare a incluziunilor la bulă este dată de relația (6.27).

$$\eta = \frac{3d}{d_b} \cdot \sin^2 \theta_c, \quad (6.27)$$

în care,

$\eta$  – randamentul de aderare a incluziunii la bulă;

$d$  – diametrul incluziunii nemetalice,

$d_b$  – diametrul bulei;

$\theta_c$  – unghiul critic polar al impactului incluziune-bulă.

Se subliniază că dacă unghiul polar (de impact) este mare, durata de contact incluziune-bulă este prea mică pentru ca incluziunea să penetreze bula.

Unghiul polar depinde de o serie de factori, cum ar fi următorii: mărimea bulelor, mărimea incluziunilor, viteza de ascensiune a incluziunilor, densitatea incluziunilor și mărimile tensiunilor interfațiale dintre fazele ce participă la fenomenul de eliminare a incluziunilor nemetalice.

### 6.2.5. Câmpul electromagnetic

Eliminarea incluziunilor se referă la unele incluziuni nemetalice, cum ar fi oxizii și carburile, incluziuni ce nu sunt



afectate de forțele electromagnetice așa cum este afectată baia metalică – matricea metalică lichidă.

Câmpul electromagnetic generează în baia metalică un gradient de presiune, gradient de presiune la care sunt sensibile incluziunile nemetalice. Incluziunile nu au aceeași conductibilitate electrică precum matricea metalică lichidă. Consecința este deplasarea incluziunilor în direcția dictată de câmpul electric și câmpul magnetic.

### **6.2.6. Aglomerarea incluziunilor nemetalice**

Aglomerarea de incluziuni facilitează metodele de rafinare a băii metalice.

Fenomenul de aglomerare a incluziunilor este influențat de mișcarea browniană, gradientii de viteză din baia metalică, mișcarea turbionară și de implicarea câmpurilor gravitațional și electromagnetic prin diferențele de dimensiuni și densități ale incluziunilor.

### **6.3. Eliminarea gazelor din topiturile metalice**

Dacă se consideră reacția generală de dizolvare a unui gaz bimolecular într-o baie metalică, reacția (6.28), constanta de echilibru a acestei reacții are expresia (6.29).

$$\{G_2\} = 2[G] \quad (6.28)$$

$$K = \frac{a_{[G]}^2}{P_{\{G_2\}}} = \frac{\gamma_{[G]}^2 \cdot [G]^2}{P_{\{G_2\}}}$$

(6.29)

în care,

$\gamma_{[G]}$  – coeficientul de activitate al gazului G în baia metalică;

$[G]$  – concentrația de gaz din baia metalică;

$P_{\{G_2\}}$

– presiunea parțială a gazului G, la echilibru;

K – constanta de echilibru a reacției (6.28).

Explicitându-se concentrația de gaz din relația (6.29) se obține expresia (6.30).

$$[G] = \frac{1}{\gamma_{[G]}} \cdot \sqrt{K \cdot P_{\{G_2\}}}$$

(6.30)

Ținându-se seama că dacă soluția de gaz G în baia metalică este ideală –  $\gamma_{[G]} = 1$  – și că pentru o temperatură dată constanta de echilibru K are o valoare bine definită, K', rezultă că pentru respectiva temperatură, concentrația de gaz din baie are expresia dată de relația (6.31).

$$[G] = K' \cdot \sqrt{P_{\{G_2\}}} \quad (6.31)$$

Trecerea unui gaz din faza gazoasă în baia metalică are loc în momentul în care potențialele de gaz ale celor două faze devin egale.

Condiția de dizolvare a unui gaz în baia metalică este ca potențialul de gaz al fazei gazoase să fie mai mare decât potențialul de gaz al băii metalice – relația (6.32).

$$\pi_{G(f.g)} > \pi_{G(b.m.)}, \quad (6.32)$$

în care,

$\pi_{G(f.g)}$  – potențialul de gaz al fazei gazoase;

$\pi_{G(b.m.)}$  – potențialul de gaz al băii metalice;

$\pi_G$  - potențialul de gaz.

Degazarea băii metalice este posibilă numai în cazul inegalității (6.33).

$$> \pi_{G(f.g)}$$

$$\pi_{G(b.m.)} \quad (6.33)$$

Prin definiție, potențialul de gaz are expresia (6.34).

$$P\{g$$

$$\pi_G = RT \ln \quad (6.34)$$

Dacă se apelează la relația generală (6.35) se determină variația de entalpie liberă în condiții standard pentru reacția de dizolvarea a unui gaz în baia metalică – relația (6.36).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (6.35)$$

în care  $K_p$  – constanta de echilibru.

Legea acțiunii maselor reglementează că raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reacțiilor este o constantă – constanta de echilibru. Fiindcă este curba despre concentrații, constanta de echilibru se mai notează cu  $K_c$ . Se precizează că respectivele concentrații figurează în definiția constantei de echilibru la puterea coeficienților stoechiometrici respectivi.

Dacă, în loc de concentrații se utilizează presiunile

parțiale ale produșilor de reacție și ale reactanților, se obține

constantă de echilibru notată cu  $K_p$ , între constantele de echilibru  $K_p$  și  $K_c$  existând relația (6.37).

$$\Delta G_{(6.28)}^{\circ} = -RT \ln K_{(6.28)} = -RT \ln \frac{a_{\{G\}}^2}{P_{\{G_2\}}}$$

(6.36)

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta n}$$

(6.37)

în care,  $\Delta n$  – variația numărului de moli în timpul reacției (6.28).

Constanta de echilibru se poate determina luând în considerație și fracțiile molare,  $X$ , circumstanțe în care se notează cu  $K_X$ , între constantele de echilibru  $K_p$  și  $K_X$  existând relația (6.38).

$$K_p = K_X \cdot p^{\Delta n} \quad (6.38)$$

Se calculează și constanta de echilibru ce ia în considerație activitățile termodinamice ale produșilor de reacție și reactanților –  $K$  –, între  $K$ , pe de o parte, și  $K_c$  alături de  $K_X$ , pe de altă parte, existând relațiile (6.39) și (6.40).

$$K = K_c \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \quad (6.39)$$

în care,  
 $f$  – coeficientul de activitate pentru componenți din soluțiile lichide;  
 $C$  și  $D$  – produși de reacție,  
 $A$  și  $B$  – reactanți;  
 $a$ ,  $b$ ,  $c$  și  $d$  – coeficienți stoichiometrici pentru reacția chimică generală (6.41).

$$K = K_X \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (6.40)$$

în care,  $\gamma$  reprezintă coeficientul de activitate pentru compușii din gaze.



La nivel general se poate accepta ca simbol pentru coeficientul de activitate,  $f$ .

Luând în considerație pentru substanțele în stare condensă (solidă și lichidă) activitatea termodinamică iar pentru substanțele în stare gazoasă presiunile parțiale la echilibru, se poate determina, de asemenea, constanta de echilibru, așa cum s-a aplicat la relația (6.36).

Prin dezvoltarea relației (6.36) se obține relația (6.42).

$$\Delta G_{(6.28)}^{\circ} = -RT \ln a_{[G]}^2 + RT \ln p_{\{G_2\}} \quad (6.42)$$

Din relația (6.42) se explicitează potențialul de gaz definit cu relația (6.34) – relația (6.43).

$$\pi_{G_{(b.m.)}} = RT \ln p_{\{G_2\}} = \Delta G_{(6.28)}^{\circ} + RT \ln a_{[G]}^2 \quad (6.43)$$

La echilibru, există egalitatea (6.44).

$$\pi_{G_{(f.g.)}} = \pi_{G_{(b.m.)}} \quad (6.44)$$

Potențialul de gaz al fazei gazoase,  $\pi_{G_{(f.g.)}}$ , are expresia (6.45)

$$\pi_{G_{(f.g.)}} = RT \ln p_{\{G_2\}} \quad (6.45)$$

Egalitatea (6.44) devine (6.46).

$$RT \ln p_{\{G_2\}} = \Delta G_{(6.28)}^{\circ} + RT \ln a_{[G]}^2 \quad (6.46)$$

Efectuând calcule în relația (6.46) se obține

$$RT \ln \frac{a_{[G]}^2}{p_{\{G_2\}}} = -\Delta G_{(6.28)}^{\circ} \quad \text{sau}$$

$$(6.47)$$

Pentru o temperatură dată,  $T$ ,  $\exp\left[-\frac{\Delta G_{(6.28)}^0}{RT}\right]$  devine o constantă,  $K''$ .

$$(\frac{a_1([G])^2}{p_1([G_2])}) = \exp[-(\Delta G_{(6.28)}^0)/RT] = \text{constant} = K''$$

(6.48)

Ținând seama de definiția activității termodinamice, prin dezvoltare, relația (6.48) se transformă în (6.49).

$$\gamma_1([G])^2 \cdot [G]^2 = K'' \cdot p_1([G_2]) \quad (6.49)$$

Din relația (6.49) se explicitează concentrația de gaz din baia metalică –  $[G]$ ; relația (6.50).

$$[G] = \sqrt{(K'' \cdot p_1([G_2]) ) / \gamma_1([G])}$$

(6.50)

Notând  $\sqrt{K''} = K'''$ , relația (6.50) devine (6.51).

$$[G] = \frac{K''' \sqrt{p_1([G_2])}}{\gamma_1([G])}$$

(6.51)

În cazul în care soluția de gaz G în baia metalică are un comportament ideal,  $\gamma_{[G]} = 1$ , concentrația de gaz din baia metalică devine (6.52) sau (6.53).

$$[G] = K''' \sqrt{P_{[G_2]}} \quad (6.52)$$

$$[G] = K''' \cdot P_{[G_2]}^{\frac{1}{2}} \quad (6.53)$$

Prin urmare, la o temperatură dată, cantitatea de gaz ce se dizolvă într-o baie metalică este proporțională cu presiunea parțială a gazului respectiv la puterea  $\frac{1}{2}$ , deasupra băii metalice.

Dacă se urmărește dependența de temperatură și de presiune a gazului se consideră relația (6.31) ce se logaritmează în baza 10.

$$\lg [G] = \lg K' + \lg \sqrt{P_{[G_2]}} = \lg K' + \frac{1}{2} \lg P_{[G_2]}$$

$$P_{[G_2]} = \lg \sqrt{K_{(6.28)}} + \frac{1}{2} \lg P_{[G_2]} =$$

$$\lg P_{[G_2]}$$



$$\lg[G]=$$

$$(6.54)$$

La modul general, sub formă literară, dependența unei constante de echilibru de temperatură este de forma (6.55) sau, dezvoltat, de forma (6.56).

$$\lg K = \frac{A}{T} + B \quad (6.55)$$

$$\lg K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}, \quad (6.56)$$

în care,

$\Delta H_T^\circ$  - variația de entalpie, în condiții standard, pentru un proces;

o – starea standard, respectiv presiunea de o atmosferă;

$\Delta S_T^\circ$  – variația de entropie, în condiții standard, pentru un proces;

R – constanta generală a gazelor;  $R = 8,31 \cdot 10^7$  erg/mol·K;

$R = 8,31$  J/mol·K;  $R = 1,98$  cal/mol·K;  $R = 0,082$  atm/mol·K;

T – temperatura, în K;

K – constanta de echilibru.

