# UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA FACULTATEA DE ELECTROTEHNICĂ

ing. NICOARĂ DAN

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA

> Conducător științific Prof. Dr. Ing. IOAN ȘORA

ERSTATION TIMIS 0 NELLOTE  $\mathbb{E}^{(n)} = \mathbb{E}^{(n)}$ . . . . . . Charles and a second and a second sec

# - 2000 -

#### UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA FACULTATEA DE ELECTROTEHNICĂ

\_

ing. NICOARĂ DAN

# TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI PRIVIND UTILIZAREA ECHIPAMENTELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE LA INTENSIFICAREA PERFORMANTĂ A UNOR PROCESE TEHNOLOGICE ÎN MEDII LICHIDE

Conducător științific Prof. Dr. Ing. IOAN ȘORA

- 2000 -

# **CUPRINS**

-

CU	VÂNT ÎNAINTE	
IN	TRODUCERE	I
1.	SIŜTEME ELECTRO-ULTRAACUSTICE DESTINATE PROCESĂRII ÎN	
	MEDII LICHIDE	1
	1.1 Aspecte specifice ale interactiunii câmpului ultrasonic cu mediul de propagare	1
	1.1. Aspecte specifice die interacțium campular anazonie cu mediar de propagare	1
	117 Efecte de interfată	Δ
	<b>113</b> Unde stationare	- 6
	<b>114</b> Atenuarea undelor ultrasonice	7
	1.2. Structura generală a sistemelor de conversie electro-ultraacustică	ý 9
	1.2. Structure generate a sistemeter de conversie creetro annucestica	10
	<b>1.2.1.</b> Generatoare electronice pentru ultrasunete	15
	1 2 3 Flemente de adaptare acustică	19
	<b>13</b> Modelarea matematică a unor fenomene specifice sistemelor	17
	electro-ultraacustice	22
	<b>131</b> Equatile sistemului oscilant mecanic elementar	22
	<b>132</b> Equatile undelor elastice	23
	<b>133</b> Bazele dimensionării transductorilor	25
	<b>134</b> Bazele dimensionări ghidurilor de undă	28
		20
2.	CAVITAȚIA ULTRAACUSTICĂ	31
	2.1. Dinamica procesului cavitațional generat de câmpul ultrasonic	
	în medii lichide	31
	2.1.1. Originea cavitației ultraacustice	32
	2.1.2. Evoluția cavitației ultraacustice	34
	2.1.3. Dinamica bulei de cavitație	38
	2.2. Parametrii care influențează cavitația ultraacustică	41
	2.3. Efecte ale cavitației ultraacustice	45
3.	ECHIPAMENTE ELECTRO-ULTRAACUSTICE PENTRU PROCESAREA	
	TEHNOLOGICĂ ÎN MEDII LICHIDE	51
	<b>3.1.</b> Tipuri si configuratii specifice	51
	3.1.1. Băi de curățare ultraacustică	52
	3.1.2. Procesoare ultrasonice	55
	<b>3.2.</b> Elemente de projectare	57
	3.2.1. Evaluarea puterii necesare	58
	<b>3.2.2.</b> Frecventa de functionare	60
	<b>3.3.</b> Echipamente electro-ultraacustice de laborator. Caracteristici si performante	63
	3.3.1. Băi ultrasonice	63
	<b>3.3.2.</b> Procesoare ultrasonice	72
	3.4. Comportarea echipamentelor electro-ultraacustice la interfata cu reteaua	
	electrică de alimentare	75
	3.4.1. Mărimi caracteristice regimului deformant	76
	<b>3.4.2.</b> Reglementări privind reducerea poluării armonice a rețelelor	
	electrice și a regimului deformant	80

	3.4.3.	Studiul experimental al regimului deformant produs de echipamentele electro-ultraacustice	83
4.	PROCESAREA	ULTRAACUSTICĂ ÎN TEHNOLOGIA	
	LICHIDELOR M	1AGNETICE	91
	41 Proprietăți	i caracteristice lichidelor magnetice	91
	<b>4.1.1</b>	Conditii de stabilitate a lichidelor magnetice	91
	4 1.2.	Proprietăți de bază ale lichidelor magnetice	95
	4.1.2.	Anlicatii ale lichidelor magnetice	100
	4.2 Prenararea	lichidelor magnetice	105
	4.2. rieparatee 4.7.1	Proprietăți magnetice ale fazei disperse	105
	4.2.1.	Obtinerea particulelor coloidale monodomenice	106
	43 Introducer	rea procesării ultraacustice în tehnologia de obtinere	
	a lichidelo	er procesum unnacestree in tennologia de optimere	109
	431	Sonomărunțirea pulberilor – o tehnologie nouă, performanță	110
	4.3.7	Dispersarea ultraacustică în prenararea lichidelor magnetice	
	7.0.21	Rezultate experimentale	124
5.	INFLUENTA FA	VORABILĂ A CÂMPULUI ULTRAACUSTIC ASUPRA	
	PROPRIETĂTIL	OR UNOR LUMINOFORI	131
	5.1. Caracteriz	area luminoforilor	131
	5.1.1.	Fenomenul de luminescentă	131
	5.1.2.	Mecanismul procesului de luminescentă	133
	5.2. Efectele pr	rocesării ultraacustice în sinteza unor luminofori	136
	5.2.1.	Sinteza luminoforilor cristalini anorganici	136
	5.2.2.	Procesarea ultraacustică în sinteza luminoforilor din	
	,	sistemul ZnO-SiO <sub>2</sub> :Mn <sup>2+</sup>	138
	5.2.3.	Procesarea ultraacustică în sinteza luminoforilor din	
		sistemul MgO-SiO <sub>2</sub> : Mn <sup>2+</sup>	143
6.	INTENSIFICAR	EA SEPARĂRII SISTEMELOR BIFAZICE APĂ-PARTICULE	
	SOLIDE IN CAM	IP ULTRAACUSTIC SAU/ȘI ELECTRIC	145
	6.1. Aspecte sp	becifice separării sistemelor bifazice apă-particule solide	145
	6.1.1.	Probleme fizice fundamentale ale procesului	
		clasic de deshidratare	145
	6.1.2.	Indicatori tehnologici pentru evaluarea filtrării	149
	6.1.3.	Ecuațiile filtrării	150
	6.2. Activarea	electro-ultraacustică a proceselor de separare prin filtrare	153
	6.2.1.	Separarea prin filtrare în câmp electric	153
	6.2.2.	Separarea prin filtrare în câmp ultraacustic	155
	6.2.3.	Separarea prin filtrare în câmp electric și ultraacustic	160
	6.3. Contribuți	a câmpului ultraacustic și câmpului electric la	
	intensifica	rea deshidratării	162
_			
7.	PROCESE ELEC	TROCHIMICE INTENSIA ICATE IN	
	CAMP ULTRAA	CUSTIC	169
	7 1 Doromatali	fizion chimici ai proceselor electrochimice	
	7.1. rarametrii 7.1.1	Calula alectrochimica. Terminologia	169
	/.1.1. 713	Transferul de masă și de saroină în celulelo stastas 1 (	169
	/.1.2. 7 7 Influente f	riansierui de masa și de sardină în cetulele electrochimice	171
	7.4. miliuența I	avoraona a camputur utraacustic asupra unor ectrochimice	
		Transferul de masă și de saroină în coluții acteate	174
	1.4.1.	riansterur de masa și de sarema în soluții agilate	174

- 7.2.2. 7.3. Determină	Efecte ale ultrasunetelor asupra proceselor electrochimice	175 177
7.3.1.	Influența câmpului ultrasonic asupra proceselor electrochimice cu anozi solubili	177
7.3.2.	Intensificarea transferului de masă în procesele de electrod, utilizând câmpul ultrasonic	181
8. CONCLUZE, CON	TRIBUȚIILE PUNCIPALE ALE LUCRĂRII	183

#### BILBLIOGRAFIE

ANEXE

....

.

## CUVÂNT ÎNAINTE

Această lucrare constituie rezultatul eforturilor de sistematizare, selectare și sintetizare a bogatului material documentar existent în literatura de specialitate, completat cu modesta contribuție personală a autorului referitor la împlementarea echipamentelor electro-ultraacustice de putere în procese tehnologice performante.

Teza de doctorat – bazată pe o cercetare teoretică cu validare experimentală – reprezintă, în opinia autorului, o primă abordare în domeniu în literatura autohtonă de specialitate, privind intensificarea performantă a unor procese tehnologice în medii lichide, cu ajutorul echipamentelor electro-ultraacustice.

Pe acest fundament tematic, lucrarea analizează, pe de o parte, sistemele de conversie electroultraacustice din punct de vedere principial, structural și funcțional, iar pe de altă parte, rezultatele deosebite ale integrării acestor sisteme în procese tehnologice de actualitate și real interes practic: obținerea lichidelor magnetice, sinteza luminoforilor cristalini anorganici, separarea sistemelor bifazice, procese electrochimice anodice și catodice.

Pornind de la experiența acumulată în cursul a două decenii de activitate profesională în domeniul echipamentelor pentru electrotehnologii neconvenționale –10 ani ca inginer proiectant la S.C. "Electrotimiş" –S.A. –Timișoara și 10 ani ca dascăl la Facultatea de Electrotehnică –Timișoara –am abordat problematica tezei ca studiu interdisciplinar destinat stabilirii unui "acord rezonant" între cerințele specifice unor procese tehnologice particulare și posibilitățile generos ofertate de sistemele de conversie electro-ultraacustice.

În acest demers, pe parcursul elaborării lucrării, am fost călăuzit cu profesionalism, deosebită competență și înțelegere de profesorul Ioan Șora –conducătorul științific –căruia îi aduc cele mai sincere mulțumiri și pe această cale.

Teza de doctorat a putut fi elaborată și datorită colaborării cu specialiști ai unor colective de cercetare valoroase :

- Centrul de Cercetări Tehnice Fundamentale și Avansate din Filiala Timișoara a Academiei Române;
- Institutul pentru Fluide Complexe din Universitatea "Politehnica" Timişoara;
- Laboratorul de Microscopie Electronică de la Institutul Național de Cercetare –Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată Timișoara;
- Laboratorul de Chimie Anorganică din Filiala Timișoara a Academiei Române;
- Laboratorul de Aparate în Industria Chimică de la Facultatea de Chimie din Universitatea "Politehnica" Timișoara;
- Laboratorul de Reactoare Electrochimice de la Institutul Național de Cercetare –Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Timișoara.

Pentru solicitudinea manifestată în cursul activității comune, pentru schimburile de idei interesante și utile ridicării calității tezei, pentru documentația științifică pusă la dispoziție, îi asigur de recunoștință și gratitudine.

Mulțumesc, de asemenea, familiei care mi-a fost permanent alături –un ajutor neprețuit cu vorba, cu fapta, cu înțelegerea.

Timişoara Ianuarie 2000

Autorul

#### INTRODUCERE

Ι

În contextul dezvoltării și diversificării puternice a electrotehnologiilor performante, utilizarea echipamentelor electro-ultraacustice ca veritabile "unelte" atât în cercetările de laborator cât și în procesele tehnologice industriale a devenit posibilă ca o consecință a unor ample și aprofundate studii și cercetări interdisciplinare privind producerea undelor ultrasonore, propagarea și interacțiunea acestora cu mediul.

Transpunerea la scară industrială a perspectivelor promiţătoare conturate la nivel de laborator – cu satisfacerea exigențelor tehnico-economice actuale: calitate, productivitate, exploatare și întreținere ușoare – s-a datorat progreselor de dată recentă înregistrate în tehnologia materialelor sinterizate piezoceramice, a elaborării și prelucrării cu înaltă precizie a aliajelor metalice sono-conductoare precum și, nu în ultimul rând, a dezvoltării explozive a dispozitivelor semiconductoare de putere și a tehnicilor moderne de procesare a puterii electrice la înaltă frecvență, exploatând conceptele de comutație și rezonanță.

Cele mai răspândite aplicații active ale ultrasunetelor în procese tehnologice industriale – cele în care energia ultraacustică implicată este suficient de mare pentru a produce modificări permanente și utile în structura mediului de propagare – sunt, în ordinea ponderii lor: curățarea-degresarea ultrasonică, sudarea ultrasonică a materialelor plastice și a metalelor, prelucrarea dimensională a materialelor dure, casante și fragile cu ajutorul ultrasunetelor.

În acest context, în cursul unei activități îndelungate de concepție, proiectare și realizare, în domeniul echipamentelor pentru electrotehnologii neconvenționale, în cadrul S.C. "Electrotimiş" S.A., Timişoara, autorul a venit în contact nemijlocit cu problematica specifică electro-ultraacusticii de putere încă din anul 1981. Specializarea profesională dobândită și experiența astfel acumulată au condus la abordarea tematicii prezentei lucrări de doctorat ca o deschidere în direcția unor noi implementări performante a electro-ultraacusticii de putere în procese tehnologice industriale.

Concepția structurală a tezei de doctorat are în vedere parcurgerea unui traseu ideatic începând cu trăsăturile specifice definitorii ale sistemelor electro-ultraacustice,

evaluarea cavitației ultraacustice ca principal efect de interacțiune a câmpului ultrasonic intens cu mediul lichid de propagare, prezentarea detaliată a caracteristicilor tehnico-funcționale aferente echipamentelor electro-ultraacustice destinate procesării în medii lichide și continuând cu investigarea utilizării echipamentelor electro-ultraacustice la intensificarea performantă a unor procese tehnologice în medii lichide, grație celaborării interdisciplinare a autorului cu specialiștii unor colective de cercetare axate pe studiul lichidelor magnetice, luminoforilor, separării sistemelor bifazice și respectiv sono-electrochimiei.

Astfel, **capitolul 1** al lucrării abordează în mod sintetic noțiunile teoretice referitoare la interacțiunea câmpului ultrasonic cu mediul de propagare pornind de la structura și parametrii sistemului oscilant elementar ca sursă a undelor ultraacustice caracterizate prin viteză de propagare, atenuare, efecte de interfață etc. la transportul stărilor de oscilație în mediul elastic.

Materializarea sistemului oscilant generator de ultrasunete este în prezent soluționată cu ajutorul sistemelor de conversie electro-ultraacustică a căror structură de principiu (generator electronic, transductor electroacustic și ghid de undă) se regăsește în multitudinea și diversitatea echipamentelor electro-ultraacustice realizate de diferite firme constructoare. Sunt prezentate componentele sistemului – transductor, generator electronic, ghid de undă – atât din punct de vedere constructiv cât și funcțional, iar aspectele specifice comportării acestora în procesul de conversie electro-ultraacustică sunt evaluate cu ajutorul unor modele matematice adecvate.

Capitolul 2 al tezei dezvoltă o investigație teoretică amănunțită asupra elementelor specifice cavitației ultraacustice, fenomen de interacțiune de mare complexitate și de maximă importanță în explicarea acțiunilor tehnologice utile ale câmpului ultraacustic în medii lichide. Dinamica procesului cavitațional, caracterizată prin modul de evoluție a secvențelor de nucleație, creștere și colapsare prin implozie a bulelor, în corelație cu nivelul parametrilor de influență (frecvența și intensitatea ultraacustică, temperatura, presiunea, vâscozitatea, tensiunea superficială a mediului lichid, natura și concentrația gazelor dizolvate etc.) generează o serie de efecte de real interes tehnologic (eroziunea cavitațională, curățarea suprafețelor, prelucrarea dimensională, reactivitatea chimică etc.).

Π

În **Capitolul 3** se tratează aspectele constructive și funcționale specifice echipamentelor electro-ultraacustice pentru procesarea tehnologică în medii lichide. Tipurile și configurațiile constructive adecvate se subordonează celor două modalități principial distincte de introducere a energiei ultraacustice în mediul de lucru:

undeendrus aneera se space as processions of respective diresonial se manuscus ou

ajutorul băilor ultrasonice. Ca o sinteză a preocupărilor profesionale ale autorului în activitatea de concepție, proiectare, execuție și testare a echipamentelor cu ultrasunete la S.C. "Electrotimiş" S.A., Timișoara în perioada 1981 – 1990, capitolul 3 conține un algoritm de proiectare a echipamentelor electro-ultraacustice pe baza cerințelor procesului tehnologic – pe de o parte – și în strânsă corelație cu parametrii funcționali reali ai componentelor sistemului electro-ultraacustic – pe de altă parte.

Datorită nivelului performant de dotare al Laboratorului de Echipamente pentru Electrotehnologii de la Facultatea de Electrotehnică Timişoara, pentru echipamentele electro-ultraacustice de laborator utilizate de autor la cercetările experimentale aplicative a fost posibilă identificarea caracteristicilor funcționale determinate prin măsurători electro-energetice, acustice, termice etc.

Comportarea echipamentelor electro-ultraacustice la interfața cu rețeaua electrică de alimentare – o problemă de actualitate, devenită imperativă prin prisma reglementărilor internaționale în vigoare – este investigată experimental prin determinarea spectrelor de armonici ale curentului şi puterii active absorbite, caracterizându-se astfel regimul deformant produs de aceste echipamente.

Începând cu capitolul 4, conținutul lucrării se axează pe investigarea utilizării echipamentelor electro-ultraacustice la intensificarea performantă a unor procese tehnologice speciale desfăşurate în medii lichide.

Procesarea ultraacustică în tehnologia lichidelor magnetice constituie obiectul **capitolului 4**. În acest sens, sunt descrise proprietățile fizice specifice acestor sisteme coloidale bifazice, sintetice, puternic magnetizabile compuse din nanoparticule magnetice solide uniform dispersate într-un mediu lichid de bază.

Sunt prezentate aspecte caracteristice proceselor tehnologice de preparare a lichidelor magnetice prin prisma cerințelor impuse de câmpul vast al aplicațiilor tehnice, biochimice, medicale etc.: obținerea particulelor magnetice de mărime coloidală precum și dispersarea avansată și stabilizarea acestora în lichidul de bază.

Ш

Pornind de la aceste obiective esențiale, cercetările întreprinse de autor privind introducerea procesării ultraacustice în tehnologia de obținere a lichidelor magnetice s-au desfăşurat pe două direcții principale:

- activarea ultrasonică a pulberilor metalice în mediul lichid, urmărindu-se
   eta tehnologice microprelucrare (sono-mărunțire, lustruire, dezintegrare a agregatelor);
- dispersarea ultraacustică a nanoparticulelor magnetice în lichidul de bază,
   urmărindu-se influența parametrilor de procesare asupra proprietăților
   magnetice şi structurale ale lichidului magnetic ca produs finit.

**Capitolul 5** abordează studiul influenței favorabile a câmpului ultraacustic în tehnologia de fabricație a unor luminofori – substanțe solide, cristaline, anorganice caracterizate prin fenomenul de luminescență. Utilizarea acestor compuși în multiple aplicații de larg interes (lămpi electrice cu descărcări, ecrane pentru tuburi catodice, pigmenți etc.) justifică preocupările orientate în direcția creșterii performanțelor funcționale pe seama unor noi modalități tehnologice de sinteză.

Mecanismul procesului de luminescență prezentat sintetic în cadrul lucrării, evidențiază importanța deosebită a îndeplinirii unor exigențe speciale în derularea secvențelor fluxului tehnologic de obținere a luminoforilor: puritatea avansată a substanțelor de plecare, structura cristalină regulată, granulația cât mai uniformă, omogenizarea intimă a amestecului de materii prime pulverulente.

Investigația experimentală a urmărit detectarea efectelor procesării ultraacustice a suspensiilor apoase ale amestecurilor reactanților pulverulenți în sinteza unor luminofori din sistemul MeO–SiO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> prin evaluarea proprietăților luminescente (culoarea emisiei, intensitatea relativă de fluorescență, caracteristicile spectrale de emisie în domeniul vizibil) comparativ cu probe - martor obținute prin metoda ceramică tradițională.

Conținutul **capitolului 6** se referă la o altă aplicație tehnologică răspândită pe scară largă în o serie de procese industriale: separarea sistemelor bifazice apă – particule solide. Sunt expuse problemele fizice fundamentale ale procesului clasic de separare (deshidratare ) prin filtrare precum și modelarea matematică a variației parametrilor de evaluare a procesului (viteza de filtrare, productivitatea specifică, gradul de separare etc.) funcție de evoluția factorilor ce condiționează procesul (diferența de

IV

presiune, rezistența hidrodinamică de filtrare, vâscozitatea suspensiei etc.). Sunt identificate apoi pârghiile (electroosmoza, electroforeza, efectele de strat limită datorate oscilațiilor membranei filtrante, împiedicarea aglomerării particulelor solide datorită propagării undelor ultraacustice) de intensificare sinergică a procesului de deshidratare prin aplicarea unui câmp electric și / sau a unui câmp ultraacustic, rezultând influențe tehnico-economice benefice.

Cercetările experimentale efectuate la scară de laborator urmăresc determinarea contribuției câmpului electric și ultraacustic la intensificarea deshidratării.

**Capitolul 7** tratează aspectele conexe introducerii energiei de vibrație la frecvență ultrasonoră în desfășurarea proceselor electrochimice la interfața metal – electrolit.

Transferul de masă și de sarcină în celula electrochimică se analizează teoretic în raport cu factorii(câmp electric, gradient de concentrație, curgerea electrolitului) care contribuie la generarea și întreținerea fluxului ionic prin migrare, prin difuzie și respectiv prin convecție. În cazul soluțiilor agitate sau a electrodului vibrat se constată o creștere a densității de curent limită și a coeficientului de transfer de masă în funcție de frecvența și amplitudinea vibrațiilor aplicate.

Influența câmpului ultrasonic asupra proceselor electrochimice s-a urmărit în cadrul unor determinări experimentale axate pe:

- studiul proceselor electrochimice cu anozi solubili;
- intensificarea transferului de masă în procesele de electrod;

atât prin ultrasonarea soluției cât și prin vibrarea electrodului de lucru la frecvență ultrasonoră.

În ansamblu, lucrarea se caracterizează prin varietatea domeniilor de aplicare tehnologică a câmpului ultraacustic generat pe calea conversiei electro-ultraacustice, având ca numitor comun intensificarea performantă a unor procese fizico-chimice localizate microscopic, la nivel de particule, molecule, atomi, ioni, procese detectabile macroscopic prin efectele benefice de natură tehnologică, energetică și economică: ultrasunetele realizează calitate cu rentabilitate.

Teza de doctorat se constituie astfel într-o pledoarie cu argumentație faptică în direcția extinderii și consolidării poziției ultraacusticii tehnice în ansamblul vast și complex al electro-tehnologiilor neconvenționale.

V

# 1. SISTEME ELECTRO-ULTRAACUSTICE DESTINATE PROCESĂRII IN MEDII LICHIDE

# 1.1. ASPECTE SPECIFICE ALE INTERACȚIUNII CÂMPULUI ULTRASONIC CU MEDIUL DE PROPAGARE

În multe privințe ultrasunetul este similar cu radiația luminoasă: este reflectat, refractat, atenuat, difractat și dispersat în funcție de particularitățile mediului de propagare. Pe de altă parte, există o analogie între mărimi care caracterizează câmpul ultrasonor și câmpul electric: forțele care acționează sub acțiunea undei sunt analoge cu tensiunea electrică, iar vitezele imprimate particulelor materiale sunt analoge cu curentul electric. Așa cum raportul tensiune / curent este o impedanță electrică, raportul forță / viteză reprezintă o impedanță acustică.

#### 1.1.1. Mărimi caracteristice ale unui sistem mecanic oscilant

Un sistem oscilant (Fig. 1.1.) este constituit din structuri mecanice elementare care materializează fizic efectele inerțiale (masa), elastice (resort) și disipative (frecarea) interconectate. [1.1]



M - masa C<sub>m</sub> [m/N] - coeficient de elasticitate (complianța mecanică) R<sub>m</sub> [kg/s]- rezistența mecanică x - deplasarea (elongația) f - forța exterioară perturbatoare

#### Fig. 1.1. Sistemul oscilant elementar

Pentru a imprima sistemului o stare de oscilație, este necesară introducerea de energie din exterior. Puterea instantanee furnizată sistemului prin intermediul forței externe aplicate este :

$$P_i = f \cdot V \tag{1.1.}$$

unde:

1

$f = \operatorname{Re} \cdot \underline{F} \cdot e^{j\omega t}$	este forța externă perturbatoare (având amplitudinea complexă ${ m \underline{F}}$ )
$\mathbf{v} = \operatorname{Re} \underline{V} \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}$	- viteza imprimată sistemului (având amplitudinea complexă
	$\underline{\mathbf{V}}=\mathbf{j}\omega\underline{\mathbf{X}}$
$\omega = 2\pi v$	<ul> <li>pulsația unghiulară (v - frecvența oscilațiilor)</li> </ul>
φ	- defazajul ( <u>F</u> , <u>V</u> )

Sub acțiunea forței externe perturbatoare (periodice, sinusoidale) sistemul oscilant este adus și menținut în **regim permanent armonic** pe toată durata aplicării forței externe. Aportul initial de energie substate într-o componentă core acoperă pierderile în elementele disipative și o a doua componentă care e folosită la schimbarea stării oscilatorii a sistemului; în regim permanent armonic, energia furnizată este exact egală cu energia disipată.

Impedanța mecanică complexă a sistemului oscilant în discuție este :

$$\underline{Z}_{m} = \frac{\underline{F}}{\underline{V}} = R_{m} + j \left( \omega M - \frac{1}{\omega C_{m}} \right)$$
(1.2.)

și are aceleași dimensiuni fizice ca și  $R_m$  [kg/s].

Fenomenul de **rezonanță** este, prin definiție, asociat regimului permanent armonic și constă în faptul că, pentru o forță de modul și fază constante dar de frecvență variabilă, modulul uneia din amplitudinile complexe  $\underline{X}$  (deplasare),  $\underline{V}$  (viteză) sau  $\underline{A}$  (accelerație) are valoare maximă pentru o anumită frecvență (diferită de zero sau infinit):

$$\begin{cases} |\underline{X}| \to \max \text{ pentru } \omega_r = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2} \\ |\underline{V}| \to \max \text{ pentru } \omega_r = \omega_0 \\ |\underline{A}| \to \max \text{ pentru } \omega_r = \frac{\omega_0^2}{\sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2}} \end{cases}$$
(1.3.)

unde:

$$\omega_0 = 2\pi v_0 = \frac{1}{\sqrt{M \cdot C_m}}$$
 este pulsația unghiulară proprie sistemului oscilant

$$\delta = \frac{R_m}{2M} [s^{-1}] \qquad -\text{coeficient de amortizare}$$

Dacă sistemul oscilant se caracterizează prin pierderi foarte mici (se aproprie de un sistem nedisipativ),  $\delta \rightarrow 0$  și pulsația unghiulară proprie  $\omega_0$  este și pulsație de rezonanță ( $\omega_r$ ) pentru toate cele trei mărimi cinematice. Evaluarea sistemului oscilant din punct de vedere disipativ se face cu ajutorul factorului de calitate mecanic :

$$Q_m = \frac{M\omega_0}{R_m} = \frac{\omega_0}{2\delta} >> 1$$
(1.4.)

în mod similar ca și la circuitele electrice.

Perturbația introdusă de unda ultrasonică în mediu se transmite particulelor materiale dinaproape în aproape cu o viteză egală cu viteza de propagare a ultrasunetului în mediul respectiv. Legătura oscilație - timp - spațiu este realizată prin ceea ce numim undă, care din punct de vedere fizic reprezintă **transportul în spațiu al stărilor de oscilație.** [1.1]

Viteza sunetului este o mărime condiționată de o serie de factori dependenți – pe de o parte – de tipul mișcării oscilatorii și a modului de vibrație a particulelor materiale care îi este

asociat, precum și de natura și proprietățile elastice ale mediului de propagare. Gazele sunt capabile să transmită numai unde longitudinale (compresionale), majoritatea lichidelor transmit numai unde longitudinale și unde de suprafață, iar solidele pot transmite o mare varietate de unde acustice.

A. VITEZA ULTRASUNETELOR ÎN MEDII SOLIDE. Pentru cazul propagării prin medii solide, elastice și omogene cu dimensiuni transversale mici în raport cu lungimea de undă (bare subțiri), viteza undelor longitudinale care se stabilesc este [1.2]:

$$c = \sqrt{\frac{Y}{\gamma}} \tag{1.5.}$$

unde:

Y este modulul de elasticitate longitudinal (modulul lui Young) al materialului;

γ – masa specifică (densitatea) materialului;

În cazul în care undele longitudinale parcurg medii solide, elastice și omogene masive, viteza de volum a ultrasunetelor este:

$$c = \sqrt{\frac{Y}{\gamma} \cdot \frac{1 - \sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}}$$
(1.6.)

unde:

 $\sigma$  este coeficientul lui Poisson

Când mișcarea particulelor materiale în undă e normală (perpendiculară) pe direcția de propagare, energia se transferă de la element la element prin eforturi de forfecare și avem de-a face cu **unde transversale,** a căror viteză este :

$$c = \sqrt{\frac{Y}{\gamma} \cdot \frac{1}{2(1+\sigma)}}$$
(1.7.)

În aplicațiile ultraacustice se întâlnesc și **unde de suprafață** (unde Love și unde Rayleigh – în corpuri masive, respectiv unde Lamb – în membrane subțiri) care urmăresc conturul suprafeței mediului și penetrează numai superficial în material. Vitezele de propagare – în aceste cazuri se determină corespunzător condițiilor specifice. [1.2], [1.3], [1.4].

B. VITEZA ULTRASUNETELOR ÎN MEDII LICHIDE se referă în mod uzual la propagarea de tip **undă longitudinală** și se exprimă prin relația:

$$c = \sqrt{\frac{C_p}{C_V} \cdot \frac{p_0}{\gamma}}$$
(1.8.)

unde:

 $C_p/C_V$  este raportul politropic (raportul căldurilor specifice la presiune constantă,  $C_p$ , respectiv la volum constant,  $C_V$ )

p<sub>0</sub> – presiunea statică a mediului fluid.

Relația (1.8.) e valabilă la presiuni acustice (intensități acustice) moderate; la intensități acustice ridicate, caracteristicile de propagare devin mai complexe (de exemplu, undele de șoc, a căror viteză e totdeauna mai mare ca viteza undelor acustice).

**C. VITEZA ULTRASUNETELOR ÎN MEDII GAZOASE** este dată de relația (1.8.) – valabilă în general pentru orice fluid. Ținând cont de ecuația termică de stare a gazelor perfecte, viteza de propagare a **undelor acustice longitudinale** în gaze se poate exprima și în forma:

$$c = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \cdot \frac{RT}{M_m}}$$
(1.9.)

unde:

$R = 8,315.10^3 \text{ J/kmol.K}$	este constanta universală a gazelor;
Т	- temperatura absolută a mediului gazos;
M <sub>m</sub>	- masa molară a gazului;

Pontre evaluare vitezei sunetului în gaze reale, relatio (1.9.) se afectează cu corecțiile aferente [1.2], rezultând:

$$c = \sqrt{\frac{C_{p}}{C_{r}}} \cdot \frac{RT}{M_{m}} \left[ 1 + \frac{9}{64} \cdot \frac{p}{p_{c}} \cdot \frac{T_{c}}{T} \cdot \left( 1 - 6\frac{T_{c}^{2}}{T^{2}} \right) \right]$$
(1.10)

unde:

T<sub>c</sub> este temperatura absolută critică a gazului;

 $p_{C}$  – presiunea critică a gazului;

Cu titlu informativ, în Tabelul 1.1 se prezintă valorile tipice pentru vitezele de propagare a undelor acustice longitudinale în diferite materiale uzuale, la temperatura ambiantă (20°C) [1.1]

									1 a	Delui 1.1.
Material	Aluminiu	Сирги	Oțel	Cauciuc (tare)	Cauciuc (moale)	Beton	Ара	Ulei	Aer	Abur (100°C)
c [m. s].	5120	3700	5030	1440	70	3100	1483	1380	342.6	408

#### 1.1.2. Efecte de interfață

La interfața de separație dintre două medii, condițiile de propagare depind de tipul undei incidente. de modul de incidență și de proprietățile acustice ale celor două medii. Aceste condiții, sunt în general mult mai complexe decât cele din analogia optică, datorită diverselor moduri de propagare a undelor (longitudinale, transversale, de suprafață) și datorită lungimilor de undă specifice domeniului ultraacustic. În plus, în mediile solide pot apărea frecvent conversii de mod de propagare (solidele pot suporta atât eforturi de dilatare–compresie cât și de forfecare). [1.3]

In esență. la nivel de interfață se produc fenomene de reflexie și refracție: o parte din energia incidentă se reflectă și alta pătrunde în celălalt mediu. (Fig. 1.2.)



Ca și în optică, **legea lui Snell** este aplicabilă dacă se satisfac în cazul cel mai general, următoarele condiții de frontieră:

- Viteza de fază de-a lungul interfeței trebuie să fie aceeași pentru fiecare undă;
- Deplasările normale trebuie să fie egale de ambele părți ale interfeței;
- Deplasările tangențiale trebuie să fie egale de ambele părți ale interfeței;
- Eforturile normale trebuie să fie egale de ambele părți ale interfeței;
- Eforturile tangențiale trebuie să fie egale de ambele părți ale interfeței;

În caz particular, când o undă plană acționează în incidență normală asupra unei interfețe plane dintre două semispații (medii) infinite (Fig. 1.3.), avem:



Fig. 1.3. Unda plană în incidență normală

$$\begin{cases} \xi_1 = \xi_{10} \sin \omega \left( t - \frac{x}{c_1} \right) & - \text{ elongația undei incidente;} \\ \xi_R = \xi_{R0} \sin \omega \left( t + \frac{x}{c_1} \right) & - \text{ elongația undei reflectate;} \\ \xi_T = \xi_{T0} \sin \omega \left( t - \frac{x}{c_2} \right) & - \text{ elongația undei transmise.} \end{cases}$$
(1.11.)

respectiv:

$$\begin{cases} p_{I} = \gamma_{1}c_{1}\frac{\partial\xi_{1}}{\partial t} & -\text{ presiunea acustică a undei incidente} \\ p_{R} = \gamma_{1}c_{1}\frac{\partial\xi_{R}}{\partial t} & -\text{ presiunea acustică a undei reflectate} \\ p_{T} = \gamma_{2}c_{2}\frac{\partial\xi_{T}}{\partial t} & -\text{ presiunea acustică a undei transmise} \end{cases}$$

$$(1.12.)$$

și :

$$\begin{cases} \xi_T = \xi_I + \xi_R \\ p_T = p_T & \text{solution} \end{cases} - \text{ conditii de continuitate} \end{cases}$$
(1.13)

unde:

 $z_1 = \gamma_1 c_1 [kg/m^2s]$  este impedanța acustică specifică a mediului 1;  $z_2 = \gamma_2 c_2 [kg/m^2s]$  – impedanța acustică specifică a mediului 2; Pe baza relațiilor (1.11.) - (1.13.) se pot evalua următoarele rapoarte semnificative:

$$\frac{I_{aR}}{I_{al}} = \left(\frac{z_2 - z_1}{z_1 + z_2}\right)^2 = \left(\frac{p_R}{p_1}\right)^2 - \text{factor de reflexie acustică}$$
(1.14.)  
$$I_{al} = \frac{4z_1^2}{z_1^2 - z_2^2} = \left(\frac{p_R}{p_1}\right)^2 - \frac{1}{2} + \frac{1}{$$

$$\frac{I_{a7}}{I_{al}} = \frac{4z_2^2}{(z_1 + z_2)^2} = \left(\frac{p_T}{p_1}\right)^2 - \text{factor de transmisie acustică}$$
(1.15.)

unde:

I<sub>al</sub> este intensitatea acustică incidentă

 $I_{aR}$  - intensitatea acustică reflectată

 $I_{aT}$  - intensitatea acustică transmisă

Se cuvine menționat și faptul că, în conformitate cu relațiile de mai sus nu apare schimbare de fază între unda incidentă și unda transmisă atât pentru elongații cât și pentru presiuni acustice, indiferent de mărimea relativă a impedanțelor acustice ( $z_1 > z_2$  sau  $z_2 > z_1$ ). Totuși când  $z_2 > z_1$ , elongația undei reflectate e defazată cu 180° față de cea a undei incidente, iar presiunile acustice sunt în fază; reciproca este valabilă când  $z_1 > z_2$ .

