

# Influența regimului de topire asupra gradului de scoatere a unui aliaj

## 1. Introducere

Procesele de elaborare a aliajelor se realizează în agregate metalurgice deschise, la presiune atmosferică sau în agregate metalurgice închise cu vid sau cu atmosferă controlată.

Calitatea aliajelor și compoziția lor chimică depind de o serie de procese și fenomene fizico-chimice, cum sunt încălzirea și topirea încărcăturii metalice, dizolvarea metalelor în topituri (alierea aliajelor neferoase), vaporizarea metalelor în stare lichidă, interacțiunea topiturilor metalice cu gazele și cu căptușeala agregatelor de elaborare ș.a.

Procesele de elaborare a aliajelor se realizează în agregate metalurgice, urmând etapele fluxului tehnologic următor:

1. Pregătirea încărcăturii;
2. Pregătirea agregatului de elaborare;
3. Încărcarea;
4. Topirea;
5. Supraîncălzirea în stare lichidă;
6. Tratamente metalurgice ale topiturii metalice în agregatul de elaborare (dezoxidare, desulfurare, decarburare, carburare, degazare etc.) ;
7. Evacuare;
8. Tratamente metalurgice ale topiturii metalice în afara agregatului de elaborare (aliere, rafinare, tratare cu ultrasunete, vibrație etc.) ;
9. Turnarea în forme;
10. Tratamentul termic primar.

Topirea reprezintă încălzirea în vederea transformării încărcăturii metalice din stare solidă în starea lichidă, împreună cu toate fenomenele ce însoțesc această transformare (vaporizarea, interacțiunea topiturilor metalice cu gazele și cu căptușeala agregatelor de elaborare, formarea zgurilor etc.).

Trecerea unui metal din stare solidă în stare lichidă se realizează cu un consum de căldură care depinde de temperatura de topire, capacitatea calorică specifică și căldura latentă de topire a metalului.

Metalele pure se topesc la temperaturi constante. După valoarea temperaturii de topire, metalele se pot clasifica în următoarele grupe:

- *metale ușor fuzibile*, cu temperatură de topire de până la 500°C - plumb, cadmiu, zinc, natriu, litiu etc.;
- *metale cu temperatură de topire medie*, cu temperatura de topire cuprinsă între 500 și 1000°C - magneziu, aluminiu, calciu, stibiu etc.;

- *metale cu temperatură de topire ridicată*, cu temperatura de topire cuprinsă între 1000 și 1500°C- nichel, aur, cupru, beriliu, mangan etc.;
- *metale greu fuzibile*, cu temperatura de topire de peste 1500°C- fier, cobalt, vanadiu, platina, molibden, titan etc.

Cu excepția aliajelor eutectice, toate aliajele nu au temperatură de topire, ci se topesc într-un interval de temperatură care corespunde intervalului de cristalizare.

## **2. Fenomene ce însoțesc procesul de topire**

### **2.1. Vaporizarea și fierberea metalelor**

Vaporizarea metalelor începe la temperaturi mai mari de 0°C și se desfășoară intens la temperaturade fierbere. Vaporizarea are loc până când se atinge un echilibru între vapori și lichid (până la apariția vaporilor saturați). Cu cât presiunea vaporilor metalici este mai mare, cu atât pierderile prin vaporizare în timpul elaborării sunt mai ridicate.

Presiunile de vapori ale majorității metalelor la temperatura de elaborare nu sunt ridicate, deci pierderile de metale prin vaporizare sunt reduse. Un caz excepțional îl reprezintă însă elaborarea în cuptoare cu arc electric, unde, temperatura arcului electric poate atinge valori de până la 3000°C, apărând în acest caz pericolul pierderilor de material prin volatilizare în zona din imediata apropiere a acestuia.

Pentru diminuarea riscului de pierdere a elementelor prin volatilizare se recomandă introducerea materialelor ușor volatile în topitură la sfârșitul elaborării, înainte de turnare sau sub formă de prealiaje.

### **2.2. Interacțiunea metalelor cu gazele**

La topire majoritatea metalelor și aliajelor interacționează cu gaze ca hidrogenul, oxigenul, azotul, apa sub formă de vapori, monoxidul de carbon, dioxid de carbon, hidrocarburi etc., cu formare de soluții, combinații chimice și amestecuri mecanice.