În cazul în care  $\Delta H_T^\circ$  și  $\Delta S_T^\circ$  se exprimă în cal/mol, relația (6.56) devine (6.57).

$$\lg K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{4,576 \cdot T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{4,576} \quad (6.57)$$

Dacă  $\Delta H_T^\circ$  și  $\Delta S_T^\circ$  se exprimă în J/mol, relația (6.56) devine (6.58).

$$\lg K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{19,144 \cdot T} + \frac{\Delta S_T^\circ}{19,144} \quad (6.58)$$

Relația (6.54), luând în considerație dependența  $K = f(T)$  – relația (6.55) – devine (6.59), sau, concret, ținând seama de expresia (6.58), (6.60).

$$\lg [G] = \quad (6.59)$$

$$\lg [G] =$$

$$(6.60)$$

Pentru reacția de dizolvare a unui gaz în baia metalică,

$$P_{[G]_2}$$

dependența  $[G] = g(T, \quad )$  devine (6.61).

$$\lg [G] =, \quad (6.61)$$

în care,  $\Delta H^\circ$  și  $\Delta S^\circ$  exprimându-se în J/mol.

$$P_{\{G\}_2}$$

Dependența  $[G] = g(T, P_{\{G\}_2})$  reprezintă influențele temperaturii și a presiunii parțiale ale gazului G de deasupra băii metalice asupra solubilității unui gaz biatomic în baia metalică.

Reacția de dizolvare a gazului G în baia metalică, (6.28) are loc în cazul în care baia metalică este în contact direct cu gazul G. Dacă între baia metalică și gazul G se interpune zgura, mecanismul dizolvării gazului G în baia metalică este altul. De exemplu, trecerea hidrogenului printr-o zgură, în cazul elaborării unui oțel, trebuie pusă în legătură cu concentrația anionilor de  $O^{2-}$  din zgură. Acești anioni determină dizolvarea hidrogenului în baia metalică, conform reacției (6.62).



Constanta de echilibru a reacției chimice (6.62) are expresia (6.63).

$$(6.63)$$

Din expresia (6.63) este explicitată concentrația de anioni  $OH^-$  din zgură – relația (6.64).

$$(OH^-) = \sqrt{\frac{K_{(6.62)} \cdot P_{\{H_2O\}} \cdot \gamma_{(O^{2-})} \cdot (O^{2-})}{\gamma_{(OH^-)}^2}} \quad (6.64)$$

Pentru o temperatură dată, notându-se  $\sqrt{K_{(6.62)}}$  cu  $K^*$ , relația (6.64) devin (6.65).

$$(\text{OH}^-) = \frac{K^*}{Y_{(\text{OH}^-)}} \cdot \sqrt{P_{[\text{H}_2\text{O}]} \cdot Y_{(\text{O}^{2-})} \cdot (\text{O}^{2-})}, \quad (6.65)$$

Relația (6.65) reglementează că pentru a obține o concentrație de ioni  $\text{OH}^-$  în zgură cât mai mare – pentru ca zgura să conțină cât mai mult gaz – se impune ca presiunea gazului deasupra zgurii să fie cât mare, coeficientul de activitate al anionului  $\text{O}^{2-}$ , în zgură, să fie cât mai mare (această situație se obține prin realizarea unei zguri, a cărei compoziție chimică să determine această cerință), zgura să conțină o cantitate cât mai mare de anion  $\text{O}^{2-}$  (zgura trebuie să conțină oxizi bazici în cantitate cât mai mare fiindcă doar oxizii bazici eliberează cu ușurință anionul  $\text{O}^{2-}$ ) și coeficientul de activitate al anionului  $\text{OH}^-$ , în zgură, să fie cât mai mic (această situație se obține prin legarea anionului  $\text{OH}^-$ , în zgură, în combinații chimice stabile).

Zgurile de natură chimică acidă au concentrația anionilor de  $\text{O}^{2-}$  mult mai mică decât zgurile de natură chimică bazică, ceea ce înseamnă că oțelurile elaborate în cuptoare electrice captușite acid – prin procedee acide – au un conținut de hidrogen mic ( $Y_{(\text{O}^{2-})}$  are valori mici din cauza legăturii anionilor de  $\text{O}^{2-}$  de către bioxidul de siliciu, conform reacției chimice (6.66)).



Fie că se scrie relația (6.65) sub forma (6.67).

$$(\text{OH}^-) = K^* \sqrt{\frac{Y_{(\text{O}^{2-})} \cdot (\text{O}^{2-})}{Y_{(\text{OH}^-)}^2}} \cdot \sqrt{P_{\{\text{H}_2\text{O}\}}}$$

(6.67)

Se definește factorul de compoziție  $\xi$ , fiindcă depinde de compoziția chimică a zgurii, ca în relației (6.68), ceea ce înseamnă că relația (6.67) devine (6.69).

$$\xi = K^* \sqrt{\frac{Y_{(\text{O}^{2-})} \cdot (\text{O}^{2-})}{Y_{(\text{OH}^-)}^2}}$$

(6.68)

$$(\text{OH}^-) = \xi \cdot \sqrt{P_{\{\text{H}_2\text{O}\}}}$$

(6.69)

În cazul oțelului, s-a stabilit experimental expresia (6.70) pentru factorul de compoziție  $\xi$ .

$$\xi_{\text{oțel}} = [3,69 + 0,5 \frac{(\text{CaO})}{(\text{SiO}_2)}] \cdot 10^{-3}$$

(6.70)

În final, pe bază datelor anterioare s-a stabilit concentrația de hidrogen din oțel în funcție de compoziția chimică a zgurii – relația (6.71).

$$[\text{H}] = \sqrt{\frac{10 \cdot b \cdot \{\text{H}_2\text{O}\}}{(\text{FeO})}}$$

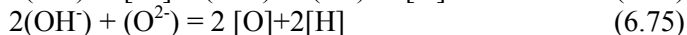
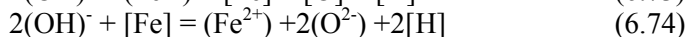
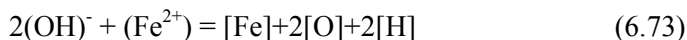
(6.71)

în care,  
**b** – bazicitatea zgurii – relația (6.72);  
**f** – concentrația, în procente volumetrice, de vapori de apă din atmosfera cuptorului.

$$b = \frac{(\text{CaO}) + 0,39 \cdot (\text{MnO})}{0,93 \cdot (\text{SiO}_2) + 1,18 \cdot (\text{P}_2\text{O}_5)}$$

(6.72)

Trecerea hidrogenului din zgură în baia de oțel, se face, estimativ, conform următorului mecanism:



Influența temperaturii asupra solubilității unui gaz în baia metalică este reprezentată de relația (6.76).

$$S = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (6.76)$$

în care,  
**S** – solubilitatea gazului în baia metalică, în moli;  
**C** – constantă ce depinde de natura băii metalice și natura gazelor;  
**Q** – căldura de dizolvare, în J/mol;  
**R** – constanta generală a gazelor, J/mol·K;  
**T** – temperatura, în K.

Conform relației (6.76), solubilitatea unui gaz într-o baie metalică se mărește odată cu creșterea temperaturii. În realitate, solubilitatea atinge o valoare maximă în funcție de natura și gradul de puritate ale băii metalice, după care, odată cu mărirea temperaturii, solubilitatea gazului se micșorează, apropiindu-se de

valoarea nulă în măsura în care temperatura se apropie de temperatura de volatilizare.

Există mai multe metode de intervenție în practică, asupra băii metalice, pentru degazarea acesteia. Dintre acestea se prezintă în continuare câteva metode de principiu.

### 6.3.1. Degazarea cu agenți în stare solidă

Natura agenților de degazare depinde de tipul de aliaj ce se degazează și de gazul ce este urmărit să se elimine.

Agentul de degazare este sub formă de metal, compus intermetalic sau tablete de fondant.

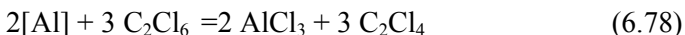
Aliajele de cupru și aluminiu sunt degazate în sensul eliminării hidrogenului și azotului prin utilizarea titanului, litiului și a compușilor intermetalici CaMnSi, NiTi, de exemplu.

Fondanții degazanți interacționează cu baia metalică sau disociază, eliberând bule în care difuzează gazele urmărite să se elimine.

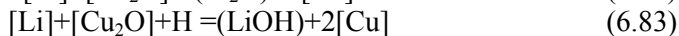
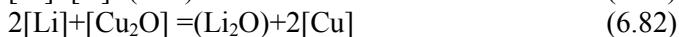
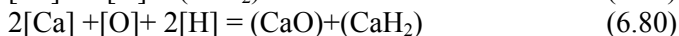
În cazul degazării aliajelor de cupru se utilizează tablete de calcar ce conțin  $\text{CaCO}_3$  care prin disociere eliberează  $\text{CO}_2$  sub formă de bule în care vor dizolva gazele – reacția (6.77).



Pentru degazarea aliajelor de aluminiu și magneziu se utilizează, de exemplu, hexacloretan –  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  –, care interacționează cu Al și formează  $\text{AlCl}_3$  și  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , substanțe în stare gazoasă, care, în ascensiunea spre partea superioară a băii metalice „colectează” hidrogenul din baia metalică – reacția (6.78).



Ca exemplu de degazare sub formă de metal se alege aliajul de cupru ce este degazat cu Ca și Li, care, pe lângă eliminarea hidrogenului, elimină și oxigenul:



Se subliniază că LiH nu se elimină integral din baia metalică.

### 6.3.2. Degazarea prin barbotare cu gaze inerte

Un gaz inert nu interacționează chimic nici cu gazul dizolvat în baia metalică nici cu baia metalică.

Gazul inert nu este solubil în baia metalică.

Ca gaze inerte, pentru degazarea unei băii metalice se utilizează, de exemplu, N<sub>2</sub>, Ar și He.

Degazarea cu gaze inerte se bazează pe legea echilibrului termodinamic ce se stabilește între două faze în contact – în acest caz, bulele de gaz inert și baia metalică (matricea metalică). În acest caz are importanță componenta chimică a echilibrului termodinamic total (componentele termic și mecanic se referă la temperatură și presiune). Importanță al gradientului de activitate a gazului de eliminat ce are valoare mare deoarece gazul inert nu conține gazul urmărit să se elimine din baia metalice iar baia metalică îl conține în stare dizolvată. Așa, se declanșează fenomenul de difuzie a gazului propus a fi eliminat – G – prin baia metalică, spre bulele de gaz inert și dizolvarea în acestea.

Dacă, teoretic, bulele de gaz inert ar rămâne în suspensie în baia metalică, difuzia de gaz G în bulele de gaz inert ar avea loc la dispariția gradientului de activitate a gazului G dintre bule și baia metalică – până la egalitatea potențialului chimic al gazului G dintre cele două faze.

Bulele de gaz inert se află, în mod continuu, în mișcare ascensională, ceea ce înseamnă că odată cu eliminarea bulelor de gaz inert din baia metalică se elimină și gazul G ce a difuzat în respectivele bule.



Dacă în baia metalică se află și gaze G nedizolvate, acestea vor fi antrenate mecanic de către bulele de gaz inert în exteriorul băii metalice.

Pentru ca randamentul de degazare să fie cât mai mare se impun următoarele condiții:

- suprafața de contact dintre gazul inert și gazul G dizolvat în baia metalică să fie cât mai mare;
- viteza de ascensiune a bulelor de gaz inert prin baia metalică să fie cât mai mică;
- mărimea bulelor de gaz inert să fie cât mai mică;
- durata de barbotare cu gaz inert să fie cât mai mare;
- cantitatea de baie metalică ce se degazează să fie minimă.