În practică, unde reflexia și refracția la interfața dintre două medii intervin în toate aspectele aplicative, situația reală este de multe ori considerabil mai complexă decât cazul idealizat abordat: caracteristicile de propagare sunt afectate de orientarea relativă a rețelei cristalografice a mediului față de direcția frontului de undă; atenuarea și viteza de propagare sunt influențate de corelația între lungimea de undă și mărimea particulelor mediului etc. Mediile anizotrope pun probleme mult mai dificile la propagarea undelor acustice, deoarece – în plus – constantele elastice diferă după direcția de propagare.

Anizotropia mediului de propagare conduce și la apariția fenomenului de **birefringență**, care constă în formarea a două unde de același mod și aceeași frecvență, dar care se propagă cu viteze diferite.

#### 1.1.3. Unde staționare

Undele staționare, frecvent întâlnite în aplicațiile ultrasonice, apar ca rezultat al interferenței undelor progresive cu unde regresive (reflectate la incidență normală de o suprafață plană situată la distanța x = L de sursa emițătoare) de același tip și având aceeași frecvență. Asemenea unde sunt caracterizate prin existența unor puncte **nodale** și **antinodale** fixe în spațiu. (Fig. 1.4.)



Fig. 1.4. Unde staționare

Expresia presiunii acustice intr-o undă progresivă (incidentă) este:

$$p_{I} = P_{Io}e^{-\alpha \cdot \mathbf{x} + j(\omega \cdot t - k \cdot \mathbf{x})}$$
(1.16.)

unde:

P<sub>lo</sub> este amplitudinea presiunii la ieșirea din sursă;

 $\alpha$  – coeficientul de atenuare a sunetului în mediu;

 $k=\omega/c$  – numărul de undă;

La întâlnirea suprafeței de separației plane, infinite, paralele cu frontul de undă, o parte din energie este reflectată (în funcție de raportul impedanțelor acustice a celor două medii).

Expresia presiunii acustice a undei reflectate este :

$$p_{R} = \frac{z_{2} - z_{1}}{z_{1} + z_{2}} \cdot P_{lo} \cdot e^{-\alpha \cdot L - \alpha \cdot x + j(\omega \cdot l - kL - \varphi + kx)}$$
(1.17)

unde:

φ este unghiul de defazaj datorită reflexiei

Presiunea acustică rezultantă, la o distanță x oarecare de sursă este suma algebrică:

$$p = p_{I} + p_{R} = P_{Io} \left( e^{-\alpha \cdot x + j(\omega \cdot t - k \cdot x)} - \frac{z_{2} - z_{1}}{z_{1} + z_{2}} \cdot e^{-\alpha (L + x) + j[\omega \cdot t - \varphi - k(L - x)]} \right)$$
(1.18.)

considerând o singură reflexie.

- pentru x =  $n.\lambda/2$ , p ia valori minime (NODURI) ;

- pentru x = (2n+1). $\lambda/4$ , p ia valori maxime (VENTRE);

unde:

 $\lambda = c/v = 2\pi / k$  este lungimea de undă.

Amplitudinea presiunii fluctuează pe direcția x de propagare a undei datorită compunerii undei directe cu unda reflectată.

#### 1.1.4 Atenuarea undelor ultrasonice

Atenuarea se referă la diminuarea intensității unui front de undă pe măsură ce înaintează printr-un mediu. Se cunosc mai mulți factori ce contribuie la atenuare: absorbția prin diferite mecanisme, dispersia fascicolului, conversia de mod etc.

ATENUAREA DATORATĂ DIFUZIEI este un fenomen firesc în propagarea energiei ultrasonice prin medii policristaline: structura fină a acestor medii se prezintă granular și produce o împrăștiere a undelor acustice. În plus, stările de tensiune, deformațiile plastice, diversele defecte ale structurii policristaline, temperatura, anizotropia contribuie la mărirea difuziei.

Împrăștierea ultrasonică a fost studiată teoretic și experimental, rezultând unele concluzii cu caracter general în funcție de legătura între lungimea de undă și diametrul transversal mediu al generatilor cristalini pe care face (mpră, concentre)

Difuzia poate fi **coerentă** (dacă obstacolul produce o reflexie / refracție regulată, singulară) sau **incoerentă** (dacă reflexiile și refracțiile se produc neregulat multiplu, în diverse direcții).

În funcție de raportul  $\lambda/D$ , unde D este diametrul mediu al grăunților cristalini [1.3]:

• pentru  $\lambda/D > 1000$ , atenuare numai prin absorbție, coeficientul de atenuare fiind

$$\alpha = \alpha_a = c_1.\nu \tag{1.19.}$$

• pentru  $1000 > \lambda/D > 10$ , atenuare prin absorbție și împrăștiere tip Rayleigh:

$$\alpha = \alpha_{a} + \alpha_{d} = c_{1}.\nu + c_{2}.D^{3}.\nu^{4}$$
 (1.20.)

- pentru 10> $\lambda$ /D>3, atenuare prin absorbție și împrăștiere:  $\alpha = \alpha_a + \alpha_d = c_1 \cdot v + c_2 \cdot D \cdot v^2$ (1.21.)
- pentru  $\lambda/D < 3$ , atenuare prin absorbție și reflexie difuză :  $\alpha = \alpha_a + \alpha_d = c_1 \cdot v + c_3 \cdot D^{-1}$ (1.22.)

unde:

c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> sunt constante care caracterizează mediul de propagare.

ATENUAREA DATORATĂ HISTEREZEI este o formă de absorbție a energiei acustice în mediul de propagare proporțională cu aria delimitată de bucla ciclului efort – deformație: există o rămânere în urmă între efortul impus de undă și deformația rezultantă în mediul de propagare. Acest tip de atenuare este proporțional cu frecvența: termenii de forma  $\alpha_a = c_1 \cdot v$  din relațiile (1.19.) – (1.22.) evaluează cantitativ acest aspect.

### **1.2. STRUCTURA GENERALĂ A SISTEMELOR DE CONVERSIE** ELECTRO-ULTRAACUSTICĂ

În prezent, echipamentele **electro-ultraacustice** sunt utilizate, practic, în exclusivitate, pentru generarea vibrațiilor mecanice de frecvență ultrasonoră prin transformarea energiei electrice.

Un sistem de conversie electro-ultraacustică (Fig. 1.5.) se compune din:



Fig. 1.5. Sistem de conversie electro-ultraacustică (schema bloc)

- Sursa de energie primară (1) denumită *generator de ultrasunete*, este modulul funcțional destinat să prelucreze parametrii energiei electrice disponibile la rețea (tensiune, frecvență, număr faze etc.) astfel încât să furnizeze la ieșire un semnal electric compatibil cu condițiile necesare alimentării transductorilor electroacustici la rezonanță;
- Convertorul de energie (2) denumit *transductor electroacustic* transformă cu un randament convenabil energia electrică în energie mecanică (ultraacustică) radiantă;
- Element de adaptare acustică (3) denumit și *ghid de undă* sau *transformator acustic* destinat realizării unui cuplaj mecano-acustic eficient între transductor (emițător) și mediul activat ultrasonic (receptor), adaptând parametrii energiei acustice (intensitate, amplitudine etc.) corespunzător cerințelor aplicației tehnologice;
- Scula de lucru (4) denumită și *sonotrodă* cuplată mecano-acustic cu ghidul de undă și în contact direct cu mediul supus acțiunii tehnologice a unasuneteror.

În practică există o mare diversitate de tipuri și forme constructive pentru componentele sistemului de conversie electro-ultraacustică, funcție de destinația aplicativă [1.5].

#### 1.2.1. Transductori electroacustici de ultrasunete

Dispozitivul numit **transductor electroacustic** este elementul esențial al echipamentului ultrasonic: prin poziția sa în fluxul conversiei electroacustice, transductorul constituie un diport hibrid care realizează cuplajul între două circuite de natură diferită – circuitul electromagnetic și circuitul mecano-acustic (Fig. 1.6.).

Transductorii electroacustici convertesc energia electrică în energie ultrasonică prin folosirea unor materiale cu proprietăți deosebite: **magnetostricțiunea** (efectul piezomagnetic) și **electrostricțiunea** (efectul piezoelectric).



Fig. 1.6. Diport hibrid electrmagnetic - mecano-acustic

Descrierea matematică a comportării unui astfel de diport hibrid având o poartă electrică și o poartă mecanică se face pe baza conceptelor din teoria sistemelor, corespunzător analogiei electromecanice de tip I [1.6]:

 $\begin{cases} Forța vibratoare \underline{F} & \longrightarrow tensiunea electrică \underline{U} \\ Viteza de vibrație \underline{v} & \longrightarrow intensitatea curentului electric \underline{I} \end{cases}$ 

Relațiile dintre mărimile de stare ce caracterizează – la modul general – funcționarea transductorului electroacustic, conduc la sistemul :

$$\begin{cases} \underline{U} = \underline{Z}_{e} \cdot \underline{I} + \underline{K} \cdot \underline{v} \\ \underline{F} = -\underline{K} \cdot \underline{I} + \underline{Z}_{m} \cdot \underline{v} \end{cases}$$
(1.23.)

unde:

<u>U</u> este tensiunea electrică aplicată la poarta electrică

I – intensitatea curentului electric stabilit la poarta electrică

<u>F</u> – forța perturbatoare ce acționează la poarta mecanică

 $\underline{v}$  – viteza de vibrație (coliniară cu direcția forței <u>F</u> la poarta mecanică)

$$\frac{\overline{Z}}{\underline{z}}_{e} = \frac{\overline{E}}{\underline{I}} \Big|_{\underline{Y}=0} - \text{impedanța electrica parțiala (transductor biocat mecanic)} \\ = \frac{\overline{E}}{\underline{V}} \Big|_{\underline{I}=0} - \text{impedanța mecanică parțială (transductor în gol electric)}$$

$$\underline{K} = \frac{\underline{U}}{\underline{v}} \Big|_{\underline{I}=0} = -\frac{\underline{F}}{\underline{I}} \Big|_{\underline{v}=0} - \text{factorul de conversie electromecanic}$$

Ca interpretare fizică, sistemul (1.23.) evidențiază comportarea hibridă a transductorului:

- intensitatea curentului electric ( $\underline{I}$ ) prin transductor se stabilește atât sub acțiunea tensiunii electrice ( $\underline{U}$ ) aplicate la borne cât și a tensiunii (- $\underline{K}$ . $\underline{v}$ ) datorate efectului piezoelectric (piezomagnetic) direct;
- viteza de vibrație ( $\underline{v}$ ) rezultă atât pe seama forței perturbatoare ( $\underline{F}$ ) aplicată din exterior cât și a forței ( $\underline{K}$ . $\underline{I}$ ) datorate efectului piezoelectric (piezomagnetic) invers

Cazul transductorului electroacustic generator de vibrații mecanice la frecvență ultrasonoră sub acțiunea unei excitații electrice corespunzătoare, se regăsește în sistemul (1.23.) făcând F=0. Rezultă:

$$\underline{U} = \left(\underline{Z}_{e} + \frac{\underline{K}^{2}}{\underline{Z}_{m}}\right) \cdot \underline{I} = \underline{Z}_{ech} \cdot \underline{I}$$
(1.24.)

Relația (1.24.), ca descriere matematică a comportării transductorului electroacustic, oferă posibilitatea **modelării** stării de vibrație cu ajutorul unor circuite electrice echivalente cu parametrii distribuiți unde, mărimile fizice caracteristice sistemului mecanic au corespondență in anumiți parametrii ai schemei electrice echivalente.

A. TRANSDUCTORII MAGNETOSTRICTIVI sunt dispozitive de conversie electroacustică bazate pe proprietățile piezomagnetice ale unor materiale de tip feromagnetic (nichel, alfer, permalloy, ferite magnetostrictive etc.) supuse magnetizării periodice într-un câmp magnetic exterior.

Deformația specifică (dilatare sau comprimare) obținută ca rezultat al interacțiunilor magnetoelastice între mărimile electromagnetice (inducția, intensitatea câmpului magnetic) și mărimile mecanice (eforturi interne, deformații interne) este [1.4] :

$$\frac{\Delta\ell}{\ell} = K_m \cdot \frac{B^2}{Y} = K_m \cdot \frac{(\mu \cdot H)^2}{Y}$$
(1.25.)

unde:

 $\begin{array}{ll} \Delta \ell / \ell & \mbox{este deformația liniară absolută / dimensiunea liniară inițială a corpului;} \\ Y & - \mbox{modulul de elasticitate (Young) al materialului, pe direcția deformației;} \\ K_m [N/m^2T^2] & - \mbox{constanta magnetostrictivă a materialului;} \\ B=\mu H & - \mbox{inducția câmpului magnetic rezultant în material.} \end{array}$ 

În cazul aplicării unui câmp magnetic variabil:  $H=H_m \sin \omega t$ , se pot obține oscilații mecanice pe seama deformațiilor succesive care apar; oscilațiile mecanice astfel obținute devin foarte intense dacă frecvența câmpului magnetic excitator coincide cu frecvența proprie de rezonanță a corpului. În măsura în care frecvențele se încadrează în domeniul ultrasonic, corpul cu proprietăți magnetostrictive, funcționează ca transductor electroacustic generator de ultrasunete.

Fenomenul de magnetostricțiune se manifestă –evident– numai în intervalul temperaturilor inferioare temperaturii Curie specifice materialului respectiv; peste acest prag nu se generează deformații magnetostrictive.

**B. TRANSDUCTORII PIEZOELECTRICI** sunt dispozitive convertoare care realizează transformarea energiei electrice în energie mecanică (acustică) radiantă pe baza **efectului piezoelectric invers.** 

Efectul piezoelectric invers constă în apariția unor modificări dimensionale și a unor eforturi mecanice interne în materialele cu proprietăți piezo-active supuse acțiunii unui câmp electric exterior. Deformația specifică rezultantă este [1.4] :

$$\frac{\Delta l}{l} = K_p \cdot \frac{U}{l} = K_p \cdot E$$
(1.26.)

unde:

Kp [m/V]este constanta piezoelectrică a materialului ;U- tensiunea electrică aplicată;E- intensitatea câmpului electric aplicat.

Sub acțiunea unui câmp electric alternativ:  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_m \sin \omega t$  se pot obține oscilații mecanice sub forma unor deformatii succesive (comprimări și dilatări) suferite de materialul cu proprietăți piezo-active. Dacă frecvența câmpului electric excitator corespunde cu frecvența proprie de rezonanță a materialului, atunci materialul piezo-activ excitat electric se comportă ca transductor electroacustic generator de ultrasunete.

Materialele cu proprietăți piezo-active capabile să îndeplinească funcția de transductor electroacustic generator de ultrasunete se caracterizează – sintetic – printr-un factor de cuplaj electromecanic  $K_{em}$  de valoare cât mai mare [1.7]:

$$K_{em} = \sqrt{\frac{W_m}{W_e}} = K_p \sqrt{\frac{Y}{\varepsilon}}$$
(1.27.)

unde:

W<sub>m</sub> este energia mecanică debitată de transductor;

We – energia electrică absorbită de transductor;

Y – modulul de elasticitate (Young) al materialului;

 $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  – constanta dielectrică a materialului piezo-activ;

Cerințele calitative specifice au făcut ca materialele piezo-active naturale (cuarț, sarea Seignette, sarea Rochelle etc.) să nu corespundă funcției de transductor; în schimb materialele sinterizate din categoria **ceramicilor electrostrictive polarizate** (policristaline și dielectrice) stau la baza fabricației unei game extrem de diversificate de transductori electroacustici de ultrasunete. Cele mai reprezentative materiale din această categorie sunt [1.8], [1.9], [1.10]: zirconat-titanat de plumb (PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>) denumit comercial PZT, titanat de bariu (BaTiO<sub>3</sub>), niobat de litiu (LiNbO<sub>3</sub>), tantalat de litiu (LiTaO<sub>3</sub>), niobat de plumb (PbNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

În Tabelul 1.2 sunt prezentați câțiva parametrii caracteristici unor materiale piezoceramice utilizate pe scară largă la realizarea transductorilor electroacustici de ultrasunete [1.9].

		Tablelul 1.2.
MATERIAL	ZIRCONAT – TITANAT DE	TITANAT DE BARIU -
PARAMETRI	$\mathbf{PLUWB} - \mathbf{PLI} (\mathbf{POZr}_{1-x}\Pi_x \mathbf{U}_3)$	(BaliO <sub>3</sub> )
Factor de cuplaj electromecanic K <sub>em</sub> [-]	0,45	0,35
Randament electroacustic n <sub>ea</sub> [%]	0,9 – 0,96	0,875 - 0,94
Densitate γ [kg/dm <sup>3</sup> ]	7,45 - 7,65	5,3 - 5,6
Modul de elasticitate Y[N/m <sup>2</sup> ]	$(6,4-8,4).10^{10}$	$(11 - 11, 9).10^{10}$
Permitivitate electrică relativă ɛ <sub>r</sub> [-]	(1050 –2600)/1 kHz	(640 – 1250)/ 1 kHz
Factor de pierderi dielectrice tg δ [–]	(4 – 20).10 <sup>-3</sup> /1 kHz	(5 – 7).10 <sup>-3</sup> /1 kHz
Constanta piezoelectrică K <sub>p</sub> [m/V]	$(330 - 670).10^{-12}$	$(123 - 248). 10^{-12}$
Temperatura Curie $\theta_c$ [°C]	220 - 350	115 - 140

Materialele piezoceramice satisfac și din punct de vedere tehnologic (procedeu de execuție prin sinterizare din pulberi) o serie de cerințe constructiv-funcționale impuse transductorilor - electroacustici de ultrasunete:

- forme constructive diverse (plăci, discuri, inele, tuburi, bare, lentile etc.);
- moduri de vibrație diferite (radial, axial );
- frecvențe de rezonanță într-o plajă largă de valori (20kHz 10 MHz);
- puteri radiante într-un domeniu larg (fracțiuni de watt sute de watt);
- robustețe mecanică și termică ridicată;

Din punct de vedere **acustic**, transductorii se dimensionează pe baza unor criterii constructivfuncționale esențiale:



Fig. 1.7. Transductori electroacustici piezoceramici (variante constructive)

• dimensiunea coliniară cu direcția de vibrație (grosimea g, respectiv lungimea d – Fig. 1.7.), rezultă din condiția ca transductorul să se comporte ca un element rezonant acordat în semiundă ( $\lambda/2$ ) cu frecvența nominală de funcționare ( $v_N$ ):

$$g = \frac{\lambda}{2} = \frac{c}{2\nu_N} = \frac{1}{2\nu_N} \sqrt{\frac{Y}{\gamma}}$$
(1.28)

astfel încât la ambele sale extremități să apară **ventre** de oscilație datorate undelor staționare care se stabilesc în materiale.

• aria suprafeței radiante  $(S_T)$  rezultă din condiția ca transductorul să debiteze puterea acustică nominală  $(P_{acN})$  în mediul activat ultrasonic:

$$S_T = \frac{P_{acN}}{I_a} = \eta_{ea} \frac{P_{eN}}{I_a}$$
(1.29.)

unde:

P<sub>eN</sub> este puterea electrică nominală a transductorului ;

 $\eta_{ea}$  – randamentul electro-acustic al transductorului;

astfel încât să se obțină intensitatea acustică radiantă  $I_a$  [W/m<sup>2</sup>] necesară în procesul tehnologic respectiv.

Sub aspect constructiv, transductorii electroacustici piezoceramici se realizează practic în câteva variante prezentate schematic în Fig. 1.7. și răspândite pe scară largă în dotarea echipamentelor electro-ultraacustice :

- transductor simplu (Fig. 1.7. a) format dintr-o placă (disc, inel) piezoceramică polarizată corespunzător modului de vibrație axial şi având grosimea g= λ/2;
- transductor compus (Fig. 1.7. b) format dintr-o placă (disc, inel) piezoceramică polarizată corespunzător modului de vibrație axial și având grosimea g= λ/4, îmbinată rigid cu o placă metalică (din titan, aluminiu sau aliaje ale acestora) cu rol de radiator acustic având grosimea d= λ/4. În ansamblu, transductorul compus vibrează ca un singur corp de grosime g+d acordat în semiundă pe frecvența de rezonanță v<sub>N</sub>.

#### 14 UTILIZAREA ECHIPAMENTELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE

• transductor compus tip "sandwich" (Fig. 1.7. – c) format din una sau mai multe plăci (discuri, inele) piezoceramice polarizate corespunzător modului de vibrație axial, încastrate pretensionat între două armături metalice având rolul de reflector acustic (placa din oțel de grosime  $d_2$ ) respectiv radiator acustic (placa din titan, aluminiu etc. de grosime  $d_1$ ). Dimensionarea grosimii tronsoanelor se face similar - conform relației (1.28) – astfel încât în ansamblu transductorul să se comporte ca un rezonator acordat în semiundă pe frecvența nominală de funcționare  $v_N$ .

Soluțiile constructive compuse permit realizarea unor transductori electroacustici piezoceramici de puteri mari  $(10^2 - 10^3 \text{ W})$  și frecvențe relativ joase (20kHz - 50 kHz) destinați să echipeze instalațiile tehnologice cu activare ultraacustică. Construcția tip "sandwich" este în prezent cea mai robustă și cea mai frecvent întâlnită.

Din punct de vedere **electric**, transductorul piezoceramic generator de ultrasunete se modelează cu schema electrică echivalentă (Fig. 1.8.-a) rezultată - pe baza analogiei electromecanice – din relația (1.24.) cu particularizările de rigoare.



Fig. 1.8. Schema electrică echivalentă a transductorului electroacustic piezoceramic

Comportarea transductorului precum și evaluarea performanțelor sale, atât în gol cât și în sarcină, se obțin din studiul schemei electrice echivalente.

Cu ajutorul parametrilor schemei electrice echivalente se pot determina:

• factorul de pierderi dielectrice

$$rg \delta = \frac{X_{C0}}{R_0} = \frac{1}{\omega \cdot R_0 \cdot C_0}$$
 (1.30.)

• factorul de calitate mecanic:

$$\begin{cases} Q_{m0} = \frac{X_{CS}}{R_1} = \frac{1}{\omega \cdot R_1 \cdot C_S} & -\ln \operatorname{gol}(R_m = 0) \\ Q_m = \frac{X_{CS}}{R_1 + R_m} = \frac{1}{\omega \cdot C_S(R_1 + R_m)} & -\ln \operatorname{sarcin}\check{a} \end{cases}$$
(1.31.)

• puterea disipată totală (mecanic și electric)

$$P_{d} = \frac{U^{2}}{X_{C_{u}}} \left( \operatorname{tg} \delta + \frac{C_{s}}{C_{u}} \cdot \frac{Q_{m}^{2}}{Q_{m}} \right) \quad [W]$$
(1.32.)

• randamentul electroacustic

$$\eta_{ea} = \frac{Q_m}{Q_m + \left(\frac{C_0}{C_S}\right) \cdot \operatorname{tg} \delta} \cdot \left(1 - \frac{Q_m}{Q_{m_0}}\right)$$
(1.33.)

Schema electrică echivalentă poate fi redusă la schema echivalentă serie (Fig. 1.8. – b) care prezintă impedanța  $\underline{Z}_{ech}=R_{ech}+j X_{ech}$  măsurabilă la bornele transductorului.

Variația modulului impedanței  $\underline{Z}_{ech}$  cu frecvența tensiunii de alimentare prezintă o alură **neliniară** caracteristică (Fig. 1.9.), remarcabilă prin punctele de extrem:



Fig. 1.9. Caracteristica  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$  pentru transductorul electroacustic piezoceramic

În punctul R ,la care modulul impedanței obține o valoare minimă se evidențiază frecvența de rezonanță (serie):

$$v_R = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_s \cdot C_s}} \tag{1.34.}$$

iar în punctul A, la care modulul impedanței atinge valoarea maximă se evidențiază frecvența de anti-rezonanță (paralel):

$$v_{A} = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_{s} \cdot \frac{C_{0} \cdot C_{s}}{C_{0} + C_{s}}}}$$
(1.35.)

unde L<sub>S</sub>, C<sub>S</sub>,C<sub>0</sub> sunt parametrii din schema electrică echivalentă (Fig. 1.8.-a).

Deoarece în parametrii schemei electrice echivalente se reflectă și influența mărimilor fizice de natură neelectrică ce acționează la poarta mecanică a transductorului, coordonatele punctelor extreme R și A sunt sensibil influențate de regimul de funcționare al transductorului în cadrul sistemului de conversie electro-ultraacustică (în gol, respectiv în sarcină).

Determinarea experimentală a curbei  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$  furnizează informații esențiale pentru caracterizarea comportării transductorului electroacustic generator de ultrasunete (frecvențele  $v_R$  și  $v_A$ ; valoarea parametrilor schemei electrice echivalente; evaluarea performanțelor transductorului conform relațiilor (1.30.) – (1.33.).

În cadrul echipamentelor electro-ultraacustice destinate aplicațiilor tehnologice active, transductorii piezoelectrici funcționează corespunzător la **frecvența de rezonanță (serie)**  $v_R$ ; în consecință, componentele sistemului de conversie electro-ultraacustică (Fig. 1.5.) trebuie să fie obligatoriu dimensionate și acordate pe frecvența  $v_R$  impusă de transductor.

#### 1.2.2. Generatoare electronice pentru ultrasunete

Alimentarea cu energie electrică a transductorilor electroacustici generatori de ultrasunete se realizează – în condiții specifice – de la surse electronice capabile să convertească parametrii energiei electrice de intrare (disponibile la rețea) în tensiuni și curenți de ieșire având amplitudinea, frecvența și faza adecvate excitării transductorului electroacustic.

Aceste surse electrice specializate, numite, sunt **convertoare statice** cu circuit intermediar de tensiune continuă.

În gama frecvențelor (20 kHz – 100 kHz) și puterilor (50 W – 3 kW) uzuale în aplicațiile active ale ultrasunetelor, generatoarele actuale sunt realizate cu tranzistoare de putere bipolare (BJT), MOSFET, sau IGBT și se caracterizează prin performanțe deosebite în putere, randament, frecvență, stabilitate, control automat, robustețe și fiabilitate [1.5].

Din punct de vedere al configurației constructiv-funcționale, câteva structuri tipice sunt întâlnite în cadrul sistemelor de conversie electro-ultraacustică:

A. GENERATORUL CU OSCILATOR PILOT (în buclă deschisă) are, în principiu, structura conform schemei bloc din Fig. 1.10.



Fig. 1.10. Generator cu oscilator pilot (schema bloc)

Frecvența oscilatorului se reglează manual din exterior, în sensul acordării pe frecvența de rezonanță a transductorului, funcție de indicația unei situații de **extrem** (curent maxim, defazaj minim) ori de câte ori modificarea parametrilor fizici ai procesului activat ultrasonic o impune. Necesitatea reacordării frecvente a generatorului – procedeu greoi din punct de vedere operațional pentru un echipament tehnologic – limitează utilizarea generatorului cu această structură doar în aplicații de laborator, cercetare, testare etc.

**B. GENERATORUL CU REACȚIE POZITIVĂ DE MIȘCARE,** având structura de principiu conform schemei bloc din Fig. 1.11., dispune de un circuit de control automat al frecvenței (CAF) pe baza prelucrării unei informații de la transductorul electroacustic ce constituie sarcina generatorului.



Fig. 1.11. Generator cu reacție pozitivă de mișcare (schema bloc)

Traductori de tip capacitiv (accelerometru) sau inductiv (bobina de reacție) cuplați mecanic cu blocul ultrasonic în vibrație furnizează un semnal care prezintă un extrem la rezonanța mecanică. Acest semnal, inclus într-o buclă de reacție pozitivă, pilotează oscilatorul în sensul calării pe frecvența de rezonanță mecanică.

Deși adecvată din punct de vedere teoretic, această metodă s-a dovedit puțin fiabilă în practică datorită riscului furnizării de semnale false cauzate de imprecizia și inconstanța fixării mecanice a traductorului pe blocul ultrasonic în vibrație.

C. GENERATORUL CU REACȚIE POZITIVĂ INTRINSECĂ are structura figurată în schema bloc din Fig. 1.12. și funcționează pe principiul controlului automat al frecvenței pornind de la informația furnizată de **defazajul** dintre tensiunea la bornele transductorului și curentul prin transductorul electroacustic.



Fig. 1.12. Generator cu reactie pozitivă intrinsecă (schema bloc)

La frecvența de rezonanță, defazajul respectiv este **nul** deoarece impedanța echivalentă a transductorului prezintă caracter pur **rezistiv.** Condiția de calare a generatorului pe frecvența de rezonanță a blocului ultrasonic se realizează cu ajutorul unui circuit cuadripol de reacție pozitivă care furnizează la ieșire un semnal în fază cu semnalul de la bornele *impedanței acustice de mișcare* ( $\underline{Z}_{\underline{r}}$ ) a transductorului, atât în regim static cât și în regim dinamic (când se modifică atât sarcina acustică cât și – implicit – frecvența de rezonanță a blocului ultrasonic).

Pentru funcționarea în condiții optime a ansamblului generator – sarcină (transductor electroacustic) este necesară cunoașterea modului în care se reflectă comportarea transductorului la poarta electrică, în funcție de frecvență și în funcție de caracterul și fluctuațiile încărcării acustice la poarta mecanică.

In cazul, extrem de răspândit, al invertoarelor rezonante (Fig. 1.13.), transductorul este parte integrantă din circuitul oscilant stabilit la ieșire.



Obținerea nivelului maxim al puterii de ieșire depinde de alegerea adecvată a inductivității bobinei de șoc conectate în serie cu transductorul și de raportul de transformare al transformatorului de ieșire a invertorului [1.11]:

$$P_{(\omega)} = \frac{C_s^2 R_m^2 \omega^2 \left\{ (C_0 C_s R_m \omega)^2 + \left[ C_0 \left( 1 + L_s C_s \omega^2 \right) + C_s \right]^2 \right\}}{C_s R_m \omega^2 \left[ (C_0 C_s R_m \omega)^2 + C_s \left( 1 - L_s C_s \omega^2 \right) + C_0 \left( 1 - L_s C_s \omega^2 \right)^2 \right]^2}$$
(1.36.)

unde:

 $C_0, C_s, L_s, R_m$  sunt parametrii de circuit din schema electrică echivalentă a transductorului electroacustic;  $\omega=2\pi\nu$  - pulsația ( $\nu$  - frecvența)

Generatoarele electronice pentru ultrasunete prezintă, în general, impedanțe dinamice de ieșire foarte mici în raport cu impedanța electrică echivalentă a transductorului electroacustic, ceea ce le conferă caracterul de generator de tensiune constantă.

Comportarea ansamblului generator - transductor (sarcină) în funcție de încărcarea acustică ( $R_m$ ) variabilă este relevată în diagramele din Fig. 1.14. pentru două ipoteze de lucru [1.12].

Pentru cazul excitării transductorului la frecvența de rezonanță (serie)  $v_R$ , puterea absorbită este minimă la încărcare acustică nulă și reprezintă numai puterea disipată pe transductorul în gol (Fig. 1.14. – a). Puterea vehiculată în sistem crește proporțional cu încărcarea acustică  $R_m$ , la o disipare practic constantă.

Pentru cazul excitării transductorului la frecvența de antirezonanță (paralel)  $v_A$ , puterea disipată pe transductor este maximă în gol (Fig. 1.14. – b), existând pericolul real de distrugere a transductorului. Puterea vehiculată în sistemul generator – transductor scade cu creșterea încărcării acustice  $R_m$ , ceea ce constituie un mod anormal de funcționare.

In concluzie, transductorii electroacustici generatori de ultrasunete pentru aplicații tehnologice trebuie să fie excitați de generatorul electronic la frecvența de rezonanță (serie)  $v_{R}$ . Această condiție conduce la o disipare minimă și o mare flexibilitate față de variațiile încărcării acustice în procesul tehnologic.



Fig. 1.14. Comportarea ansamblului generator - transductor în funcție de încărcarea acustică

#### 1.2.3. Elemente de adaptare acustică

În ansamblul sistemului de conversie electro-ultraacustică, subansamblul mecanic (Fig. 1.15.) format din : transductor electroacustic (1), elemente de cuplaj (2), ghid de undă (3) și scula de lucru (4) se numește **bloc ultrasonic.** 



Fig. 1.15. Bloc ultrasonic

Blocul ultrasonic în ansamblu precum și tronsoanele componente în parte sunt elemente acordate pe frecvența de rezonanță a transductorului.

Determinarea prin calcul a dimensiunilor și solicitărilor mecanice a tronsoanelor componente se poate face pornind de la forma particulară a ecuației diferențiale de propagare a undelor longitudinale plane de-a lungul unei axe, într-un conductor acustic de secțiune variabilă, elastic și omogen (Fig. 1.16.) [1.1]:

$$\frac{d^2\xi}{dx^2} + \frac{1}{S(x)} \cdot \frac{dS(x)}{dx} \cdot \frac{d\xi}{dx} + k^2 \cdot \xi = 0$$
(1.37.)

unde :

 $\xi(x,t)$  este elongația mișcării oscilatorii a punctelor materiale ale mediului; S(x) – aria secțiunii transversale a conductorului acustic la cota x;

 $k=\omega/c=2\pi/\lambda$  – numărul de undă;

ecuația (1.37.) fiind cunoscută ca ecuația lui Webster.



Fig. 1.16. Conductor acustic cu secțiune variabilă

Criteriile care stau la baza dimensionării elementelor de adaptare acustică sunt :

• frecvența de rezonanță a ansamblului cât și a elementelor componente (fiecare în parte) trebuie să fie **identică** cu frecvența de rezonanță a transductorului;

#### 20 UTILIZAREA ECHIPAMENTELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE

- suprafețele radiante (extremitățile S<sub>0</sub>, S<sub>L</sub> ale tronsoanelor) trebuie să fie situate în **ventrele** undelor staționare care se stabilesc în blocul ultrasonic;
- zona de fixare mecanică a blocului ultrasonic, în raport cu carcasa fixă a echipamentului, trebuie să fie situată în unul din **nodurile** undelor staționare;
- solicitările mecanice  $\sigma(x)$  în orice secțiune trebuie să fie **inferioare** limitelor admisibile la oboseală ( $\sigma_{ob}$ ) pentru materialul ales:

$$\sigma(x) = Y \cdot \frac{d\xi}{dx} < \sigma_{ob}$$
 (1.38.)

unde:

 $d\xi/dx$  este alungirea specifică (deformația elastică)

Rezolvarea ecuației Webster (1.37.) este posibilă prin metode numerice, cu precizarea condițiilor inițiale și condițiilor la limită specifice. Sunt valabile condițiile generale de continuitate, conform cărora:

- la trecerea de la o formă de variație a secțiunii S(x) la alta, în planul de separație amplitudinea de vibrație și forța se conservă;
- la trecerea dintr-un mediu caracterizat prin impedanța acustică specifică  $z_{1=\gamma_1c_1}$  în alt mediu cu impedanța acustică specifică  $z_{2=\gamma_2c_2}$ , în planul de separație amplitudinea de vibrație și forța se conservă.