#### **2.2.1. Adsorbția gazelor**

Adsorbția este procesul de atracție a moleculelor de gaze la suprafața elementelor solide sau lichide, condiționat de prezența la suprafața elementelor a câmpurilor de forțe moleculare.

Adsorbția fizică constă în atracția moleculelor de gaze la temperaturi joase, sub acțiunea forțelor Van der Waals, fiind un proces complet reversibil.

Adsorbția chimică (chemosorbția) este un proces ireversibil, ce se desfășoară la temperaturi ridicate, în condițiile în care metalul și gazul pot interacționa chimic. Viteza chemosorbției se mărește pe măsura creșterii temperaturii, ajungând la o valoare maximă după care urmează o scădere.

### 2.2.2. Difuziunea gazelor în metale

Gazele adsorbite, aflate în stare atomică, pot pătrunde în interiorul metalelor solide sau lichide, cu formare de soluții sau compuși chimici. Difuzia stă la baza procesului de degazare a aliajelor prin insuflarea gazelor inerte sau active în baia metalică.

### 2.2.3. Interacțiunea metal - hidrogen

Hidrogenul este singurul gaz care difuzează în metale la temperatură obișnuită. Dintre metalele care formează soluții cu hidrogenul pot fi enumerate următoarele : Cu, Al, Fe, Co, Ni, Mg, Cr, Ag, Pt etc. Solubilitatea hidrogenului în aceste metale se mărește o dată cu creșterea temperaturii, atât în stare solidă cât și în stare lichidă.

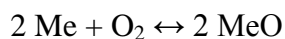
Sursa principală de hidrogen atomic este apa care prin disociere la suprafața băii metalice conduce la saturarea cu hidrogen a aliajelor. O altă sursă importantă este reprezentată de hidrocarburile prezente în atmosfera reducătoare a cuptoarelor cu flacără.

### 2.2.4. Interacțiunea metal - azot

La temperatura obișnuită practic azotul nu se dizolvă în metale și aliaje, nu formează nici soluții și nici compuși la elaborarea aliajelor pe bază de Cu, Au, Ag, Sn, Zn, Cd, Pb, Bi etc. Azotul nu se dizolvă în aluminiu și aliajele sale, dar la 900°C formează nitrură de aluminiu, care poate rămâne în topitură ca incluziune solidă. La temperatura de elaborare a aliajelor de aluminiu (700...750°C) azotul este considerat ca un gaz neutru, fiind utilizat ca degazant. Cu magneziul și aliajele sale, azotul formează o nitrură ( $Mg_3N_2$ ) stabilă la temperaturi ridicate, care se descompune în prezența apei, la temperatură obișnuită, cu formarea amoniacului și a oxidului de magneziu, micșorându-se astfel rezistența la coroziune.

### 2.2.5. Interacțiunea metal - oxigen

Oxigenul formează oxizi cu un număr mare de metale (Ca, Zr, Th, Mg, Be, Al, Si, U, Ti, V, Na etc.). Reacția chimică de oxidare a unui metal Me dintr-un aliaj, cu formare de oxid MeO, este următoarea:



Oxidarea metalelor constă dintr-un transfer de electroni de la metal spre oxigen și dintr-o migrare a cationilor de metal ( $Me^{n+}$ ) prin stratul de oxid format, spre anionii de oxigen ( $O^{2-}$ ), având ca rezultat creșterea stratului de oxid (vezi figura 1). Difuzia anionilor  $O^{2-}$  spre metal se face mai greu, volumul lor fiind mai mare decât cel al cationilor metalici.



Figura 1. Reprezentare schematică a fenomenului de oxidare a unui metal Me.

Se observă că stratul de oxid se află între două medii diferite, respectiv, metal și gaz. Difuzia gazului oxidant prin interiorul stratului de oxid depinde de volumele molare ale oxidului și metalului în cauză.

Volumul molar al oxidului format poate fi în situațiile următoare:

- mai mic decât volumul atomic al metalului. Stratul de oxid va fi poros și se va fărâmița, iar oxidarea metalului se va produce relativ repede (de exemplu,  $V_{K_2O}/V_K = 0,41$ ;  $V_{Na_2O}/V_{Na} = 0,57$  etc.);
- mai mare sau aproximativ egal cu volumul atomic al metalului. Stratul de oxid format este compact, marindu-și grosimea pe măsura avansării reacției, ceea ce conduce la scăderea vitezei de reacție pe măsură ce această înaintază (de exemplu,  $V_{Al_2O_3}/V_{Al} = 1,24$ ;  $V_{Fe_2O_3}/V_{Fe} = 2,15$  etc.).