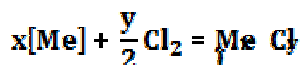
Odată cu mărirea cantității de baie metalică crește riscul de micșorare avansată a temperaturii ei din cauza antrenării de căldură în exteriorul topiturii metalice de către bulele de gaz inert. Astfel, se micșorează fluiditatea băii metalice. Din această cauză se intervine în agregatul de elaborare și în afara acestuia prin mărirea temperaturii băii metalice – se alternează barbotarea cu supraîncălzirea băii metalice. În afara agregatului de elaborare, de exemplu, se introduce oala de tratare cu gaz inert într-un inductor electromagnetic, se cuplează respectiva oală de tratare cu gaz inert cu un sistem de încălzire prin arc electric sau chiar se poate insufla în baia metalică un gaz inert supraîncălzit, [5] (într-un aliaj pe bază de aluminiu, de exemplu, se insuflă un gaz inert preîncălzit la temperatura de 700-800°C, trecut printr-un schimbător de căldură; în acest caz este evitată scăderea critică a temperaturii băii metalice și sunt îmbunătățite condițiile de difuzie ale gazului G.

- presiunea de insuflare a gazului inert trebuie să fie optimă. Astfel, trebuie să se evite formarea de bule foarte mici deoarece acestea riscă să fie antrenate de către curenții cauzăți de către eliminarea bulelor, înapoi, în baia metalică, astfel, randamentul de degazare micșorându-se.

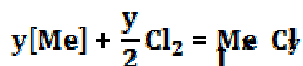
### **6.3.3. Degazarea prin barbotare cu gaze reactive**

Ca gaze reactive se utilizează clorul ( $\text{Cl}_2$ ) și freonul ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ).

Clorul interacționează într-o baie metalică cu elementele chimice ce au afinitate chimică mare față de clor, formând cu acestea cloruri ce pot fi în stările gazoasă sau lichidă – reacțiile (6.84) și (6.85).



(6.84)



(6.85)

Insuflarea de clor într-o baie de aluminiu determină formarea de  $\text{AlCl}_3$  ce este în stare gazoasă – reacția (6.86).



Același clor insuflat într-o baie de aluminiu interacționează chimic cu hidrogenul dizolvat în baia metalică, formând  $\text{HCl}$ , în stare gazoasă – reacția (6.87).



Eliminarea hidrogenului din aliajele de aluminiu lichid se realizează prin intermediul  $\text{Cl}_2$  gazos,  $\text{HCl}$  gazos și  $\text{AlCl}_3$

gazoasă, prin acțiunea lor de barbotare, dar și prin intermediul reacției chimice (6.87).

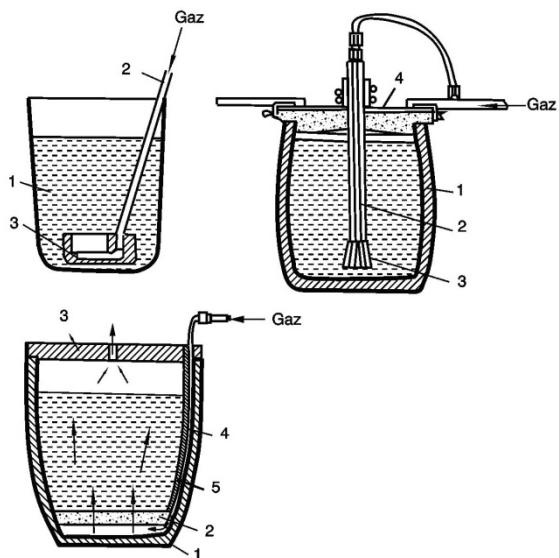
Unele gaze rezultate din barbotarea cu clor și produse pe bază de clor sunt toxice, fiind nevoie de neutralizarea lor prin tratarea într-un sistem de purificare – reacțiile (6.88) și (6.89).



#### **6.3.4. Degazarea prin barbotare cu amestec de gaze inerte și reactive**

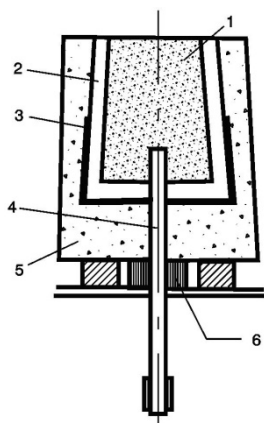
Noxele degazate în timpul barbotării cu gaze reactive impun utilizarea în practică de barbotare cu amestecuri formate din gaze reactive în proporție de 3-10% ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , trigaz ( $\text{N}_2 + \text{Cl}_2 + \text{CO}$ ) etc.) și inerte.

Amestecul de gaze dar și gazele inerte cu cele reactive sunt insuflate în baia metalică prin intermediul tuburilor, lăncilor, dopurilor poroase, rotoarelor etc. În figura 6.13 sunt reprezentate schemele a trei sisteme de insuflare prin tuburi – cu distribuitor ceramic, cu tub distribuitor și prin disc poros.



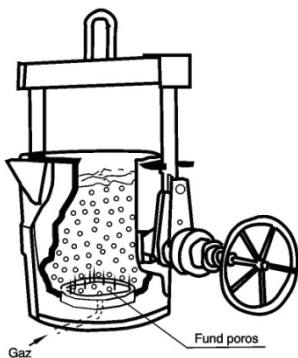
**Fig.6.13. Schemele a trei sisteme de insuflare de gaze prin tuburi. a – cu distribuitor ceramic (1 – creuzet; 2 – tub de insuflare; 3 – distribuitor de gaze din ceramică poroasă); b – cu tub distribuitor (1 – creuzet; 2 – tub de distribuție; 3 – repartitor de grafit; 4 – capac de grafit); c – cu disc poros (1 – creuzet; 2 – disc poros; 3 – capac refractar; 4 – tub de oțel inoxidabil; 5 – tub refractar de protecție).**

Există o serie de tehnologii de insuflare a gazelor în baia metalică prin intermediul dopurilor poroase – figura 6.14.

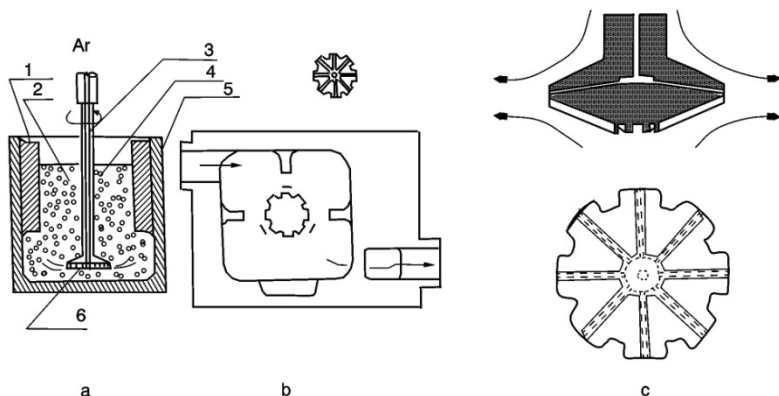


**Fig.6.14. Schema unui ansamblu ce conține un dop poros; 2 – material refractar neporos; 3 – manta; 4 – tub de insuflare a gazului; 5 – bloc refractar; 6 – material compozit ceramic.**

În figura 6.14 este reprezentat modul de amplasare a unui dop poros la un cuptor. Insuflarea unui gaz prin material ceramic poros se poate face în baia metalică aflată într-o oală de turnare (figura 6.15), într-un cuptor sau într-un sistem de utilaj de turnare (ca lingotiere).



**Fig. 6.15. Schema degazării băii metalice într-o oală de turnare**



**Fig.6.16. Schema unui superrotor pentru dispersia gazelor în topiturile metalice.**

Pentru mărirea vitezei de degazare se utilizează rotoare de superdispersie – figura 6.16. Pe toată lungimea axului rotorului de dispersie, partea imersată în baia metalică din creuzetul refractar sau chiar din oala de turnare are o nervură (o placă) ce are rolul de a preveni turbulența topiturii metalice, de a reține incluziunile nemetale și de a mări efectul de agitare al bulelor. Utilizarea superrotorului prezentat în figura 6.16 nu determină mărirea dimensiunilor la gaz și determină difuzia gazului la o viteză de curgere mai mare. Turația optimă a rotorului trebuie să fie cuprinsă în intervalul 600-950 rot/min. (dacă turația este mică, de exemplu, este situată în intervalul 300-400 rot/min, se micșorează posibilitatea bulelor de gaz de a veni în contact cu baia metalică).

### **6.3.5. Degazarea în atmosferă depresurizată**

Degazarea în atmosferă depresurizată, numită și degazarea în vid, are la bază reacția chimică de dizolvare a unui gaz biatomic în baia metalică – relația (6.28) și relația (6.30) ce reprezintă factorii ce influențează concentrația unui gaz  $G$  dizolvat în baia metalică. Astfel, se observă că proporția de gaz  $G$

din baia metalică este cu atât mai mică și cu cât presiunea parțială a gazului G de deasupra băii metalice este mai mică – degazarea băii metalice este mai accentuată cu cât presiunea de deasupra băii metalice este mai mică (cu cât vidul este mai înaintat).

În timpul procesului de degazare poate avea loc și reacția (6.90).



în care E reprezintă un element din baia metalică ce are tensiunea de vapori mai mare decât cea a metalului de bază – Me – care este și solventul.

Prin intermediul reacțiilor de tipul (6.90), sunt eliminate, de exemplu, sodiul și calciul din aliajele de aluminiu. În paralel cu eliminarea bulelor de E din baia metalică se desfășoară și flotarea incluziunilor nemetalice de către acestea.

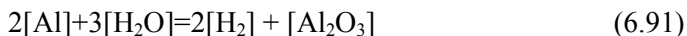
### 6.3.6. Degazarea prin oxidare

Această metodă se aplică numai aliajelor ce conțin elemente chimice a căror afinitate chimică față de oxigen este mică.

Agentul oxidant se poate insufla în baia metalică în stare pulverulentă prin intermediul unui gaz inert, se introduce la suprafața băii metalice în paralel cu agitarea acesteia sau se menține baia metalică sub un strat de agent oxidant.

Prin intermediul unui agent oxidant este realizată eliminarea hidrogenului din baia metalică.

De exemplu, în cazul aliajelor de cupru, însă, fără aluminiu, se utilizează ca agent oxidant un amestec de azotat de potasiu și oxid de cupru în proporție de 1:1 sau un amestec de oxid de cupru, clorură sau fluorură de sodiu și borax. Prezența în aliajul de cupru ar genera reacția (6.91).



Principiul de eliminare a hidrogenului din aliajul lichid constă în interacțiunea oxigenului din agentul oxidant cu hidrogenul dizolvat în baia metalică și rezultarea de vapori de apă ce se elimină din baia metalică.

Deoarece afinitatea chimică față de oxigen a aluminiului este mult mai mare decât cea a hidrogenului, rezultă că aluminiul se transformă în reducător pentru apă în măsura în care acestea rezultă din interacțiunea agent oxidant-hidrogen. În schimb, afinitatea chimică a cuprului față de oxigen este mult mai mică decât cea a hidrogenului, atât în starea ca atare cât și în starea dizolvată.

### **6.3.7. Degazarea prin intermediul metalelor ce declanșează reacție de adiție pentru gaze**

Un exemplu semnificativ este eliminarea hidrogenului din aliajele pe bază de aluminiu prin tratarea acestuia cu un burete de titan, dar și cu zirconiu.

Prin urmare, metalele care absorb hidrogenul sunt titanul și zirconiu. Buretele de titan absoarbe, de exemplu, maximum 32.000 cm<sup>3</sup> de hidrogen la 100 de grame de burete de titan și la temperatura de 600°C. Fenomenul de absorbție al hidrogenului este un proces exoterm, prin urmare, temperatura micșorându-se, cantitatea de hidrogen absorbit micșorându-se și ea (la temperatura de 800°C, cantitatea de hidrogen absorbit scade la 14.000 cm<sup>3</sup> la 100 de grame de burete de titan).