Atât proiectarea cât și execuția elementelor de adaptare acustică impun precizii extrem de ridicate (toleranțe dimensionale extrem de strânse). O condiție esențială pentru asigurarea concordanței între calculele de proiectare și procesul real de propagare a undelor ultrasonore prin conductorul acustic este cunoașterea și utilizarea în calcul a valorii reale, cât mai exacte, pentru viteza (c) de propagare a undelor longitudinale în materialul ales [1.13].

Elementele de adaptare acustică se execută din metale și aliaje cu proprietăți mecanice și acustice adecvate: modul de elasticitate longitudinal de valoare mare, solicitări limită admisibile la oboseală ridicate, impedanță acustică specifică de valoare redusă etc. Cele mai utilizate materiale sunt : titanul și aliajele sale, aliaje ale aluminiului din categoria duraluminiu, oțeluri de scule și inoxidabile etc.

În cadrul echipamentelor tehnologice cu activare ultrasonică elementele de adaptare acustică se identifică cel mai frecvent cu bare metalice având secțiunea circulară de arie variabilă de-a lungul axei x:  $S(x)=\pi .D^2(x)/4$ . Cele mai uzuale geometrii pentru aceste conductoare acustice cu rol de **ghid de undă** sunt (Fig. 1.17. a, b, c):



Fig. 1.17. Elemente de adaptare acustică. Forme geometrice uzuale

• cilindric în trepte (Fig. 1.17. – a) având:

$$S(x) = \begin{cases} S_0 - \text{pentru } x \in [0, x_1) \\ \\ S_L - \text{pentru } x \in [x_1, L] \end{cases}$$
(1.39.)

• conic /tronconic (Fig. 1.17. – b) având

$$S(x) = S_0 (1 - x \cdot tg\theta)^2$$
 (1.40.)

unde:

 $tg \theta = (D_L - D_0) / 2L$ 

• exponențial (Fig. 1.17. -c) având:

$$S(x) = S_0 e^{-2x \frac{\ln(D_L / D_u)}{L}}$$
(1.41.)

precum și configurații mai complexe, constând din tronsoane cu diferite moduri de variație S(x) pe lungimea L.

Funcțional, elementele de adaptare acustică transportă energia mecanică de vibrație după direcția și în sensul dorit și se caracterizează prin factorul de amplificare sau de atenuare:

$$k_{a} = \frac{\xi_{L}}{\xi_{0}} = \frac{S_{0}}{S_{L}} = \left(\frac{D_{0}}{D_{L}}\right)^{2} = \begin{cases} >1 \\ <1 \end{cases}$$
(1.42.)

unde :

 $\xi_L/\xi_0$  este amplitudinea de oscilație în secțiune de ieșire (L) respectiv de intrare (O) a ghidului de undă

Ghidurile de undă cu  $k_a>1$  se cunosc sub denumirea de **concentratoare**, iar cele cu  $k_a<1$  sunt **difuzoare** (dispersoare).

Totodată, ghidurile de undă asigură **adaptarea impedanțelor acustice** între sursă (transductorul, ca emițător) și mediul activat ultrasonic (ca receptor).

## **1.3. MODELAREA MATEMATICĂ A UNOR FENOMENE SPECIFICE SISTEMELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE**

Din ecuația generală a undelor, prin aplicarea unor restricții adecvate (condiții la limită) se pot obține soluții pentru dimensionarea componentelor sistemului ultraacustic, pentru analiza propagării undelor, pentru determinarea experimentală a unor parametrii caracteristici etc.

#### 1.3.1. Ecuațiile sistemului oscilant mecanic elementar

O undă acustică poate exista într-un mediu numai dacă mediul are **masă** și proprietăți **elastice** (ultrasunetele **nu** se pot propaga prin **vid**).

Principial. un sistem oscilant mecanic (Fig.1.18) în regim permanent armonic este sediul unor vibrații mecanice întreținute de forța perturbatoare periodică:  $f(t)=F \sin \omega t$  care transmite sistemului energie din exterior.



Fig. 1.18. Forțele care acționează în sistemul oscilant elementar F<sub>i</sub> - forța inerțială; F<sub>r</sub> - forța rezistivă; F<sub>e</sub> - forța elastică.

Ecuația de mișcare, stabilită pe baza echilibrării forțelor concurente, este  $(f(t)=F_1+F_r+F_e)$ :

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} + 2\delta \cdot \frac{d\xi}{dt} + \omega_0^2 \cdot \xi = \frac{F}{M}\sin\omega t$$
(1.43.)

unde:

$$\xi \qquad \text{este elongația mișcării oscilatorii;} \\ \delta = R_m 2M [s^{-1}] \qquad - \text{coeficient de transmission} \\ \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{MC_m}} = 2\pi v_0 \quad - \text{pulsația proprie sistemului oscilant (}v_0 - \text{frecvența proprie)}$$

iar soluția generală a acestei ecuații diferențiale liniare de ordinul II și neomogene este:

$$\xi = K_1 \cdot e^{-\hat{\omega}} \cdot \sin(\omega_p t - \varphi) + K_2 \sin(\omega t - \psi)$$
(1.44.)

unde:

 $\omega_p = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$  este pseudopulsația sistemului oscilant; K<sub>1</sub>,K<sub>2</sub> - constante de integrare, determinabile din condițiile inițiale;

Expresia (1.44.) descrie comportarea sistemului oscilant mecanic în regim permanent armonic, finite, die for encoulorate oscilațiile forțate (termenul I) cu oscilațiile forțate (termenul II) impuse de forța perturbatoare f(t). Regimul staționar se instalează după **timpul de relaxare**:  $t_r = \delta^{-1}$  când se poate considera că regimul tranzitoriu practic s-a încheiat.

Fenomenul de **rezonanță**, asociat prin definiție regimului **permanent armonic**, constă în faptul că – pentru o forță perturbatoare de modul și fază constante, dar cu pulsația  $\omega$  variabilă – amplitudinea K<sub>2</sub> a mișcării oscilatorii forțate ia o valoare **maximă** (Fig. 1.19.) pentru o anumită pulsație (frecvență) diferită de zero sau infinit:

$$\omega_r = \sqrt{\omega_0^2 - 2\delta^2} \tag{1.45.}$$

unde:

 $\omega_r = 2\pi v_r$  este pulsația de rezonanță ( $v_r$  - frecvența de rezonanță)



Fig. 1.19. Rezonanța mișcării oscilatorii permanent armonice

Acest fenomen este esențial în comportarea sistemelor ultraacustice care – pentru a genera oscilații de mare intensitate – trebuie să funcționeze acordat pe **frecvența de rezonanță**.

Sistemul oscilant considerat sursă de vibrații mecanice transferă mediului înconjurător energia ultraacustică prin intermediul unei interfețe radiante; starea de vibrație se propagă în mediu sub formă de unde elastice.

#### 1.3.2. Ecuațiile undelor elastice

Un mediu elastic poate fi considerat ca o serie de mase elementare omogene infinitezimale conexate prin forțe elastice elementare (*resorturi*). Sub acțiunea unei forțe perturbatoare periodice, comportarea mediului la nivel infinitezimal este similară cu cea a sistemului oscilant mecanic elementar. transmiterea din aproape – în – aproape a deformației elastice ( $\xi$ ) determinată de forța perturbatoare conduce la expresia **undei plane longitudinale unidirecționale**, fără pierderi:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$$
(1.46.)

unde:

c este viteza propagării perturbației de la element la element în sistem (viteza ultrasunetului în mediu, conform relațiilor (1.5) - (1.10))

x - direcția (axa) în care se propagă perturbația elastică în sistem

În cazul cel mai general se iau în considerare toate direcțiile posibile de propagare, rezultanti expresia generale a undei (ecuaçia diministratica a undei):

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \Delta \xi = c^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \xi$$
(1.47)

Operatorul Laplace  $\Delta \xi$  poate fi exprimat în orice sistem de coordonate; de regulă se alege sistemul de coordonate ce corespunde cel mai bine cu configurația frontierelor: coordonate carteziene pentru o configurație rectangulară, coordonate sferice pentru un sistem sferic sau coordonate cilindrice pentru sisteme cilindrice.

În medii neomogene, viteza de propagare este funcție de coordonatele spațiale; sunt cunoscute multe soluții posibile pentru exprimarea ecuației generale a undei în acest caz [1.1] - [1.4].

Soluția generală pentru ecuația undei plane longitudinale (1.46.), în ipoteza unui sistem liniar este :

$$\xi = f_1(ct - x) + f_2(ct + x)$$
(1.48.)

care, din punct de vedere matematic, poate fi periodică sau neperiodică. Ca interpretare fizică, termenul  $f_1(ct-x)$  reprezintă o undă ce se propagă în sensul pozitiv al direcției x, iar termenul  $f_2(ct+x)$  reprezintă o undă ce se propagă în sens contrar. Funcțiile  $f_1$  și  $f_2$  sunt determinabile pe baza condițiilor la limită accesibile în diverse cazuri particulare.

Expresiile (1.46.) și (1.47.) sunt satisfăcătoare pentru descrierea fenomenelor de propagare în sisteme reale cu pierderi disipative **neglijabile**; dacă pierderile sunt **semnificative**, ecuațiile undelor trebuie să țină cont de aceasta prin corecții adecvate. Astfel, ecuația generală a undei plane-longitudinale cu pierderi este:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \frac{R_m}{\gamma} \frac{\partial \xi}{\partial t} = c^2 \Delta \xi$$
 (1.49.)

unde:

γ

R<sub>m</sub> este rezistența mecanică ce ține cont de frecările disipative din mediu;

- masa specifică a mediului de propagare;

Pierderile de energie sunt întotdeauna prezente într-un sistem oscilant real. Energia introdusă într-un sistem oscilant se regăsește, o parte, ca energie înmagazinată care întreține regimul oscilant permanent armonic și o altă parte care acoperă pierderile energetice (prin disipare fricțională, absorbție și extracție din sistem). Raportul energie înmagazinată / energie disipată e reprezentat de raportul componentelor reactive / componenta rezistivă a impedanței acustice a sistemului (relația (1.4.)) și se cunoaște sub denumirea de **factor de calitate mecanic**  $Q_m$  al sistemului.

#### 1.3,3. Bazele dimensionării transductorilor

În procesul de conversie a energiei din forma electrică în forma mecanică interacțiunea dintre cele două sisteme face ca impedanța electrică să fie influențată de parametrii mecanici (de *mişcare*) și de tipul sarcinii mecanice; componentele mecanice sunt impedanțe reale care pot fi calculate prin transformări adecvate. În plus, transductorii pentru aplicații de mare intensitate prezintă caracteristici **neliniare** specifice: apar neliniarități în curbele de eforturi – deformații ale materialelor utilizate, în interacțiunile electro-mecanice la diferite tensiuni de excitare, precum și în variația impedanței acustice de sarcină la diferite nivele de intensitate.

A. TRANSDUCTORUL PIEZOELECTRIC SIMPLU (Fig. 1.7.-a) constând dintr-o placă vibrând în modul axial (pe grosime), poate radia prin ambele suprafețe (sarcină acustică simetrică) sau – mai frecvent – printr-o singură suprafață (sarcină asimetrică), cealaltă față fiind în contact cu aerul (*air - backed transducer* [1.9])

Pentru evaluarea componentelor schemei electrice echivalente (Fig. 1.20.) este necesară



Fig. 1.20. Schema electrică echivalentă a transductorului piezoelectric simplu

conversia impedanțelor mecanice în impedanțe electrice; factorul de transformare  $(\mathbf{k}_{C})$  determinat în funcție de interacțiunile electromecanice din materialul piezoactiv este [1.9] :

$$k_{C} = K_{\rho} \cdot Y \cdot \frac{S}{g} = K_{em} \sqrt{\frac{C_{0}}{C_{m}}} \qquad \left\lfloor \frac{N}{V} \right\rfloor$$
(1.50.)

unde:

$K_p [m/V]$	este constanta piezoelectrică a materialului;
Y	- modulul de elasticitate pe direcția de vibrație;
S/g	<ul> <li>secțiunea / grosimea plăcii piezoelectrice;</li> </ul>
K <sub>em</sub>	- factorul de cuplaj electro-mecanic (relația (1.27.));
C <sub>0</sub>	- capacitatea proprie (statică) a transductorului;
$C_m = g/S.Y [m/N]$	- complianța mecanică a transductorului;

Factorul de conversie ( $k_c$ ) poate fi determinat fie pe baza parametrilor de catalog ( $K_p$ , Y, S, g,  $K_{em}$ , C<sub>0</sub>) ai transductorului, fie pe baza măsurătorilor experimentale.

Elementul piezoelectric este – în virtutea naturii dielectrice a materialului ceramic –un condensator electric având capacitatea :

$$C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{g}$$
(1.51.)

măsurabilă la bornele transductorului le frecuențe depărtate de reconanță (urupl la 1 kHz)

Factorul de cuplaj electromecanic  $K_{em}$  poate ti obținut cu bună aproximație prin măsurarea frecvențelor caracteristice ( $v_R$  și respectiv  $v_A$ ) ale transductorului:

$$K_{em} \approx \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\nu_A - \nu_R}{\nu_R}}$$
(1.52.)
Componentele schemei electrice echivalente (Fig. 1.20.) transductorului piezoelectric simplu, cu sarcină acustică asimetrică, sunt:

• rezistența corespunzătoare sarcinii acustice:

$$R_{m} = \frac{Z_{m}}{4k_{c}^{2}}$$
(1.53.)

unde:

 $Z_m = \gamma_m \cdot c_m \cdot S$  [kg/s] este impedanța acustică caracteristică mediului iradiat ultrasonic, având densitatea  $\gamma_m$  și viteza de propagare a ultrasunetului  $c_m$ ; S este aria suprafeței radiante a transductorului.

• inductivitatea dinamică (serie):

$$L_{S} = \frac{M}{4k_{C}^{2}} \tag{1.54.}$$

unde:

M=y.g.S este masa transductorului

• capacitatea dinamică (serie)

$$C_s = C_m \cdot 4k_c^2 \tag{1.55.}$$

**B. TRANSDUCTORI PIEZOELECTRICI COMPUȘI** (Fig. 1.7. b, c). În cazul transductorilor compuși, prevăzuți prin construcție cu elemente adiționale (radiator, reflector, difuzor etc.) schema electrică echivalentă (Fig. 1.8.) acestora conține în mod necesar componente suplimentare iar valoarea componentelor schemei depinde de geometria, masa și elasticitatea elementelor constructive precum și de modul de funcționare a ansamblului.

Randamentul unui sistem este raportul între puterea furnizată față de puterea totală absorbită de sistem. Referitor la cazul idealizat în schema electrică echivalentă din Fig. 1.20., puterea totală disipată de transductor este aceeași cu puterea radiată în sarcină prin  $R_m$ , adică un asemenea transductor ar avea un randament electro-acustic de 100%!

În realitate, practic, transductorul prezintă pierderi energetice, atât pe partea electrică cât și pe partea mecanică. În mod corespunzător, în schema electrică echivalentă (Fig. 1.8.) sunt prevăzute componentele:

• rezistența de pierderi dielectrice (P<sub>de</sub>) în materialul ceramic al transductorului;

$$R_0 = \frac{U^2}{P_{de}} = \frac{1}{C_0 \cdot \omega \cdot tg\delta}$$
(1.56.)

• rezistența electrică echivalentă pierderilor mecanice (P<sub>dm</sub>) prin frecări interne

$$R_{1} = \frac{U^{2} (Q_{m} / Q_{m0})^{2}}{P_{dm}}$$
(1.57.)

Randamentul electroacustic  $(\eta_{ea})$  al unui transductor piezoelectric compus se poate exprima în raport cu componentele schemei electrice echivalente:

$$\eta_{ea} = \eta_{em} \eta_{ma} = \frac{R_0 R_m}{(R_1 + R_m)(R_0 + R_1 + R_m)}$$
(1.58.)

unde :

$$\eta_{em} = \frac{Q_m C_s}{Q_m C_s + C_0 t g \delta} \qquad \text{este randamentul electromecanic} \qquad (1.59.)$$

$$\eta_{ma} = 1 - \frac{Q_m}{Q_0}$$
 - randamentul mecanoacustic (1.60.)

În acord cu teoria circuitelor electrice [1.14] **transferul maxim** de putere de la sursă (generatorul electronic) la sarcină (transductorul piezoelectric) apare pentru trei cazuri când :

- a) impedanța internă a generatorului e rezistivă și egală ca mărime cu impedanța rezistivă a sarcinii ;
- b) impedanța internă a generatorului e complexă și egală cu conjugata impedanței complexe a sarcinii
- c) impedanța sarcinii este egală ca mărime cu impedanța generatorului când nici a) nici b) nu sunt posibile

În cazul sistemului de conversie electro-ultraacustic, condiția pentru transfer maxim de putere de la generator la transductor este , conform schemei electrice echivalente la rezonanță (Fig.1.21.):

$$R_{i} = \frac{R_{0}(R_{1} + R_{m})}{R_{0} + R_{1} + R_{m}}$$
(1.61.)

unde:  $R_i$  este rezistența internă a generatorului .



Fig. 1.21. Schema electrică echivalentă a transductorului piezoelectric compus, la rezonanță

Transferul maxim de energie de la transductor la sarcina acustică are loc atunci când  $R_m=R_1$ , adică impedanța acustică de radiație în mediu este egală ca mărime cu impedanța acustică de pierderi interne a transductorului. În acest caz, **acordarea** impedanței generatorului cu impedanța transductorului înseamnă:

$$R_{i} = \frac{2R_{0}R_{m}}{R_{0} + 2R_{m}}$$
(1.62.)

iar randamentul electroacustic devine :

$$\eta_{ea} = \frac{R_0}{2(R_0 + 2R_m)} \tag{1.63.}$$

Rezistențele  $R_0$  și  $R_1$  sunt impuse prin construcția transductorului (materiale, geometrie, dimensiuni), pe când  $R_i$  și  $R_m$  depind de componentele sistemului de conversie electroultraacustică din amonte (generatorul) și din avai (sarchia acustică) față de transductor.

Transductorii piezoelectrici sunt dispozitive caracterizate prin impedanțe de valori ridicate, ceea ce impune excitarea lor cu tensiuni înalte, de ordinul kilovolților.

În funcție de cerințele procesului tehnologic activat ultraacustic, performanțele transductorului (eficiență ridicată, transfer maxim de putere, factor de calitate ridicat) se ajustează prin compromis tehnico-economic.

27

### 1.3.4. Bazele dimensionări ghidurilor de undă

În cadrul multiplelor aplicații de procesare ultraacustică de mare intensitate, energia de vibrație e transferată de la transductor la mediul supus tratamentului prin *linii de transmisie* având configurații diverse. Frecvent, în practica echipamentelor electro-ultraacustice, aceste linii de transmisie constau din tronsoane din materiale diferite : armăturile metalice ale transductorilor de putere tip *sandwich*, un ghid de undă permanent atașat transductorului și unul sau mai multe ghiduri de undă port-sculă detașabile (Fig. 1.15.).

Condiția esențială pentru un transfer maxim de energie de la transductor la mediul de lucru este ca toate aceste tronsoane să fie reciproc acordate pe **frecvența de rezonanță** a transductorului.

Determinarea dimensiunilor și solicitărilor mecanice ale ghidurilor de undă se abordează prin soluționarea concretă a ecuației diferențiale de propagare a undelor acustice prin bare înguste cu secțiune variabilă: ecuația lui Webster (1.37.). Aplicarea metodei **diferențelor finite** oferă posibilitatea rezolvării ecuației folosind eficient actuala tehnică de calcul, în condiții la limită și inițiale cunoscute:

• se discretizează lungimea barei (Fig.1.22.) în elemente infinitezimale de lungime  $\Delta x$ ;



Fig. 1. 22. Explicativă la discretizarea conductorului acustic

• ecuația (1.37.) scrisă pentru elementul x<sub>n</sub> este:

$$\xi'(x_n) + \frac{S'(x_n)}{S(x_n)} \cdot \xi'(x_n) + k^2 \cdot \xi(x_n) = 0$$
(1.64)

unde:

$$\xi'(x_n) = \frac{1}{\Delta x} [\xi(x_{n+1}) + \xi(x_n)]$$
  
$$\xi''(x_n) = \frac{1}{\Delta^2 x} [\xi(x_{n+2}) - 2\xi(x_{n+1}) + \xi(x_n)]$$

reprezintă derivatele de ordinul 1, respectiv 2 ale funcției  $\xi(x)$  scrise pentru elementul  $x_n$ 

• ecuația discretizată se obține prin înlocuiri succesive în forma finală:

$$\xi(x_{n+2}) = \left[2 - \Delta x \cdot \frac{S'(x_n)}{S(x_n)}\right] \xi(x_{n+1}) - \left[1 - \Delta x \cdot \frac{S'(x_n)}{S(x_n)} + \Delta x\right]^2 \cdot \tilde{\kappa}^2 \int_{\mathbb{T}^{N(n)}}^{\mathbb{T}^{N(n)}} (1.65)$$

• în particular, pentru n=0 rezultă ecuațiile:

$$\xi(x_{2}) = \left[2 - \Delta x \cdot \frac{S'(x_{0})}{S(x_{0})}\right] \xi(x_{1}) - \left[1 - \Delta x \cdot \frac{S'(x_{0})}{S(x_{0})} + (\Delta x)^{2} \cdot k^{2}\right] \xi(x_{0})$$
(1.66)

$$\xi(x_1) = \xi(x_0) + \Delta x \cdot \xi'(x_0)$$
(1.67)

în care  $\xi(x_2)$  și  $\xi(x_1)$  sunt necunoscute, iar  $\xi(x_0)$  și  $\xi'(x_0)$  reprezintă condițiile inițiale.

• se calculează punct cu punct funcția  $\xi(x)$  și derivatele sale pornind de la ecuațiile (1.66.) și (1.67.) cu ajutorul relației iterative (1.65.). La trecerea de la un mediu la altul, sau de la o formă de variație a secțiunii S(x) la alta, se **conservă** amplitudinea de vibratie si forta în planul de separație, mărimi ce servesc la calculul condițiilor, ințune pentra near nomeni. Carcului se consideră finalizat în punctul în care se verifică condiția ca ansamblul să fie un **element rezonant** în  $\lambda/2$ : în acest punct amplitudinea de vibrație atinge o valoare maximă, deci  $\frac{\partial \xi}{\partial r} = 0$ .

Pentru o mai mare generalitate a calculelor, se preferă utilizarea unor mărimi relative

( $\xi_r$ ), adică  $\xi_r(0)=1$ , pentru care, evident,  $\frac{\partial \xi_r(0)}{\partial x}=0$  în punctul x=0.

 se calculează tensiunile mecanice (eforturile) în material cu relația (1.38.), sau în mărimi relative, pentru ξ(x) în mărimi relative, și se compară cu limita la oboseală admisibilă (σ<sub>ob</sub>) pentru materialul respectiv.

Metoda de calcul prezentată se pretează la operarea pe calculator numeric (PC) prin intermediul programului "CONCUS" conceput în limbaj BASIC în regim conversațional conform organigramei din Fig. 1.23.

La încărcarea programului "CONCUS" acesta se autolansează în execuție, cu condițiile inițiale în mărimi relative, solicitând datele de plecare:

- frecvenţa de rezonanţă (v<sub>R</sub>) impusă ansamblului;
- viteza sunetului (c) în mediul de propagare al fiecărui tronson;
- modulul de elasticitate  $(Y_x)$  al materialului, pe direcția de propagare;
- diametrul inițial D(0);
- legea de variație S(x) a secțiunii mediului de propagare, cu particularizări (cilindric în trepte, conic, exponențial etc.) introduse ca subprograme (pentru secțiuni circulare);
- pasul de calcul  $\Delta x$ ;
- numărul de pași de calcul (numărul de iterații).

După introducerea acestor date se declanșează rezolvarea numerică a ecuației diferențiale (1.37.) pe fiecare tronson în parte. Programul "CONCUS" permite afișarea mărimilor de interes (amplitudinea relativă de vibrație,  $\xi_r(x)$  și derivata sa  $\xi'_r(x)$  proporțională cu nivelul solicitărilor mecanice locale în material) atât sub formă numerică (valori punctuale) cât și sub formă grafică (imaginea la scară a ansamblului ghidului de undă și curbele de variație a mărimilor relative  $\xi_r(x)$  și  $\xi'_r(x)$ ) (Fig. 1.24.)

Pentru analiza rezultatelor obținute, prin prisma îndeplinirii condițiilor impuse de aplicație (formă, dimensiuni, rezistență mecanică etc.) este necesară trecerea de la mărimile relative  $\xi_r(x)$  și  $\xi'_r(x)$  la valorile concrete pentru amplitudinea de vibrație  $\xi(x)$  și efortul  $\sigma(x)$ :

$$\xi(x) = K_r \cdot \xi_r(x)$$

$$\sigma(x) = K_r \cdot Y_x \cdot \xi_r(x)$$
(1.68.)

unde:

 $K_r = \frac{\sigma_{ob}}{Y_x \cdot \xi'_{r \max}(x)}$  este coeficientul de reconversie determinabil în funcție de efortul

limită admisibil la oboseală ( $\sigma_{ob}$ ) și valoarea maximă calculată pentru  $\xi'_r(x)$ .



Fig. 1.23. Organigrama programului CONCUS



Fig. 1.24. Variația elongației și eforturilor într-un ghid de undă

Programul "CONCUS", realizat într-o concepție proprie la întreprinderea Electrotimiș Timișoara [1.15], [1.16], a stat la baza dimensionării blocurilor ultrasonice cât și la analiza comportării unor blocuri existente, în raport cu frecvența de rezonanță impusă de transductorul piezoelectric.

Acordul perfect este greu de realizat în practică deoarece: viteza sunetului (c) în material nu se cunoaște cu precizie, tehnologia de execuție conduce la materializarea cotelor într-un câmp de toleranțe, iar în exploatare apar factori care conduc la deplasarea frecvenței de rezonanță (uzura sculei, variații de temperatură etc.).

# 2. ELEMENTE SPECIFICE CAVITAȚIEI ULTRAACUSTICE

# 2.1. DINAMICA PROCESULUI CAVITAȚIONAL GENERAT DE

Fenomenul de **cavitație** – caracterizat în esență prin formarea de **bule de gaz** (cavități) într-un lichid – este întâlnit frecvent în o serie de domenii ale tehnicii ca de exemplu: mașini hidraulice, instalații și construcții hidrotehnice, motoare termice ș.a.

Cavitația poate apărea în lichide dintr-o varietate de cauze: curgerea turbulentă, fierbere, descărcări electrice, iradiere laser sau activare ultraacustică. În toate cazurile lichidul este adus într-o stare tensionată [2.1].

Lichidele pure și omogene pot fi tensionate prin reducerea presiunilor sau prin creșterea temperaturii (Fig. 2.1.).



Fig. 2.1. Diagrama fazelor pentru lichide pure și omogene

Când tensiunea lichidului atinge o anumită valoare critică lichidul se *rupe* sau *cavitează* devenind un sistem **bifazic** format din lichid și vapori plus – în cantități reduse – și gaze dizolvate în prealabil în lichid. Reducerea în continuare a presiunii prin tensionare  $(A_1 \rightarrow A \hat{n} Fig. 2.1.)$  duce la dezvoltarea și amplificarea cavităților vaporoase / gazoase ce apar în lichid, la generarea lor continuă, deci la fenomenul de **cavitație**. Același efect poate fi obținut prin supraîncălzirea lichidului ( $A_2 \rightarrow A \hat{n} Fig. 2.1.$ ) și aducerea acestuia în stare de fierbere. În general, o substanță lichidă supratensionată sau supraîncălzită se consideră ca o **fază metastabilă** care oricând (la apariția unui germene) poate duce la cavitație sau la fierbere. Limita acestei stări metastabile, caracterizată prin incipiența explozivă a cavitației sau a fierberii, definește **tensiunea de rupere (P**<sub>r</sub>) a lichidului [2.1].

Determinarea rezistenței la rupere a lichidelor a condus la elaborarea a numeroase modele teoretice și metode experimentale, dar rezultatele obținute se caracterizează printr-o mare dispersie a valorilor.

### 2.1.1. Originea cavitației ultraacustice

Dacă în unele domenii ale tehnicii cavitația constituie un fenomen cu efect **negativ** (chiar distructiv) asupra performanțelor și integrității echipamentelor (agregatelor), în domeniul electro-tehnologiilor cavitația de natură ultraacustică este *motorul* numeroaselor aplicații interesante, utile și performante consplicație cavitația, separare-filtrare, dezintegrare biologică etc.).

Într-un lichid (având impedanța acustică specifică  $\gamma c$ ) supus acțiunii unui câmp ultrasonor (având pulsația  $\omega = 2\pi v$ ) se creează o **presiune acustică** alternativă, periodică :

$$p_a = P_a \sin \omega t \tag{2.1.}$$

unde:

 $P_a = \gamma c \omega \xi_m$  este amplitudinea presiunii acustice; care se adaugă **presiunii hidrostatice** (P<sub>b</sub>) ambientale, aplicate constant mediului lichid.

Intensitatea acustică (energia transmisă în unitatea de timp, pe unitatea de suprafață mediului lichid) este:

$$I_a = \frac{P_a^2}{2\gamma c} \tag{2.2.}$$

Odată cu propagarea undelor prin mediu, ultrasunetele după direcția de propagare determină oscilații ale moleculelor în jurul poziției lor medii de echilibru cu deplasarea ( $\xi$ ), viteza (v) și accelerația (a) :

$$\xi = \xi_m \sin \omega t$$

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \omega \xi_m \cos \omega t$$

$$a = \frac{dv}{dt} = -\omega^2 \xi_m^2 \sin \omega t$$
(2.3.)

După dispariția prezenței câmpului ultrasonor, mișcarea oscilatorie a particulelor încetează.

Moleculele lichidului puse în mișcare de vibrație manifestă interacțiuni vâscoase care diminuează intensitatea acustică, o parte din energie este pierdută prin absorbție și este convertită în căldură. Intensitatea acustică este atenuată pe măsura pătrunderii undei în mediu:

$$I_{a} = I_{a0} \cdot e^{-2\alpha t}$$
 (2.4.)

unde:

 $I_{a0}$  este intensitatea acustică la intrarea în mediul lichid (x=0);

 $\alpha$  - coeficientul de atenuare prin absorbție în mediu lichid;

Kirchoff [2.2] a dedus o relație de evaluare prin calcul a coeficientului de atenuare  $\alpha$  pe baza pierderilor datorate forțelor vâscoase și conducției termice:

$$\alpha = \frac{2\pi^2 v^2}{\gamma c^2} \left[ \eta_v + \frac{4}{3} \eta + \frac{(C_p / C_v - 1) \cdot \lambda_\theta}{C_p} \right]$$
(2.5.)

unde:

 $\eta_v$  este vâscozitatea de volum a lichidului;

η - vâscozitatea dinamică a lichidului;

 $\lambda_{\theta}$  - conductivitatea termică a mediului lichid:

Pentru orice mediu lichid dat, la o temperatura dată, din (2.5.) rezultă:

$$\frac{\alpha}{v^2} = \text{constant}$$
(2.6.)

adică la frecvențe mai mari atenuarea ultrasunetelor e corespunzător mai mare, deci intensitatea acustică e mai rapid atenuată cu adâncimea de pătrundere în mediul lichid. Altfel spus, pentru a obține aceeași intensitate acustică la o distanță dată într-un mediu lichid. la o frecvență mai mare e necesară o putere corespunzător mai mare de la sursă (generatorul electronic): de exemplu pentru frecvența de 40 kHz e nevoie de o putere de 4 ori mai mare ca puterea furnizata la 20 kHz.

**FORMAREA BULELOR DE CAVITAȚIE** are loc sub acțiunea undei de presiune acustică: distanța medie între moleculele unui lichid se modifică așa cum moleculele oscilează în jurul poziției de echilibru. Dacă se aplică unui lichid o presiune negativă (p<sub>c</sub>) suficient de mare:

$$p_{\varepsilon} = p_{\varepsilon} - P_{\phi} \ge \frac{2\sigma}{r_{\varepsilon}} = P_{\tau}$$
(2.7.)

unde:

P<sub>r</sub> este rezistența la rupere a lichidului [2.1];

p: - presiunea acustică de rarefiere (de generare a cavitației);

σ - tensiunea superficială a lichidului;

distanța între molecule depășește distanța moleculară critică ( $r_c$ ) necesară menținerii lichidului intact, lichidul se va *rupe* și se vor forma bule de cavitație. Pentru apă, distanța moleculară critică este estimată [2.1] la : $r_c \approx 10^{-10}$  m și deci efortul de tracțiune sau presiunea negativă implicată rezultă de ordinul a  $10^6$  kPa ( $10^4$  atmosfere) !

În practică amorsarea cavitației apare la o presiune acustică considerabil mai scăzută, datorită prezenței în lichid a unor *puncre slabe* care diminuează efortul de tracțiune: nuclei gazoși formați din gazele dizolvate în lichid sau minuscule bule gazoase (vaporoase) produse ca rezultat al fluctuațiilor de căldură din lichid. Ca argument, prin degazarea lichidului sau prin creșterea presiunii hidrostatice sau prin ultrafiltrare se constată că pragul de cavitație crește.

**Presiunea critică** (neglijând efectele inerțiale și vâscoase) pe care presiunea acustică trebuie să o depășească (pragul Blake  $P_k$ ) pentru a genera o bulă de rază r este [2.2]:

 $P_{k} = P_{k} + \frac{2}{\sqrt{3}} \left[ \frac{\left(\frac{2\sigma}{r}\right)^{5}}{P_{r} - \frac{2\sigma}{r}} \right]^{2}$ (2.8.)

Relația (2.8.) dă o bună estimare a efortului de tracțiune limită pentru apă: considerând tensiunea superficială  $\sigma_{AP\bar{A}}=7,2.10^{-2}$  N/m și pentru bule de rază  $r \le 10^{-9}$  m rezultă  $P_k \cong 73$  MPa (720 atm offere).

Deși cavitația, stricto-senso, constă în generarea unor bule (cavități) care conțin vaporii lichidului, nu poate fi neglijată prezența buleior gazoase responsabile de scăderea pragului de cavitație mult sub valorile determinate teoretic (apa de robinet cavitează la o presiune acustică negativă de numai câteva atmosfere).

Nucleația unor zone conținând gaz captiv în crăpăturile particulelor solide aflate în suspensie în lichid este sugerată în Fig. 2.2.: undele ultrasonore produc compresii și dilatări succesive, periodice, asupra mediului fluid prin care se propagă. Pe durata semiperioadei de compresie se exercită o presiune rezultantă pozitivă ( $p_a - P_n > 0$ ) care apropie moleculele și

comprimă incluziunea gazoasă (Fig. 2.2.-a). Pe durata semiperioadei de dilatare din cadrul ciclului acustic, presiunea rezultantă **negativă** ( $p_a - P_h < 0$ ) exercită o acțiune de rarefiere a moleculelor, interfața lichid-gaz crește tot mai convexă, unghiul de contact scade până când, la o presiune suficient de scăzută, se rupe de suprafața particulei și rezultă o microbulă gazoasă (Fig. 2.2.-b).



Fig. 2.2. Nucleația cavitației a. – cazul presiune externă pozitivă :  $p_c = p_a - P_h > 0$ b. – cazul presiune externă negativă :  $p_c = p_a - P_h < 0$ 

### 2.1.2. Evoluția cavitației ultraacustice

În general, se consideră că evoluția cavitației ultraacustice implică trei stadii distincte : **nucleația, creșterea** bulei și **colapsul imploziv** al acesteia. Dinamica creșterii și colapsului cavității este strict dependentă de o sumă de caracteristici ale mediului ambiental local; una este evoluția cavitației în lichide omogene, alta în vecinătatea unor interfețe lichid – solid.