Măsura afinității chimice normale a metalelor față de oxigen la temperatura T este variația entalpiei libere de formare a oxizilor ( $\Delta G_0^T$ ). În sistemele reale (aliaje lichide), afinitatea elementelor de aliere față de oxigen se apreciază prin intermediul potențialului de oxigen. Variația potențialului de oxigen al oxizilor cu temperatura în condiții standard este redată în diagrama Ellingham, prezentată în figura 2.

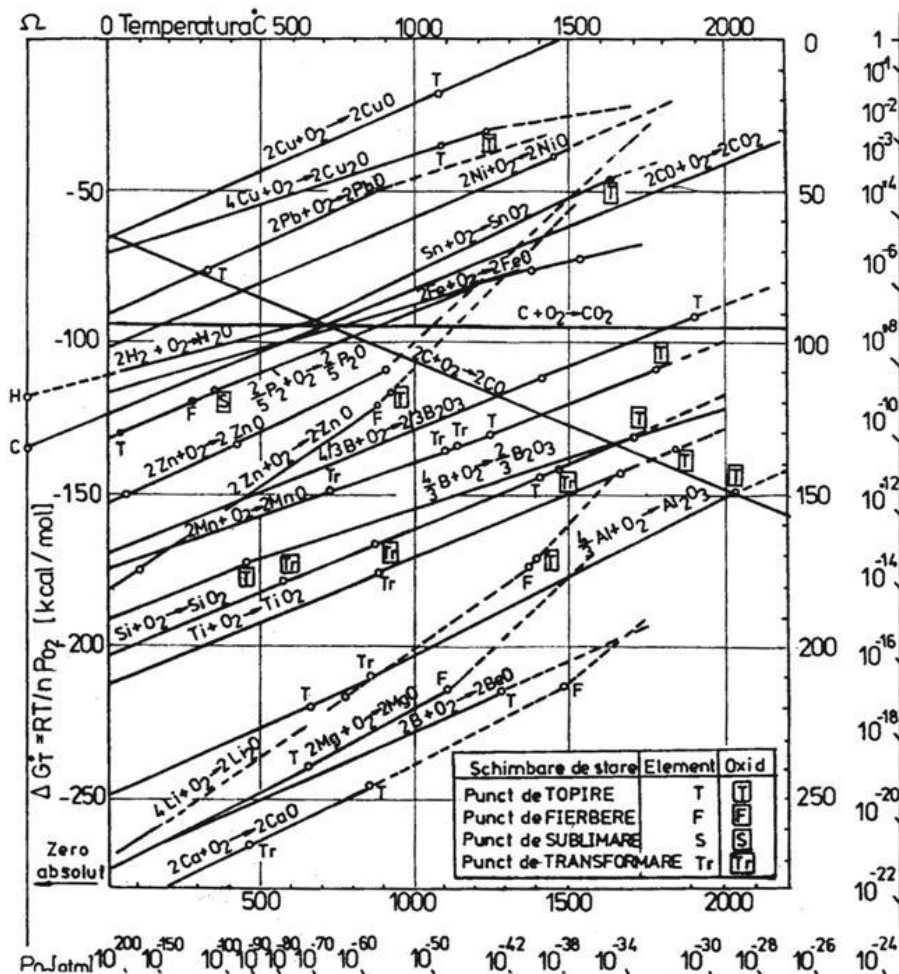


Figura 2. Variația entalpiei libere de formare cu temperatura pentru diferite reacții de formare a oxizilor

Intensitatea interacțiunii oxigenului cu elementele din baia metalică și proprietățile oxidului format sunt factorii care influențează decisiv alegerea tehnologiei de elaborare. Această interacțiune se poate aprecia din următoarele două puncte de vedere:

- termodinamic, prin afinitatea față de oxigen a elementelor chimice din baia metalică;
- cinetic, prin viteza procesului de oxidare care este funcție de temperatura la care se desfășoară procesul și de natura stratului de oxid format.

### **2.3. Fluxuri, fondanți**

Fluxurile și fondanții acționează sub formă de straturi solide sau lichide sunt formate dintr-un amestec de săruri sau alte substanțe, introduse la suprafața topiturii cu scopul de îmbunătăți condițiile de topire și calitatea aliajelor elaborate.