### **6.3.8. Degazarea prin fierbere a băii metalice**

Așa cum s-a prezentat la acest capitol, dacă temperatura unui metal o depășește pe cea de fierbere, solubilitatea gazelor în acel metal poate scădea la zero.

Aliajele Cu-Zn utilizate în practică (57-70% Cu) sunt degazate prin încălzirea acestora la temperatura de fierbere. La aceste aliaje, curba de fierbere (curba de vaporizare) este mai apropiată de curba lichidus decât la celelalte aliaje Cu-Zn.



### **6.3.9. Degazarea prin difuzie**

Curbei de solubilizare a unui gaz într-o baie metalică odată cu creșterea temperaturii îi corespunde o curbă de micșorare a solubilității în baia metalică a aceluiși gaz. Condiția de micșorare a solubilității unui gaz în baia metalică este o viteză de răcire mică a băii metalice, ceea ce, în condiții industriale, este neeconomic.

### **6.3.10. Degazarea unei băii metalice prin formarea bulelor de gaz**

Condițiile ca în timpul răcirii băii metalice să se formeze bule de gaz sunt ca viteza de răcire să fie mare iar baia metalică să fie suprasaturată în gazul propus a fi eliminat. În plus, gazul din baia metalică trebuie să aibă o presiune mai mare decât presiunea din afara băii metalice și cea metalostatică.

Se menționează că temperatura băii metalice trebuie să fie mai mare cu 30-60°C decât temperatura liniei lichidus sau temperatura de topire, după caz (se poate accepta ca referință și temperatura de turnare în locul celei corespunzătoare liniei lichidus).

### **6.3.11. Degazarea unui aliaj lichid prin pendularea temperaturii băii metalice sub și peste temperatura liniei lichidus din diagrama de echilibru**

Această metodă de degazare se bazează pe micșorarea conținutului de gaz atomic ce nu poate fi reținut de soluția solidă. Se aplică cu predilecție pentru eliminarea bioxidului de sulf din aliajele de cupru și eliminarea hidrogenului din fontele lichide aliate cu siliciu.

Se subliniază utilizarea acestei metode de degazare și pentru alierea unor fonte, de exemplu, în sensul că dacă aceasta este retopită este obținută cu o compactitate mai mare.

### **6.3.12. Degazarea prin elaborarea aliajelor în cuptoare electrice cu încălzire prin inducție**

Dacă după elaborare a unui aliaj, durata de menținere în cuptorul cu inducție este mică, este realizată eliminarea hidrogenului din baia metalică, sub formă de bule. De asemenea, este realizată și eliminarea oxizilor și nitrurilor în stare solidă.

Dacă elaborarea este realizată în cuptorul electric cu încălzire prin inducție ce funcționează la frecvența rețelei sau la frecvențe joase, conținutul minim de gaze este realizat după o perioadă mai mică de timp prin comparație cu elaborarea într-un cuptor electric cu încălzire prin inducție ce funcționează la frecvențe medii sau mari datorită brasajului puternic (gradul de agitare) ce se constată în cazul frecvențelor mici.

Așa, prin elaborarea fontei în cuptoare cu inducție, conținutul de hidrogen este mai mic cu 30-50% față de conținutul de hidrogen constatat în cazul elaborării aceleiași fonte în cuptoare cu arc electric sau în cubilouri etc.

### **6.3.13. Degazarea cu ultrasunete**

Oscilațiile ultrasonice induc în baia metalică fenomenul de cavitație datorită presiunilor alternative – iau naștere goluri, respectiv microvolume în care concentrația de gaze este minimă.

Dacă golurile se formează la suprafața băii metalice, gazele difuzează dinspre partea inferioară a băii metalice înspre partea superioară a acesteia. Ulterior, baia metalică suprasaturată în gaze poate fi eliminată din agregatul de elaborare sau poate fi tratată prin alte mijloace de degazare, cum ar fi, de exemplu, prin atmosferă depresurizată.

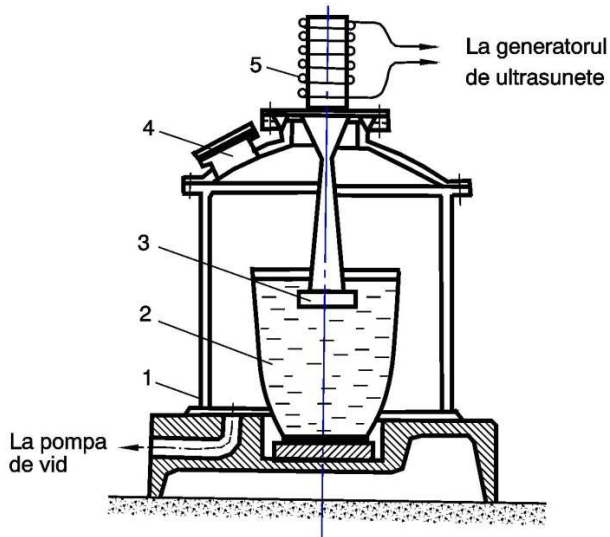
Golurile create în baia metalică de ultrasunete reprezintă faze termodinamice în stare gazoasă ce suportă legea tendinței spre echilibrul chimic a două faze aflate în contact. Așa, gazele dizolvate în baia metalică difuzează în golurile respective și formează bule ce coagulează ca dimensiuni mai mari și, astfel, flotează.

Sub influența ultrasunetelor, procesul de difuzie este accelerat, incluziuni nemetalice precum oxizi, nitruri, sulfuri etc. sunt eliminate, viscozitatea topiturii metalice se micșorează, ceea ce înseamnă mărirea vitezei de ascensiune a incluziunilor nemetalice, tensiunea interfazică baie metalică (matrice metalică lichidă)-gaz este micșorată, ceea ce determină mărirea vitezei de apariție a bulelor gazoase etc.

Procesul de degazare prin intermediul ultrasunetelor depinde de materialul din care este fabricat emițătorul de ultrasunete (de exemplu, în cazul degazării cu ultrasunete a unui aliaj AlSi7Mg, conținutul cel mai mic de hidrogen este obținut în cazul în care emițătorul de ultrasunete este confecționat din titan, materialul niobiu fiind inferior din acest punct de vedere titanului iar materialul cuarț fiind inferior niobiului), intensitatea ultrasunetelor și de dispersia compușilor intermetalici din topitură (aceștia îndeplinesc rolul de germeni de cavitație).

#### **6.3.14. Degazarea în vid și cu ultrasunete**

Ameliorarea degazării unei topituri metalice este substanțială dacă creuzetul cu topitura metalică este amplasat într-o incintă depresurizată, instalația de tratare combinată fiind dotată și cu un emițător de ultrasunete ce este imersat la suprafața băii metalice – figura 6.17.



**Fig. 6.17. Schema de degazare a băii metalice în atmosferă depresurizată și cu ultrasunete. 1 – incintă depresurizată; 2 – creuzet cu topitură metalică; 3 – vibrator ultrasonic; 4 – vizor; 5 – transformator magnetostrictiv.**

## **Bibliografie**

[1]. Moldovan, P., Panait, N. și Mărginean, St. Bazele tratării topiturilor metalice neferoase. București. Editura INTACT. 1998;

[2]. Cojocaru Filipiuc, V., Ipoteze cu privire la obținerea de materiale metalice pe baza tendinței spre echilibrul chimic – aplicații la modificarea fontelor. Iași. Editura „Politehnum”. 2011;

[3]. Cojocaru, V. Bazele teoretice ale elaborării aliajelor. Iași. Institutul Politehnic Iași. 1993;

[4]. Sofroni, L. Elaborarea și turnarea aliajelor. Fonte. Oțeluri. Aliaje neferoase. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1975;

[5]. Cojocaru, V. Procedeu de tratare a metalului lichid. Brevet România. Nr. 108 432 B1. 1994.

## 7. Nanomateriale

### 7.1. Definiție

Nanomaterialele sunt materiale nominalizate prin caracterul unidimensional al structurii lor metalografice.

Nanostructura acestor materiale se manifestă prin dimensiuni ale unităților structurale cuprinse în intervalul 1 – 100 nanometri.

Nanomateriale se obțin prin nanotehnologii ce manipulează cu particule – molecule și atomi.

Nanomateriale sunt utilizate în practică sub diferite forme, cum ar fi următoarele:

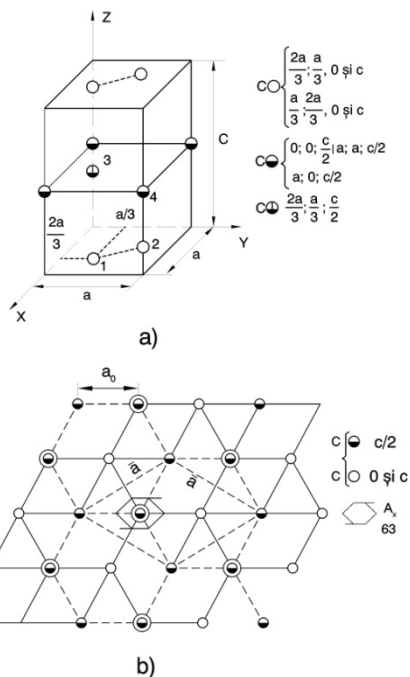
- nanotuburi de carbon sau de nitrură de bor;
- nanopudre ceramice reprezentând silicați sau oxid de titan. Acestea se obțin din metale sau substanțe organice într-un mediu de flăcări rezultate din arderi, la temperaturi foarte mari. Aceste nanopudre sunt utilizate pentru durificarea suprafețelor, obținerea de materiale biocompatibile ca implanturi osoase, obținerea de polimeri cu conductibilitatea electrică foarte ridicată etc;
- nanofibre de carbon. Acestea se caracterizează prin conductibilitate electrică foarte mare și prin rezistență mecanică apreciabilă;
- nanofoi de sticlă. Prin depunerea de oxid de cobalt pe suprafața discurilor optice se obține creșterea densității de informații de circa patru ori;
- nanofilme de ADN. Aceste materiale filtrează impuritățile din mediu;
- nanocristale. Microprocesoarele sunt realizate și din nanocristale de diamant artificial, de exemplu, datorită unor proprietăți electrice speciale;
- nanocompozite. De la aceste materiale sunt exploatare duritatea și transparența mari, [1], [2].

## 7.2. Nanotuburi – fulerene

Grafitul poate fi întâlnit sub formă de trei tipuri de structuri, cu simetrii diferite, respectiv, hexagonală, romboedric-trigonală și mezomorfă, [3], [4], [5], situație întâlnită până în anul 1985.

În structura mezomorfă, atomii de carbon sunt așezați ordonat după direcțiile din planul [0001]. După axa Z, așezarea atomilor de carbon este dezordonată. Structura mezomorfă a grafitului se întâlnește la grafitul obținut artificial. Unele surse afirmă că grafitul cu structură mezomorfă se întâlnește și în fontă.