**EVOLUȚIA CAVITAȚIEI ÎN MEDII OMOGENE** se analizează pe două direcții general acceptate de cercetători [2.3]:

- cavitația tranzitorie în care o bulă cu durata de viață relativ scurtă (unul, cel mult câteva cicluri acustice) suferă variații mari de mărime și poate sfârși printr-un colaps violent;
- *cavitația stabilă* în care bula oscilează **mult timp** cu variații limitate ale mărimii în jurul unei raze de echilibru.

Ambele forme pot coexista simultan într-un lichid activat ultrasonic și prezența lor constituie cauza principală a efectelor tehnologice multiple ca eroziunea, emulsificarea, degradarea moleculară sau celulară, intensificarea reactivității chimice etc.

A. CAVITAȚIA TRANZITORIE se produce la intensități ultraacustice relativ ridicate  $(1 \ge 10 \text{ W/cm}^2, [23])$ . Bulele cavitației contrin de prezi de prezi de cel puțin două ori mărimea inițială înainte de a colapsa violent sub acțiunea frontului de presiune pozitivă (compresie), dezintegrându-se frecvent în microbule. Aceste microbule pot acționa ca nuclei pentru cavitația ulterioară sau, dacă raza lor e suficient de mică, pot pur și simplu să se dizolve în volumul de lichid sub acțiunea presiunii foarte mari.

Pe durata scurtă de viață a bulelor tranzitorii se presupune că nu este timp pentru schimb de masă prin difuzia gazelor permanente în sau afară din bulă, pe când evaporarea și condensarea lichidului se presupune că are loc liber. Considerații teoretice [2.2], presupunând colapsul adiabatic, permit evaluarea temperaturii maxime  $(T_{max})$  și presiunii maxime  $(p_{max})$  în interiorul bulei în momentul colapsului:

$$T_{\max} = T_0 \left[ p_m \frac{(C_p / C_v - 1)}{P_t} \right]$$
(2.9.)

$$p_{\text{nax}} = P \left[ p_m \frac{(C_p / C_v - 1)}{P_{i'}} \right]^{\frac{C_p / C_v}{C_p / C_v - 1}}$$
(2.10)

under

T<sub>0</sub> este temperatura ambiantă;
 C<sub>p</sub>/C<sub>v</sub> - raportul caldurilor specifice a amestecului gazos (vapori – gaz);
 P<sub>v</sub> - presiunea în bulă la mărimea ei maximă (uzual se presupune a fi egală cu presiunea de vapori a lichidului);
 p<sub>m</sub>=p<sub>a</sub>+P<sub>h</sub> -presiunea în lichid la momentul colapsului;

Timpul de colaps al bulelor tranzitorii este, de regulă, mai scurt decât o cincime din perioada de vibrație, astfel încât presiunea  $p_m$  poate fi considerată constantă pe durată colapsului. În acest caz, timpul de colaps (t<sub>c</sub>) poate fi evaluat prin calcul cu relația [2.2]:

$$t_c = 0.915 \cdot r_m \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{F_m}}$$
(2.11.)

unde:

r<sub>m</sub> este raza maximă a bulei tranzitorii;

γ - densitatea lichidului

O estimare a temperaturii și presiunii implicate în faza finală a imploziei bulei cavitaționale tranzitorii generate în apă la temperatura (20 °C) și presiunea ( $10^2$  kPa) ambiantă dă valori de cca. 4200 K și respectiv 97,5 MPa (975 bar). Am putea spune că se constată apariția unor *pete fierbinți*, cu dimensiuni submicronice, cu timpi de existență sub 1 µs, acompaniate de o **undă de șoc** baric pe seama colapsului cavitațional. Aceste caracteristici extreme stau la baza formulării unor explicații acceptabile referitor la efectele tehnologice deosebite ale ultrasunetelor în lichide. Demn de remarcat este faptul că, la scară macroscopică, lichidul are temperatura ambiantă pe toată durata procesului cavitațional; dimensiunile infinitezimale, extrem de mici ale *petei fierbinți* precum și vitezele de încălzire / răcire estimate la cca. un miliard grd / s pot constitui explicații valabile asupra acestui comportament.

**B.** CAVITAȚIA STABILĂ se produce la intensități ultraacustice relativ **joase** ( $I_a \cong 1-3$  W/cm<sup>2</sup>, [2.3]). Bulele stabile conțin în principal gaz în amestec cu vaporii lichidului cavitat și se manifestă prin oscilații, frecvent neliniare, în jurul unei mărimi de echilibru pe durata a mai multor cicluri acustice. Durata de viață a bulelor este suficient de lungă astfel încât pot apărea difuzia masică de gaz și difuzia termică (cu consecințele evaporarea și condensarea vaporilor), rezultând efecte semnificative pe termen lung. Dacă rata transferului de masă prin interfața lichid-gaz este **inegală**, poate rezulta creșterea bulei: în faza de expansiune a ciclului acustic gazul difuzează din lichid în bulă, pe când în faza de compresie gazul difuzează din bulă în lichid. Deoarece aria interfeței lichid-gaz e ușor mai mare în faza de expansiune, în raport cu situația din semiperioada de compresie, rezultă un *pompaj* acustic al gazului în bulă, ceea-ce înseamnă o creștere de ansamblu a bulei. Efectul pe un ciclu e foarte mic, dar e *cumulativ* și devine semnificativ pe mai multe cicluri, ducând la creșterea bulei până la **pragul Blake** (relația (2.8.)). În continuare, bula stabilă se transformă într-o bulă tranzitorie și involuează în colaps (Fig. 2.3.).

Totuși, violența colapsului va fi mai mică decât a unei bule tranzitorii pline cu vapori, deoarece gazul amortizează implozia. Pe de altă parte, procesul de creștere a bulei stabile poate continua până când aceasta dobândește suficientă portanță pentru a pluti pe suprafața liberă a lichidului și astfel să fie expulzată (esența mecanismului **degazării ultraacustice**).



Fig. 2.3. Evoluția bulei în cavitația stabilă, în apă [2.3]

Nu toate bulele sunt capabile să producă efecte cavitaționale semnificative; cel mai mare aport al energiei ultrasonice apare când frecvența naturală de rezonanță a bulei ( $v_R$ ) este egală cu frecvența ultrasonică aplicată:

$$v_{R} = \frac{1}{2\pi \cdot r_{R}} \left[ 3 \cdot \frac{C_{p} / C_{v}}{\gamma} \cdot \left( P_{h} + \frac{2\sigma}{r_{R}} \right) \right]$$
(2.12.)

unde:

r<sub>R</sub> este raza de rezonanță a bulei (cca. 170 μm la 20 kHz, respectiv cca. 3,3 μm la

1 MHz frecvență de ultrasonare în apă [2.3])

Pentru frecvențe aplicate mai mici decât  $v_R$  (Fig. 2.4. –a) poate apărea colaps; pentru frecvențe aplicate mai mari decât  $v_R$  (Fig. 2.4. –b) oscilațiile bulei vor fi complexe [2.2].

Ca și la cavitația tranzitorie, temperatura produsă în bula stabilă, când oscilează în rezonanță cu câmpul ultraacustic aplicat, se estimează cu relația :

$$T_{\max} = T_0 \left\{ 1 + \delta \left[ \left( \frac{P_h}{p_m} \right)^{1/3(C_p/C_{1^*})} - 1 \right] - 1 \right\}^{3(1 - C_p/C_{1^*})}$$
(2.13.)

unde:

δ

este factorul de atenuare (amplitudinea la rezonanță / amplitudinea în regim staționar);



Fig. 2.4. Evoluția bulei de aer în apă ultrasonată (a) v=5 MHz; (b) v=15 MHz  $r_0=0.8\mu m$ ,  $P_a=4$  bar,  $P_h=1$  bar,  $v_R=6.8$  MHz; [16]

Pentru o bulă conținând gaz monoatomic ( $C_p/C_V=1,666$ ) și  $p_m/P_h=3,7$  (corespunzător unei intensități de 2,3 W/cm<sup>2</sup>) și presupunând  $\delta=2,5$ , temperatura maximă a bulei se calculează la 1665 K. Calculând [2.2] presiunea locală datorată acestei vibrații rezonante, au rezultat valori ce depășesc de 150.000 de ori presiunea hidrostatică. Nu este nici o îndoială că efortul local intens în vecinătatea bulei rezonante este cauza multor **efecte mecanice disruptive** ale ultrasunetelor.

EVOLUȚIA CAVITAȚIEI LA INTERFEȚE se manifestă diferențiat în funcție de

Efectul principal al ultrasunetelor asupra interfeței lichid-lichid între fluide **nemiscibile** este **emulsionarea**. Mecanismul emulsionării ultraacustice constă în eforturile de forfecare și deformațiile unor picături mari induse de câmpul ultrasonor. Atunci când acest efort devine mai mare decât tensiunea superficială interfacială, picătura se va sparge, va exploda, rezultând o suprafață de contact mult mărită între cele două lichide nemiscibile. Efectele sonochimice (intensificarea reactivității, creșterea ratei de reacție, cataliza etc.) stau – în principal – în această amplificare a suprafeței de contact prin generarea ultrasonică a emulsiilor de mărime micronică: particule de dimensiuni microscopice ale unui fluid sunt uniform dispersate în celălalt fluid.

Când o suprafață lichid-solid este expusă la ultrasunete, cavitația tranzitorie continuă să apară, dar cu schimbări majore în natura colapsului bulei: nu mai apare o implozie sferică a cavității ci un colaps accentuat asimetric (Fig. 2.5.) care generează un micro-jet de lichid direcționat spre suprafața peretelui solid.

De fapt, cavitația în simetrie sferică e rară din motive **gravitaționale** [2.4]; cu atât mai mult, cavitația ultraacustică – unde un câmp sonor intens este aplicat unui lichid – introduce în general o asimetrie pronunțată datorită configurației constructive specifice: suprafața radiantă a transductorului, pereții metalici ai cuvei constituie frontiere rigide care alterează simetria sferică.

Nu este o delimitare clară care parte din dinamica bulei poate fi numită colaps când bula se zdrobește în mod **asferic:** într-un prim stadiu bula pierde simetria sferică, se formează o înfundare și un jet de lichid în consecință; într-un al doilea stadiu, bula dobândește configurație



Fig. 2.5. Profilul teoretic al colapsului asimetric (bulă în vecinătatea unui perete solid) 1= sfera inițială; 2= stadiu intermediar; n= stadiu final

toroidală în jurul jetului, continuând decăderea ; în stadiul final torul devine instabil și emite unde de șoc distincte în lichid (eventual însoțite și de emisie luminoasă). Asemenea detalii ale colapsului asimetric au putut fi evidențiate experimental [2.4] prin achiziție computerizată de imagini cu o cameră **CCD** de înaltă rezoluție, ultrarapidă (max. 20.10<sup>6</sup> cadre / secundă) asupra cavitației generate cu impulsuri laser în apă bidistilată (Fig. 2.6.). Intensitatea jetului (viteza estimată la peste 100m/s [18]) precum și impactul undelor de șoc (presiuni estimate la cca. 10<sup>6</sup> kPa) generează pe suprafața peretelui solid învecinat efecte de **eroziune locală** și chiar topire ("pitting"). Reactivitatea chimică îmbunătățită, precum și îndepărtarea energică a impurităților aderente de pe suprafață, sunt efecte tehnologice asociate procesului de **eroziune cavitațională**.



Fig. 2.6. Cavitația în vecinătatea unui perete solid (formarea jetului) [2.4] Secvențele înregistrate se succed în timp de la stânga la dreapta și de sus în jos

### 2.1.3. Dinamica bulei de cavitație

Problema dinamică principală a cavitației acustice este determinarea câmpurilor de presiune și viteză într-un mediu bifazic (gaz-lichid) precum și mișcarea peretelui bulei sub acțiunea unei presiuni acustice variabile periodic în timp.

Neglijând transferul de masă și de căldură prin interfață, ecuația de mișcare a peretelui bulei pline cu gaz este:

$$\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + \omega_R^2 \cdot r = \frac{P_a}{\gamma \cdot r_0} \sin \omega_R t$$
(2.14.)

unde:

r este raza bulei la un timp t oarecare;

r<sub>0</sub> - raza de echilibru a bulei;

 $\omega_R$  - pulsația de rezonanță a bulei având expresia [2.2]:

$$\omega_{\rm R} = 2\pi v_{\rm R} = \sqrt{\frac{1}{\gamma \cdot r_0^2}} \left[ 3\frac{C_{\rho}}{C_{\nu}} \left( P_h + \frac{2\sigma}{r_0} - P_{\nu} \right) - \frac{2\sigma}{r_0} - \frac{4\eta^2}{\gamma \cdot r_0^2} \right]$$
(2.15.)

Neglijând efectul vâscozității și presiunea de vapori ( $P_V$ ) a lichidului pentru bule mari ( $P_h >> 2\sigma/r$ ):

$$\omega_R = \sqrt{3 \frac{C_p}{C_V} \cdot \frac{P_h}{\gamma \cdot r_0^2}}$$
(2.16.)

și pentru bule mici  $(2\sigma/r \gg P_h)$ :

$$\omega_R = \sqrt{2\left(3\frac{C_P}{C_V} - 1\right)\frac{\sigma}{\gamma \cdot r_0^3}}$$
(2.17.)

Rezolvând ecuația (2.14.), soluția generală este :

$$r = \frac{P_{z}}{\gamma \cdot r_{z} \cdot (\omega_{z}^{2} - \omega^{2})} \sin \omega r - \frac{\omega}{\omega_{z}} \sin \omega_{z} t$$
(2.18.)

Pentru  $P_2 P_3$  mici, cu  $r_1 \equiv r_R$  (raza de rezonanță a bulei) oscilațiile au loc la aproximativ frecvența de excitație (Fig. 2.7.)



Fig. 2.7. Evolutia cavitației r  $r_5=f(t T_A)$  pentru ultrasonare sub frecvența proprie de rezonanță [2.2]  $r_5=2.6 \ge 10^{-5}$  m.  $P_a=0.333$  bar.  $P_a=1$  bar.  $v_{US}=83.4$  kHz:  $T_A=11.9 \ \mu s$  - perioada ultrasunetului

Pentru  $r_1 > r_2$  oscilația bulei are o componentă puternică a frecvenței de rezonanță proprii, naturale ( $v_2$ ) care se compune cu frecvența ( $v_{US}$ ) impusă de câmpul ultrasonic aplicat (Fig. 2.8.).



Fig. 2.8. Evolutia cavitației r  $r_v = f(t/T_A)$  pentru ultrasonare peste frecvența proprie de rezonanță (vR) r0=2,6 x  $10^{-2}$  m, P,=0,333 bar, P<sub>x</sub>=1 bar,  $v_{15}=83,4$  kHz, T<sub>A</sub>=11,9 µs - perioada ultrasunetului [2.2.]

Pentru bule foarte mici,  $r_0 \ll r_R$ , condițiile tranzitorii sunt atinse, atunci când  $P_a$  crește peste  $P_h$  (Fig. 2.9.).



Este posibil ca pentru valori  $P_a$  foarte mari, bula să crească atât de mult în faza de tensiune încât să nu colapseze decât în al 2-lea ciclu acustic, la sfârșitul celui de-al doilea vârf pozitiv (compresiv) de presiune (Fig. 2.9.); în extremis, pentru  $P_a / P_h >>>1$  este posibil ca bula să nu sufere niciodată colaps tranzitoriu.

# 2.2. PARAMETRII CARE INFLUENȚEAZĂ CAVITAȚIA ULTRAACUSTICĂ

Deoarece dinamica nucleației, evoluției și colapsului bulei cavitaționale depinde în mod esențial atât de factorii caracteristici procesului de activare ultraacustică, pe de o parte, cât și de condițiile locale de mediu, este necesară investigarea influenței pe care acești parametrii o exercită asupra cavitației.

A. FRECVENȚA CÂMPULUI ULTRAACUSTIC aplicat mediului lichid afectează, în principal, mărimea rezonantă (raza  $r_R$ ) a bulei, conform dependenței – relația (2.18.)Pe cale experimentală [2.2] s-a constatat că pe măsură ce frecvența crește, producția de cavitație în lichid scade (Fig. 2.10.) - la frecvențe foarte înalte, de cca.  $10^2$ MHz, cavitația încetează.



Fig. 2.10. Variația cu frecvența a presiunii maxime în lichid (apă) la momentul colapsului  $r_0 = 3,2 \times 10^{-6} \text{ m}, P_a = 4 \text{ bar } [2.2]$ 

Explicația, în termeni calitativi, se referă la faptul că odată cu creșterea frecvenței, duratele fazelor de rarefiere și de compresie devin tot mai scurte. Astfel, timpul finit necesar bulei să crească la o mărime suficientă pentru a îndeplini condițiile de implozie devine prea mic; pe de altă parte, chiar dacă bula a fost generată în timpul de rarefiere, timpul disponibil pentru colaps în semiperioada de compresie devine insuficient.

Un alt parametru dependent de frecvență este pragul (relația (2.8.)) declanșării cavitației (P<sub>k</sub>): la frecvențe ultraacustice mai înalte, dezvoltarea unei activități cavitaționale echivalente necesită injectarea unor puteri ultraacustice mai mari în mediul lichid respectiv. (Fig. 2.11.)



Fig. 2.11. Pragul energetic al cavitației ultraacustice (în mediu lichid: apa) funcție de frecvență [2.5]

Este nevoie de putere de zece ori mai mare [2.5] pentru a face apa să caviteze la 400 kHz față de 10 kHz; și din acest motiv frecvențele de 20 kHz – 50 kHz au fost alese în general pentru aplicațiile tehnologice de curățare, prelucrare abraziv –cavitațională, sonochimie etc.

**B. INTENSITATEA ACUSTICĂ** are o influență puternică asupra **pragului** declanșării cavitației (Fig. 2.11.): sub o anumită valoare de prag, amplitudinea câmpului ultrasonor este prea mică pentru a induce nucleația sau creșterea bulei.

Peste pragul de cavitație, intensitatea mărită a activării ultraacustice va avea ca efect creșterea numărului de evenimente cavitaționale pe unitatea de volum de lichid ultrasonat; în consecință, va crește volumul efectiv al zonei de lichid care va cavita.

În general, o creștere a intensității ultraacustice va conduce la o creștere a **temperaturilor** și **presiunilor** maxime estimate într-un colaps tranzitoriu (relația (2.9.) și (2.10.)) deoarece intensitatea acustică ( $I_a$ ) e proporțională cu pătratul presiunii acustice ( $P_a$ ) și deci presiunea în lichid la momentul colapsului ( $p_m$ ) crește corespunzător.

De asemenea, cu creșterea amplitudinii presiunii ( $P_a$ ) bula poate crește așa de mare ( $r_m$ ) în semiperioada de rarefiere încât timpul de colaps ( $t_c$  – relația (2.11.)) devine insuficient pentru involuția implozivă.

Pentru cavitația stabilă, efectele cantitative ale creșterii intensității acustice  $(I_a)$  se regăsesc, de asemenea în creșterea temperaturii (relația (2.13.)) și presiunii în bula stabilă care oscilează în rezonanță cu câmpul ultraacustic aplicat.

C. TEMPERATURA MEDIULUI LICHID influențează în primul rând conținutul bulei înainte de colaps; proporțional cu creșterea temperaturii ambientale va crește și presiunea de vapori (Fig. 2.1.). Cu cât presiunea de vapori a lichidului din bulă este mai mare, cu atât colapsul e mai puțin intens: temperatura  $T_{max}$  (relația (2.9.)) și presiunea  $p_{max}$  (relația (2.10.)) evaluate în momentul colapsului vor fi mai mici.

Totuși, pe cale experimentală s-a constatat [2.6] că, în o serie de lichide intensitatea cavitației variază **neliniar** cu temperatura: o dată cu creșterea temperaturii mediului lichid, intensitatea cavitației inițial crește până la o valoare maximă, apoi scade (așa cum era de așteptat) cu creșterea în continuare a temperaturii. Pentru a explica acest comportament, se presupune că, inițial, cu cât crește temperatura lichidului crește și numărul de nuclei-amorse pentru cavitație; în continuare, odată cu creșterea temperaturii devine preponderentă o atenuare a cavitației prin scăderea tensiunii superficiale și creșterea presiunii de vapori a lichidului.

Un factor suplimentar care trebuie luat în considerare, în cazurile în care sunt generate un mare număr de bule cavitaționale, este acela că disiparea energiei ultrasonice în fluid este amplificată prin efectul de amortizare al acestor bule gazoase – vaporoase.

**D. PRESIUNEA STATICĂ (EXTERNĂ)** aplicată (crescător) mediului lichid conduce la o creștere a pragului de cavitație și la o creștere a intensității colapsului cavității. Calitativ, se poate presupune că nu poate apărea cavitație atât timp cât nu se atinge o fază de presiune negativă ( $p_a - P_h > 0$ ); prin urmare, la o presiune hidrostatică ( $P_h$ ) mai mare se poate produce cavitație numai dacă se atinge o intensitate acustică ( $I_a$ ) suficient de mare pentru câmpul ultraacustic aplicat astfel încât să se dezvolte în lichid presiuni p- care să asigure presiune rezultantă negativă ( $p_a - P_h < 0$ ) în semiperioagele corespunzătoare.

În condiții de presiune hidrostatică mărită (suprapresiune), presiunea totală în lichid la momentul colapsului ( $p_m=p_a+P_h$ ) va conduce la un colaps mai rapid și mai violent (relațiile (2.9.) – (2.11.)). Creșterea presiunii statice externe aplicate lichidului poate chiar să permită apariția cavitației la frecvențe ultraacustice mai înalte, deoarece timpul de colaps (t<sub>c</sub> –relația (2.11.)) este mai redus în aceste condiții.

**E. MEDIUL LICHID** are influență asupra procesului cavitațional prin intermediul parametrilor: presiunea de vapori (deja menționată), tensiunea superficială și vâscozitatea.

Formarea golurilor (cavități) pline cu vapori într-un lichid necesită ca presiunea negativă, în secvența de rarefiere, să depășească forțele naturale de coeziune ce acționează în interiorul lichidului; de aceea cavitația se produce mult mai greu în lichidele vâscoase. Determinări experimentale în acest sens evidențiază că [2.3]:

 presiunea acustică necesară pentru producerea cavitației în tetraclorură de carbon (vâscozitatea: 0,001 Ns/m<sup>2</sup> la 25 °C) este de cca. 177 kPa (1,75 atm.);

(vâscozitate: 0,0840Ns/m<sup>2</sup> la 25°C) este de cca. 366 kPa (3,61 atm.) (celelalte condiții fiind identice în ambele cazuri);

Evident, utilizarea unor lichide (soluții, solvenți) cu vâscozități scăzute conduce la scăderea pragului de cavitație.

În ceea ce privește influența tensiunii superficiale, lichidele caracterizate prin tensiuni superficiale de valori ridicate au pragul de cavitație ridicat (relația (2.7.)).

Din punct de vedere al presiunii de vapori, lichidele cu presiune de vapori mare suferă efecte cavitaționale mai puțin intense: temperatura maximă la implozie (relația (2.9.)) și presiunea maximă (relația (2.10.)) scad pentru valori mai mari ale presiunii de vapori, ceea ce înseamnă că bula colapsează mai puțin violent.

Pentru câteva fluide uzuale, în Tabelul 2.1. sunt precizați parametrii fizici [2.7] de interes din punct de vedere al comportării lor acustice.

								Tabelul 2.1.
Nr. crt.	Denumirea Formula	Temp [°C]	Densitatea (γ) [kg/dm <sup>3</sup> ]	Viteza sunetului (c) [m/s]	Impedanța caracteristică [kg/m <sup>2</sup> s]	C <sub>p</sub> /C <sub>V</sub>	Vâscozitatea dinamică (η) [N.s/m <sup>2</sup> ]	Tensiunea - superficială (σ) [N/m]
1	Apa H <sub>2</sub> O	20	0,998	1.483	1,48 x 10 <sup>6</sup>	1,004	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	7,2 x 10 <sup>-2</sup>
2	Alcool etilic C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20	0,790	1.170	0,92 x 10 <sup>6</sup>	1,110	1,2 x 10 <sup>-3</sup>	2,25 x 10 <sup>-2</sup>
3	Tetraclorura de carbon	20	1,594	938	1,495 x 10 <sup>6</sup>	-	0,97 x 10 <sup>-3</sup>	4,27 x 10 <sup>-2</sup>
4	Ulei de transformator	20	0,920	1.380	1,27 x 10 <sup>6</sup>	-	31,6 x 10 <sup>-3</sup>	-
5	Mercur Hg	20	13,546	1.451	19,655 x 10 <sup>6</sup>	1,130	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	-
6	Aer -	20	1,21 x 10 <sup>-3</sup>	342,6	414,5	1,402	1,81 x 10 <sup>-5</sup>	-
7	Abur H <sub>2</sub> O	100	0,6 x 10 <sup>-3</sup>	408,0	244,8	1,324	1,3 x 10 <sup>-5</sup>	-

F. TIPUL ȘI CONȚINUTUL DE GAZ în lichid influențează divers și complex procesul cavitațional.

Un parametru relevant – solubilitatea gazului – afectează concentrația nucleilor de cavitație și, în acest mod, poate juca un rol în determinarea pragului de cavitație. Creșterea conținutului de gaz a unui lichid conduce la scăderea pragului cavitațional (Fig. 2.12.) dar și la diminuarea intensității undei de șoc eliberate de colapsul bulei.

Pragul este micșorat ca o consecință a numărului crescut de nuclei gazoși prezenți în lichid, iar intensitatea colapsului este diminuată ca efect al amortizării undei de șoc în microbulele gazoase. Ca argumentare cvasi-cantitativă, în relațiile (2.9.) și (2.10.) presiunea maximă în bulă este de fapt suma între presiunea vaporilor ( $P_V$ )<sub>și</sub> presiunea gazului inclus ( $P_g$ ), iar creșterea conținutului de gaz în lichid conduce la creșterea  $P_g$ , deci la creșterea presiunii maxime în bulă; în consecință temperatura și presiunea maximă în interiorul bulei la momentul colapsului scad.



Fig. 2.12. Variația pragului de cavitație (P<sub>k</sub>) pentru apă funcție de presiunea (P<sub>g</sub>) a gazului dizolvat [2.2] a. apă distilată ( $\sigma$ =7,2 x 10<sup>-2</sup> N/m); b. soluție apoasă ( $\sigma$ =8,3 x 10<sup>-2</sup> N/m); c. soluție apoasă ( $\sigma$ =9,8 x 10<sup>-2</sup> N/m) ( $v_{US}$ = 38 kHz)

Pe de altă parte, cu cât gazul inclus este mai solubil, cu atât mai probabil este procesul de redizolvare a bulei gazoase în mediul lichid pe durata secvenței de compresie a ciclului acustic.

Natura gazului are un impact major asupra cavitației prin intermediul raportului politropic ( $C_p/C_V$ ): temperatura maximă și presiunea maximă atinse în cursul colapsului bulei depind direct de acest raport al căldurilor specifice, conform relațiilor (2.9.) și (2.10.). De fapt, raportul politropic definește cantitatea de căldură eliberată pe durata compresiei adiabatice a gazului respectiv. Din acest motiv, este preferabilă utilizarea gazelor monoatomice (He, Ar, Ne, cu  $C_p/C_V=1,66$ ) față de gazele biatomice ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Co_2$ ) care au  $C_p/C_V$  mai mic.

Un alt parametru de influență asupra cavitației este și conductivitatea termică a gazelor: cu cât aceasta este mai mare, mai multă căldură (formată în bulă în cursul colapsului) va fi disipată de lichidul înconjurător, ceea ce conduce la scăderea temperaturii maxime în implozie.

### **2.3. EFECTE ALE CAVITAȚIEI ULTRAACUSTICE**

Majoritatea aplicațiilor tehnologice ale ultrasunetelor se desfășoară în **mediu lichid**, când energia ultraacustică implicată este suficient de mare pentru a produce modificări permanente și utile în structura mediului prin care se propagă; ultrasunetul are – în acest caz – rolul unei **unelte** care efectuează lucru mecanic sau al unui **catalizator** al procesului tehnologic respectiv.

O serie de **acțiuni benefice** din punct de vedere tehnologic pot fi menționate în acest context: eroziunea suprafețelor, fragmentarea particulelor în suspensie, dezintegrarea celulelor biologice, emulsionarea mixturilor lichide nemiscibile, dispersarea particulelor în lichide, separarea – filtrarea suspensiilor coloidale, degazarea lichidelor, intensificarea reactivității chimice etc.

Multe din aceste interacțiuni active ale propagării ultrasunetelor de **mare energie** prin lichide sunt asociate cu fenomenul de **cavitație** și rezultă ca o consecință a efectelor cavitației.

A. EROZIUNEA CAVITAȚIONALĂ reprezintă efectul de distrugere a materialelor solide aflate în contact cu fluidul cavitant [2.6]. Dacă în domeniul echipamentelor hidromecanice (turbine hidraulice, pompe, elici navale etc.) preocupările sunt concentrate spre găsirea unor soluții tehnice de minimizare a efectelor distructive, în domeniul echipamentelor ultraacustice destinate aplicațiilor tehnologice se urmărește tocmai maximizarea controlată a acțiunii erozive cu rol de *sculă de lucru*. Majoritatea considerațiilor teoretice și determinărilor experimentale sugerează că distrugerile cavitaționale se datorează în principal impactului **undelor de șoc** generate de colapsul bulei asupra solidelor învecinate precum și eforturilor mari cauzate de **microjeturile** de lichid dirijate înspre suprafețele solide adiacente bulei în stadiu de colaps.

O undă de șoc având alura din Fig. 2.13. obținută prin simulare numerică [2.8], lovește în incidență normală suprafața unui corp solid metalic, imersat în mediul lichid (apa), cavitant.



Fig. 2.13. Variația în timp a șocului de presiune (p<sub>max</sub>) aplicat unei suprafețe solide, în cursul impactului undei de presiune

Energia emisă de unda de șoc generată de colapsul bulei este estimată în [2.8] la:

$$W_{soc} = \frac{4\pi r^2}{\gamma \cdot c} \int p^2(t) dt \approx \frac{0.3\pi \cdot P_{max}^2 \cdot L^2}{\gamma \cdot c} \Delta t$$
(2.19)

, unde:

- P<sub>max</sub> este valoarea de vârf a presiunii aplicate asupra peretelui solid învecinat;
- L distanța între centrul de emisie a undei de șoc și perete;
- $\Delta t$  durata șocului de presiune;
- γ.c impedanța acustică specifică mediului lichid;

În conformitate cu legile fenomenelor de interfață (vezi paragraf 1.1.2.), o parte din energia undei incidente se reflectă în lichid (Fig. 2.14.), o parte se transmite în corpul solid unde -la rândul ei- se reflectă și se transmite.



Fig. 2.14. Propagarea undei de șoc la interfața lichid-solid

În urma impactului rezultă o **deformare plastică** (Fig. 2.15.) a suprafeței în formă de crater (*pitting*) al cărei volum este proporțional cu energia internă reziduală de deformare plastică (cca. 9% din energia totală de impact [2.8]) și depinde, evident, de caracteristicile mecanice ale materialului solid.



Fig. 2.15. Deformația permanentă a suprateței metalice sub acțiuliea unuel de șoc cavitaționale

Energia cinetică, o mică parte din energia totală transmisă de undă de șoc, se pierde după impact sub formă de unde elastice (longitudinale, transversale sau de suprafață).

În mod asemănător poate fi descris mecanismul fragmentării particulelor solide în suspensie, respectiv al spargerii calculilor renali sau biliari prin litotripsie [2.9]: unda de șoc compresivă poate depăși efortul limită admisibil la comprimare, ducând la dezintegrarea particulei; mai mult, unda reflectată în material (Fig. 2.14.) supune particula la solicitări de întindere care pot ușor depăși efortul limită admisibil la tracțiune (mai mic, în general decât

efortul limită la compresie) rezultând, mai degrabă pe această cale, dezintegrarea.

Colapsul bulei cavitaționale în vecinătatea unui perete solid este caracterizat prin asimetrie (asfericitate) și este însoțit de formarea unui microjet lichid având alura din Fig. 2.16. și profilul temporal al pulsului de presiune asociat [2.4]:

$$p(t) = \frac{1}{2}\gamma \cdot c \cdot v_{rel} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi}{T}t\right) \qquad ; 0 \le t \le T$$
(2.20)

unde:

γ este densitatea lichidului ;

- c viteza de propagare a sunetului în lichid;
- v<sub>rel</sub> viteza relativă între vârful jetului și peretele bulei în curs de colaps (valori tipice, cca. 100 m/s)



Fig. 2.16. Pulsul de presiune asociat microjetului de lichid în colapsul asimetric

Amplitudinea pulsului de presiune  $(1/2 \gamma cv_{rel})$  este asimilabilă cu impactul lichid - lichid cunoscut sub denumirea de *lovitura de berbec* în hidraulică și este estimată la valori de cca. 75 MPa (750 bar).

După durata de viață, de ordinul a zeci de ns, jetul lichid se dezintegrează în microbule. Efectul eroziv asociat microjetului lichid este puternic dependent de distanța relativă bulă în colaps – perete solid și – per total – este **inferior** acțiunii distructive a undei de șoc provocate de colapsul bulei cavitaționale.

**B. CURĂȚAREA SUPRAFEȚELOR** prin imersie în soluție activată ultrasonic este o acțiune fizico-chimică ce implică **ruperea** unor legături și **conversia** componentelor rezultate în subproduși alternativi; la baza procesului stă **eroziunea cavitațională**.

Bulele de cavitație, prezente în tot volumul de soluție activată ultrasonic și pe toată durata activării ultrasonice, produc fisurarea apoi ruperea și îndepărtarea stratului de murdărie (impurități) aderent pe suprafața piesei (Fig. 2.17.).



Fig. 2.17. Procesul de curățare ultrasonică

Soluția / solventul de curățare cu caracteristici fizico – chimice adecvate, reacționează prin înmuierea, descompunerea, solvatarea particulelor de impurități detașate de pe suprafața piesei supuse curățării ultraacustice.

În cursul procesului de curățare, energia ultraacustică injectată în lichid acționează pe două planuri:

- **mecanic**, prin efectele produse de eroziunea cavitațională de fragmentare, dislocare și transport (deplasare) a impurităților aderente;
- **chimic**, prin amplificarea reactivității solvenților, detergenților, substanțelor tensio active care participă la definitivarea operației de curățare;

În consecință, operația tehnologică de curățare ultrasonică se caracterizează – în raport cu procedeele convenționale – prin: grad de curățare superior (Fig. 2.18.), timp de procesare redus – productivitate ridicată, consumuri tehnologice scăzute – soluții cu reactivi chimici în concentrații mici [2.10].



Fig. 2.18. Gradul de curățare obținut prin diferite procedee tehnologice

.C. PRELUCRAREA PRIN EROZIUNE ULTRASONICĂ este un proces tehnologic neconvențional de uzinare dimensională aplicabil materialelor fragile, casante, cu duritate ridicată (sticlă, ceramică, ferite, cuarț, carburi metalice etc.) pe baza acțiunii combinate și simultane a mai multor efecte (Fig. 2.19) [2.11]:



Fig. 2.19. Principiul prelucrării dimensionale prin eroziune abraziv - cavitațională

 transmiterea directă a energiei mecanice de vibrație a sculei (vârful blocului ultrasonic) – prin intermediul granulelor abrazive prezente în suspensie în mediul de lucru lichid – materialului supus prelucrării;

- accelerarea granulelor abrazive libere din interstițiul de lucru și impactul acestora pe suprafața piesei de prelucrat;
- **eroziunea cavitațională** a suprafeței de prelucrat prin intermediul mediului de lucru lichid activat de scula în vibrație la frecvență ultrasonică.