Fluxurile sunt peliculele ce au numai rol de acoperire, prin micșorarea sau blocarea completă a interacțiunii topiturii cu gazele din atmosfera agregatului de elaborare.

Fondanții sunt acele pelicule ce interacționează cu topitura, având și rol de purificare a topiturii de gaze și incluziuni sau de modificare a structurii aliajelor atunci când intervin în procesul de fărâmițare a grăunților cristalini pentru obținerea unei structuri omogene și compacte.

La scară industrială se utilizează și fondanți universali, care îndeplinesc simultan aceste roluri.

### **3. Pierderi de metale**

După caracterul lor, pierderile de metale și aliaje la topire pot fi împărțite în următoarele două categorii:

1. Pierderi în zgură, în flux, în fondant și în căptușelile refractare ale cuptorului sau creuzetului.

2. Pierderi prin evaporare, volatilizare etc.

Datorită diferențelor existente între proprietățile fizico-chimice ale metalelor care intră în structura aliajelor, pierderile de metale la topire diferă sunt diferite. Mărimea pierderilor de metale variază în primul rând cu temperatura procesului de topire. La calculul încărcăturii trebuie să se țină seama de corecțiile datorate pierderilor prin oxidare (ardere), pierderilor prin evaporare și altor pierderi. Aceasta este important în special pentru încărcătura în structura căreia intră componente cu afinitate chimică mare față de oxigen sau/și cu volatilitate ridicată.

Analiza și studiul pierderilor de metale la topire arată că acestea depind de următorii factori:

- afinitatea chimică a metalelor față de oxigen (entalpia liberă de formare a oxizilor);
- densitatea metalelor. Cu cât este mai mică densitatea cu atât este mai probabilă oxidarea și volatilizarea acestora;
- raportul dintre temperatura de încălzire a metalului în timpul topirii și temperatura de fierbere a acestuia - cu cât aceasta este mai mare cu atât evaporarea este mai intensă;

- durata de topire .Cu cât aceasta este mai mare cu atât pierderile prin oxidare si vaporizare sunt mai mari;
- condițiile tehnologice la topirea metalelor si aliajelor (mărimea bucăților de material încărcat, amplasarea în spațiu a încărcăturii, masa specifică a încărcăturii [ $t/m^3$ ], modul de încărcare, tipul agregatului, natura atmosferei gazoase etc.)

### 3. Scopul lucrării

Cunoașterea fenomenelor ce însoțesc procesul de topire a aliajelor și influența factorilor de elaborare asupra gradului de scoatere. Prin grad de scoatere se înțelege raportul dintre masa de aliaj obținută și masa încărcăturii metalice.

### 4. Mod de lucru

În cadrul lucrării de laborator se vor topi două cantități egale din același tip de aliaj într-un cuptor de laborator cu încălzire prin inducție electromagnetică cu creuzet de carborund, precum cel prezentat în figura 1. Prima topire va decurge într-o perioadă mică de timp, în timp ce a doua topire va fi realizată într-o perioadă mai mare de timp (de exemplu, cu 100 %).



Fig.1. Cuptor electric cu încălzire prin inducție

Pe parcursul elaborării studenții vor observa ordinea de încărcare a componentelor, masa și modul de pregătire a acestora, temperaturile măsurate, compoziția chimică .

Se cântărește cantitatea de aliaj obținută și se calculează gradul de scoatere ( $\eta_s$ ). Se fac aprecieri asupra pierderilor de material.

Pentru calculul gradului de scoatere se utilizează următoarea formulă:

$$\eta_s = ( M_f / M_i ) * 100 \quad [\%],$$

unde:  $M_i$  – masa inițială a încărcăturii, [g] ,

$M_f$  – masa finală a aliajului obținut, [g].

### Bibliografie

1. Cojocaru,V. Fonte, aspecte teoretico-practice ale obținerii. Ed. Samia, Iași, 2005.
- 2.Cojocaru,V. Obținerea oțelului și aspecte structurale ale aliajelor feroase, Ed. Samia, Iași, 2005.
3. Carcea, I., Roman, C. , Aliaje neferoase. Îndrumar de laborator. (site tuiasi.ro)
4. Carcea, I., Bazele elaborarii metalelor, aliajelor si superaliajelor, (site tuiasi.ro)
5. Cincă-Ionel Lupinca, Bazele elaborării aliajelor neferoase, Curs, Universitatea “Eftimie Murgu” Reșița, Facultatea de Inginerie, 2004.