Structura hexagonală a grafitului se prezintă în figura 7.1, în care (a) reprezintă proiecția în perspectivă iar (b) reprezintă proiecția cotate. Grupul spațial are configurația următoare:  $Z=4$ ;  $M=4$ ;  $a=2,456 \text{ \AA}$ ;  $c=6,696 \text{ \AA}$ . Celula este de tip P și are patru atomi ( $M=4$ ). Pentru realizarea celulei hexagonale de tip P, se consideră trei foițe (plane) paralele, așezate pe direcția Z, la distanța de  $c/2$ , adică la cotele 0,  $c/2$  și  $c$ . Atomii de carbon ocupă poziții care, prin unire, formează niște ochiuri în formă de hexagon regulat cu latura  $a_0$ . Foițele sunt deplasate la dreapta sau la stânga, prin translație cu distanța  $a_0$  – figurile 7.2 și 7.3. Fiecare atom de carbon se află într-o foiță, la o distanță de  $1,42 \text{ \AA}$  față de cei trei atomi de carbon vecini ai lui, [5]. În planul unei foițe, legătura dintre doi atomi de carbon este de tip covalent, adică puternică (circa  $170 \text{ kcal/atom gram}$  [7]). Legătura dintre doi atomi de carbon aflați în foițe diferite este de tip Van der Waals, adică foarte slabă ( $10\text{-}20 \text{ kcal/atom gram}$ ). Caracterul acestor două tipuri de legături stă la baza creșterii morfologice a grafitului, adică lamelară, în plan, și sub formă de plăcuțe, în spațiu, într-o fontă tehnică (fontă care se produce la scară industrială). Grafitul clivează ușor, este foarte moale (în scara Mohs, grafitul are duritatea 1), este unsuros la pipăit, se exfoliază ușor, lăsând urme pe hârtie.



**Fig.7.1. Structura grafitului hexagonal. (a) – proiecție în perspectivă; (b) – proiecție cotate, [4].**

Grafitul se află în mod obișnuit sub formă de cristale tabulare.

În figura 7.4 se prezintă, schematic, un cristal tabular de grafit iar în figura 7.5 este reprezentată poziționarea sugestivă a fețelor cristalului de grafit. În fonde există grafitul de tip hexagonal.

Structura romboedric-trigonală a grafitului este prezentată în figura 7.6. Grupul spațial are următoarea structură:  $R\bar{3}m$ ;  $Z=2$ ;  $M=2$ ;  $a_0=3,635 \text{ \AA}$ ;  $c_0=10$ ;  $\alpha=39^\circ 30'$ . Celula este de tip R. O celulă are doi atomi ( $M=2$ ). Atomii de carbon ocupă colțurile unor hexagoane cu latura de  $1,42 \text{ \AA}$  ce se constituie în foițe (plane) paralele. Pe direcția Z s-au considerat patru foițe notate cu  $A_0$ , B,



C și  $A_C$ , așezate la distanțele de  $c/3$  una față de alta. Foițele sunt deplasate prin translație cu  $1,42 \text{ \AA}$  – foița B la dreapta și foița C la stânga.

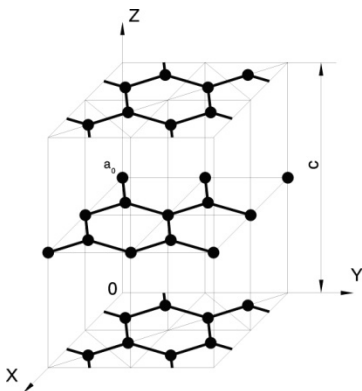


Fig.7.2. Grafit tip hexagonal, reprezentând trei straturi paralele;  $a_0$  – latura unui hexagon, [4].

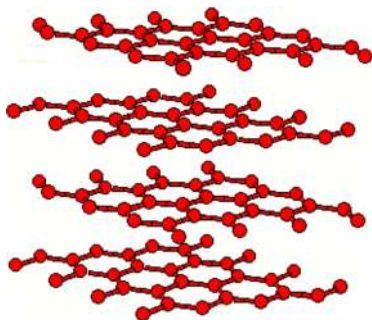
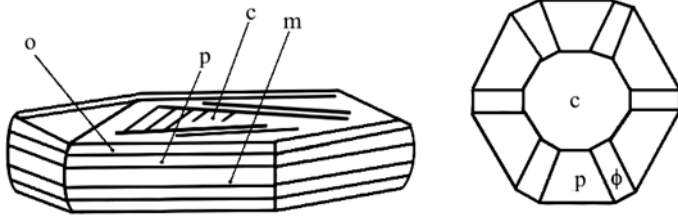
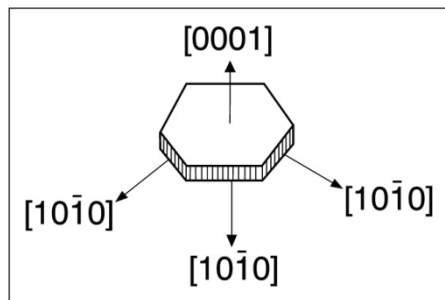


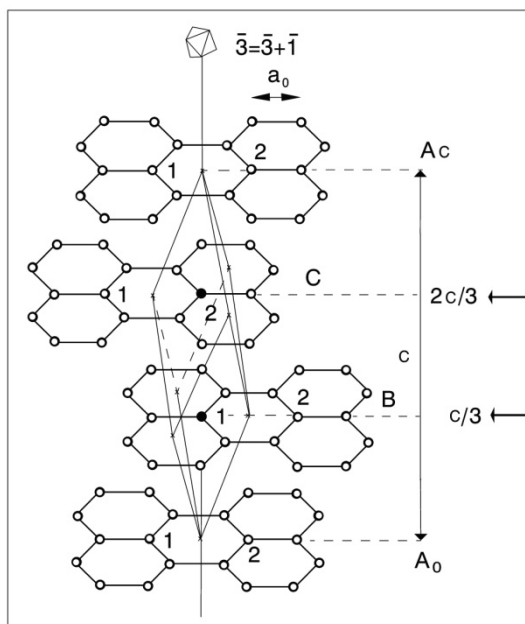
Fig.7.3. Grafit hexagonal reprezentând patru straturi. Se observă deplasarea a două straturi alăturate, între ele, cu distanța  $a_0$  (cu latura unui hexagon) și identitatea amplasamentelor atomilor de carbon din două straturi alăturate.



**Fig.7.4. Reprezentarea schematică a unui cristal tabular de grafit.**  
 $c - [0001]$ ;  $o - [10\bar{1}2]$ ;  $p - [10\bar{1}1]$ ;  $m - [10\bar{1}0]$ ;  $\phi - [11\bar{2}2]$ , [16].



**Fig.7.5. Cristal de grafit, [16].**

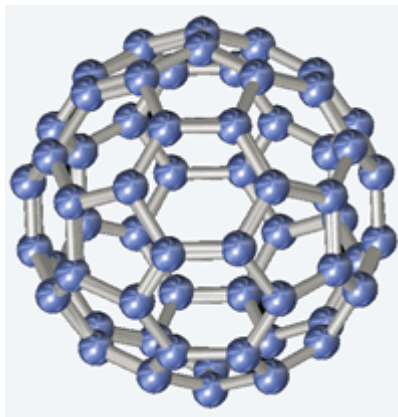


**Fig.7.6. Structura grafitului romboedric-trigonal – proiecție în perspectivă, [4].**

În structura diamantului, fiecare atom de carbon este legat de patru atomi de carbon vecini dispuși în vârfurile unui tetraedru regulat. Distanța minimă dintre doi atomi de carbon este de 0,136 nm.

Prin vaporizarea grafitului cu laser în atmosferă de heliu, se obține o nouă structură cristalină a carbonului sub forma unei molecule (C60).

Molecula (C60) este formată din 60 de atomi de carbon repartizați în vârfurile unui poliedru regulat ce are diametrul de 0,7 nm și este constituit din 20 de suprafețe hexagonale și 12 suprafețe pentagonale. Structura acestei molecule se numește fulerenă – figura 7.7



**Fig. 7.7. Schema unei fullerene.**

Molecula (C60) este o formă alotropică distinctă a carbonului.

Poliedrul regulat reprezintă o structură icosaedrică.

Molecula (C60) este cea mai mică fulerenă stabilă – fețele pentagonale sunt non-adiacente și alternează cu fețele hexagonale. Această structură este foarte asemănătoare cu cea a unei mingi de fotbal moderne.

Dacă diamantul și grafitul sunt structuri extinse, în schimb, fulerena este o moleculă cu existența discretă, aproape sferică.

Sunt cunoscute și fulerenele C70, C76, C82 și C84 ce reprezintă, de asemenea, molecule formate din 70, 76, 82 și, respectiv 84 de atomi de carbon.

Într-o moleculă (C60), toți atomii de carbon au același număr de vecini – 3.

La temperatura mediului ambiant (C60) este o pulbere de culoare galbenă (își schimbă culoarea sub acțiunea radiațiilor ultraviolete medii).

Fulerena se dizolvă în toluen, formând soluție de culoare roz.

Sub acțiunea radiațiilor laser, fulerena polimerizează (polimerul nu se mai dizolvă în toluen).

Încălzită la câteva sute de grade Celsius, fulerena sublimază, trecând direct din stare solidă în stare gazoasă. În stare gazoasă, identitatea moleculară se păstrează.

Doar la temperaturi mai mari de 1.000°C aranjamentul molecular nu se mai păstrează.

Fulerena, răcită la temperaturi mai mici de -183°C se transformă într-o structură cristalină cu rețea cubică.

Fulerenele sunt, spre deosebire de grafit și diamant, reactive, având tendința de a capta electroni. Această particularitate determină ca fulerenele să se combine cu donorii de electroni – metale alcaline, alcalino pământoase și lanthanide. Donorii de electroni pot fi încorporați în compusul chimic în exteriorul moleculei de (C60), dând naștere la fulerene exoedrice sau pot fi înglobați în interiorul câmpului molecular, dând naștere la fulerene endoedrice.

Din punctul de vedere al obiectivului acestei monografii, prezintă interes compușii fulerenelor cu metalele alcaline, cunoscuți sub numele A3C60, în care, unei molecule de C60 îi corespund trei atomi metalici – în special, potasiu și rubidiu. Acești compuși sunt supraconductoare electrice în intervalul de temperaturi 19-40 K, adică 292-313°C.

La categoria materiale metalice speciale se consideră fulerene endoedrice numite și metalofulerene în cazul în care „partenerii de interacțiune” sunt atomi metalic.

Sinteza metalofulerenelor este dificilă din cauză că este laborios să se insereze „partenerul de interacțiune” în câmpul sferic format; practic, trebuie ca respectivul câmp sferic să se „înfășoare” în jurul „partenerului de reacție”, însă, în paralel cu formarea lui.

Se precizează că, în aer, metalofulerenele nu sunt stabile deoarece oxigenul „extrage partenerul de reacție” din câmpul de metalofulerenă. Elementele chimice cu calitatea de „partener de reacție” ce formează metalofulerene stabile sunt lantanul, ytriul, scandiul și unele gaze nobile.

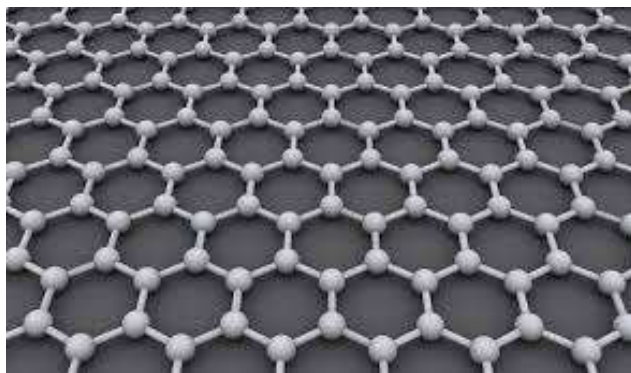
Speciile de fulerene A3C60 se caracterizează prin supraconductivitate.

O aplicație în medicină este foarte promițătoare. Astfel, este vizată înglobarea de atomi radioactivi trăsori de către câmpul fullereneilor, rezultarea de metalofulereie putând fi injectate în sistemul circulator uman, astfel organismul uman fiind mult protejat.