Mecanisumul prelevării materialului excedentar – adaosului de prelucrare, sub formă de microparticule poate fi asimilat cu un proces de microașchiere și se cunoaște sub denumirea de *eroziune abraziv – cavitațională*. Procedeul se pretează la prelucrarea în condiții tehnico – economice avantajoase a materialelor **greu prelucrabile** sau chiar **neprelucrabile** prin alte procedee tehnologice.

**D. REACTIVITATEA CHIMICĂ** suferă îmbunătățiri substanțiale atât în rata reacției cât și în produsul rezultat, prin activarea ultrasonică de intensitate ridicată.

Deoarece marea majoritate a reacțiilor chimice (sinteze, polimerizări și depolimerizări, determinări structurale etc.) au loc în **fază lichidă**, în condiții **omogene** sau **heterogene**, evaluarea efectelor fizice ale iradierii ultrasonice a proceselor chimice s-a axat preponderent asupra celor care apar în lichide.

Motivarea teoretică a acestor îmbunătățiri ale rectivității chimice nu este încheiată, dar abordările experimentale converg în opinia că **efectele cavitației ultraacustice** sunt responsabile de aceasta.

Se consideră [2.3] că mecanismul real care stă la baza derulării reacțiilor sonochimice în medii omogene este **pata fierbinte** (*hot spot*) caracterizată prin temperaturile de mii de grade și presiunile de mii de atmosfere estimate pentru colapsul imploziv al bulei cavitaționale. O serie de lucrări experimentale în domeniul **sonochimiei fluidelor** [2.12], [2.13], [2.14] au detectat rate vizibil îmbunătățite pentru diverse reacții de oxido-reducere în soluții apoase (reacții de hidroliză în mediu apos și apos-alcoolic) precum și pentru diverse reacții în medii ne-apoase (polimerizarea cu radicali liberi, descompunerea solvenților, degradarea polimerilor etc.) și au formulat diverse explicații cauzale, concluzii și recomandări practice:

- mișcarea moleculară este amplificată datorită gradientului de presiune asociat colapsului cavitațional;
- difuzia crescută a speciilor chimice în interiorul sistemului reactiv se face pe seama efectelor termice asociate cavitației;
- cu creșterea frecvenței de activare are loc o scădere a ratei reacției chimice;
- un maxim al ratei reacției chimice se atinge pentru o anumită valoare optimă a puterii de activare ultraacustică;
- se constată o dependență invers proporțională între rata reacției și presiunea de vapori a solventului, în sonochimia organică (lichidele organice, caracterizate prin valori ridicate ale presiunii de vapori, conduc la intensități scăzute ale efectelor procesului cavitațional);
- sonochimia organică (în special sonochimia organică de sinteză) necesită echipamente electro-ultraacustice mult mai puternice decât în cazul sonochimiei în medii apoase.

Sonochimia suprafc(cl... solide [2.12] imenere e mudi multie se caracterizeaze pun îmbunătățirea reactivității chimice a suprafețelor solide pe seama efectelor cavitaționale învecinate:

- eroziunea cavitațională (*pitting-ul*) generează suprafețe metalice neoxidate și nepasivate, cu înaltă reactivitate;
- forma și mărimea craterelor datorate eroziunii cavitaționale (Fig. 2.15.) contribuie la creșterea ariei suprafeței efective în contact cu mediul lichid de reacție;
- turbulența locală datorată cavitației în vecinătatea peretelui solid intensifică transferul de masă între faza lichidă și faza solidă, crescând astfel rata de reacție.

În general este posibil ca toate aceste efecte să acționeze simultan la activarea ultrasonică a proceselor chimice solid – lichid (heterogene).

Sonochimia suprafețelor solide imersate în fluide permite controlul mai bun al reactivității unor metale (Li, Mg, Zn, Al) cu afinitate la fluide organice, putându-se lucra la temperaturi mai scăzute fără să se diminueze rata de reacție; de asemenea, condițiile extreme induse de cavitație pot realiza activarea metalelor mai lente (mai inerte) la reacții (Mo, Ta) astfel încât procese de sinteză care în mod normal necesită presiuni ridicate (10 –30 MPa) și temperaturi ridicate (200 – 300 ° C) se pot desfășura la presiunea și temperatura ambiantă în condiții de activare ultraacustică [2.12].

Sonochimia **particulelor în suspensie** într-un mediu lichid se bazează pe aceleași efecte termice și barice ale cavitației ultraacustice:

- undele de şoc generate de implozia bulei antrenează particulele unei pulberi în suspensie în mişcări puternic accelerate care conduc la ciocniri reciproce deosebit de intense;
- efecte de fragmentare, îndepărtarea peliculelor de oxizi aderente, lustruire și chiar aglomerare (prin topire în punctul de impact) pot să apară în funcție de caracteristicile fizico chimice ale particulelor;
- amplificarea reactivității chimice, creșterea activității catalitice, îmbunătățirea ratei proceselor de dispersare și omogenizare sunt câteva consecințe benefice ale activării ultraacustice a pulberilor în suspensie.

**E. SONOLUMINESCENȚA** este un efect complementar procesului cavitațional și constă în emisia unui impuls luminos singular care apare la stadiul final al colapsului bulei. Lumina emisă a fost detectată prin diverse metode, începând cu ochiul liber (prima observare în 1933), înregistrări fotografice de mare viteză și înaltă rezoluție, achiziții computerizate de imagini captate [2.4] cu camere convertoare digitale intensificate cu fotomultiplicatoare (ICCD), etc.

Originea emisiei spotului luminos a constituit obiectul multor explicații care pot fi grupate în două categorii :

- teorii termice, care includ: teoria hot-spot conform căreia temperaturile produse în bule generează incandescența; teoria termochimică în acord cu care încălzirea mixturii gaz – vapori din interiorul bulei colapsante realizează disocierea termică a moleculelor de apă, lumina având ca origine recombinarea radicalilor; teoria mecano – termică în care colapsul bulei de cavitație se presupune că produce temperaturi înalte, presiuni mari și radiație luminoasă.
- teorii electrice, care consideră că în condițiile specifice colapsului cavitațional apar micro descărcări electrice care emit spotul luminos.

Investigațiile experimentale mai recente [2.8] care apelează la determinări spectrale, susțin motivarea teoriilor termice care explică fenomenul de sonoluminescență în raport cu natura lichidului cavitant, natura gazului dizolvat, temperatura lichidului, intensitatea și frecvența câmpului ultraacustic aplicat etc.

# 3. ECHIPAMENTE ELECTRO-ULTRAACUSTICE PENTRU PROCESAREA TEHNOLOGICĂ ÎN MEDII LICHIDE

## **3.1. TIPURI ȘI CONFIGURAȚII SPECIFICE**

Structura constructivă și parametrii tehnico-funcționali ai componentelor sistemului de conversie electro-ultraacustică (Fig. 1.5.) s-au conturat corespunzător celor mai tipice și, în prezent, larg răspândite la scară industrială aplicații tehnologice: curățarea suprafețelor, prelucrarea dimensională, sudarea materialelor plastice și a metalelor.

Sunt însă o multitudine de aplicații neconvenționale în sfera activării ultraacustice a unor **procese fizico-chimice în mediu lichid** (separarea-filtrarea, dispersarea, omogenizarea, sonochimia pulberilor, sono-electrochimia etc.) care constituie în prezent obiectul cercetărilor teoretice și experimentale de laborator dedicate determinării performanțelor funcționale și elaborării structurii constructive adecvate pentru echipamentele electro-ultraacustice compatibile industrial.

În ciuda marii diversități constructive, energia ultraacustică poate fi introdusă în mediul lichid de procesare în două moduri principial distincte [3.1]:

• **ultrasonare directă** (Fig. 3.1.) prin imersarea sursei ultraacustice (extremitatea radiantă cu rol de "sculă" a ghidului de undă concentrator) direct în mediul lichid tehnologic din incinta de procesare;



Fig. 3.1. Ultrasonarea directă a mediilor lichide

• **ultrasonare indirectă** (Fig. 3.2.) prin imersarea incintei de procesare (conținând mediul lichid tehnologic) într-o cuvă conținând un lichid (apa, în general) activat ultrasonic.



Fig. 3.2. Ultrasonarea indirectă a mediilor lichide

Băile ultrasonice de curățare - răspândite pe scară largă pentru operații diverse de spălare – degresare a pieselor metalice și nemetalice – au fost preluate și în laboratoarele chimice, metalurgice, farmaceutice etc., cu rezultate remarcabile în abordarea unor noi aplicații (dispersii, sinteze chimice, degradarea polimerilor etc.), prin modalitatea ultrasonării indirecte.

În laboratoarele de biologie și biochimie se folosesc frecvent dezintegratoarele ultrasonice de celule prin modalitatea ultrasonării directe. Aceste aparate au configurația constructivă a echipamentelor de sudare ultraacustică a maselor plastice, larg răspândite în o serie de sectoare industriale puternic dezvoltate (construcția autovehiculelor, bunuri de larg consum, electrocasnice, agroalimentare, cosmetice etc.)

### 3.1.1. Băi de curățare ultraacustică

Băile de curățare ultrasonică sunt cele mai accesibile și cele mai simple echipamente electro-ultraacustice de activare a proceselor tehnologice la scară de laborator.

Din punct de vedere constructiv, aceste echipamente au configurația generică (Fig. 3.3.):



- 1. Cuvă de tratament
  - 2. Transductori electroacustici
  - 3. Generator electronic
  - 4. Panou de comandă
  - 5. Carcasă
  - 6. Placă de bază

Fig. 3.3. Baie de curățare ultraacustică

- cuva de tratament (1) executată din tablă de oțel inoxidabil prin ambutisare adâncă (saŭ prin sudare, pentru capacități mai mari de cca. 30 dm<sup>3</sup>), echipată cu transductori electroacustici și prevăzută cu diverse utilități tehnologice (racorduri pentru umplere / golire cu soluție, sistem de încălzire / răcire termostatată, containere port-şarjă etc.);
- **transductori electroacustici (2)** generatori de ultrasunete cuplați mecanic la fundul sau pe pereții laterali ai cuvei prin intermediul unor elemente de adaptare acustică de tip difuzor;
- generatorul electronic (3) destinat excitării electrice a transductorilor, având frecvența i prince de la la la compunzăte un parimular aplicatiei tehnologice și fiind prevărut (opțional) cu diverse facilități funcționale (reglarea puterii, temporizarea duratei de funcționare etc.);

În concordanță cu spectrul aplicațiilor posibile - extrem de vast și de diversificat - firmele producătoare de echipamente de curățare ultraacustică [3.2], [3.3], [3.4] au adoptat în general o strategie de fabricație orientată pe următoarele direcții (Fig. 3.4.):



Fig. 3.4. Echipamente ultarsonice de curățare (soluții constructive uzuale) asimilate în fabricație la S.C. ELECTROTIMIŞ S.A. Timișoara
a) compact, b) cu generator separat, c) transductor imersibil, d) multicuvă

- băi ultrasonice în construcție compactă (Fig. 3.4. -a), având capacitatea cuvei cuprinsă, în general, într-o gamă de tipodimensiuni de la cca. 0,5 dm<sup>3</sup> la cca. 30 dm<sup>3</sup>;
- băi ultrasonice cu generatorul separat (Fig. 3.4.-b), acoperind, în general, gama capacităților cuvei de la zeci de dm<sup>3</sup> la sute dm<sup>3</sup>;
- echipamente de activare ultrasonică cu transductor imersibil (Fig. 3.4.-c) într-o gamă de tipodimensiuni având puterea nominală cuprinsă între cca. 100 W și cca. 3000 W destinate echipării unor instalații tehnologice de mare capacitate;
- instalații complexe de curățare-degresare în solvenți organici (tricloretilena, percloretilena, freon etc.) tip multicuvă (Fig. 3.4.-d).

Echipamentele ultrasonice de curățare prezentate pentru exemplificare în Fig. 3.4 reprezintă produsele concepute, realizate, testate, omologate și asimilate în fabricația de serie de autor împreună cu colectivul de colaboratori la S.C. ELECTROTIMIŞ S.A. - Timișoara în perioada 1981-1990:

- Baie de curățire cu ultrasunete tip BCUF-03 cu caracteristici conform [3.5] Fig. 3.4-a;
- Baie ultrasonică tip BUS-09 cu caracteristici conform [3.6] Fig. 3.4-b;
- Echipament de activare ultrasonică cu transductor imersibil tip SONET-500/40 cu caracteristici conform [3.7] Fig 3.4-c:
- Instalație ce curățare cu ultrasunete în solvenți organici tip ICUSOF-09 cu caracteristici conform [3.8] – Fig. 3.4-d;

Din punct de vedere al frecvenței de lucru, majoritatea echipamentelor de curățare ultraacustică funcționează în domeniul 18 kHz – 50 kHz, uneori chiar 75 kHz, dar se cunosc și băi ultrasonice construite pe frecvența de 800 kHz (pentru aplicații de finețe și precizie specifice opticii, microelectronicii, orologeriei etc.) [3.1].

La utilizarea băilor ultrasonice în aplicații de activare a unor procese fizico-chimice în stadiul de cercetare experimentală în laborator sunt totuși câteva aspecte limitative:

- puterea introdusă în mediul tehnologic din incinta de procesare nu este ușor cuantificabilă și reproductibilă pentru că depinde de factori particulari aleatori: mărimea incintei în raport cu mărimea cuvei, poziția incintei (vasului) în cuvă, nivelul lichidelor în cuvă și respectiv în incintă, tipul vasului (material, dimensiuni, în special grosimea fund pereți) etc.;
- frecvența ultrasunetelor nu e riguros controlată în cursul funcționării (băile ultrasonice sunt exemple tipice de sisteme de bandă largă, cu factor de calitate Q<sub>m</sub> scăzut); de asemenea, frecvența diferă de la o baie la alta și mai mult de la un constructor la altul (ceea ce afectează reproductibilitatea);
- temperatura în mediul de procesare nu este asigurată cu precizie acceptabilă. În cursul funcționării, în special pentru durate prelungite de ultrasonare, lichidul (de regulă apa) din cuvă se încălzește peste temperatura ambiantă, ceea ce poate influența semnificativ procesul cavitațional și în consecință ceilalți parametrii ai activării procesului tehnologic. În scopul asigurării constanței și reproductibilității temperaturii se impun măsuri tehnice suplimentare pentru termostatarea procesului (fie prin răcire, fie prin încălzire).

DISPOZITIVUL "CUP-HORN" (ghid de undă cu cupă – Fig. 3.5.) elimină în bună măsură dezavantajele menționate anterior [2.3]:



Fig. 3.5. Dispozitivul tip "cup-horn" (ghid de undă cu cupă) [2.3]

**frecvența** de funcționare poate fi mult mai precis controlată; **puterea** e mai aproape de valoarea introdusă în proces (și – în orice caz – intensitatea acustică e mai mare decât în cazul băilor ultrasonice); controlul t**emperaturii (de regulă prin răcire)** este mai bun decât la băi. În ansamblu, utilizarea unui asemenea dispozitiv permite derularea unor cercetări experimentale mai precise calitativ și cu reproductibilitate ridicată.

Dezavantajul principal al dispozitivului *CUP – HORN* este **limitarea capacității** vasului de reacție (care trebuie amplasat în interiorul cupei) la dimensiuni de maxim 5 cm diametrul. Deoarece extremitatea radiantă a ghidului de undă **nu** e în contact direct cu mediul lichid de procesare, **nu** există pericolul contaminării cu particule provenite prin eroziunea ghidului de undă.

#### 3.1.2. Procesoare ultrasonice

Echipamentele electro-ultraacustice din această categorie constituie în prezent materializarea constructivă a celei mai eficiente metode de transmitere a energiei ultrasonice în mediul lichid de lucru: ultrasonarea directă.

În principiu, un procesor ultrasonic constă din următoarele subansamble componente (Fig. 3.6.):



Fig. 3.6. Procesor ultrasonic (structura constructivă)

- generatorul electronic (1) destinat excitării transductorului electroacustic generator de vibrații ultrasonore și prevăzut cu reglaj de putere, temporizator programabil, reglaj regim de funcționare (continuu / pulsator), control supraîncălzire etc.;
- blocul ultrasonic compus din transductorul electroacustic (2), ghidul de undă concentrator executat din titan (3) și setul de scule (sonotrode 4) executate din titan și acordate pe frecvența de rezonanță a transductorului;

- stativ (5) structura mecanică cu rol de suport a ansamblelor componente și a incintei de procesare;
- **accesorii specifice (6)** opționale : dispozitiv *cup-horn*, celulă de răcire, celulă în flux continuu etc.

Firmele specializate în domeniul procesoarelor ultrasonice [3.9], [3.10] au pus la punct și comercializează asemenea echipamente (Fig. 3.7.) într-o gamă de puteri extinsă de la cca. 12 W la cca. 1000W, având frecvența nominală de funcționare în domeniul de la 80 kHz (corespunzător puterilor mici, sub 150 W) la 20 kHz (corespunzător puterilor medii 200 – 500 W și mari).



Fig. 3.7. Procesor ultrasonic "Cole Parmer" 400 W / 20 kHz [3.9]

Setul de sonotrode (4) acordate pe frecvența de rezonanță a transductorului și dimensionate pentru diverși factori de amplificare ( $k_a$  – relația 1.44) permit obținerea unor amplitudini de vibrație la vârful sculei de 30 µm – 250 µm [3.9]. Corespunzător geometriei concentratorului, intensitatea acustică disponibilă la vârful sculei se situează între cca. 10 W/cm<sup>2</sup> și chiar până la 2000 W/cm<sup>2</sup> [3.10] (cu mult mai mare decât la băile ultrasonice).

Modalitatea de activare ultrasonică prin **imersia** directă a sonotrodei în mediul lichid are atât avantaje cât și dezavantaje caracteristice:

- **puterea** furnizată de blocul ultrasonic este transferată în întregime mediului de lucru (sunt eliminate pierderile de transfer prin cuvă, prin apă, prin pereții vasului etc. întâlnite în procesarea în baie ultrasonică);
- intensitatea acustică poate fi acordată suficient de precis cu parametrii mediului de lucru (volum, densitate, vâscozitate, temperatură etc.) în scopul obținerii unui efect maxim;
- **frecvența** de funcționare e fixă, precis controlată în ansamblul sistemului de conversie electro-ultraacustică (generator transductor concentrator sonotrode);
- tem matura mediului de lucru trebaic contra la la tem adecvate (deoarece nivelul de putere este ridicat, supraîncălzirea lichidului procesat trebuie contracarată printr-o răcire corespunzătoare);
- flexibilitatea ridicată în exploatare este asigurată prin facilitățile de reglaj (putere, timp, regim de funcționare), setul de sonotrode (cu diferite amplificări ale amplitudinii de vibrație) și gama de accesorii specifice care permit utilizarea eficientă a procesorului ultrasonic atât pentru eşantioane mici (volume de ordinul μl ml) cât și pentru volume mari (zeci de litri / oră);

Principalele dezavantaje ale sistemelor de ultrasonare directă constau în aceea că, prin imersia vârfului sonotrodei în mediul de lucru, pot apărea unele efecte secundare:

- **contaminarea** lichidului procesat cu particule provenite din eroziunea cavitațională a sonotrodei (în special pentru durate prelungite de funcționare);
- coroziunea chimică a sonotrodei în cazul procesării unor medii chimice agresive, dar dată fiind reactivitatea chimică scăzută a titanului – fenomenul este de mică amploare. Totuşi, pentru sonotrodele executate din oțel sau duraluminiu problema poate fi serioasă.

Versatilitatea procesoareior ultrasonice permite utilizarea acestora și în condiți termologice mai deosebite: în atmosferă controlată (Fig. 3.8. – a) sau suprapresiuni moderate (Fig. 3.8. – b), în flux tehnologic continuu sau recirculat (Fig. 3.8. – c) pentru procesarea volumelor mari.



Fig. 3.8. Adaptări constructive pentru condiții tehnologice speciale

# **3.2. ELEMENTE DE PROIECTARE**

Abordarea dimensionării acestor echipamente destinate activării ultraacustice a **mediilor lichide** are ca principal obiectiv amorsarea și întreținerea **regimului cavitațional** în mediul respectiv.

De fapt, în esență, toate aplicațiile de mare intensitate ale ultrasunetelor au la bază **efectul mecanic** de punere în mișcare a particulelor materiale din mediul de propagare sub acțiunea forțelor dezvoltate de câmpul ultrasonic.

Principalii parametrii definitorii pentru performanțele echipamentului electro-ultraacustic sunt **puterea** (respectiv intensitatea acustică) și **frecvența**:

- **puterea** necesară se determină în principal din cerința de îndeplinire și de depășire a pragului cavitațional specific lichidului, la o frecvență dată și în condiții ambientale precizate (temperatură, presiune, volum, dimensiuni etc.);
- **frecvența** de funcționare a întregului ansamblu de conversie electro-ultraacustică nu trebuie să îndeplinească restricții privind determinarea unei valori punctuale; așa cum s-a arătat în cap. 2.2. influența frecvenței asupra intensității cavitației conduce la delimitarea unui interval preferențial (de regulă sub 100kHz) pentru echipmentele ultrasonice de putere.

### 3.2.1. Evaluarea puterii necesare

Deoarece în marea majoritate a cazurilor lichidul activat ultrasonic este apa (sau mixturi lichide pe bază de apă, gen soluții, suspensii, emulsii etc.) intensitatea acustică corespunzătoare **pragului de cavitație** în apă Ia<sub>C</sub>, la presiunea atmosferică (P<sub>h</sub>≈10<sup>5</sup> P<sub>a</sub>) și temperatura ambiantă de c 20°C. în funcție de frecvența câmpului ultrasonor aplicat (și neglijând efectele inerțiale, c vâscozitatea și gradul de gazare / degazare a apei) poate fi estimat prin relația [3.11]:

$$Ia_{c} = 0.15 \left( 1 + 7.2 \cdot v_{N}^{2} \cdot 10^{-4} + \frac{h_{A}}{10} \right)^{2} \left[ \frac{W}{cm^{2}} \right]$$
 (3.1.)

unde:

 $v_N$  [kHz] este frecvența câmpului ultrasonor (valoarea nominală);

h<sub>A</sub> [m] - înălțimea coloanei de apă (adâncimea).

Puterea acustică minim necesară este:

$$P_{ac} \ge Ia_C \cdot S_U \quad [W] \tag{3.2.}$$

unde:

 $S_U$  [cm<sup>2</sup>] este suprafața utilă de procesat;

În funcție de caracteristicile tehnico-funcționale ale transductorilor electro-acustici piezoceramici precizate de firmele producătoare în documentația tehnică aferentă, se stabilește numărul necesar de transductori în aplicație:

$$n_{T} = \frac{P_{ac} \cdot 100}{\eta_{ea} \cdot P_{eN}} = \begin{cases} 1 - \text{pentru procesor ultrasonic} \\ \geqslant 1 - \text{pentru baie ultrasonică} \end{cases}$$
(3.3.)

l unde:

2

P<sub>eN</sub> [W] este puterea electrică nominală a unui transductor;

 $\eta_{ea}$  [%] - randamentul electroacustic al transductorului;

În cazul băilor ultrasonice  $(n_T \ge 1)$  geometria amplasării transductorilor pe suprafața membranei vibrante se stabilește în funcție de fenomenele de propagare specifice (unde transversale, unde Rayleigh, unde Lamb etc.): ecartul între axele transductorilor învecinați se dimensionează ca multiplu întreg de lungimea de undă calculată [1.4] pentru fenomenul de propagare predominant în membrană.

Ca verificare, din punct de vedere al stabilității și integrității mecanice, puterea acustică necesară (relația 3.2.) nu trebuie să depășească puterea maximă disponibilă la un transductor electroacustic piezoceramic tip compus (*sandwich*) cu sarcină asimetrică (spatele în aer), la rezonanță [3.11]:

$$\frac{P_{ac}}{n_T} \le S_T \frac{(\gamma \cdot c)_A}{4} \left[ \frac{\sigma_{T \max}}{(\gamma \cdot c)_T} \right]^2 \cdot 10^{-4} \quad [W]$$
(3.4.)

unde:

 $(\gamma c)_A$  [kg/m<sup>2</sup>s] este impedanța acustică specifică a apei;

 $(\gamma c)_T [kg/m^2s]$  - impedanța acustică specifică a materialului piezoceramic;

 $\sigma_{\text{Tmax}}$  [N/m<sup>2</sup>] - efortul dinamic la întindere limită admisibil pentru materialul piezoceramic (valori tipice, (24 – 36)x10<sup>6</sup> N/m<sup>2</sup> [3.11]);

 $S_T$  [cm<sup>2</sup>] - aria suprafeței radiante a transductorului.

Se impune, de asemenea, o verificare a transductorului în funcționare din punct de vedere  $\bullet$  termic: în nici o situație nu se poate admite atingerea sau depășirea temperaturii Curie ( $\theta_c$ ) specifice materialului piezoceramic (vezi Tabelul 1.1). Puterea acustică necesară nu trebuie să depășească puterea limită din punct de vedere al supraîncălzirii:

$$\frac{P_{ac} \cdot 100}{\eta_{ea} \cdot n_T} \le \frac{S_T (\theta_f - \theta_a)}{(1 - \eta_{ea}) \cdot \left(\frac{g}{2\lambda_{qT}} + \frac{d}{\lambda_{qD}}\right)} \quad [W]$$
(3.5.)

unde:

 $\theta_f$  [°C]< $\theta_c$  este temperatura maximă admisibilă de funcționare a materialului piezoceramic;

θa [°C]- temperatura ambiantă (inițială);g [m]- grosimea plăcii piezoceramice;

d [m] - grosimea radiatorului acustic;

 $\lambda_{\theta T}$  [W/m grd] - conductivitatea termică a materialului piezoceramic;

 $\lambda_{\theta R}$  [W/m grd] - conductivitatea termică a radiatorului acustic (de regulă titan, dural. etc.);

Îndeplinirea relațiilor (3.4.) și (3.5.) va asigura o funcționare fiabilă, de lungă durată, a transductorului (transductorilor) la încărcarea acustică  $P_{ac}$  cerută de sarcină.



Fig. 3.9. Transductor electroacustic piezoceramic compus (sandwich) tip TGUS 150/40-2: P<sub>eN</sub>=150W, v<sub>N</sub>=40kHz [1.10]

Transductorii electroacustici piezoceramici tip compus (*sandwich*) cu sarcină asimetrică (spatele în aer) –Fig. 3.9.– se caracterizează prin randament electroacustic ridicat (deoarece impedanța acustică a aerului e foarte mică, puterea disipată în aer este practic neglijabilă) și robustețe mare.

Din aceste motive sunt utilizați pe scară largă în echiparea sistemelor electro-ultraacustice de putere.

### 3.2.2. Frecvența de funcționare

Dacă din punct de vedere al procesului cavitațional și efectelor sale în mediul lichid activat ultrasonic, frecvența este abordabilă în interiorul unui domeniu relativ larg (16 kHz < v < 100 kHz), pentru stabilirea unei valori concrete se apelează la cerințe adiționale de natură constructivă, funcțională, economico-financiară etc., ca de exemplu:

- dimensiunile de gabarit ale blocului ultrasonic sunt în raport de inversă proporționalitate cu frecvența de funcționare;
- efectele tehnologice (de exemplu la curățarea ultrasonică) sunt diferențiate funcție de valoarea frecvenței de lancționare: pentru curățări grele, industriale, a unor piese cu dimensiuni relativ mari sunt adecvate frecvențele relativ joase (16 kHz – 25 kHz), iar pentru curățări de finețe a unor piese cu dimensiuni mici sunt adecvate frecvențele relativ înalte (25 kHz – 80 kHz);
- valorile discrete (uzuale) ale frecvențelor proprii de rezonanță ale tipodimensiunilor de transductori electroacustici disponibili în oferta firmelor producătoare.

Prin natura lor, sistemele de conversie electro-ultraacustice nu pot funcționa în regim de **multifrecvență:** odată stabilită frecvența de funcționare, toate elementele componente trebuie dimensionate **acordat** pe acea frecvență unică.

Abordarea corectă și completă a dimensionării echipamentelor ultrasonice din punct de vedere al frecvenței presupune următorul algoritm (secvențele A - E):

- A. Stabilirea preliminară a valorii frecvenței de funcționare pe baza unui compromis tehnico-economic între diversele cerințe tehnologice, constructive, funcționale, financiare etc.
- **B.** Alegerea transductorului (transductorilor) electroacustic(i) în funcție de puterea necesară (conform paragrafului 3.2.1.) și frecvența preliminată; în această etapă, parametrii tehnico-funcționali ai transductorului sunt disponibili la nivelul datelor generale de catalog.
- C. Identificarea experimentală a parametrilor transductorilor electroacustici permite obținerea valorilor **reale** ale acestora, în condiții de excitare cu semnal de mică putere.

Informații esențiale pentru concretizarea schemei electrice echivalente (Fig. 1.8.) și pentru evaluarea numerică a performanțelor transductorului electroacustic se pot obține prin determinarea experimentală a caracteristicii  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$  (Fig. 1.9.).

Transductorul (TGUS) se conectează în schema de măsurare (Fig. 3.10.) [3.12] la bornele



Fig. 3.10. Schema pentru ridicarea experimentală a caracteristicii  $\left|\underline{Z}_{ech}\right| = f(v)$ 

unui generator de curent constant (VERSA TESTER E0502 și rezistorul R având rezistența de ordinul  $k\Omega$ ) care furnizează un semnal sinusoidal cu frecvența continuu reglabilă. Căderea de tensiune la bornele transductorului ( $U_T = |\underline{Z}_{ech}| \cdot I$ ), o mărime proporțională cu  $|\underline{Z}_{ech}|$  în ipoteza I=constant, se măsoară cu ajutorul OSCILOSCOPULUI E0102.

Se reglează continuu frecvența semnalului de excitație într-un domeniu de frecvență suficient de larg și se rețin valorile v[kHz],  $U_T$  [V<sub>VV</sub>],  $U_V$  [V<sub>ef</sub>] pentru care în cazul unui transductor piezoceramic (Fig. 3.11.):

- amplitudinea semnalului vizualizat pe osciloscop (U<sub>TR</sub>) este minimă corespunzător frecvenței de rezonanță (v<sub>R</sub>);
- amplitudinea semnalului vizualizat pe osciloscop (U<sub>TA</sub>) este maximă, corespunzător frecvenței de antirezonanță (v<sub>A</sub>);



Fig. 3.11. Determinarea experimentală a frecvențelor de rezonanță ( $v_R$ ) și antirezonanță ( $v_A$ )

Modulul impedanței echivalente  $|\underline{Z}_{ech}|$  se calculează cu valorile măsurate în cele două situații menționate:

$$\left|\underline{Z}_{ech}\right| = \frac{R \cdot U_T}{2\sqrt{2} \cdot U_V - U_T} \quad [\Omega]$$
(3.6.)

Se obțin astfel perechile de valori :  $(v_R, |\underline{Z}_{ech}|_{min})$  și  $(v_A, |\underline{Z}_{ech}|_{max})$  – coordonate ale punctelor de **extrem** pe caracteristica neliniară  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$ .

De maximă importanță este posibilitatea determinării valorii concrete a **frecvenței proprii** de rezonanță ( $v_R$ ) a transductorului electroacustic piezoceramic testat.

Parametrii schemei electrice echivalente (Fig. 1.8.) se pot determina prin calcul, pe baza mărimilor determinate anterior pe cale experimentală:

• capacitatea dinamică:

$$C_{S} = C_{0} \left[ \left( \frac{\nu_{A}}{\nu_{R}} \right)^{2} - 1 \right] \quad [F]$$
(3.7.)

• inductivitatea dinamică:

$$L_{s} = C_{s}^{-1} \cdot (2\pi\nu_{R})^{-2} \quad [\text{H}]$$
(3.8.)

• rezistența mecanică:

$$R_{M} = \left| \underline{Z}_{ech} \right|_{\min} \cdot \left[ 1 - \left( 2\pi v_{R} \cdot C_{0} \cdot \left| \underline{Z}_{ech} \right|_{\min} \right)^{2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad [\Omega]$$

$$(3.9)$$

pentru transductorul **în gol** (radiază în aer),  $R_M = R_1 - rezistența echivalentă pierderilor mecanice proprii; pentru transductorul$ **în sarcină** $(radiază în mediul de lucru), <math>R_M = R_1 + R_m$ .

• modulul impedanței echivalente (impedanța de mișcare):

$$\left|\underline{Z}_{ech}\right| = \left[R_{M}^{2} + \left(2\pi\nu L_{S} - \frac{1}{2\pi\nu c_{S}}\right)^{2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad [\Omega]$$
(3.10.)
Capacitatea statică ( $C_0$ ) proprie transductorului se determină prin măsurare directă cu multimetru digital, la frecvențe depărtate de rezonanță (uzual la 1 kHz).

De asemenea, se pot determina mărimile funcționale caracteristice transductorului:

• curentul absorbit de transductor:

$$I = \frac{U_T}{Z_{ech}} \quad [A] \tag{3.11.}$$

• defazajul curent – tensiune:

$$\omega = \dots \cdot g \frac{\operatorname{Im}(\underline{Z}_{ech})}{\operatorname{Re}(\underline{Z}_{ech})}$$
(3.12.)

• factorul de calitate :

]

$$Q = \frac{2\pi v_R \cdot L_S}{R_M}$$
(3.13.)

• randamentul electro-acustic:

$$\eta_{ea} \approx 1 - \frac{\left(\left|\underline{Z}_{ech}\right|_{\max} - \left|\underline{Z}_{ech}\right|_{\min}\right)_{sarcuna}}{\left(\left|\underline{Z}_{ech}\right|_{\max} - \left|\underline{Z}_{ech}\right|_{\min}\right)_{gal}}$$
(3.14.)

S-a elaborat un program specializat – programul *FRECVENȚA* (Anexa 3.1) – în limbaj PASCAL compatibil PC, capabil să calculeze valorile parametrilor schemei electrice echivalente (rel. (3.7.) – (3.9.)), să calculeze și să traseze grafic variațiile parametrilor:  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$ ,  $|\underline{I}| = f(v)$ și  $\varphi = f(v)$  (relațiile (3.10) – (3.12.)) funcție de valorile parametrilor ( $v_R$ ,  $v_A$ ,  $|\underline{Z}_{ech}|_{min}$ , C<sub>0</sub>) determinați experimental (Fig. 3.12.).



transductori electroacustici cu  $v_R=20$  kHz (a) respectiv  $v_R=40$  kHz (b) **D.** Pe baza informațiilor obținute prin identificarea experimentală a parametrilor

- transductorului electroacustic se abordează în continuare concepția și dimensionarea generatorului electronic ținând cont de:
  - puterea electrică activă necesară la bornele sarcinii (transductorul electroacustic);
  - frecvența de rezonanță proprie transductorului electroacustic;
  - modelarea electrică a sarcinii prin schema echivalentă a transductorului.
- E. Dimensionarea elementelor de adaptare acustică (ghid de undă concentrator / difuzor, sonotroda) funcție de :
  - frecvența proprie de rezonanță a transductorului;
  - cerințele specifice procesului tehnologic (amplitudinea de vibrație necesară la vârful sonotrodei);
  - geometria și dimensiunile transductorului electroacustic.