Dacă fullerenele sunt considerate în forma alungită, ele poartă denumirea de nanotuburi.

Elementul de bază al grafitului, fullereneilor și nanotuburilor este grafenul.

În figura 7.8 este prezentată schema grafenului.



**Fig. 7.8. Schema grafenului – rețea tip fagure de miere de atomi de carbon.**

Grafenul este materialul cel mai subțire posibil, fiind format doar dintr-un strat de atomi de carbon.

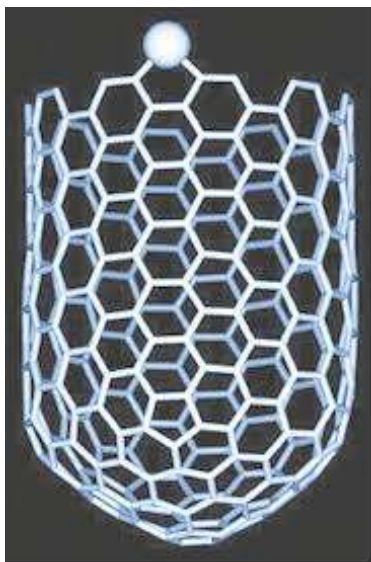
Grafenul este cel mai bun conductor de electricitate cunoscut. Foițele de grafen au conducție metalică.

Principiul care a stat la obținerea grafenului a fost cel al desprinderii cu viteză mică a unei folii de scotch ce a fost adusă în starea de aderență la o mină de creion. Urmele negre de pe folia de scotch reprezintă porțiuni de grafen (anul 2004). Se pare că

proprietățile de conducții termică și electrică foarte bune, vor sta la baza viitoarelor calculatoare de dimensiuni milimetrice.

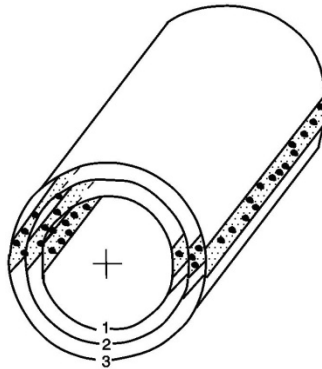
Fulerenele se obțin în cuptoare cu atmosferă inertă în care se declanșează un arc electric între doi electrozi de carbon pur. Astfel, se obțin fulerene și un reziduu. În reziduu respectiv s-au descoperit nanotuburile de carbon. Nanotuburile de carbon au raportul lungime/diametru de minimum 10.000 și pot fi în varianta cu un perete sau cu mai muți pereți. În cuptoarele menționate anterior, prin intermediul arcului electric dintre cei doi electrozi de carbon pur se obține carbon fin sub formă de funingine ce conține cantități considerabile de molecule (C60) alături de cantități mici de molecule de C70, C76 și C84 și reziduu ce conține nanotuburi de carbon.

În figura 7.9 este prezentată schema unui nanotub.



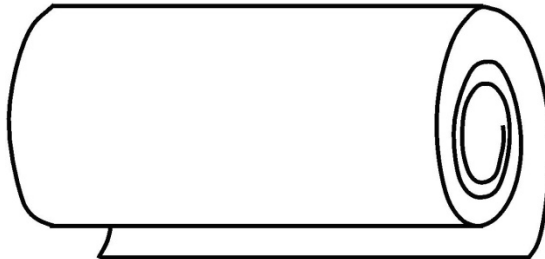
**Fig.7.9. Schema unui nanotub.**

Un nanotub multistrat concentric este reprezentat schematic în figura 7.10.



**Fig. 7.10. Schema unui nanotub multistrat, concentric.**

Schema unui nanotub multistrat în spirală este prezentată în figura 7.11.



**Fig.7.11. Schema unui nanotub multistrat în spirală.**

Din categoria materiale metalice speciale fac parte nanotuburile de carbon modificate cu K. Astfel, se asigură proprietăți supraconductoare la temperaturi mici.

Utilizarea de catalizatori metalici (metale de tranziție, Ni, Co, Pd, Pt, pământuri rare și Y) – amestecați în câteva procente cu pudră de grafit – face posibilă obținerea de nanotuburi la



temperaturi de 3.200°C în incinta cuptorului umplută cu heliu sau argon.

În cazul sintezei la temperaturi medii (500-1.100°C), un gaz pe bază de carbon este descompus la suprafața particulelor unui catalizator metalic. Astfel, atomii de carbon eliberați prin descompunerea gazului condensează pe suprafața particulelor, formând structuri tubulare.

## **Bibliografie**

- [1]. Ratner, M. și Ratner, D. Nanotechnologies – La révolution de domain. 2003;
- [2]. Wautelet, M. Les nootechnologies,. 2003;
- [3]. Mitoșeriu, O. și Mitoșeriu, L. Cristalografia. Vol.I. Galați. Editura „Porto-Franco”. 1988;
- [4]. Apostolescu, R. Cristalografie. Mineralogie. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1982;
- [5]. Kostov, I. Mineralogy. London. 1968;
- [6]. Cojocaru-Filipiuc, V. Ipoteze cu privire la obținerea de materiale metalice pe baza tendinței spre echilibrul chimic – aplicații la modificarea fontelor;
- [7]. Sofroni, L. Elaborarea și turnarea aliajelor. Fonte. Oțeluri. Aliaje neferoase. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1975.

## **8. Biomateriale**

Prin biomateriale se înțelege un material sintetic ce este utilizat pentru a înlocui o parte a unui sistem viu sau pentru a funcționa în strânsă legătură cu un țesut viu – o substanță inertă din punct de vedere sistematic și farmacologic, creată pentru a fi

implantată în sistemele vii sau pentru a conviețui cu sistemele vii.

Biomaterialele sunt utilizate pentru a înlocui o parte a corpului care și-a pierdut funcțiile din cauza unei boli, în calitate de sprijin pentru procesul vindecării, pentru a ameliora funcții și pentru a corecta anomalii.

### **8.1. Clasificare biomateriale**

Biomateriale ce sunt utilizate pentru realizarea unui implant trebuie să respecte criteriile biochimic și biomecanic, acestea trebuind să determine biocompatibilitatea și, respectiv rezistența la oboseală, în cea mai mare parte.

În funcție de natură, biomateriale sunt metalice, ceramice, polimerice și compozite.

Biomateriale metalice au la bază elementele chimice următoare: Fe, Cr, Ni, Ti, Ta, Mo și W.

Materiale polimerice (nailon, silicon, teflon, darron etc) sunt elastice, ușor de fabricat, dar, nu sunt rezistente, se deformează în timp și se pot degrada ( se utilizează pentru suturi, vase sanguine, articulațiile șoldului, urechi, nas etc.).

Materiale metalice (titan, oțeluri inoxidabile, aliaje Co-Cr, Au) sunt dure, cu densitatea mare, sunt elastice dar, sunt corozive ( sunt utilizate pentru înlocuirea articulațiilor, plăcilor și

șuruburilor osoase, implanturi de rădăcini dentare etc.).

Materialele ceramice (trioxid de aluminiu, carbon, hidroxiapatită, zirconia, sticlă ceramică etc.) au gradul de biocompatibilitate foarte mare, sunt inerte, au rezistență mare la compresiune, dar, sunt fragile, sfărâmcioase, dificil de obținut, nu sunt elastice etc. (sunt utilizate pentru alveole dentare, articulația șoldului etc.).

Materialele compozite sunt rezistente, maleabile, dar, sunt dificil de obținut (sunt utilizate pentru implanturi de articulații, valvule cardiace etc.).

Biomaterialele metalice sunt metalele pure prețioase (Au, Ag și Pt) și semiprețioase (Ti, Ta, W și Nb), aliajele reprezentând oțelurile inoxidabile austenitice, aliajele de titan ( $TiAl_6V_4$ ,  $TiAl_5Fe_{2,5}$ ) și aliajele de cobalt-crom, cu sau fără W, Mo și Ni și compușii intermetalici (amalgame dentare și compuși sau aliaje cu memoria formei).

## **8.2. Biomateriale metalice folosite în implanturi**

Metalele Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo și W, folosite ca implanturi, sunt acceptate de corpul uman doar câteva minute, deși unele elemente chimice au rol esențial în funcții celulare (Fe) sau în sinteza vitaminei B<sub>12</sub> (Co) – acestea sunt acceptate doar în cantități mici.

Primul metal studiat a fost vanadiul, sub formă de plăci și șuruburi la fracturi de oase.

### **8.2.1. Oțelurile inoxidabile**

Primul oțel inoxidabil ce a avut ca destinație, implantul, a fost din categoria 18/8 (302 AISI – American Iron and Steel Institute), adică aliat cu 18% crom și 8% nichel, acesta având rezistență mecanică și rezistență la coroziune mai mari decât vanadiul.

Rezistența la coroziune în apă sărată a oțelului 18/8 a crescut prin aliere cu molibden – oțelul 18-8 transformându-se în

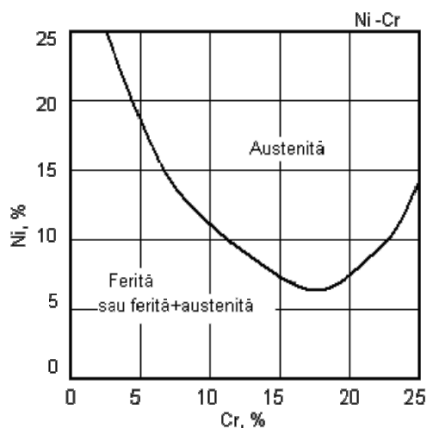
Mo 18/8 (316 AISI). Ulterior, conținutul de carbon a fost scăzut la oțelul Mo 18/8 de la 0,08% la 0,03%, astfel, crescând rezistența la coroziune în cloruri – 316 L(AISI).

Oțelurile inoxidabile austenitice – 316 și 316L sunt utilizate în mod curent pentru implanturi. Aceste oțeluri se durifică prin răcire și au compoziția chimică prezentată în tabelul 8.1.

Tabelul 8.1  
Compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile 316 și 316L.

Elementul chimic	Concentrația, %	
	Oțelul 316	Oțelul 316L
Carbon	max. 0,08	max. 0,03
Mangan	max. 2,00	max. 2,00
Fosfor	max. 0,03	max. 0,03
Sulf	max. 0,03	max. 0,03
Siliciu	max. 0,75	max. 0,75
Crom	17,00-20,00	17,00-20,00
Nichel	12,00-14,00	12,00-14,00
molibden	2,00-4,00	2,00-4,00

În oțelurile 316 și 316L, nichelul are rolul de a stabiliza austenita, așa cum se vede din figura 8.1, în cazul în care oțelurile conțin 0,1% carbon.



**Fig. 8.1. Influența conținuturilor de nichel și crom asupra proporției de austenită din oțelurile 316 și 316L cu un conținut de carbon de 0,1% C, [1].**

În tabelul 8.2. sunt prezentate proprietățile mecanice de rezistență ale oțelurilor 316 și 316L în circumstanțele a trei regimuri de prelucrare.

Tabelul 8.2.

Proprietățile mecanice de rezistență ale oțelurilor 316 și 316L în circumstanțele a trei regimuri de prelucrare.