# 3.3. ECHIPAMENTE ELECTRO-ULTRAACUSTICE DE LABORATOR. CARACTERISTICI ȘI PERFORMANȚE SPECIFICE

Cercetările experimentale axate pe activarea ultraacustică a unor procese fizico-chimice în medii lichide s-au bazat – din punct de vedere logistic – pe o gamă diversificată de aparate, instrumente și echipamente moderne de măsurare, testare și procesare din dotarea laboratorului de Echipamente pentru Electrotehnologii al Facultății de Electrotehnică – Timișoara.

Echipamentele electro-ultraacustice de laborator folosite de autor în derularea activităților de cercetare experimentală au acoperit, în bună măsură, un domeniu acceptabil al parametrilor tehnico-funcționali; în principal, frecvențele de lucru abordabile se situează în intervalul 18 kHz- 56 kHz. Din punct de vedere constructiv sunt disponibile atât echipamente pentru ultrasonare directă cât și indirectă.

#### 3.3.1. Băi ultrasonice

Au fost utilizate câteva variante constructive (Fig. 3.13.) pentru diferite frecvențe de activare și diferite geometrii ale cuvei de tratament. Principalele lor caracteristici tehnico-funcționale sunt grupate în Tabelul 3.1.



Fig. 3.13. Băi ultrasonice utilizate în cercetarea experimentală

						Tabelui 5.1.
Nr.	Tip Baie	U.M.	A. CUVĂ	B. CUVĂ	C. CUVĂ	D. BAIE
crt.	ultrasonică		ECHIPATĂ	ECHIPATĂ	ECHIPATĂ	ULTRASONICĂ
			CMS-1/20	CMS-1,5/20	CPC-1,5/40	Cole – Parmer
	Caracteristici					18001 <sup>(5)</sup>
1.	Dimensiuni interioare	mm	100 x 74 x 133	125 x 125 x 106	125 x 125 x 106	241 x 140 x 102
	$(L \times t \times H)$					
2.	Capacitate utilă	dm <sup>3</sup>	1	1,5	1,5	2,8
	maximă					
3.	Protecție	-	plastizolare cu	plastizolare cu	plastizolare cu	tablă din oțel
	interioară		pulberi epoxidice	pulberi epoxidice	pulberi epoxidice	inoxidabil AISI 304
4.	Transductor	-	magnetostictiv	magnetostictiv	piezoceramic	piezoceramic compus
	electroacustic		ceramic (ferită) F-	ceramic (ferită) F-	compus TGUS	PZT (2 buc)
			MS-I20-H <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	MS-I20-H <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	150/40/2 (3)	
-	Frecvența US nominală	kHz	20	20	40	56
6.	Generator	-	separat tip	separat tip	separat tip GUSP-	incorporat autooscilant
	electronic		ELECTRSON-01	ELECTRSON-01	150/40 (4)	rezonant în semipunte
				(2)		
7.	Putere de	W	reglabilă	reglabilă	reglabilă	fixă
	ieșire		0 - 100	0 - 100	0 - 150	80
8.	Frecvență de	kHz	ajustabilă	ajustabilă	reglabilă	fixă
	ieșire		15 – 25	15 - 25	37,5 - 42,5	56
9.	Figura cuvă	-	3.14.	3.14.	3.16.	3.18.
10.	Figura generator	-	3.15.	3.15.	3.17.	-

NOTĂ:

(1) asimilat în fabricație la "ROFEP" S.A. - Urziceni, cu caracteristici conform [3.13]

(2) asimilat în fabricație la "ELECTROTIMIȘ" S.A. - Timișoara, cu caracteristici conform [3.14]

(3) asimilat în fabricație la "IFTM" S.A. – București – Măgurele, cu caracteristici conform [1.10]

(4) asimilat în fabricație la "ELECTROTIMIȘ" S.A. – Timișoara, cu caracteristici conform [3.15]

(5) produs al firmei "Cole – Parmer" Instruments Co, USA, cu caracteristici conform [3.9]



Fig. 3.14. Cuvă echipată CMS-1/20; CMS-1,5/20

Dim Tip	-L[m]	$\ell[m]$	H[m]	h <sub>A</sub> [m]
CMS1/20	100	74	133	123
CMS 1.5/20	125	125	106	96



Fig. 3.15. Generator electronic tip ELECTROSON-01



Fig. 3.16. Cuvă echipată CPC-1,5/40

Fig. 3.17. Generator electronic GUSP-150/40



Fig. 3.18 Baie ultrasonică "Cole Parmer" 18001

Echipamentele enumerate în Tabelul 3.1. la punctele A – C incorporează soluții constructive brevetate de autor împreună cu colaboratorii în cursul activității de cercetareproiectare-asimilare echipamente ultrasonice [3.16], [3.17], [3.18], [3.19], [3.20], [3.21] la S.C. ELECTROTIMIŞ S.A. – Timișoara.

În cadrul determinărilor experimentale s-au efectuat măsurători axate pe evaluarea parametrilor electro-energetici caracteristici precum și a distribuției câmpului ultraacustic pentru fiecare din băile ultrasonice prezentate în Tabelul 3.1.

Măsurarea parametrilor electroenergetici s-a realizat, în funcție de tipul transductorului electroacustic, cu ajutorul circuitelor prezentate în Fig. 3.19. a,b :

- pentru cazul transductorului magnetostrictiv care constituie în principiu o sarcină cu caracter preponderent inductiv excitată în curent, la joasă tensiune s-a adoptat schema de măsură din Fig. 3.19. a;
- pentru cazul transductorului piezoceramic care constituie o sarcină cu caracter preponderent **capacitiv** excitată la înaltă tensiune s-a adoptat schema de măsurare din Fig. 3.19. b;



Fig. 3.19. Circuite de măsurare a parametrilor electroenergetici pentru transductor magnetostrictiv (a) respectiv piezoceramic (b)

unde:		
	Pw	este trusă wattmetrică analogică tip VAW-M2 ("RFT"-Germania), clasa de precizie 1%
	G <sub>US</sub>	. generatorul electronic destinat excitării transductorilor (conform A-D);
	$M_{T}$	- modul traductori tensiune-curent (divizor/şunt ohmic de precizie): $R_1=9,7k\Omega\pm1\%$
		$R_2=189,5 \text{ k}\Omega\pm1\%$ , $R_S=2,1\Omega\pm1\%$ (neinductiv);
	OSC	- osciloscop analog/digital tip HM 305-2 ("Hameg Instruments" GmbH - Germania),
		două canale, DC – 35 MHz;
	AD	- analizor digital de putere tip D4355 ("LEM-NORMA" GmbH – Austria) monofazat, 1000 V. 30 A. DC – 300 kHz, precizie 0.1 %:
	$S_{T}$	sondā ÎT up in ter ter ing in ter ins" Chibki – Germania) 15 kV, 1.1000,
		1/10 M22, BNC;
	T <sub>C</sub>	- traductor (sonda Hall) de curent tip LT 505-S ("LEM-NORMA" GmbH – Austria),
		$0 - 500 \text{ A}, \text{DC} - 150 \text{ kHz}, \text{ precizie } \pm 0,5\%;$
	$T_{US}$	- transductor electroacustic generator de ultrasunete (după caz, conform A – D)

Mediul lichid a fost, în toate cazurile, **apa de robinet** (de rețea) la temperatura ambientală; evoluția temperaturii apei pe durata procesului de activare ultraacustică s-a măsurat cu un termometru digital TM-1300K ("Hung-Chang" – Korea) cu termocuplu punctiform tip K, având domeniul -30°C – +1370°C și rezoluția 0,1°C.

Măsurarea distribuției câmpului ultraacustic în cuvele A - D umplute cu apă de robinet la capacitatea nominală, s-a realizat – în valori relative – cu ajutorul unui **hidrofon frontal** tip J4B1 având frecvența de tăiere mai mare de 80 kHz și diametrul membranei 8 mm (Fig. 3.20).



Fig. 3.20. Măsurarea distribuției câmpului ultraacustic

Suportul metalic cu posibilitate de deplasare – poziționare pe trei axe spațiale (Fig. 3.20.) permite palparea volumului cuvei în orice punct dorit prin amplasarea capsulei hidrofonului în mod controlat și stabil.

Semnalul electric furnizat de hidrofonul J4B1 în cursul măsurătorii se poate aplica:

- la intrarea Y a unui osciloscop, vizualizându-se forma semnalului şi măsurându-se valoarea vârf-la-vârf a tensiunii [V<sub>VV</sub>];
- la intrarea de tensiune a unui multimetru digital compatibil în domeniul de frecvență 18 – 56 kHz, măsurându-se valoarea efectivă [V<sub>RMS</sub>];
- la intrarea unui sonometru, măsurându-se, cu atenuarea corespunzătoare benzii de frecvență, nivelul de semnal [dB] corespunzător presiunii acustice locale.

S-au utilizat în acest scop osciloscopul HM305-2, multimetrul digital Protek 506 ("Hung-Chang" – Korea), respectiv sonometrul digital UNITEST-SLM9320E ("Beha" GmbH – Germania) cu domeniul 35 – 120 dB (A).

Pentru cele patru cazuri (A – D) analizate se prezintă în sinteză rezultatele măsurătorilor efectuate:

caracteristicile |Z<sub>ech</sub>| = f(v) determinate conform metodei prezentate în detaliu la cap.
 3.2.2 pentru fiecare tip de transductor electroacustic utilizat sunt prezentate în Fig. 3.21.
 pentru transductor magnetostrictiv tip FMS -120-H<sub>2</sub> respectiv în Fig. 3.22. – pentru transductor piezoceramic tip TGUS - 150/40/2;



Fig. 3.21. Caracteristica  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$  pentru transductor magnetostrictiv tip FMS -I20-H<sub>2</sub> determinate experimental



transductor piezoceramic tip TGUS – 150/40/2

 parametrii electroenergetici caracteristici pentru fiecare sistem electro-ultraacustic (A – D) sunt sintetizați în Tabelul 3.2. corespunzător unui regim de funcționare la capacitate nominală;

Nr. crt.	U [V]	I [A]	P [W]	U <sub>US</sub> [V]	I <sub>US</sub> [A]	P <sub>eUS</sub> [W]	<u>Ζ</u> + [Ω]	arg Zect	v [ kHz]	Obs
1.	232	1,47	260	24,731	1,992	31,244	12,415	-50,638	19,75	A. Cuvă CMS – 1/20
2.	240	1,72	320	25,892	2,311	37,531	11,202	-51,162	20,22	B. Cuvă CMS-1,5/20
3.	240	0.03	100	700.11	0.359	30 020	1050	80 850	40.80	C. Cuvă CPC-1,5/40
4.	235	0,62	60	832,17	0,683	51,355	1218.41	84,816	55,65	D. Cuvă "Cole Parmer" 18001

Tabelul 3.2.

unde:

U este valoarea efectivă a tensiunii de alimentare de la rețea;

- I valoarea efectivă a curentului absorbit de la rețea;
- P puterea electrică activă absorbită de la rețea;

U<sub>US</sub> – valoarea efectivă a tensiunii la bornele transductorului electroacustic;

I<sub>US</sub> – valoarea efectivă a curentului absorbit de transductorul electroacustic;

 $P_{eUS}$  – puterea electrică activă absorbită de transductorul electroacustic în sarcină;

 $|Z_{ecn}|$  – modulul impedanței echivalente a transductorului electroacustic în sarcină;

arg  $|\underline{Z}_{ech}|$  – argumentul impedanței echivalente a transductorului electroacustic în sarcină;

- v frecvența de excitare a transductorului electroacustic la rezonanță.
- distribuția relativă a câmpului ultraacustic în volumul băilor ultrasonice (Tabelul 3.1.) este reprezentată în Fig. 3.23. – pentru cuva CMS-1,5/20, în Fig. 3.24. – pentru cuva CPC – 1,5/40 și în Fig. 3.25 pentru cuva "Cole Parmer" 18001



Fig. 3.23. Distribuția câmpului ultraacustic în volumul cuvei CMS-1,5/20

- linia de măsură: hidrofon J4B1- osciloscop HM305-2;
- mediul lichid: apa;
- volum lichid: 1,15 dm<sup>3</sup>;
- adâncimea (h<sub>A</sub>): 74 mm;
- frecvenţa câmpului ultraacustic: 20,22 kHz.



Fig. 3.24. Distribuția câmpului ultraacustic în volumul cuvei CPC-1,5/40

- linia de măsură: hidrofon J4B1- osciloscop HM305-2;
- mediul lichid: apa;
- volum lichid:  $1,15 \text{ dm}^3$ ;
- adâncimea (h<sub>A</sub>): 74 mm;
- frecvenţa câmpului ultraacustic: 40,8 kHz.



Fig. 3.25. Distribuția câmpului ultraacustic în volumul cuvei "Cole Parmer" 18001

- linia de măsură: hidrofon J4B1- osciloscop HM305-2;
- mediul lichid: apa;
- volum lichid: 2,5 dm<sup>3</sup>;
- adâncimea (h<sub>A</sub>): 78 mm;
- frecvența câmpului ultraacustic: 55,65 kHz.

Din analiza comparativă a rezultatelor experimentale se remarcă, în toate cazurile investigate, o bună **concordanță** între parametrii determinați la semnalul mic  $(|\underline{Z}_{ech}| = f(v))$  și valorile măsurate în funcționare reală la excitarea transductorului în putere.

Răspunsul sistemului cuvă echipată-generator electronic la modificarea frecvenței de excitație în cursul testării experimentale în sarcină (Fig. 3.26.) confirmă calarea și funcționarea pe o frecvență unică – frecvența de rezonanță – unde se atinge un **maxim** al puterii active vehiculate de la generator la transductor și transformate de acesta în vibrații ultrasonore transmise mediului lichid din cuvă.



Fig. 3.26. Răspunsul în frecvență al sistemului de conversie electro-ultraacustic CMS -1,5/20

În cadrul determinărilor experimentale s-a evaluat și comportarea din punct de vedere **termic** a băilor ultrasonice testate (Tabelul 3.3.): în condiții de funcționare în sarcină, la frecvența de rezonanță, o durată de funcționare relativ lungă, prin măsurarea cu precizie a supratemperaturii atinse de mediul lichid ultrasonat la sfârșitul timpului de funcționare și calculul puterii  $P_{\theta}$  disipate termic (aferente încălzirii lichidului)

Nr.	Tip Baie US	A.Cuvă	B.Cuvă	C. Cuvă	D. Baie de
Crt		Echipată	Echipată	Echipată	ultrasunete
		CMS-1/20	CMS-1,5/20	CPC 1,5/40	ColeParmer
	Caracteristici			_	180001
1	Mediul lichid	apă	apă	apă	apă
2	Volum lichid [dm <sup>3</sup> ]	0,9	1,15	1,15	2,5
	Temperatura [°C] lichid				
3	- inițială	17,8	18,3	22,8	15,5
	- finală	23,8	25,8	34,8	26,5
4	Timp US [min]	60	60	60	60
5	Puterea ( $P_{\theta}$ ) disipată în	6 2 7 0	10.015	16.002	21.020
3	căldură [W]	0,270	10,015	10,023	51,950
6	$(P_{\theta}/P_{US}) 100[\%]$	20	26,7	40,04	57,7

$$P_{\theta} = \frac{m_A \cdot c_A \cdot \Delta \theta_A}{t_{US}} \quad [W]$$
(3.15.)

unde:

m<sub>A</sub> este masa lichidului (apa) din cuvă;

 $c_A=4,18 \text{ KJ/kg}^{\circ}\text{C} - c$ ăldura specifică a apei (pe intervalul de temperatură 20 - 40 °C);  $\Delta \theta_A [^{\circ}\text{C}]$  - supratemperatura apei (vezi Tabelul 3.3.);  $t_{US}$  - timpul de ultrasonare (vezi Tabelul 3.3.).

S-a evidențiat pe această cale faptul că unul din efectele secundare (dar inevitabile) ale interacțiunii câmpului ultrasonor cu mediul lichid de propagare este încălzirea acestuia pe seama **disipării** unui procent de ordinul a 20 - 40 % din energia introdusă la poarta electrică a transductorului.

Încălzirea mediului lichid de propagare (apa) este mai mare la frecvențe mai mari, pe seama absorbției amplificate (vezi relația 2.5) la frecvențe mai ridicate.

Baia ultrasonică (**D**) tip "Cole Parmer" 18001 – un produs profesional, de catalog [3.9] are o funcționare secvențială, în **impulsuri** pilotate de frecvența rețelei de alimentare (50Hz): o semiperioadă (10 ms) oscilează cu frecvența ultrasonică nominală (circa 56 kHz), următoarea semiperioadă (10 ms) oscilațiile sunt inhibate.

Acest mod de lucru se caracterizează prin câteva avantaje deosebite:

- posibilitatea furnizării unei puteri **duble** pe durata scurtă a impulsului de lucru;
- posibilitatea degazării eficiente a lichidului ultrasonat prin eliminarea bulelor de gaze Ginervate (dator, d'alternanței schiperioduei de lacru cu cea de pauză).

În ceea ce privește detectarea distribuției câmpului ultrasonic în volumul mediului lichid din cuvă, evaluarea experimentală nu poate fi decât **relativă** [3.1] Valoarea **absolută** a presiunii undei ultraacustice nu poate fi determinată cu certitudine deoarece [3.11]:

- apar **interferențe** datorită **reflexiilor** acustice la suprafața liberă a lichidului și la pereții cuvei;
- atenuarea suplimentară a frontului de presiune ultraacustică datorită absorbției și împrăștierii produse de bulele cavitaționale;
- ecranarea traductorului de măsură și reducerea impedanței acustice a lichidului (apei) din cuvă de către bulele cavitaționale ;
- lipsa unor **etaloane** experimentale care să permită **calibrarea** traductorului de măsură într-un mediu lichid comparabil;
- răspunsuri **false** datorate poziționării și orientării inadecvate a traductorului de măsură, față de incidența frontului de undă, datorate lățimii limitate a benzii de frecvență a traductorului și amplificatorului aferent etc.

Harta distribuției valorilor locale (punctuale) ale câmpului ultrasonor detectate cu hidroforul **J4B1** în incintele **A-B** este reprezentată în Fig. 3.23 – Fig. 3.25.

Determinările experimentale, efectuate în condițiile funcționale specificate în Tabelul 3.2. și 3.3 au permis evidențierea următoarelor aspecte caracteristice:

- distribuția relativ uniformă a presiunii acustice în volumul mediului lichid sugerează prezența unui câmp ultrasonor **difuz** datorat interferențelor între frontul undelor directe și reflexiilor multiple pe interfețele dintre medii cu impedanțe acustice diferite (suprafața liberă a lichidului, pereții cuvei etc.);
- construcția tipică a cuvelor ultrasonice monobloc (ambutisate) echipate cu transductori generatori de ultrasunete la partea inferioară (fundul cuvei are rolul de membrană vibrantă încastrată pe conturul de îmbinare cu pereții laterali) favorizează apariția undelor staționare atunci când înălțimea coloanei de lichid este un multiplu de semiundă

$$(h_A = n \cdot \frac{c}{2\nu});$$

• izolarea fonică a pereților cuvei cu materiale fonoabsorbante reduce caracterul **reverberant** al câmpului ultrasonor și, în consecință, accentuează **neomogenitatea** distribuției presiunii acustice în volumul incintei pe seama manifestării preponderente a undelor staționare.

De fapt, prin prisma aspectului funcțional, băile ultrasonice ar trebui să asigure – în caz ideal – un nivel ridicat al presiunii acustice în orice punct din volumul de lichid, ceea ce ar implica prezența unui câmp ultraacustic **perfect difuz** [3.1], practic acest deziderat se satisface parțial prin diverse soluții constructive (amplasarea transductorilor, geometria cuvei [3.23], [3.24]) și funcționale (baleiajul frecvenței de excitare, funcționarea în impulsuri cu factor de umplere variabil etc. [3.25], [3.26]).

### 3.3.2. Procesoare ultrasonice

Pentru aplicarea procedeului de ultrasonare directă s-au utilizat câteva dispozitive electroacustice având frecvențele nominale de 20 kHz și respectiv 40 kHz și diferiți factori de amplificare ai blocului ultrasonic de tip concentrator.

A. BLOC CONCENTRATOR BMS-11/20 (Fig. 3.27.) având caracteristicile:



Fig. 3.27. Bloc concentrator BMS-11/20

- transductor electroacustic magnetostrictiv ceramic (ferită) tip F-MS-I20-H<sub>2</sub> [3.13];
- frecvența US nominală : 20 kHz;
- factor de amplificare: k<sub>a</sub>=11;
- secțiunea radiantă (de ieșire): S<sub>L</sub>=1,13 cm<sup>2</sup>;
- material: otel (OLC 45);
- generator electronic tip ELECTROSON 01 (Fig. 3.15.), 0 100 W, 15 -25 kHz
   [3.14];
- B. PROCESOR tip PSU 150/40 (Fig. 3.28) având caracteristicile [3.27]:



Fig. 3.28. Pistol de sudat cu ultrasunete materiale plastice tip PSU 150/40

- transductor electroacustic piezoceramic compus (sandwich) tip TGUS 150/40/1 [1.10];
- frecvența US nominală : 40 kHz;
- factor de amplificare: k<sub>a</sub>=25;
- secțiunea radiantă (de ieșire): S<sub>L</sub>=0,385 cm<sup>2</sup>;
- material: duraluminiu (AlCu4MgMn);
- generator electronic (autooscilant rezonant în semipunte) încorporat.



**C.** DISPOZITIV DE FILTRARE ELECTROULTRAACUSTICĂ (Fig. 3.29.) având caracteristicile [3.28]:

Fig. 3.29. Dispozitiv de filtrare electro-ultraacustică

- capacitate recipient: 0,6 dm<sup>3</sup>;
- mediu filtrant: sită metalică;
- concentrator din oțel echipat cu transductor magnetostrictiv (ferită) tip F-MS-I20-H<sub>2</sub>;
- frecvența US nominală : 20 kHz;
- factor de amplificare:  $k_a=9,5$ ;
- generator electronic tip GUS 200, IPT SPM, 18–25kHz;
- funcționare în contracurent sub acțiunea unui gradient de depresiune;

În mod similar cu abordarea experimentală a băilor ultrasonice (vezi paragraf 3.3.1.), procesoarele ultrasonice au fost testate în scopul evaluării parametrilor electroenergetici caracteristici la funcționarea acestora în sarcină; valorile parametrilor determinate în cursul măsurătorilor sunt sintetizate în Tabelul 3.4.

										Tabelul 3.4.
Nr. crt.	U [V]	I [A]	P [W]	U <sub>US</sub> [V]	I <sub>US</sub> [A]	P <sub>eUS</sub> [ W ]	<u>Ζ</u> ,  [Ω]	arg <u> Z</u> ech  [grd]	v [ kHz]	Obs
1.	240	2,05	390	21,255	2,739	35,989	7,760	-51,816	20,84	A. Bloc concentrator BMS – 11/20
2.	240	0,62	120	688,75	0,361	48,407	1906,31	78,783	41,66	B. Procesor PSU 150/40/1
3.	240	1,48	280	26,184	2,024	28,071	16,247	-58,017	19,53	C. Dispozitiv filtrare

NOTĂ:

semnificația notațiilor este identică cu Tabelul 3.2.

Frecvențele de rezonanță proprii fiecărui dispozitiv electroacustic A – C au fost determinate la semnal mic (conform paragrafului 3.2.2.) cu ajutorul caracteristicilor  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$  aferente (Fig. 3.30).



Fig. 3.30. Caracteristica  $|\underline{Z}_{ech}| = f(v)$  determinată experimental pentru transductor piezoceramic tip TGUS – 150/40/1

Valorile acestor frecvențe se regăsesc, practic, la funcționarea în sarcină a procesoarelor electroacustice.

Testarea dispozitivelor A – C la funcționarea în sarcină sub excitare cu frecvență variabilă evidențiază răspunsul tipic al ansamblului generator – bloc ultrasonic (Fig. 3.31.): funcționarea pe frecvența de rezonanță **unică** la o valoare **maximă** a puterii active implicate în actul de conversie electro-ultraacustică.



Fig. 3.31. Răspunsul în frecvență al sistemului de conversie electro-ultraacustică dispozitiv de filtrare

Determinările experimentale (Tabelul 3.5.) au pus în evidență și în cazul procesoarelor ultrasonice folosite pentru ultrasonarea directă a mediilor lichide o dispersare de cca. 20 - 40 % din energia introdusă în încălzirea lichidului (apa) activat ultrasonic.

r	×			l'abelul 3.5.
Nr. Crt	Tip procesor US Caracteristici	Bloc concentrator BMS-11/20	Pistol PSU 150/40	Dispozitiv de filtrare electro- ultraacustic
1	Mediul lichid	apă	apă	apă
2	Volum lichid [dm <sup>3</sup> ]	0,5	0,5	0,5
3	Temperatura [°C] lichid - inițială - finală	20,5 27,3	24,7 41,2	1 <b>8,8</b> 24,5
4	Timp US [min]	30	30	30
5	Puterea ( $P_{\theta}$ ) disipată în căldură [W]	7,9	19,16	6,62
6	$(P_{\theta}/P_{US})$ Z100[%]	21,9	39,6	23,6

# 3.4. COMPORTAREA ECHIPAMENTELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE LA INTERFAȚA CU REȚEAUA ELECTRICĂ DE ALIMENTARE

Generatoarele electronice (paragraf 1.2.2.) din structura echipamentelor electro-ultraacustice fac parte din categoria convertoarelor statice de putere care, din punct de vedere electroenergetic, constituie receptoare neliniare, respectiv surse de putere deformantă. Chiar dacă sursele de tensiune din sistemul electroenergetic sunt perfect sinusoidale, datorită caracterului neliniar al convertoarelor statice de putere, se generează în circuitele de alimentare ale acestora curenți nesinusoidali. Totodată, datorită comutației la frecvențe ridicate, sursele de tip invertor devin și surse de perturbații radioelectrice care se propagă atât prin rețea (conducție) cât și prin câmp (radiație). Prin urmare, generatoarele electronice pentru ultrasunete contribuie la producerea de perturbații în rețele electrice atât prin distorsionarea formei de undă a curentului, prin armonicile de curent injectate în rețea (poluare armonică), precum și prin fenomenul de interferență electromagnetică ("Electromagnetic Interference" - EMI) [3.29] – [3.31].

Datorită impedanței interne finite, nenule a rețelei de alimentare, curenții nesinusoidali produc căderi de tensiune care, suprapuse peste tensiunile sinusoidale ale generatoarelor, distorsionează și forma de undă a tensiunii în diferite puncte ale rețelei de transport și distribuție a energiei electrice.

Proliferarea sistemelor cu electronică de putere are astfel un potențial impact negativ atât asupra rețelei electrice cât și asupra altor receptoare, prin efectele produse de armonicile de curent injectate [3.29] – [3.31]:

- distorsionarea formei de undă a tensiunii în rețelele de alimentare și distribuție;
- încălziri suplimentare datorate creșterii valorii efective a curentului;
- rezonanțe de tensiune și/sau curent, având ca efecte apariția de suparatensiuni (străpungeri), respectiv supracurenți (supraîncălziri);
- erori ale aparatelor de măsurat;
- funcționarea necorespunzătoare a releelor de protecție de pe rețea;
- interferențe nedorite cu semnalele de telecomandă și de telecomunicații.

De regulă, sursele de tip invertor se alimentează de la rețea printr-un redresor necomandat (mono/trifazat) cu filtru capacitiv, având configurația de circuit și formele de undă asociate tensiunii și curentului de alimentare prezentate în Fig. 3.32., care corespund redresorului tip punte monofazată necomandată.



Fig. 3.32. Configurația schemei de principiu (a) și formele de undă caracteristice (b) redresorului monofazat, necomandat, cu filtru capacitiv

După cum se observă din fig. 3.32.,b, deși tensiunea rețelei  $u_r$  este sinusoidală, curentul absorbit de la rețea  $i_r$  este nesinusoidal, sursa de tip invertor injectând astfel în punctul de cuplare la rețea un regim deformant de tip ID (curent deformat), conform clasificării prezentate în [3.29]. În lipsa componentei continue a curentului, în spectrul de armonici al curentului predomină armonicile impare.

Ponderile tipice ale armonicilor de curent, pentru un redresor necomandat de tip punte monofazată, fără filtru de rețea, cu sarcină rezistivă, sunt date în Tabelul 3.6 [3.32]. În tabel, *n* reprezintă ordinul armonicii iar  $I_n/I_1$ , raportul dintre valoarea efectivă a curentului armonică de ordinul *n*, respectiv a fundamentalei (*nivelul armonicii*, vezi Tabelul 3.7). Se observă dependența curentului absorbit, respectiv a *factorului de distorsiune al curentului k<sub>di</sub>*, (vezi Tabelul 3.7) de valoarea capacității de filtrare ( $C_d$ ). Totodată, la aceeași valoare a capacității ( $C_d=1500\mu F$ ), se observă dependența de valoarea sarcinii ( $R_s$ ), a factorului de distorsiune al curentului, precum și a nivelului armonicilor de curent.

					Tabelul 3.6.
Parametru		R <sub>s</sub> =1	1,9 Ω		R <sub>s</sub> =23,8 Ω
C <sub>d</sub> [μF]	1000	1500	2000	3000	1500
			220		• • • • • • • • • • •
I <sub>r,max</sub> [A]	148,27	149,36	144,58	139,4	86,64
I <sub>1</sub> [A]	44,88	49,13	49,81	49,6	25,37
k' <sub>di</sub> [%]	124,72	117,1	112,83	108,28	128,85
n			$I_n/I_1$ [%]		
3	88,77	86,87	85,63	84,17	89,56
5	69,23	64.59	61,67	58,31	71,22
7	46.21	39,54	35,6	31,32	49,23
9	24,79	18,1	14,69	11,66	28,28
11	8,94	5,48	5,42	6,38	12,44
13	2,81	5,3	6,15	6,49	5,67
15	4,58	5,01	4,66	4,06	6,24
17	3,63	2,82	2,52	2,66	5,46

Pe lângă efectele menționate mai sus asupra calității puterii în rețea, regimul nesinusoidal de curent afectează chiar echipamentul în cauză prin următoarele efecte [3.30]:

- creșterea solicitării condensatorului de filtrare  $C_d$ , datorită vârfurilor mari de curent;
- creșterea pierderilor în diodele punții redresoare ca urmare a creșterii căderii de tensiune directe (în conducție), pe seama creșterii curentului condus;
- necesitatea supradimensionării în curent a componentelor filtrului EMI, în cazul utilizării lui la intrarea punții redresoare.

### 3.4.1. Mărimi caracteristice regimului deformant

Pentru determinarea spectrelor de armonici ale mărimilor electrice cu variație periodică nesinusoidală în timp, în regim permanent, se operează cu un aparat matematic bazat pe reprezentarea funcțiilor periodice nesinusoidale în domeniul frecvență, prin intermediul seriei Fourier [3.29]. O funcție periodică de timp, cu perioada T, dată de expresia:

$$f(t) = f(t \pm n \cdot T)$$
 (3.15)  
n=1,2,3...

care îndeplinește condițiile lui Dirichlet, poate fi exprimată în domeniul frecvență prin seriile Fourier:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\omega t + b_n \sin n\omega t) \text{ forma dezvoltată}$$

$$f(t) = c_0 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin(n\omega t + \varphi_n) \text{ forma restrânsă}$$
(3.16)

unde: 
$$a_0, a_n, b_n, c_0, c_n$$
, sunt coeficienții Fourier și sunt dați de relațiile:

$$a_{n} = \frac{2}{T} \int_{0}^{T} (r_{n} \cos \varphi \cos \varphi \sin \varphi) dr_{n} dr_{n} = \frac{2}{T} \int_{0}^{T} (r_{n} \cos \varphi \cos \varphi \sin \varphi) dr_{n} dr_{n$$

Coeficienții din relația (3.16.) au următoarele semnificații:

 $c_0$  - componenta continuă;

c<sub>n</sub> - amplitudinea armonicii de ordinul "n";

 $\varphi_n$  - faza inițială (defazajul) armonicii de ordinul "n".

Pentru mărimile periodice nesinusoidale se definesc următoarele valori [3.29]:

- valoarea medie:

$$F_{med} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} f(t) dt = F_{0} = c_{0}$$
(3.18)

- valoarea efectivă:

$$F = \sqrt{\frac{1}{T} \int_{0}^{T} f^{2}(t) dt} = \sqrt{F_{0}^{2} + F_{1}^{2} + F_{2}^{2} + \dots + F_{n}^{2}} = \sqrt{\sum_{n=0}^{\infty} F_{n}^{2}}$$
(3.19)

unde:

$$F_n = \frac{F_{m,n}}{\sqrt{2}} = \frac{c_n}{\sqrt{2}}$$
(3.20)

pentru  $n = 1, 2, 3, ...; F_{m,n}$ , reprezentând amplitudinea armonicii de ordinul "n".

Evaluarea cantitativă a regimului deformant se face pe baza mărimilor caracteristice și a indicatorilor specifici prezentați sintetic în Tabelul 3.7, pentru circuite monofazate, [3.29] – [3.31].

În scopul unei mai profunde înțelegeri a efectelor regimului deformant, în contextul preocupărilor pentru îmbunătățirea calității puterii, în [3.33] se face o definire mai nuanțată a puterilor electrice în regim nesinusoidal, pentru circuite monofazate și trifazate. Astfel, în cazul circuitelor monofazate se definesc următoarele puteri:

puterea aparentă:

$$S^{2} = (U \cdot I)^{2} = (U_{1} \cdot I_{1})^{2} + (U_{1} \cdot I_{d})^{2} + (U_{d} \cdot I_{1})^{2} + (U_{d} \cdot I_{d})^{2} = S_{1}^{2} + D^{2}$$
(3.21)

unde:  $U_l$ ,  $I_l$ , sunt valori efective ale fundamentalei tensiunii/curentului;  $U_d$ ,  $I_d$ , valorile reziduului deformant ale tensiunii/curentului. Puterile  $S_l$ , și D, sunt definite ca:

• putere aparentă pe fundamentală:

$$S_1^2 = P_1^2 + Q_1^2 = (U_1 \cdot I_1 \cdot \cos\varphi_1)^2 + (U_1 \cdot I_1 \cdot \sin\varphi_1)^2$$
(3.22)

			Tabelul 3.7.
Nr. crt	Denumire mărime/indicator	Simbol [u.m.]	Relația de definiție
1	Putere activă	P [W]	$P = U_0 I_0 + \sum_{n=1}^{\infty} U_n I_n \cos\varphi_n$
2	Putere reactivă	Q [VAr]	$Q = \sum_{n=1}^{\infty} U_n I_n \sin \varphi_n$
3	Putere deformantă	D [VAd]	$D = \sum_{\substack{k,l=1,k\neq l}}^{\infty} (U_k^2 I_l^2 + U_l^2 I_k^2 - 2U_k I_l \cos\varphi_{kl})$
4	Putere aparentă	S [VA]	$S = \sqrt{P^2 + Q^2 + D^2} = UI$
5	Factor de putere	k	$k = \frac{P}{S}$
6	Reziduu deformant	F <sub>d</sub>	$F_{d} = \sqrt{F^{2} - F_{1}^{2}} = \sqrt{F_{0}^{2} + \sum_{n=2}^{\infty} F_{n}^{2}}$
7	Factor de formă	k <sub>f</sub>	$k_{f} = \frac{F}{F_{med,T/2}} = \frac{F}{\frac{2}{T} \int_{0}^{T/2} f(t) dt}$
8	Factor de vârf	k <sub>v</sub>	$k_v = \frac{F_m}{F}$
		k <sub>d</sub>	$k_d = \frac{F_d}{F}$
9	Factor de distorsiune	k'd	$k'_{d} = \frac{F_{d}}{F_{1}} = THD$
		k"d	$k''_{d} = \frac{F_d}{\sqrt{F^2 - F_0^2}}$
10	Nivelul armonicii	γn	$\gamma_n = \frac{F_n}{F_1}$

• putere deformantă totală (aparentă nefundamentală):

$$D^{2} = D_{i}^{2} + D_{u}^{2} + S_{n}^{2} = (U_{1} \cdot I_{d})^{2} + (U_{d} \cdot I_{1})^{2} + (U_{d} \cdot I_{d})^{2}$$
(3.23)

unde:

 $P_1$ ,  $Q_1$ , este puterea activă / reactivă pe fundamentală;  $D_1$ ,  $D_2$ , - putere deformantă de regim ID, respectiv UD [3.29];

• *S<sub>n</sub>* - putere aparentă armonică:

$$S_n^2 = \sum_{n>1}^{\infty} U_n^2 \cdot \sum_{n>1}^{\infty} I_n^2 = \sum_{n>1}^{\infty} (U_n \cdot I_n)^2 + \sum_{\substack{l,k>1\\l\neq k}}^{\infty} (U_l \cdot I_k)^2 = \sum_{n>1}^{\infty} P_n^2 + \sum_{n>1}^{\infty} Q_n^2 + \sum_{n>1}^{\infty} D_{Ul}^2$$
(3.24)

unde:

 $P_{n}, Q_{n}$ , este puterea armonică activă / reactivă;  $D_{ui}, - putere deformantă de regim UI.$  Prin urmare, puterea aparentă totală poate fi exprimată astfel:

$$S^{2} = S_{1}^{2} + S_{n}^{2} = P_{1}^{2} + Q_{1}^{2} + D_{1}^{2} + P_{n}^{2} + Q_{n}^{2} + D_{UI}^{2}$$
(3.25)

unde:

$$D_1^2 = D_1^2 + D_U^2$$
 (3.26)

armonice cu fundamentala tensiunii respectiv a curentului.

Relativ la relațiile de definiție de mai sus, trebuie precizat că numai pentru puterea activă și reactivă corespunzătoare fundamentalei se poate stabili un sens de circulație, celelalte componente reprezentând doar produse formale, fără un sens fizic bine definit. Totuși aceste componente formale pot servi drept indicatori utili pentru analiza funcționării rețelelor electrice de utilizare. De exemplu, pătratul raportului dintre puterea deformantă și puterea aparentă pe fundamentală poate fi definit ca *factor al puterii deformante*  $(k_{pd})$ . Acesta se poate exprima în termenii factorilor de distorsiune ai curentului și ai tensiunii (varianta  $k'_d$ , conform Tabelului 3.7) astfel:

$$k_{pd} = \left(\frac{D}{S_1}\right)^2 = \left(\frac{I_d}{I_1}\right)^2 + \left(\frac{U_d}{U_1}\right)^2 + \left(\frac{U_d \cdot I_d}{U_1 \cdot I_1}\right)^2 = k'_{di}^2 + k'_{du}^2 + (k'_{di} \cdot k'_{du})^2$$
(3.27)

În rețelele electrice de joasă tensiune valorile tipice pentru factorul de distorsiune al tensiunii sunt:  $0.01 < k'_{du} < 0.03$ , astfel încât, în general,  $k'_{di} >> k'_{du}$ . Pentru valori  $k'_{di} >0.2$  și  $k'_{du} < 0.05$ , rezultă:

$$k_{pd} = \left(\frac{D}{S_1}\right) \cong k'_{dt}$$
(3.28)

ceea ce reprezintă o relație suficient de precisă (pentru  $k'_{di} > 0, 4$ , eroarea de aproximare este de sub 1%). O aproximație mai bună (sub 0,15%, pentru valori  $k'_{du} < 0,05$ ) oferă relația:

$$k_{pd} = \left(\frac{D}{S_1}\right) \cong \sqrt{k'_{di}^2 + k'_{du}^2}$$
(3.29)

In mod similar, raportul dintre puterea deformantă armonică și puterea aparentă pe fundamentală poate fi definit drept *factor al puterii deformante armonice* ( $k_{pdh}$ ), fiind dat de relația:

$$k_{pdh} = \frac{D_{ul}}{S_1} = \frac{U_d \cdot I_d}{U_1 \cdot I_1} = k'_{du} \cdot k'_{di}$$
(3.30)

pentru valori ale factorilor de distorsiune:  $k'_{du} < 0.05$ ,  $k'_{di} \ge 0.4$ , are valori  $k_{pdh} \le 0.02$ . Puterea  $D_{ui}$  nu oferă o informație suficientă privind comportarea unui receptor neliniar. De asemenea, măsurarea puterii  $\Sigma P_n$  nu reprezintă o cale eficientă de a evalua circulația puterii, deoarece unele ordine de armonici pot genera putere iar altele pot disipa putere în receptorul respectiv sau în gruparea de receptoare conectată la o rețea comună, realizându-se astfel o anulare mutuală a unor termeni ai puterii  $\Sigma P_n$ . Numai o descriere fazorială completă (amplitudine și fază) a armonicilor de tensiune/curent poate conduce la o înțelegere clară a contribuției aduse de fiecare armonică la vehicularea puterii electrice. În general, termenul D și raportul  $k_{pd} = D/S_I$ , reprezintă indicatori mai buni ai nivelului de poluare armonică decât termenul  $\Sigma P_n$ . Un receptor neliniar este în general caracterizat de o valoare mică a raportului  $D/S_I$ . Creșterea distorsionării curentului nu va duce neapărat la creșterea valorii puterii  $\Sigma P_n$ , însă va cauza creșterea valorii raportului  $D/S_I$ . Cel mai eficace indicator al vehiculării puterii într-un sistem este totuși factorul de putere total:

$$k = \frac{P}{S} = \frac{P_1 + \sum_{n=2}^{\infty} P_n}{S}$$
(3.31)

Totuși, prin separarea termenilor puterii fundamentale de cei ai puterii nefundamentale se facilitează investigarea circulației puterii fundamentale în sistem, simplificându-se astfel procedurile contractive contractive de îmbunătățire contracții puterii. Din acest motiv, factorul de putere pe fundamentală  $(cos \varphi_l)$  rămâne un parametru semnificativ acolo unde puterile pe fundamentală sunt monitorizate separat de cele nefundamentale.

Astfel, considerând un regim deformant de tip ID (tensiunea sinusoidală), relația de legătură între factorul de putere k, și factorul de putere corespunzător fundamentalei  $cos \varphi_l$ , și factorul de distorsiune al curentului  $k'_{di}$ , este, [3.30]:

$$k = \frac{P}{S} = \frac{U_1 \cdot I_1 \cdot \cos\varphi_1}{U_1 \cdot I} = \frac{I_1}{I} \cdot \cos\varphi_1 = \frac{\cos\varphi_1}{\sqrt{1 + k'_{di}^2}}$$
(3.32)

# 3.4.2. Reglementări privind reducerea poluării armonice a rețelelor electrice și a regimului deformant

Pentru limitarea poluării armonice a rețelelor electrice s-au elaborat o serie de documente normative de către organisme internaționale abilitate cum sunt *Comisia Internațională de Electrotehnică* (CEI/IEC), *Comitetul European de Normalizare în Electrotehnică* (Comité Européen de Normalisation Electrotechnique - CENELEC). Documentele se pot grupa ierarhic în norme, cu caracter de directive, care sunt de trei tipuri: fundamentale, generice și pe familii de produse sau produse, respectiv în rapoarte tehnice (ghiduri), care au un caracter informativ, fiind la rândul lor, grupate în trei tipuri, [3.31]. Documentele referitoare la reducerea poluării armonice stabilesc următoarele:

- tensiuni armonice admisibile pe barele de alimentare cu energie electrică;
- nivele admisibile de armonici de curent;
- puteri perturbatoare admisibile;
- limite admisibile ale perturbării funcționării sistemelor de telefonie.

Principalele reglementări internaționale în acest sens au evoluat astfel:

**EN 50006.** Elaborat în 1975 de către CENELEC reprezintă primul standard (EN 50006), cu referire la "Limitarea perturbațiilor în rețele electrice de alimentare cauzate de aparate electrocasnice și similare, echipate cu dispozitive electronice".

<u>EN 60555-2</u>. Este în vigoare, în Europa, din 1 ianuarie 1996. Începând cu 1982, Germania inițiază o acțiune de înlocuire a normei EN 50006 printr-un document mai cuprinzător, și anume IEC 555. În decembrie 1991, CENELEC aprobă normele IEC-555-2 ca standard european (EN 60555-2). Documentul IEC 555, partea  $2^a$ , limitează distorsiunile produse de echipamente cu un curent absorbit sub 16A, iar documentul IEEE 555, partea  $4^a$ , pe cele produse de echipamente cu un curent absorbit mai mare de 16A. Norma IEC 555-2 acoperă patru clase de echipamente cu tensiunea de alimentare de 220...415V și curentul absorbit pe fază  $\leq 16A$ :

- clasa A: echipamente trifazate echilibrate și alte echipamente, cu excepția celor din clasele B, C, D;
- **clasa B:** unelte portabile;
- clasa C: echipamente pentru iluminat, inclusiv variatoare electronice de flux luminos;

 clasa D: echipamente cu un curent de intrare cu formă de undă "specială", caracteristică redresoarelor cu circuite de filtrare utilizate în majoritatea produselor cu electronică de putere (surse de alimentare a computerelor, surse pentru încărcarea bateriilor de acumulatoare, surse de putere pentru aplicații electrotehnologice).

# <u>CEI 1000-3-2 (NF EN 61000-3-2) "Limite pentru emisiile de curenți armonici (echipamentele cu curenți ≤16A pe fază). Norma pentru familie de produse.</u>

Lete un locament formativ aparat uterior nomice. El 50152-2 și este în vigoare cu începere de la 1 iunie 1998 pentru produsele noi, respectiv va intra în vigoare de la 1 ianuarie 2001 pentru produsele intrate pe piață anterior datei de 1 iunie 1998. În Europa se poate aplica fie normativul EN 60555-2, fie EN 1000-3-2, cu mențiunea că ultimul normativ se aplică la toate aparatele electrice racordate la rețeaua publică de joasă tensiune. Conform acestui normativ, se disting patru clase de echipamente: A, B, C, D, cu aceeași componență și specificitate ca în cazul normativului EN 60555-2. Curenții armonici maxim admisibili (limitele de emisie) corespunzător fiecărei clase sunt dați în Tabelul 3.8. [3.30].

				Та	belul 3.8.
Ordin armonică	CLASA A	CLASA B	CLASA C	CLASA	D
n	I <sub>n, ad</sub> [A]	I <sub>n, ad</sub> [A]	I <sub>n,max</sub> /I <sub>1</sub> x100 [%]	I <sub>n,max</sub> /P <sub>N</sub> [mA/W]	I <sub>n, ad</sub> [A]
Armonici	impare				
3	2,3	3,45	30*k	3,4	2,3
5	1,14	1,71	10	1,9	1,14 ·
7	0,77	1,155	7	1,0	0,77
9	0,4	0,6	5	0,5	0,4
11	0,33	0,495	3	0,35	0,33
13	0,21	0,315	3	3,85/n	0,21
13≤n≤39	0,15•15/n	0,225•15/n	3	3,85/n	0,21
Armonici	pare				
2	1,08	1,62	2	-	-
4	0,43	0,645	-	-	-
6	0,3	0,45	-	-	-
8≤n≤40	0,23•8/n	0,345•8/n	-	-	-

SOLUȚII TEHNICE PENTRU REDUCEREA REGIMULUI DEFORMANT. Măsurile tehnice pentru atenuarea efectelor perturbatorii ale poluării armonice produse de convertoarele statice de putere vizează, în esență, reducerea conținutului de armonici de curent, cel puțin până la nivelele admisibile precizate în norme. Reducerea regimului deformant de curent, în principiu, se poate aborda pe două căi posibile de urmat, [3.29] – [3.31]:

- filtrarea armonicilor de curent cu filtre pasive sau active;
- concepția echipamentelor astfel încât armonicile de curent de rețea (și nivelul EMI) să fie prevenite / minimizate.

În Fig. 3.33, sunt prezentate schemele electrice de principiu ale principalelor soluții de filtrare a armonicilor de curent, utilizând filtre pasive, respectiv filtre active, exemplificate pentru o sursă cu invertor. În Tabelul 3.9 sunt prezentate sintetic măsurile tehnice pentru reducerea regimului deformant de tip ID, aplicabile la interfața cu rețeaua a convertoarelor statice de putere din categoria cărora fac parte și generatoarele electronice de ultrasunete.



Fig. 3.33. Scheme principiale de filtre active: a) filtrul "L"; b) filtrul "LC"; Scheme principiale de filtre pasive: c) filtrul "RLC"; d) filtrul "LCL"; e) filtru activ de tip derivație; f) circuit de configurare activă a curentului (PFC).

		Tabelul 3.9.
Denumirea măsurii		Caracteristici
	Filtrul "L"	- soluție simplă, relativ ieftină;
	(Fig. 3.33,a)	- ondulații (riplu) reduse ale tensiunii continue;
		- eficiență bună a filtrării;
	Filtrul "LC"	- filtrul este acordat pe armonica "n=3,5,7,";
	paralel	- inductanța L' se conectează opțional, pentru dezacordarea
Filtre	(absorbant)	filtrului față de armonica de tensiune n=5, posibilă in
pasive	(Fig. 3.33.b)	punctul de racord;
		- eficiență redusă a filtrării globale;
1		- pierderi, gabarit mari, costuri reduse.
	Filtrul	- circuitul LC acordat pe armonica n=3;
	"RLC"	-R - de valoare mare, e folosit pentru amortizarea
	paralel în	oscilațiilor;
	serie cu sursa	- filtrare satisfăcătoare, mai ales la armonici joase (n=3,5);
	(refulant)	- gabarit mare, cost scăzut.
	(Fig. 3.33,c)	
	Filtrul "LCL"	- circuitul L (o latură) cu C acordat pe armonica n=3;

(Fig. 3.33,d)	- eficacitate buna a filtrarii pentru n>5;
	- filtrare nesatisfăcătoare pentru n=3,5;
	- produce tensiune mărită la ieșirea spre receptorul neliniar
	în gol;
	- gabarit mare, cost redus
Filtre active	- convertorul DC-AC, în comutație, prin sesizarea
(Fig. 3.33,e)	curentului <i>i</i> , și extragerea din el a unui semnal proporțional
	cu curentul $i_d$ , furnizează la ieșire curentul deformant $i_d$ ;
	- de la retea se absoarbe doar fundamentala $I_1$ ;
	- răspuns lent la variații <i>ii</i> :
	- pierderi reduse, gabarit mic, cost ridicat.
Circuite de	- prin sesizarea curentului prin L, pe baza unei tehnici
configurare a formei	PWM/CMC ("current mode control") se comandă ON-
de undă a curentului	OFF comutatorul Q (MOSFET, IGBT) la o frecvență de
(PFC)	comutație mult mai mare decât frecvența rețelei;
(Fig. 3.33,f)	- se realizează astfel o configurare a formei de undă a
	curentului de rețea aproape de sinusoidă, și aproape în fază
	cu unda tensiunii rețelei.
	- pierderi mici;
	- gabarit redus, cost ridicat.

# 3.4.3. Studiul experimental al regimului deformant produs de echipamentele electro-ultraacustice

Caracterizarea unei surse de putere destinate excitării transductorilor electro-acustici, din punct de vedere al comportamentului la interfața cu rețeaua electrică de alimentare, trebuie făcută în conjuncție cu evaluarea mărimilor la ieșirea acesteia, esențiale pentru asigurarea condițiilor de excitare la rezonanță a transductorului ultraacustic.

Pentru investigarea surselor cu invertor ca receptor deformant de tip ID, s-a efectuat un studiu experimental de determinare a principalilor indicatori ai regimului electro-energetic deformant, pentru diferitele echipamente electro-ultraacustice prezentate (paragraful 3.3.) :

- spectre armonice ale tensiunii de rețea;
- spectre armonice ale curentului de rețea;
- factorii de distorsiune ai tensiunii și ai curentului de rețea;

Determinarea armonicilor de tensiune, curent și putere activă s-a efectuat prin măsurarea digitală directă cu ajutorul unui *analizor de putere tip D4010S*, fabricat de firma LEM-NORMA, Austria, cu următoarele caracteristici principale [3.34]:

- domeniu de tensiuni / curenți: 600V / 30 (500) A;
- capabilități de măsurare: tensiune, curent, frecvență, puteri (aparentă, activă, reactivă), factor de putere, coeficienți de distorsiune (tensiune / curent), coeficient de vârf (tensiune / curent), armonici (de tensiune, curent, putere activă) de la n=1 la n=99, modulul și argumentul impedanței la frecvența fundamentalei și la frecvențele armonice  $n=2 \dots 99$ ;
- posibilitate de interfațare cu calculatorul pentru transmiterea serială a datelor măsurate (interfață RS 232).

Valorile corespunzătoare unui ciclu de măsurare sunt calculate din valorile instantanee achiziționate ale tensiunii și curentului, cu considerarea defazajului dintre acestea. Lungimea intervalului (duratei) ciclului de măsurare s-a selectat la valoarea de 250ms, ceea ce reprezintă o valoare convenabilă a timpului de mediere, astfel încât să se asigure citiri stabile ale rezultatelor. Analiza armonică (pentru curent, tensiune și putere activă) se efectuează prin intermediul transformatei Fourier rapide, începând cu componenta continuă până la armonica 99. Valorile puterilor obținute pe o bandă largă de frecvențe, ele incluzând și armonici.

Metoda bazată pe utilizarea analizorului de putere prezintă, pe lângă avantajul determinării directe a valorii efective a armonicilor, posibilitatea măsurării simultane a tuturor mărimilor electroenergetice menționate mai sus. Schema montajului de măsurare este reprezentată în Fig. 3.19 – a. b. În paralel s-au vizualizat semnalele u, I cu un *osciloscop tip HAMEG*, digital cu memorie și interfată, cu două canale.

Spectrele de armonici de tensiune  $(U_n/U_1)$  și de curent  $(I_n/I_1)$  raportate la fundamentală, precum și spectrele armonicilor de putere activă  $(P_n)$  caracteristice echipamentelor electro-ultraactante in terreteristic de latere experimentară sant prezentate în Fig.3.34 pentru cuva echipată CMS-1,5/20, Fig.3.35 pentru cuva echipată CPC-1,5/40, Fig.3.36 pentru baia ultrasonică "ColeParmer -18001", Fig.3.37 pentru procesorul ultrasonic BMS-11/20 și Fig.3.38. pentru pistolul ultrasonic PSU-150/40.



Fig. 3.34. Spectre de armonici la interfața cu rețeaua pentru cuvă echipată CMS-1,5/20

U=239,44 V	k <sub>dU</sub> = 0,0509
I=1,5547 A	k <sub>d1</sub> =0,57161
P=294,28 W	k =0,7905



n		Un/U1 L%J
	2	0.455
	3	0.365
	4	0.23
	5	2.089
	6	0.023
	7	0.593
	8	0.068
	9	0.161
	10	0.072
	11	0.115

P<sub>n</sub> [mW]

9902

3.2782

-75.452

-0.983

-91.046

61.698

0.377

-9.439

1.1473

0

-0.05 - 04





Fig. 3.35. Spectre de armonici la interfața cu rețeaua pentru cuvă echipată CPC-1,5/40U=239,21 V $k_{dU}=0,04925$ I=0,4881 A $k_{dI}=0,51069$ P=98,697 Wk=0,84527



<u>רי</u>	U <sub>n</sub> /U <sub>1</sub> [%]
2	0.434
3	0.471
4	0.227
5	2.793
6	0.096
7	0.495
8	0.087
9	0.068
10	0.072
11	0.358



n	<sub>n</sub> /  <sub>1</sub> [%]
2	83.85
3	58.15
4	50.23
5	35.39
6	28.32
7	20.9
8	15.61
9	12.57
10	8.87
11	7.6



Fig. 3.36. Spectre de armonici la interfața cu rețeaua pentru baie ultrsonică "Cole Parmer" 18001 U=226,44 V k<sub>dU</sub>= 0,04307 I=0,65474 A k<sub>dI</sub>=0,77576

P= 60,369 W k = 0,40717









P= 298,48 W k = 0,78374

87



n	U <sub>n</sub> /U <sub>1</sub> [%]
2	0.41
3	0.291
<u> </u>	0.i94
5	2.229
6	0.094
7	0.729
8	0.072
9	0.209
10	0.045
11	0.207



n	l <sub>n</sub> /l <sub>1</sub> [%]
2	0.6725
3	52.865
4	0.479
5	7.154
6	0.19
7	12.056
8	0.289
9	2.987
10	0.074
11	3.896



n	P <sub>n</sub> [mW]
1	124600
2	3.308
3	97.244
4	-0.872
5	57.779
6	-0.194
7	108.59
8	0.253
9	-3.628
10	0.029
11	4.604

Fig. 3.38. Spectre de armonici la interfața cu rețeaua pentru pistol tip PSU 150/40

U=239,73 V $k_{dU}$ = 0,04747I=0,6005 A $k_{dI}$ =0,49514P=125,81 Wk =0,87393

Echipamentele electro-ultraacustice testate nu sunt prevăzute cu dispozitive de filtrare (pasive sau active) la interfața cu rețeaua de alimentare cu energie electrică; spectrele de armonici determinate experimental emocragază comportarcu "naturara" à acestor echipamente caracterizata prin următoarele aspecte:

- un puternic regim deformant de curent, ceea ce denotă că principalul element perturbator îl constituie, însăși generatorul electronic pentru ultrasunete care datorită structurii sale și funcționării bazate pe comutație se manifestă ca un **receptor electric neliniar**;
- spectrele de armonici de curent raportate la fundamentala curentului prezintă o pondere relativ importantă (peste 10%) a armonicilor cu ordin mai mic sau egal cu 11, armonicile superioare având ordinul n > 11 sunt nesemnificative ;
- în general spectrele de armonici ale curentului absorbit de la rețea se caracterizează prin conținutul bogat și ponderea însemnată a armonicilor impare (nivelul maxim măsurat al armonicilor pare de curent fiind sub 1,5%);
- spectrul armonicilor de curent de rețea determinat pentru baia ultrasonică "Cole-Parmer 18001" (Fig. 3.36.) evidențiază prin ponderea echilibrată atât a armonicilor pare cât și a celor impare un caracter deformant puternic (factor de distorsiune a curentului absorbit: K<sub>d1</sub>=0,77576) datorat funcționării secvențiale în impulsuri pilotate de frecvența rețelei de alimentare (50Hz);
- variația valorii efective a armonicilor de curent în funcție de ordinul armonicii prezintă o scădere de tip **exponențial**, corespunzător căreia echipamentele electro-ultraacustice testate pot fi caracterizate conform [3.29] ca **receptoare deformante de ordinul doi;**
- spectrele armonicilor puterii active absorbite de la rețea pentru un regim de funcționare în sarcină ultraacustică nominală (conform Tabelului 3.2. respectiv Tabelului 3.4.) evidențiază componente armonice **negative** de ordin preponderent **impar** care sunt injectate de receptor în rețeaua de alimentare;
- spectrele de armonici ale tensiunii de rețea, determinate cu analizatorul digital de putere simultan cu armonicele de curent și de putere activă, prezintă în toate cazurile o ușoară distorsiune datorată în principal armonicii de ordinul 5 (nivelul maxim procentual sub 3%) corespunzător unui factor de distorsiune a tensiunii de rețea de circa 5%.

Pe baza rezultatelor experimentale analizate, echipamentele electro-ultraacustice se încadrează în categoria receptoarelor electrice deformante, conform normativului IEC 555-2, clasa D.

Ținând seama de răspândirea tot mai largă a acestor echipamente în diverse domenii de utilizare, este necesară luarea unor măsuri adecvate de către firmele constructoare pentru reducerea regimului deformant introdus de acestea în rețeaua electrică de alimentare și încadrarea în prescripțiile documentelor normative internaționale în vigoare.

# 4. PROCESAREA ULTRAACUSTICĂ ÎN TEHNOLOGIA LICHIDELOR MAGNETICE

### 4.1. PROPRIETĂTI CARACTERISTICE LICHIDELOR MAGNETICE

Mediile puternic magnetizabile, cunoscute sub denumirea de **lichide magnetice** (fluide magnetice sau ferofluide) sunt sisteme coloidale bifazice realizate sintetic prin dispersarea de particule ultrafine dintr-un material cu proprietăți magnetice puternice (fero- sau feri- magnetice) într-un lichid de bază (solvent). Până în prezent nu se cunosc lichide naturale care să prezinte astfel de proprietăți. Pe de altă parte, lichidele magnetice sunt singurele – din categoria sistemelor dispersate cunoscute – la care faza dispersă reprezintă **elementul activ** ce transmite forțe întregului sistem [4.1].

Proprietățile fizice ale lichidelor magnetice sunt puternic afectate de procesul de **aglomerare** datorat interacțiunilor de natură electrică și magnetică dintre particule, câmpului magnetic aplicat din exterior precum și prezenței câmpului gravitațional.

Mișcarea browniană împiedică într-o mică măsură agregarea indezirabilă; pentru satisfacerea cerințelor funcționale impuse unui lichid magnetic este necesară **stabilizarea** acestuia în cursul procesului tehnologic de preparare printr-o metodă ce implică adsorbția pe suprafața particulelor a unui surfactant (stabilizant) adecvat.

#### 4.1.1. Condiții de stabilitate a lichidelor magnetice

Sistemele disperse **coloidale**, caracterizate printr-o mare energie liberă de suprafață [4.2], se manifestă prin comportamente însoțite de scăderea acesteia: agregarea particulelor, absorbția de molecule sau ioni pe suprafața particulei etc.

Într-un **câmp de forțe** (de exemplu gravitațional sau centrifugal) stabilitatea sistemului coloidal este afectată de procesul de **sedimentare**; limita superioară a mărimii particulei la care stabilitatea sistemului coloidal într-un câmp gravitațional se menține este [4.3]:

$$d_{\max 1} \leq \sqrt[3]{\frac{6k_BT}{[\pi gh_H(\gamma_S - \gamma_L)]}}$$
(4.1.)

unde:

d este diametrul particulei ;

 $k_B=1,3807. 10^{-23}$  J/K – constanta lui Boltzmann;

T – temperatura absolută:

 $g=9.80665 \text{ m/s}^2 - \text{accelerația gravitațională;}$ 

 $h_H$  – înălțimea hipsometrică (nivelul la care numărul de particule din unitatea de volum scade de e=2.7182818 ori față de concentrația la fundul vasului);

 $\gamma_{S/L}$  – densitatea fazei solide / lichide;

Estimând valoarea limită superioară a mărimii particulei cu relația (4.1.) pentru cazul unui lichid magnetic uzual (particule de magnetită stabilizate cu oleină tehnică în ulei de transformator), la temperatura ambiantă (293,15 K) rezultă  $d_{max1} \approx 13,3$  nm.

Într-un câmp magnetic exterior, particula coloidală din material magnetic având momentul magnetic:  $m=M_S\pi d^3/6$  ( $M_S$  [A/m] – magnetizația de saturație monodomenială a materialului la temperaturi inferioare punctului Curie) va fi **antrenată** de forțele de gradient spre zona cu câmp intens, la concurență cu mișcarea browniană care tinde să realizeze o distribuție uniformă a particulelor în volumul de lichid. În mod similar, limita superioară a mărimii particulelor pentru menținerea stabilității sistemului coloidal este [4.3]:

$$d_{\rm max} = \frac{\sqrt{\kappa_F - \tau}}{\sqrt{-\gamma} \sqrt{\pi \mu_0 + M_S + m}}$$
(4.2.)

unde:

 $\mu_0=4\pi.10^{-7}$  H/m este permeabilitatea magnetică a vidului; H – intensitatea câmpului magnetic aplicat din exterior;

Estimând valoarea limită superioară a mărimii particulei cu relația (4.2.) pentru același lichid magnetic, la temperatura ambiantă și pentru un câmp magnetic aplicat H=10<sup>4</sup> A/m, rezultă  $d_{max2} \approx 9,4$  nm.

Din comparația relațiilor (4.1.) și (4.2.) rezultă că mărimea maximă a particulelor depinde de raportul câmpul gravitațional / câmpul magnetic aplicat (influența gravitațională este în general mult mai slabă decât cea a unui câmp magnetic neuniform).

Aceste estimări s-au formulat în ipoteza simplificatoare a unor particule monodisperse, sferice și neinteractive: sedimentarea particulelor nu apare dacă energia mișcării browniene depășește pe cea gravitațională și magnetică.

În câmp magnetic intens momentele magnetice ale particulelor magnetice sunt aliniate după liniile de câmp; în acest caz stabilitatea sistemului poate fi afectată și de interacțiunea **dipol** – **dipol**, energia de atracție a particulelor fiind:

$$W_{D} = -\frac{\pi \cdot M_{S}^{2}}{9\mu_{0}} \cdot \frac{d^{3}}{(\ell+2)^{3}}$$
(4.3.)

unde:

 $\ell=2s/d$  este raportul între distanța s dintre suprafețele celor două particule și diametrul d al particulei considerate sferice;

Condiția de stabilitate, în raport cu energia mișcării termice browniene este:

$$k_B T \ge |W_D| \tag{4.4.}$$

ceea ce conduce la valori pentru mărimea limită a particulelor :  $d \le 10 \text{ nm}$ , pentru care mișcarea browniană împiedică aglomerarea datorată interacțiunii magnetice de tip dipol – dipol.

Aglomerarea (formarea unor clustere de particule solide) apare sub acțiunea forțelor de atracție Van der Waals între particule apropiate una de alta. Energia de interacțiune  $W_W$  pentru două particule sferice, egale, având diametrul **d** este [4.3]:

$$W_{W} = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{\ell^2 + 4\ell} + \frac{2}{(\ell+2)^2} + \ln \frac{\ell^2 + 4\ell}{(\ell+2)^2} \right]$$
(4.5.)

unde:

A [J] este constanta lui Hamaker [4.1], funcție de proprietățile particulelor;

Din expresia (4.5.) rezultă că pentru particule situate la **distanță mare** interacțiunea este **neglijabilă** iar pentru particule aflate **în contact** ( $\ell=0$ ) energia de atracție devine **foarte mare** ( $W_w \rightarrow \infty$ ) și particulele se aglomerează.

Aglomeratele sunt de diferite tipuri (lanțuri, cerc, picătură, fractal) având mărimi variabile de la câteva particule la agregate complexe de  $>10^6$  particule [4.3].

Stabilitatea suspensiilor coloidale din categoria lichidelor magnetice în raport cu interacțiunile de tip Van der Waals implică satisfacerea condiției:

$$z_B T \ge |W_w| \tag{4.6.}$$

ceea ce revine la a interzice contactul reciproc al particulelor magnetice. Aceasta se obține prin trei metode de **stabilizare** cunoscute: stabilizarea **sterică**, stabilizarea **electrostatică**, și stabilizarea **mixtă** [4.2].

A. STABILIZAREA STERICĂ (Fig. 4.1.) presupune învelirea fiecărei particule cu undertante stabilizante (surfactanti) având molecule lungi cu un capăt polar adsorbit de suprafața particulei și o catenă care trebuie să fie compationiă cu nomum de bază.



Fig. 4.1. Stabilizarea sterică a particulelor magnetice

Mecanismul de stabilizare este denumit **repulsie sterică**; grosimea ( $\delta_S$ ) a stratului de surfactant trebuie să fie suficientă pentru a realiza îndeplinirea condiției (4.6.) dar nici prea mare, deoarece ar scădea volumul *fracției magnetice solide* și – în consecință – ar scădea valoarea maximă a magnetizației fluidului.

Compatibilitatea stabilizantului (surfactantului) cu lichidul de bază este esențială: moleculele surfactantului trebuie să interacționeze mai puternic cu moleculele de solvent decât între ele. În caz contrar se produce fenomenul de **floculare** reversibilă sau ireversibilă [4.2] care duce la scăderea grosimii surfactantului ( $\delta_S$ ) și – în consecință – la compromiterea stabilității. Lichidul de bază poate fi **nepolar** (toluen, benzen, ulei mineral etc.) sau **polar** (alcool, ulei vegetal, apă).

**B.** STABILIZAREA ELECTROSTATICĂ (Fig. 4.2.) este aplicabilă la lichide magnetice ionice pe bază de apă, în acest caz repulsia sterică fiind înlocuită de repulsia electrostatică datorată încărcării electrice a particulelor din soluție. Obținerea particulelor coloidale în soluții apoase (în special prin metoda [4.4] coprecipitării ionilor metalici) este implicit legată de existența stratului electric dublu în imediata vecinătate a suprafeței particulelor. Adsorbția ionilor din soluție este principala cale de formare a stratului electric dublu. Particulele coloidale sunt supuse mișcării browniene împreună cu SHI (stratul Helmholtz interior), pe când contra-ionii din partea difuză a dublului strat nu sunt legați suficient de puternic și vor rămâne în urmă la deplasarea particulei.



Fig. 4.2. Stabilizarea electrostatică a particulelor magnetice

Apare astfel o **diferență** de încărcare cu sarcini electrice între lichid și particula în mișcare; această diferență generează potențialul electrocinetic sau **potențialul zeta**, care își poate modifica valoarea și semnul în prezența electroliților în funcție de concentrația, raza și valența contra-ionilor. Pentru soluții foarte **diluate**  $(10^{-5} \text{ mol} - 10^{-3} \text{ mol})$ , în stratul difuz extins potențialul scade lent cu distanța (deci forțele de respingere se manifestă la distanțe **mari).** Pentru soluții **concentrate**  $(10^{-1} \text{ mol})$ , stratul difuz se micșorează până la dispariție, iar potențialul zeta se anulează (deci forțele de respingere se manifestă la distanțe **mici**, de ordinul a 2 - 3 nm) [4.2].

rem colsti l'activit l'area fortelor de respingere electrostatică trebuie mărită corespunzător prin: selectarea valorii pH-ului soluției, respectiv prin obținerea unor particule coloidale cu dimensiuni adecvate.

**C. STABILIZAREA MIXTĂ** este o combinație a celor două tipuri de stabilizare menționate, caz în care stratul de surfactant este încărcat electric.

Un lichid magnetic este deci **stabil** dacă suma energiilor de interacțiune repulsive (sterică, electrostatică) depășește suma energiilor de interacțiune atractive (magnetică, Van der Waals).

În caz generic, în absența câmpului magnetic aplicat din exterior, energia totală de interacțiune  $(W_T)$  a particulelor magnetice dispersate în lichid este :

$$W_T = W_W + W_S + W_D + W_E$$
 (4.7.)

unde:

W<sub>w</sub> este energia de interacțiune Van der Waals;

W<sub>S</sub> - energia de interacțiune sterică;

W<sub>D</sub> - energia de interacțiune dipol-dipol;

W<sub>E</sub> - energia de interacțiune electrostatică.

Într-o reprezentare adimensională, în Fig. 4.3. se vizualizează alura energiei totale de interacțiune ( $W_T/k_BT$ ) funcție de distanța ( $\ell=2s/d$ ) dintre particulele magnetice dipolare, pentru diferite grosimi ( $\delta_s$ ) ale stratului stabilizant.



Fig. 4.3. Energia de interacțiune ( $W_T / k_B T$ ) funcție de distanța (l=2 s / d) dintre particulele magnetice

Se costată prezența unei rezultante preponderent repulsive pentru un înveliş stabilizant cu grosimea  $\delta_S \ge 2$  nm, ceea ce conferă lichidului magnetic caracterul de coloid bifazic ultrastabil [4.5].