Denumirea proprietății mecanice de rezistență	Regimul de prelucrare	Tipul de oțel inoxidabil	
		316	316L
Rezistența de rupere la tracțiune, în MPa	Normalizat	min.515	min.505
	Finisat la rece	min.620	min.605
	Durificat la rece	min.860	min.860
Limita de curgere (0,2% echilibru), în MPa	Normalizat	min.205	min.195
	Finisat la rece	min.310	min.295
	Durificat la rece	min.690	min.690

Alungirea (50,8 mm), în %	Normalizat	min.40	min.40
	Finisat la rece	min.35	min.35
	Durificat la rece	min.12	min.12
Duritatea Rockwell	Normalizat	max.95HRB	max.95HRB
	Finisat la rece	-	-
	Durificat la rece	max.350	-

În anumite circumstanțe, cum ar fi de exemplu, zone cu presiune mare și lipsite de oxigen, aceste oțeluri se corodează. Temporar, aceste oțeluri, însă, sunt utilizate pentru implanturi temporare sub formă de tije, șuruburi, articulații ale șoldului etc.

Prin prelucrarea mecanică și deformarea plastică oțelurile inoxidabile austenitice se durifică, [2].

Prelucrările la rece ale oțelurilor inoxidabile austenitice se realizează numai după tratamente termice care trebuie să evite formarea de  $CCr_4$  ce cauzează coroziune, formarea de structuri de oxizi ce se elimină chimic prin tratare cu acizi și mecanic prin sablare. După îndepărtarea straturilor, suprafața implantului este curățată, degresată, pasivată cu acid azotic, spălată, curățată din nou și în final sterilizată.

Deoarece oțelurile inoxidabile austenitice eliberează prin coroziune ioni metalici  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  și  $Cr^{6+}$  ce produc efecte locale în organism, astfel, distrugând implantul, au utilizare limitată.

### 8.2.2. Aliaje pe bază de cobalt

Această categorie de aliaje face parte din sistemul cobalt-crom.

În practică se utilizează aliajul CoCrMo (F76) ce are ca destinație fabricarea pieselor turnate din domeniile stomatologie și fabricarea articulațiilor artificiale și aliajul CoNiCrMo (F562) ce se prelucrează prin forjare la cald și care se utilizează pentru fabricarea rădăcinilor de la proteze, cu predilecție pentru articulațiile asupra cărora acționează o presiune mare (genunchiul și șoldul).

Conform standardului american ASTM, compozițiile chimice a trei aliaje pe bază de cobalt, utilizate prin implanturi, sunt cele prezentate în tabelul 8.3.

Tabelul 8.3

Compoziția chimică a aliajelor pe bază de cobalt, conform ASTM, CoCrMo (F75), CoCrWNi(F90) și CoNiCrMo(F562).

Elementul chimic	Codul aliajului pe bază de cobalt					
	CoCrMo (F76)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)	
	Compoziția chimică, în %					
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
0	1	2	3	4	5	6
Cr	27,00	30,00	19,00	21,50	19,00	21,00
Mo	5,00	7,00	-	-	-	10,05
Ni	-	2,50	9,00	11,00	9,00	37,50
Fe	-	0,75	-	3,00	0,33	1,00

Tabelul 8.3 - continuare

0	1	2	3	4	5	6
C	-	0,35	0,05	0,15	-	0,025
Si	-	1,00	-	1,00	-	0,15
Mn	-	1,00	-	2,00	-	0,15
W	-	-	14,00	16,00	-	-
P	-	-	-	-	-	0,015
S	-	-	-	-	-	0,010
Ti	-	-	-	-	-	1,00
Co	Diferența până la 100%					

Foarte căutate în practică, pentru fabricarea implanturilor, sunt aliajele F75 (turnat) și F562 (forjat).

Rolul molibdenului este de a finisa structura metalografică.

Aliajul F562, prin prelucrarea la rece, își mărește considerabil rezistența mecanică de rupere la tracțiune. De exemplu, conform [3], dacă reducerea prin deformare plastică



crește de la 0 la 70%, rezistența de rupere la tracțiune crește de la 0,8 GPa la 2,6 GPa. Prelucrarea la rece – deformarea la rece – este dificilă. De aceea, confecționarea unor implanturi de dimensiuni mari (implantul de șold) se realizează prin prelucrare la cald.

Aliajul F562 (CoNiCrMo) este indicat pentru implanturi ca având o durabilitate mare, ceea ce este foarte important prin prisma faptului că atunci când un implant trebuie înlocuit cu altul din cauza eșuării primului implant, există dificultăți semnificative, mai ales atunci când vechiul implant este poziționat adânc în canalul medular femural. O ortoplastie refăcută este mai puțin rezistentă decât cea inițială în principiu, deoarece fixarea noului implant este mai slabă decât precedentă.

În tabelul 8.4 sunt prezentate proprietățile mecanice de rezistență și de plasticitate ale aliajelor pe bază de cobalt, [4].

Tabelul 8.4.

Proprietățile mecanice de rezistență și de plasticitate ale aliajelor pe bază de cobalt.

Denumirea proprietăților mecanice de rezistență și de plasticitate	Regimul de prelucrare	Tipul de aliaj pe bază de cobalt		
		CoCrMo(F76)	CoCrWNi (F90)	CoCrNiMo* (F562)
Rezistența de rupere la tracțiune, în MPa	Soluție recoaptă	turnare 655	forjare 860	795-1000
	Prelucrare la rece și îmbătrânire			1790
	Recoacere completă			600
Limita de curgere	Soluție recoaptă	turnare 450	forjare 310	240-655

(0,2%), în MPa	Prelucrare la rece și îmbătrânire			1585
	Recoacere completă			276
Alungire, în %	Soluție recoaptă	turnare 8	forjare -	65,0
	Prelucrare la rece și îmbătrânire			35,0
	Recoacere completă			65,0
Gătuire, în %	Soluție recoaptă	turnare 310	forjare -	-
	Prelucrare la rece și îmbătrânire			-
	Recoacere completă			340

\*- prelucrare prin forjare.

Aliajele F76 și F90 sunt turnate, de regulă, în forme-coajă fără plan de separație, utilizându-se modele ușor fuzibile sau gazeificabile.

Precizia dimensională a implanturilor obținute variază între  $\pm 0,07$  și  $\pm 0,1$  mm și se obțin direct din turnare, chiar fără să mai fie nevoie de rectificări după turnare. Se pot obține, astfel, chiar filete interioare și exterioare. Asemenea metodă de turnare se numește turnare de precizie.

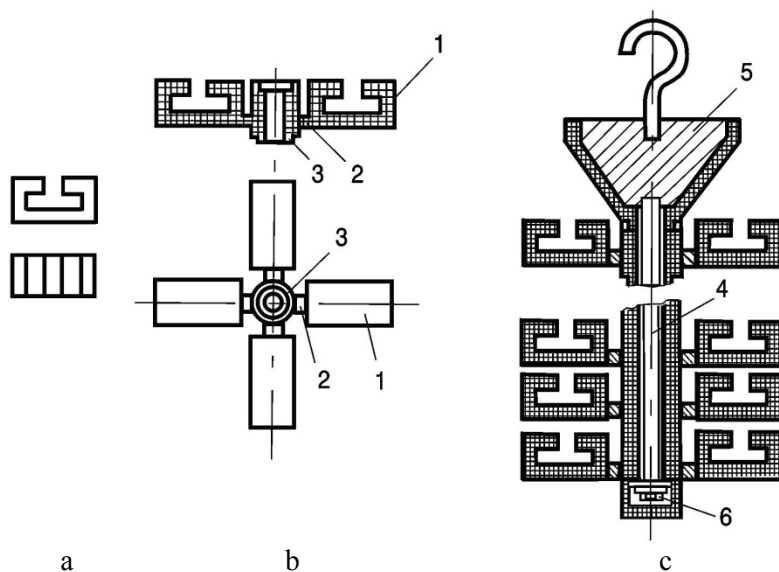
Fluxul tehnologic de obținere a implanturilor turnate prin metoda turnării de precizie este următorul:

1. confecționarea modelelor ușor fuzibile sau a modelelor gazeificabile;
2. asamblarea modelelor în ciorchine;
3. realizarea formei-coji propriu-zise;
4. eliminarea modelelor ușor fuzibile sau gazeificabile din formă;
5. încălzirea formei-coajă;

6. împachetarea formelor-coajă în nisip, în vederea calcinării. Dacă formele coajă sunt realizate utilizând ca liant silicatul de etil sau silicea coloidală, nu se mai realizează împachetarea;
7. calcinarea formelor-coajă la temperaturi cuprinse în intervalul 850-1050°C;
8. turnarea aliajului pe bază de cobalt în forma-coajă preîncălzită;
9. dezbaterea formelor-coajă și curățarea pieselor turnate – a implanturilor.

Materialul pentru realizarea modelelor ușor fuzibile este turnat în matrițe metalice și poate fi, de exemplu, ceară sintetică (stearină, parafină), mercur, aliaje metalice ușor fuzibile, polistiren topit etc.

Modelele ușor fuzibile se assemblează cu modelul rețelei de turnare confecționat, de asemenea, din material ușor fuzibil, formând ciorchine, așa cum se observă în figura 8.2.



**Fig. 8.2. Ansamblul modele ușor fuzibile-rețea de turnare de material ușor fuzibil: a – implantul; b – subansamblu format din patru modele ușor fuzibile și segmentul de picior de turnare; c – ciorchinele (ansamblu modele-rețea de turnare); 1 – modelul ușor fuzibil al implantului; 2 – modelul ușor fuzibil al alimentatorului; 3 – modelul ușor fuzibil al segmentului de picior de turnare; 4 – tijă metalică; 5 – model metalic al evasipâlniei de turnare; 6 – șaibă și piuliță.**

Înciorchinarea modelelor ușor fuzibile începe de la pâlnia de turnare.

Realizarea formei-coajă se face conform schemei următoare:

1. degresarea ciorchinelui;
2. depunerea primului strat refractar;
3. încălzirea primului strat refractar;
4. depunerea și încălzirea straturilor refractar auxiliare.

Se precizează că primul strat refractar trebuie să conțină materialul refractar (de exemplu  $\text{SiO}_2$ ) în stare măcinată fiindcă definește calitatea (gradul de finețe) suprafeței implantului.

Eliminarea modelelor ușor fuzibile, se realizează prin diverse metode, în funcție de natura materialului ușor fuzibil, așa, cum ar fi următoarele:

- introducerea ciorchinelui în apă fierbinte;
- încălzirea ciorchinelui în abur sub presiune ( $5-7 \text{ N/cm}^2$ );
- încălzirea ciorchinelui cu un curent de aer cald;
- gazeificarea modelelor ușor fuzibile în timpul calcinării formelor-coajă.

Calcinarea formei-coajă are următoarele justificări:

- arderea materialelor organice rămase în formele-coajă;
- finalizarea întăririi chimice a formei-coajă;
- volatilizarea clorurii de sodiu rămase în forma-coajă în cazul folosirii silicatului de sodiu ca liant etc.;
- asigurarea umplerii complete a cavității formei-coajă.

Calcinarea se realizează în cuptoare tip cameră sau în cuptoare tip tunel. Durata de calcinare poate fi de la 1-3 ore în cazul formelor cu silice coloidală, la chiar 12 ore în cazul formelor cu silicat de sodiu.

După turnarea în pâlnia ciorchinului urmează răcirea, dezbaterea din ciorchine și, în final, curățirea pe cale chimică (fierbere în apă cu sodă caustică de concentrație 30-35%, la temperaturi de 112-124°C, timp de 2-3 ore), [5].

### 8.2.3. Aliaje pe bază de titan și titan

Primele realizări în domeniul utilizării titanului ca implant au constat în tolerarea titanului în femurul pisicii (anii 1930) precum aliajele CoCrMo și oțelurile inoxidabile. În plus, titanul avea densitatea de 4,5 g/cm<sup>3</sup>, mult mai mică decât, de exemplu, 8,38 g/cm<sup>3</sup> pentru aliajul CoCrMo turnat etc., ceea ce, evident, constituia un avantaj.

Pentru implanturi se utilizează titanul ce are patru variante de puritate (Ti1, Ti2, Ti3 și Ti4) și un aliaj al titanului ce are simbolul Ti6Al4V, compozițiile chimice ale acestora fiind prezentate în tabelul 8.5.

Tabelul 8.5

Compoziția chimică a titanului (patru variante de puritate Ti1, Ti2, Ti3 și Ti4) și a aliajului pe bază de titan (Ti6Al4V).

Elementul chimic	Compoziția chimică, în %				
	Titan				Ti6Al4V
	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4	
Azot	0,030	0,030	0,050	0,050	0,0500
Carbon	0,100	0,100	0,100	0,100	0,0800
Hidrogen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Fier	0,200	0,300	0,300	0,500	0,2500
Oxigen	0,180	0,250	0,350	0,400	0,1300
Titan	Diferența până la 100%				
Aluminiu	-	-	-	-	5,50-6,50
Vanadiu	-	-	-	-	3,50-4,50
Alte	-	-	-	-	max.0,1%/element

elemente chimice					sau 0,4% în total
------------------	--	--	--	--	-------------------

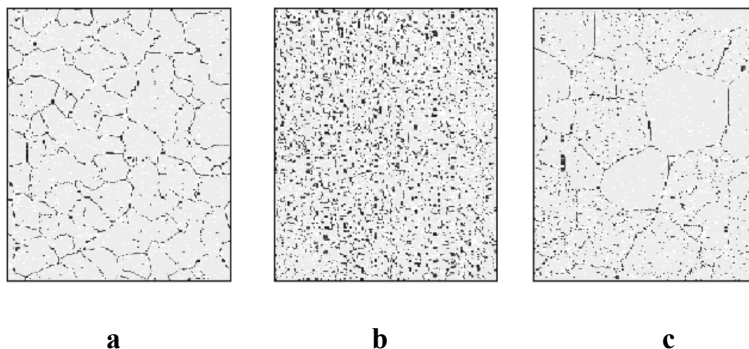
Oxigenul, fierul și azotul din titan reprezintă impurități periculoase, motiv pentru care sunt controlate cu grad mic de toleranță. Oxigenul, în mod deosebit, micșorează ductibilitatea și rezistența mecanică a titanului.

Până la temperatura de 882°C, titanul are o structură hexagonală, compactă,  $\alpha$ -Ti, iar la temperaturi mai mari de 882°C structura metalografică este cubică cu volum centrat,  $\beta$ -Ti.

Alumiuni în aliajele pe bază de titan stabilizează faza  $\alpha$  (mărește temperatura de transformare  $\alpha \rightarrow \beta$ ).

Vanadiul, invers, față de aluminiu, stabilizează faza  $\beta$  (micșorează temperatura de transformare  $\alpha \rightarrow \beta$ ).

În figura 8.3 sunt reprezentate structurile unui aliaj  $\alpha$  - Ti în stare recoaptă, (a), ale unui aliaj Ti6Al4V, aliaj  $\alpha$  -  $\beta$  în stare recoaptă, (b) și ale unui aliaj  $\beta$  - Ti, în stare recoaptă, (c), [6].



**Fig. 8.3. Structura metalografică a unui aliaj  $\alpha$  - Ti, în stare recoaptă, (a), a aliajului Ti6Al4V,  $\alpha+\beta$ , în stare recoaptă, (b) și a aliajului  $\beta$ -Ti, în stare recoaptă, (c). Mărirea x500.**

Prin călire urmată de îmbătrânire (durificare prin precipitare) se realizează precipitarea unor particule fie de  $\alpha$  din

soluția metalostabilă  $\beta$ , structura rezultată fiind mult mai stabilă decât structura  $\alpha+\beta$  în stare recoaptă.

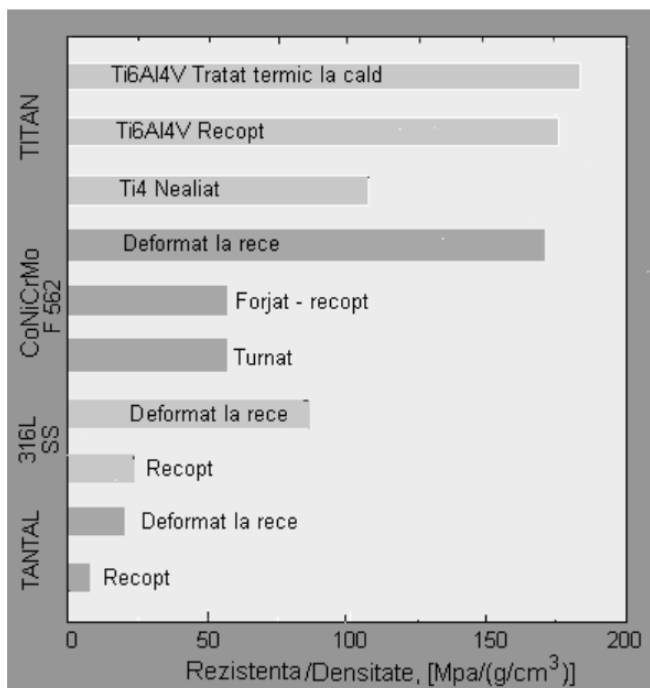
Principalele proprietăți mecanice de rezistență și proprietăți de plasticitate sunt prezentate în tabelul 8.6.

Tabelul 8.6

Principalele proprietăți mecanice de rezistență și proprietăți de plasticitate ale titanului și aliajului Ti6Al4V.

Denumirea proprietății	Denumirea materialului metalic				
	Titan				Ti6Al4V
	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4	
Rezistența de rupere la tracțiune, în MPa	240	345	450	550	860
Limita de curge, 0,2%, în MPa	170	275	380	485	795
Alungirea, în %	24	20	18	15	10
Stricțiunea, în %	30	30	30	25	25

Raportul rezistență mecanică/densitate, numit și rezistență specifică, raport ce trebuie să fie cât mai mare pentru destinația de implant pentru materialul metalic este net superior față de celelalte aliaje prezentate pentru aliajele pe bază de titan și pentru titan, de exemplu – figura 8.4 prezintă această situație, [6].



**Fig. 8.4. Raportul rezistență mecanică/densitate (rezistență specifică), comparativ, pentru Ti6Al4V, față de tantal și celelalte aliaje pentru implanturi prezentate anterior.**

Oxigenul în titan determină acestuia proprietatea de casant – sfărâmicios, motiv pentru care trebuie să se acorde o atenție în plus la eliberare – prelucrare în atmosferă deprezurizată.

## **8.2.4. Materiale metalice utilizate în stomatologie**

### **8.2.4.1. Amalgamul dentar**

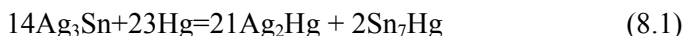


Pentru plombe dentare se utilizează aliajul numit amalgam. Amalgamul este aliajul în care unul din componenți este mercurul.

Mercurul, în stare lichidă, interacționează chimic ca alte elemente chimice, cum ar fi argintul și staniul în stare prăfoasă, de exemplu, formând o masă plastică ce este introdusă în cavitatea dintelui, urmând ca aceasta să se întărească în timp; în principiu, după o zi, este obținută rezistența maximă a amalgamului – întărirea finală.

De exemplu, aliajul solid ce urmează să se amestece cu mercurul conține 65% Ag, max. 29%Sn, max. 6% Cu, max. 2% Zn și 3% Hg.

Interacțiunea chimică la amalgamare poate fi de forma (8.1).



Amalgamele dentale conțin, după preparare, 45-55% mercur, 35-45% argint și circa 15% staniu, de exemplu.

#### **8.2.4.2. Aurul și aliajele sale**

Durabilitatea, stabilitatea și rezistența la coroziune sunt caracteristicile de principiu ale aurului și aliajelor sale.

Plombele de aur sau aliaj pe bază de aur se pot turna în cavități realizate în matrițe de silicat de ghips aceste cavități reprezentând replica golului din dinte luat cu un mulaj de ceară.

Cuprul în aliajele de aur mărește semnificativ rezistența mecanică.

Platina mărește rezistența mecanică a aurului, dar, în același timp, mărește și temperatura liniei lichidus (nu se utilizează din motivul măririi fuzibilității decât până la 4%).

Argintul elimină culoarea inoculată de cupru.

Zincul, în cantitate mică micșorează fuzibilitatea și elimină din baia metalică oxizii formați în timpul topirii.

Fiindcă la nivelul unei plombe nu există solicitări cu tensiuni mari, se utilizează aliaje cu minimum 83% Au. În cazul

coroanelor și rădăcinilor dentare ce sunt supuse la tensiuni mari, se utilizează aliaje ale aurului cu un conținut mai mic de aur.

### 8.2.4.3. Aliajele Ni-Ti

Aliajele Ni-Ti sunt aliaje cu memoria formei, varianta echiatomică – nitalolul – având efect de memoria formei la temperatura camerei.

Dacă, acest aliaj este deformat la temperaturi mici, el își revine la forma inițială odată cu creșterea temperaturii.

Așa, acest tip de aliaj este folosit pentru fabricarea aparatelor ortodontice, a clemelor pentru anevrisme intracraniene, a filtrelor pentru vena cavă, a mușchilor contractili artificiali, a inimii artificiale, a implanturilor ortopedice etc.

### 8.2.5. Alte metale

#### 8.2.5.1. Tantalul

Proprietățile mecanice de rezistență semnificative și de plasticitate sunt prezentate în tabelul 8.7.

Tabelul 8.7

Proprietăți mecanice de rezistență și de plasticitate ale tantalului.

Proprietăți	Starea tantalului	
	Recoacere completă	Prelucrare la rece
Rezistența de rupere la tracțiune, în MPa	205	515
Limita de curgere, 0,2%, în MPa	140	345
Alungirea, în %	20-30	2
Coefficientul lui Young, în GPa	-	190

Duritatea mare ( $16,6 \text{ g/cm}^3$ ) și proprietățile mecanice de rezistență mici, îngrădesc aplicațiile în implantologie (pentru animale, rezultatele sunt remarcabile). Sutura în chirurgia plastică și neurochirurgie și destinația pentru radioizotopi în

tumorile de la vezica urinară, sunt doar două din domeniile de aplicații ca biomaterial ale tantalului.

### **8.2.5.2. Platina**

Platina „excelează” prin rezistența mare la coroziune și are domenii limitate de aplicații ca biomaterial din cauza rezistenței mecanice mici.

Platina este utilizată în componența unor aliaje utilizate pentru fabricarea electrozilor, la această calitate contribuind rezistența mare la coroziune și potențialul de prag mic. Acești electrozi sunt utilizați la confecționarea „pacemaker”-ului, „pacemaker”-ul fiind un dispozitiv mic ce este amplasat în piept sau în abdomen pentru a corecta aritmiile anormale ale inimii.

### **Bibliografie**

[1]. Josph, R.D. Concise Metals Engineering Data Book. A.S.M.1997;

- [2]. A.S.M. Book on Industrial Alloy and Engineering Data, Metal Park.1978;
- [3]. Devine, T.M. și Wulff, J. Cast v.s. Wrought Cobalt – Chromium Surgical Implant Alloys. J. Biomed. Mater. Res. No.9, 1975, 151-167;
- [4]. American Society for Testing and Materials. Annual Book of Standards. Part 46. 1981;
- [5]. Simionescu, Gh., Cernat, C. și Pană, M. ingineria proceselor de formare. București. Editura Elvarom. 2000;
- [6]. Hille, G.H. Titanium for Surgical Implants. J. Materials. Nr.1. 1966. p. 373-383.