#### 4.1.2. Proprietăți de bază ale lichidelor magnetice

Proprietățile caracteristice lichidelor magnetice (LM) se exprimă în raport cu componentele sistemului coloidal bifazic:

- Jaza dispersa, constante in particule magnetice (PiM) solide ultrafine (nanometrice) și stabilizantul (S) atașat particulelor (PM), după caz;
- mediul de dispersie un solvent denumit uzual lichid de bază (LB);

**A. DENSITATEA**, reprezentând masa de substanță în unitatea de volum a unui lichid magnetic se exprimă ca:

$$\gamma_{LM} = \gamma_{LB} \cdot \varphi_{LB} + \gamma_{PM} \cdot \varphi_{PM} + \gamma_{S} \left[ 1 - \left( \varphi_{LB} + \varphi_{PM} \right) \right]$$
(4.8.)

unde:

 $\gamma_{LM/LB/PM/S}$  este densitatea lichidului magnetic / lichidului de bază / particulelor magnetice / stabilizantului;

 $\phi_{LB/PM}$  - concentrația volumică a lichidului de bază / a fazei disperse solide;

Concentrația volumică a fazei disperse se poate exprima convenabil:

$$\varphi_{PM} = \frac{\gamma_{LM} - \gamma_{LB}}{\gamma_{PM} - \gamma_{LB}}$$
(4.9.)

deoarece frecvent densitățile componentelor lichide sunt aproximativ egale ( $\gamma_{LB} \simeq \gamma_s$ ).

Coeficientul de dilatare volumică a lichidelor magnetice, pornind de la expresia sa generică:  $\beta = -\frac{1}{\nu} \frac{d\gamma}{dT}$  și uzând de aceleași ipoteze simplificatoare, este:

$$\beta_{LM} \approx 3 \cdot \varphi_{PM} \cdot \beta_{PM} + (1 - \varphi_{PM}) \cdot \beta_{LB}$$
(4.10.)

unde:

 $\beta_{PM}$  [K<sup>-1</sup>]  $\beta_{LB}$  [K<sup>-1</sup>]

K<sup>-1</sup>] este coeficientul de dilatare liniară al materialului magnetic solid dispersat;
 K<sup>-1</sup>] - coeficientul de dilatare volumică a lichidului de bază;

**B.** MAGNETIZAREA unui lichid magnetic, la echilibru, depinde de concentrația volumică a fazei disperse ( $\varphi_{PM}$ ), mărimea momentului magnetic al particulei (m=M<sub>S</sub> $\pi d^3/6$ ), valoarea câmpului magnetic aplicat din exterior (H) și energia agitației termice dezordonatoare (k<sub>B</sub>T). În ipoteza că interacțiunea dipol-dipol e neglijabilă între particulele monodispersate, magnetizarea la echilibru (M<sub>LM</sub>) poate fi descrisă de formula lui Langevin [4.1]:

$$M_{LM} = M_{\infty} \cdot L(\xi) \equiv M_{\infty} \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right)$$
(4.11.)

unde:

 $\xi = \frac{\mu_0 m H}{k_B T}$  este parametrul Langevin;  $L(\xi)$  - funcția lui Langevin;  $M_{\infty} = \phi_{MG} M_S$  - magnetizația de saturație a lichidului magnetic (pentru H $\rightarrow \infty$ ), dependentă de fracția volumică a materialului magnetic  $\phi_{MG} < \phi_{PM}$ ;

În câmp magnetic (H) de mică intensitate  $\xi << 1$ , iar prin dezvoltarea în serie Taylor  $L(\xi)=\xi/3$ , susceptivitatea magnetică inițială este:

$$\chi_{0} = \frac{M_{LM}}{H} = \frac{\pi}{18} \cdot \frac{\mu_{0} \varphi_{MG} M_{S}^{2}}{k_{B} T} d^{3}$$
(4.12.)

În câmp magnetic (H) intens  $(\xi >>1)$  ecuația (4.11.) devine:

$$M_{LM} = M_{\infty} - \frac{6M_{\infty}k_{B}T}{\pi\mu_{0}M_{S}H \cdot d^{3}}$$
(4.13.)

Deoarece. în general, lichidele magnetice conțin particule solide având o dispersie dimensional enform (4.11.)-(4.13.)



Fig. 4.4. Distribuția granulometrică specifică pentru lichide magnetice

evidențiază influența puternică a **mărimii** particulei magnetice (diametrul **d**) asupra susceptivității inițiale ( $\chi_0$ ) și magnetizației de saturație ( $M_{\infty}$ ) – Fig. 4.5.



Fig. 4.5. Influența dimensiunii particulei magnetice asupra curbei de magnetizare

În raport cu **temperatura**, proprietățile magnetice ale ferofluidelor sunt afectate în proporția dată de coeficientul relativ de temperatură al magnetizației definit ca:

$$\beta_{M} = -\frac{1}{M_{LM}} \left( \frac{dM_{LM}}{dT} \right)_{H}$$
(4.14.)

unde:

 $dM_{LM}/dT$  este coeficientul piromagnetic [4.1];

În intervalul de temperaturi moderate (25° - 88° C) variația magnetizației de saturație cu temperatura ( $\theta$ ) poate fi exprimată ca:

$$M_{\infty} = M_{\infty}^{25^{\circ}} \left[ 1 - \beta_{M} \left( \theta - 25^{\circ} \right) \right]$$
(4.15.)

Deși particulele fero- sau feri- magnetice din compunerea lichidelor magnetice se caracterizează prin **punctul Curie**  $(T_c)$  la care magnetizația spontană dispare și devin paramagnetice, acest barem termic este, în general, mult mai mare decât stabilitatea termică a oricărul nente de cază (chia, și nendele since me se descompun la asemenea temperaturi).

Susceptivitatea magentică inițială ( $\chi_0$ ) variază invers proporțional cu temperatura (relația (4.12.)), așa cum a fost stabilit experimental pentru clasa materialelor paramagnetice prin legea Curie – Weiss [4.3].

**C. CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ** relativ redusă a lichidelor magnetice le conferă acestora caracterul de **izolator electric**. Solvenții utilizați frecvent ca lichid de bază (LB) sunt dielectrici tipici: uleiuri minerale, toluen, benzen, diesteri etc.

Rezistența electrică a lichidelor magnetice este totuși de cca. **trei ori mai mică** decât cea a lichidului de bază, dar rămâne de **câteva ori mai mare** decât rezistența electrică a materialelor magnetice tradiționale; în consecință, pierderile prin curenți turbionari vor fi mai scăzute.

Materialul magnetic (de exemplu magnetita  $Fe_3O_4$  des utilizată), deși în stare monolitică are o conductivitate electrică relativ ridicată (totuși, cu câteva ordine de mărime mai mică decât a metalelor), în faza dispersă particulele magnetice (PM) sunt **separate** una de alta prin pelicula de surfactant (S). Iar surfactantul, de regulă este un lichid organic (de exemplu acid oleic) cu afinitate chimică la lichidul de bază și cu aceleași proprietăți electrice – **izolator**.

În plus, în lichidele magnetice comerciale fracția volumică a fazei disperse solide nu depășește 25% [4.2] (peste, s-a constatat o scădere drastică a fluidității lichidului magnetic); conductivitatea electrică a lichidelor magnetice depinde neliniar de fracția volumică  $\varphi_{PM}$  (Fig. 4.6.) cu maxim în zona  $\varphi_{PM}$ =0,16 [4.1].



Fig. 4.6. Dependența conductivității electrice ( $\sigma$ ) a LM funcție de fracția volumică  $\phi_{PM}$ 

Numeroase determinări experimentale [4.3] au relevat **absența** unor influențe semnificative ale câmpului magnetic aplicat asupra conductivității electrice a lichidelor magnetice.

De asemenea, pe cale experimentală s-a constatat că valoarea conductivității electrice a lichidelor magnetice **nu** este dependentă de frecvență, obținându-se aceleași valori în c.c. sau c.a. la diferite frecvențe [4.1].
**D.** CONSTANTA DIELECTRICĂ ( $\varepsilon_{LM}$ ) a lichidelor magnetice depinde, în principal, de concentrația fazei disperse  $\varphi_{PM}$  a cărei constantă dielectrică relativă ( $\varepsilon_{PM}$ ) e mai mare decât cea a lichidului de bază ( $\varepsilon_{LB}$ ). Moleculele polare ale surfactantului (S) prezent în lichidul magnetic influențează de asemenea valoarea constantei dielectrice.

Determinări experimentale [4.1] au arătat că pentru majoritatea lichidelor magnetice constanta dielectrică **nu** depinde de intensitatea câmpului electric aplicat, este aproape **constantă** pe un domeniu larg de variație a frecvenței și este **mai mare** decât constanta dielectrică a lichidului de bază (Fig. 4.7.)



Fig. 4.7. Dependența parametrilor electrici  $\varepsilon$  și tg  $\delta$  ai LM funcție de frecvență

Factorul de pierderi dielectrice (tg  $\delta$ ) al fluidelor magnetice este puternic dependent de frecvență, spre deosebire de comportarea lichidului de bază (Fig. 4.7.).

În cazul lichidelor magnetice pot apărea și efecte **magnetodielectrice**, datorită anizotropiei particulelor nanometrice purtătoare de moment magnetic dar, totodată, posesoare a unui moment de dipol electric: la aplicarea unui câmp magnetic extern se poate induce și o polarizare electrică a lichidului magnetic ca o consecință a alinierii momentelor magnetice. Dacă  $\varepsilon_{PM} > \varepsilon_{LB}$ , câmpul magnetic extern va cauza și creșterea constantei dielectrice a lichidului magnetic ( $\varepsilon_{LM}$ ).

**E. VÂSCOZITATEA** lichidelor magnetice este mai mare decât cea a lichidului de bază datorită prezenței particulelor în suspensie.

Coeficientul vâscozității efective ține cont de toate frecările interne și disipările de energie pe unitatea de volum și în unitatea de timp la curgerea vâscoasă a lichidului magnetic.

Vâscozitatea lichidelor magnetice foarte diluate, în absența câmpului magnetic exterior, se poate exprima prin relații similare soluțiilor coloidale nemagnetice (relația lui Einstein) [4.6] :

$$\eta_{LM} = \eta_{LB} \left( 1 + 5 \frac{\varphi_{PM}}{2} \right)$$
 (4.16.)

unde:

 $\eta_{LM/LB}$  [Ns/m<sup>2</sup>] este coeficientul vâscozității dinamice a lichidului magnetic / lichidului de bază;

Pentru concentrații moderate, în absența câmpului magnetic, vâscozitatea este afectată de fracția hidrodinamică a fazei disperse:  $\varphi_H = p_H$ .  $\varphi_{PM}$  unde  $p_H > 1$  este un coeficient independent al concentrației fazei disperse. Rezultă [4.6]:

$$\eta_{LM} = \eta_{LB} \cdot \exp\left(\frac{2.5\varphi_{H} + 2.7(\varphi_{H})^{2}}{1 - 0.609\varphi_{H}}\right)$$
(4.17.)

Determinările experimentale au confirmat valabilitatea expresiei (4.17.): vâscozitatea lichidului magnetic cu o concentrație moderată a fazei disperse devine de cca. 5-8 ori mai mare ca vâscozitatea lichidului de bază [4.3].

Determinările experimentale au arătat că. în condiții izotermale, lichidele magnetice pot fi considerate **newtoniene** ( $\eta_{LM}$ =const) în absența câmpului magnetic exterior.

În prezența câmpului magnetic exterior, alinierea momentelor magnetice ale particulelor introduce o **orientare rigidă** care împiedică mișcarea rotațională liberă a particulelor. Acest mecanism contribuie la **creșterea** vâscozității efective a lichidului magnetic cu cantitatea adițională  $\Delta\eta_{LM}$  [4.6]:

$$\Delta \eta_{LM} = \frac{3}{2} \varphi_H \cdot \eta_{LB} \cdot \frac{\xi - th\xi}{\xi + th\xi} \cdot \sin^2\left(\overline{\overline{\Omega}}, \overline{H}\right)$$
(4.18.)

unde:

 $\sin(\overline{\overline{\Omega},H})$  este sinusul unghiului format de viteza unghiulară hidrodinamică turbionară  $(\overline{\Omega})$  cu orientarea câmpului magnetic exterior  $(\overline{H})$ .

În câmp magnetic de slabă intensitate (H<<k<sub>B</sub>T/ $\mu_0$ m):  $\Delta\eta_{LM} \cong \xi^2$  iar în câmp magnetic de mare intensitate (H>>k<sub>B</sub>T/ $\mu_0$ m) se atinge saturația și:

$$\Delta \eta_{LM\infty} \cong \frac{3}{2} \varphi_H \eta_{LB} \sin^2 \left( \overline{\overline{\Omega}}, \overline{H} \right)$$
(4.19.)

În funcție de orientarea câmpului magnetic ( $\overline{H} \mid \mid \overline{\Omega}$  respectiv  $\overline{H} \perp \overline{\Omega}$ ), din relația (4.18) se obține:  $\Delta \eta_{\text{LM}\parallel} = 2\Delta \eta_{\text{LM}\perp}$ 

Din punct de vedere al **dependenței de temperatură**, vâscozitatea efectivă a lichidelor magnetice **diluate** se comportă similar cu cea a lichidului de bază: scade cu creșterea temperaturii. Lichidele magnetice cu concentrație **moderată** a fazei disperse și sub acțiunea câmpului magnetic se caracterizează printr-o dependență mai complexă a vâscozității efective de temperatură [4.6].

**F. PROPRIETĂȚILE ACUSTICE** ale lichidelor magnetice se referă, în principal, la viteza de propagare a undelor ultrasonore și la coeficientul de atenuare corespunzătoare structurii specifice ferofluidelor.

Atenuarea undelor ultrasonore într-un fluid magnetic [4.7] se datorează unor procese disipative atribuite atât **excitării rezonante** a particulelor solide în mișcare de oscilație cât și **relaxării acustice** (restabilirea echilibrului local al fluidului perturbat de unda ultrasonică). Deoarece procesele disipative sunt ireversibile, o parte din energia undei ultrasonore e convertită în **căldură**.

Este cunoscută expresia coeficientului de atenuare ultrasonică  $\alpha$  (relația (2.5.)) dependentă de vâscozitatea dinamică, vâscozitatea de volum [4.8] și conductivitatea termică a mediului lichid.

Folosind o serie de date experimentale [4.9], [4.10], [4.11], rezultă că vâscozitate lichidelor magnetice (dinamică, respectiv de volum) variază cu frecvența ( $v_a$ ) câmpului ultrasonor aplicat, de maniera:

$$\eta_{US} = \frac{\eta_S}{1 + 4\pi^2 \cdot v^2 \cdot \tau^2}$$
(4.20.)

unde:

 $\eta_{US}$  este coeficientul de vâscozitate în prezența câmpului ultrasonor;

 $\eta_{s}$  - coeficientul de vâscozitate static (în absența câmpului ultrasonor);

 $\tau$  - timpul de relaxare;

Deoarece în teoria (Stokes) clasică a atenuării nu se ține cont de influența frecvenței (4.20.), atenuarea ultrasunetelor în lichide magnetice ( $\alpha_{LM}$ ) se poate exprima în forma:

$$\alpha_{\rm LM} = \alpha_{\rm S} + \Delta \alpha \tag{4.21.}$$

unde:

 $\alpha_{s}$  este atenuarea ultrasonică Stokes (conform relației (2.5.));

 $\Delta \alpha$  - atenuarea suplimentară (super – Stokes).

Pe cale experimentală s-a constatat dependența atenuării  $\alpha_{LM}$  funcție de concentrația fazei disperse ( $\varphi_{PM}$ ) și de câmpul magnetic aplicat [4.11]:

- coeficientul de atenuare ultrasonică **crește** cu creșterea concentrației fazei disperse în diferite variante de lichide magnetice (cu apă, cu kerosen, cu ulei de transformator);
- coeficientul de atenuare **crește** cu creșterea intensității câmpului magnetic aplicat (și mai ales cu procesele de agregare din lichidul magnetic).

**Viteza** de propagare a ultrasunetelor în lichide magnetice este inferioară celei din lichidul de bază, deoarece densitatea ferofluidului  $\gamma_{LM}$  este mai mare decât densitatea  $\gamma_{LB}$  a lichidului de bază (relația (4.8.)); viteza scade cu  $\varphi_{PM}$  [4.12] [4.13]

Variația vitezei de propagare cu temperatura este similară cu cea a lichidului de bază.

În prezența câmpului magnetic exterior, apar **anizotropii** [4.14] în ceea ce privește viteza de propagare a ultrasunetelor pe seama orientării și ordonării particulelor magnetice.

## 4.1.3. Aplicații ale lichidelor magnetice

În majoritatea cazurilor, aplicațiile se bazează pe mecanismul specific de interacțiune între câmpul magnetic și momentul magnetic intrinsec fluidului, rezultând forțe de volum ce acționează asupra sistemului bifazic coloidal în ansamblu.

Forțele magnetice de volum *rup* echilibrul mecanic și deplasează sau rotesc particulele magnetice solide față de lichidul de bază; prin frecare vâscoasă particulele transferă mișcarea straturilor adiacente de lichid, rezultând propagarea stării de mișcare în faza lichidă.

În general, interacțiunea câmp magnetic – fluid magnetic poate fi considerată cvasistaționară dacă timpul de atingere a magnetizației de echilibru este suficient de mic încât vectorii magnetizație ( $\overline{M}$ ) și intensitatea câmpului magnetic aplicat ( $\overline{H}$ ) sunt paraleli în orice moment.

Printre cele mai larg răspândite aplicații tehnice de succes ale lichidelor magnetice se menționează [4.3]:

• etanșarea magneto-fluidică a axelor (arborilor) în rotație (Fig. 4.8.) bazată pe posibilitatea de configurare cu ajutorul unui câmp magnetic neuniform a unui volum inelar de lichid magnetic localizat de forțele magnetice în întrefierul dintre arbore și piesa statorică. Se obține astfel o barieră (de proces sau de excludere) între zone cu presiuni diferite; nivelul de etanșare : $\Delta p=p_1$ -  $p_2 \cong 0,045 - 0,07$  MPa [4.15] fiind dependent de amploarea neuniformității câmpului magnetic aplicat și de magnetizația de saturație a lichidului magnetic utilizat. În comparație cu etanșările elastomerice clasice, nu există presiune de contact. nu există frecare de aderență și – în consecință – nu există scăpări, nu există uzură și depreciere în timp.



Fig. 4.8. Etanșare magneto-fluidică

- a) schiță ilustrativă : 1 piesă polară statorică; 2 magnet permanent inelar; 3 întrefier;
- b) configurația câmpului magnetic în întrefier (detaliu)
- c) dispunerea lichidului magnetic de etanșare în întrefier

• **lagăre magneto-fluidice** hidrostatice sau hidrodinamice (Fig. 4.9.) unde portanța părții mobile este asigurată de forțele de levitație magnetică [4.16] dezvoltate în lichidul magnetic din întrefier funcție de configurația și intensitatea câmpului magnetic aplicat precum și de proprietățile lichidului magnetic utilizat. În comparație cu lagărele mecanice, hidraulice sau electromagnetice, frecarea este neglijabilă, uzura este practic inexistentă și nu necesită aport de energie din exterior. Astfel, se pot dezvolta turații mari cu nivel de zgomot redus, centrare de precizie ridicată și durată de viață (de funcționare) mare.



Fig. 4.9. Lagăr magneto-fluidic

- 1- stator echipat cu magneți permanenți inelari;
- 2- arbore permeabil magnetic;
- 3- lichid magnetic

• **amortizoare magneto-fluidice inerțiale** (Fig. 4.10.) bazate pe disiparea prin frecare vâscoasă de către un lichid magnetic a energiei cinetice generate de oscilații sau deplasări mecanice indezirabile. Nivelul de amortizare depinde de proprietățile **magneto-reologice** [4.16] ale lichidului magnetic utilizat (mărimea forțelor de levitație a masei seismice, controlul vâscozității prin intermediul intensității câmpului magnetic aplicat); aplicațiile în acest domeniu acoperă atât amortizarea perturbațiilor ce apar în mișcarea de rotație cât și amortizarea oscilațiilor conexe mișcării de translație.



Fig. 4.10. Amortizoare magneto-fluidice : a) de rotație; b) de translație 1 – ax de antrenare ; 2 – lichid magnetic; 3 – magneți permanenți; 4 – carcasă;

• **traductoare magneto-fluidice** (Fig. 4.11.) într-o mare diversitate de soluții constructive ingenioase, exploatează proprietățile lichidelor magnetice pentru măsurarea / sesizarea unor mărimi fizice neelectrice (accelerația, viteza, presiunea, debitul, unghiul de înclinare etc.) pe cale electrică. Dispozitive traductoare robuste, fiabile și precise au fost realizate cu ajutorul lichidelor magnetice [4.3] [4.5] [4.16].



Fig. 4.11. Traductor de înclinare magneto-fluidic : 1 – lichid magnetic introdus în recipient toroidal; 2 – bobine;

• difuzoare electroacustice HiFi (Fig.4.12) cu performanțe funcționale deosebite beneficiază de aportul lichidelor magnetice [71]. Amortizarea prin frecare vâscoasă, centrarea prin levitație magnetică și răcirea bobinei mobile prin convecție termomagnetică asigură îmbunătățirea spectaculoasă a parametrilor electro-acustici în raport cu performanțele difuzoarelor cu întrefier pe aer: putere mai mare (de cca. trei ori), randament superior, răspuns în frecvență mai bun (se reduce rezonanța proprie la joase frecvențe), distorsiuni armonice insesizabile (centrarea magneto-fluidică elimină posibilitatea mișcărilor ne-axiale ale bobinei mobile).



Fig. 4.12. Difuzor cu amortizare magneto-fluidică

- a) schița de principiu
- b) îmbunătățirea caracteristicii de frecvență
- c) îmbunătățirea caracteristicii de răcire

Sunt, de asemenea, o serie de aplicații ale lichidelor magnetice – testate tehnologic – de real interes într-o apropiată transpunere la scară comercială [4.3]: separarea materialelor neferoase, separarea speciilor moleculare biochimice, tipărire "Ink – Jet", prelucrare dimensională hidromecanică, aplicații biomedicale (medicație magnetodirijabilă, radiodiagnoză, tratamente dermatologice, cosmetice etc.), biostimulare în domeniul vegetal (clasa lichidelor magnetice biocompatibile și bioactive), aplicații magneto-optice (senzori, modulatori, amplificatori) etc.

Numeroase studii și cercetări experimentale [4.17], [4.18], [4.19], [4.20] au relevat perspectivele deosebite ale utilizării lichidelor magnetice ca **agent de diagnostic** și **agent terapeutic** în medicina umană, medicina veterinară și în biotehnologii. Cele mai spectaculoase și promițătoare aplicații de dată recentă s-au conturat în următoarele domenii conexe fiziopatologiei umane:

- conturarea și amplificarea contrastului organelor interne în imagistica RMN (rezonanța magnetică nucleară) și similare;
- medicația dirijată prin transportul și depunerea în țesutul țintă a unor agenți chimioterapeutici cu ajutorul unui câmp magnetic extern;
- tratamentul local al trombozelor vasculare cu ajutorul ferofluidelor cuplate cu enzime fibrinolitice;
- necrozarea hipertermică directă a țesutului tumoral utilizând absorbția selectivă a radiației electromagnetice de înaltă frecvență;
- separarea magnetică HGMS a unor tipuri diferite de celule funcționale (hematii, leucocite, limfocite T etc.) din suspensii heterogene (sânge, măduva osoasă etc.);

Lichidele magnetice destinate acestor aplicații trebuie să prezinte o serie de caracteristici specifice obligatorii ca:

- toate componentele sistemului (particule magnetice, surfactanți, lichid de bază) trebuie să fie **netoxice**, **biodegradabile**, și **îndepărtabile** din organism (lichidul magnetic să fie **biocompatibil**);
- particulele magnetice stabilizate trebuie să aibă forme şi dimensiuni (max. câțiva μm) potrivite pentru a putea circula prin sistemul capilar al organelor şi țesuturilor fără să rişte producerea de embolii;
- complexul lichid magnetic agent terapeutic să aibă magnetizația de saturație suficient de ridicată pentru a putea fi dirijat cu ajutorul unui câmp magnetic exterior;

Sunt, în general, trei tipuri de sisteme magneto-fluidice a căror interacțiune cu câmpul magnetic poate fi utilizată în medicină [4.19]:

- lichide magnetice coloidale ca suspensii stabile de particule din material ferisuu fero-magnetic ultraangersate, meaoquemenice (dimensiuni 0,01–0,1 μm);
- suspensii instabile de feroparticule mari (dimensiuni de 1 –10 μm) multidomenice, bine dispersate care, prin interacțiuni dipol-dipol, formează structuri spațiale rigide în prezența câmpului magnetic exterior suficient de intens;
- microsfere magnetice construcții complexe cu dimensiuni de 0,1–10µm constând într-o matrice specială (din albumină, polizaharide sau lipozomi) purtătoare de marterial magnetic şi medicamente fin dispersate în structura matricei.

## **4.2. PREPARAREA LICHIDELOR MAGNETICE**

Procesul tehnologic de preparare a lichidelor magnetice constă, în esență, în două stadii de bază:

- obținerea particulelor magnetice de mărime coloidală;
- dispersarea și stabilizarea acestora într-un lichid de bază;

Caracteristica principată a acestul proces este suprapunerea în timp a celor două stadii: pentru a evita aglomerarea particulelor sub acțiunea forțelor de atracție, pelicula stabilizantă trebuie formată pe toată suprafața particulelor magnetice imediat după producerea acestora.

### 4.2.1. Proprietăți magnetice ale fazei disperse

În structura lichidelor magnetice faza dispersă constă din particule feri- sau feromagnetice magnetizate în câmpuri relativ slabe  $(10^2 - 10^4 \text{ A/m})$ . În cazul materialelor feromagnetice monolitice (masive), apar domenii cu **magnetizație spontană** care – în absența câmpului magnetic exterior – au momentele magnetice orientate dezordonat și materialul în ansamblu nu este magnetizat.

În prezența unui câmp magnetic exterior momentele magnetice elementare se orientează ordonat și corpul masiv apare magnetizat. Legătura între câmpul aplicat (H), magnetizația (M), inducția magnetică (B) este:

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (1 + \chi) H = \mu_0 \mu_r H$$
(4.22.)

unde:

 $\begin{array}{ll} M=\chi H & este \mbox{ magnetizația materialului;} \\ \chi & -susceptivitatea \mbox{ magnetică ;} \\ \mu_r=1+\chi & -permeabilitatea \mbox{ magnetică relativă } \end{array}$ 

În câmpuri slabe  $\chi_0 = M_0/H_0$  este susceptivitatea magnetică **inițială** a materialului, iar în câmpuri foarte intense  $M_S$  este magnetizația de **saturație**, corespunzătoare orientării cvasitotalitare a dipolilor domeniilor după câmp.

Dacă în cazul materialelor masive, comportarea magnetică se descrie pe baza magnetizării spontane dobândite – în condiții energetice particulare – de **domeniile Weiss** delimitate de **pereții Bloch**, la particule mici, sub anumite dimensiuni, pereții Bloch **lipsesc** [4.21] și magnetizarea are loc printr-o rotație coerentă a momentelor magnetice moleculare datorate curenților amperieni. Pe măsură ce dimensiunea particulei scade, structura pe domenii (în interiorul cărora momentele magnetice iau o orientare paralelă) devine tot mai puțin favorabilă energetic. Astfel la o anumită **dimensiune critică d**<sub>cr</sub> particula devine **monodomenică**:pentru fier, cobalt:  $d_{cr}=20nm$ , pentru nichel:  $d_{cr}=50-60nm$  [4.1].

Particulele nanometrice monodomenice (d<d<sub>cr</sub>) posedă vectorul moment magnetic:

$$\overline{m} = V_p \cdot \overline{M_s} \tag{4.23.}$$

unde:

 $V_{p} = \pi \frac{d^{3}}{6}$  este volumul particulei (considerată sferică);  $\overline{M_{s}}$  - vectorul magnetizație de saturație monodomenică a materialului;

În absența unui câmp magnetic extern, este caracteristică mișcarea browniană a vectorului  $\overline{m}$  al particulei.

Sub acțiunea unui câmp magnetic exterior foarte intens (teoretic H $\rightarrow\infty$ ), *colecția* de **n** particule din unitatea de volum posedă magnetizația de saturație  $\overline{M_n}$ :

$$\overline{M_{\infty}} = \sum_{i=1}^{n} \overline{m}_{i} = n \cdot \overline{m}$$
(4.24.)

prin orientarea paralelă a momentelor magnetice individuale. După anularea câmpului magnetic exterior magnetizația ansamblului de particule tinde să scadă la zero după o lege tipic sponențială datarită straterii de agitație termică.

Astfel ansamblui de particule nanometrice se comportă ca și atomii paramagnetici cu moment magnetic  $\overline{m}$  de valoare mare; prin analogie cu aceasta, comportarea particulelor se definește cu termenul: superparamagnetism [4.1].

Ca rezultat comportarea magnetică este descrisă de legea Langevin (4.11.).

Magnetizația de saturație (M<sub>S</sub>) și **punctul Curie** al nanoparticulelor feromagnetice coincid cu cele ale materialului masiv (monolitic), până la mărimi de ordinul a  $d \cong 2nm$  [4.3].

Proprietățile magnetice ale ferofluidelor depind de **concentrația** particulelor solide ( $\varphi_{PM}$ ) în lichidul de bază: pentru  $\varphi_{PM} < 0.03$  se consideră că lichidul magnetic este **diluat**, pentru  $0.03 < \varphi_{PM} < 0.1$  fracția volumică a solidului este **moderată**, iar pentru  $0.1 < \varphi_{PM} < 0.2$  avem lichide magnetice **concentrate**. Lichidele magnetice **înalt-concentrate** ( $\varphi_{PM} > 0.2$ ) sunt sisteme **reologice** complexe care prezintă proprietăți **nenewtoniene** chiar și în absența câmpului magnetic exterior.

#### 4.2.2. Obținerea particulelor coloidale monodomenice

Se utilizează câteva metode, funcție de tipul materialului magnetic (ferimagnetic sau feromagnetic) [4.2]. Particulele coloidale monodomenice de **ferite** (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc.) se obțin uzual prin două metode: metoda dispersării și metoda condensării.

**A. METODA DISPERSĂRII** (Fig. 4.13.) cuprinde următoarele etape: udarea pudrei solide, desfacerea agregatelor și aglomeratelor solide în particule monodomenice, stabilizarea particulelor coloidale.

Udarea este procesul prin care interfața solid-aer este înlocuită cu interfața solid-lichid; udarea completă înseamnă îndepărtarea tuturor moleculelor de aer sau alți contaminanți. Într-un stadiu următor se realizează penetrarea spontană a lichidului în interiorul solidului (în canalele dintre și din interiorul aglomeratelor) ca un fenomen de tip capilar.



Fig. 4.13. Fluxul tehnologic la obținerea LM prin metoda dispersării

**Desfacerea** solidului magnetic se poate realiza pe seama udării în cazul aglomeratelor de particule conexate prin forțe slabe: penetrarea lichidului în canalele dintre particule poate acționa cu o presiune suficientă pentru dezintegrarea aglomeratelor.

În cazul mai dificil al clusterelor de particule care se leagă prin fețe cristaline formând agregate compacte, desfacerea este posibilă prin măcinare intensă. **Măcinarea** este un proces complex de reducere a dimensiunilor prin ruperea legăturilor chimice și generearea de noi suprafețe. În practică se utilizează măcinarea umedă, proces în care adăugarea unor agenți activi de suprafață micșorează energia de legătură dintre particule, mărind gradul de dispersie al

Stabilizarea se realizează simultan cu măcinarea umedă, prin adăugarea unor surfactanți adecvați (acid oleic, acid stearic) într-un dozaj corespunzător realizării unui strat monomolecular stabilizant pe fiecare particulă.

Metoda dispersării prin măcinare umedă se aplică la obținerea unui număr restrâns de lichide magnetice, ca de exemplu cele pe bază de uleiuri siliconice, fluorocarburi sau polieteri [4.4].

**B. METODA CONDENSĂRII** permite obținerea particulelor coloidale, feritice, monodomenice printr-un mecanism în două etape: nucleația și creșterea.

**Nucleația** este un proces spontan al apariției unei noi faze (cristale foarte mici) într-o soluție metastabilă (suprasaturată) a unui material.

**Creșterea** constă în mărirea progresivă a nucleilor și apariția unor cristale mai mari. Creșterea are loc ca rezultat al solubilității diferite a cristalelor mici comparativ cu solubilitatea cristalelor mari: cristalele mici se dizolvă mai repede și solvatul astfel format se depozitează pe cristalele mai mari.

Adăugarea de **stabilizanți** (care se adsorb pe suprafața nucleilor) permite controlul procesului de nucleație și a vitezei de creștere a cristalelor, reducând tensiunea superficială a particulelor coloidale.

Un exemplu clasic de condensare chimică este **metoda coprecipitării** chimice a ionilor metalici (Fig. 4.14.) în scopul obținerii particulelor de ferite.



Fig. 4.14. Fluxul tehnologic la obținerea LM prin metoda coprecipitării chimice

Metoda permite obținerea unor particule coloidale de ferite care dispersează spontan în lichidul de bază; pentru aceasta se formează și o peliculă de stabilizant pe suprafața particulelor.

De exemplu [4.4], obținerea particulelor de magnetită (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) având mărimea nanometrică se bazează pe reacția:

$$FeCl_{2} 4H_{2}O + 2 FeCl_{3} 6H_{2}O + 8NH_{4}OH \leftrightarrow Fe_{3}O_{4} \downarrow + 8NH_{4}Cl + 20 H_{2}O$$
(4.25.)

magnetice comerciale. Metoda este eficientă, economică, dar se pretează la un număr relativ redus de lichide de bază compatibile.

Lichidele magnetice pe bază de particule **metalice** feromagnetice (Fe, Co, și aliaje ale acestora) se obțin prin metoda descompunerii termice a compușilor organometalici și respectiv prin evaporarea metalelor feromagnetice în atmosferă inertă.

C. METODA DESCOMPUNERII TERMICE constă în aplicarea unui tratament termic unui amestec format din carbonil metalic, solvent inert față de reactanți și produșii de reacție, stabilizant – un polimer cu masa moleculară mai mare de 100.000 [4.4]. De exemplu pentru **cobalt** se obține un coloid stabil de cobalt negru, predominând particulele cu structură cubică, cu fețe centrate, având diametrul de 10,6-6,8 nm.

Prin încălzire la cca. 100° - 150° C are loc un proces de rupere a legăturii Co-C în două etape:

$$2 \operatorname{Co}(\operatorname{CO})_8 \to \operatorname{Co}_4(\operatorname{CO})_{12} + 4 \operatorname{CO}$$

$$\operatorname{Co}_4(\operatorname{CO})_{12} \to 4 \operatorname{Co} + 12 \operatorname{CO}$$

$$(4.26.)$$

Obținerea lichidului magnetic și proprietățile sale sunt determinate de natura mediului de reacție (mărimea și uniformitatea particulelor sunt controlabile prin concentrație), de solvent (uzual toluen, xilen, alcani, alchene), de stabilizant (polimeri de adiție), de temperatura la care decurge reacția.

În mod similar, descompunerea termică a carbonililor de fier ( $Fe(CO)_5$ ) în condiții de reacție specifice conduce la formarea de particule metalice (Fe) nanometrice (diametrul cca. 8,5 nm) însoțită de o degajare puternică de CO.

**D. EVAPORAREA ÎN ATOMSFERĂ INERTĂ** a metalelor feromagnetice (Fe, Ni, Co) sau a aliajelor acestora permite obținerea lichidelor magnetice, în prezența amestecului format dintr-un stabilizant adecvat și un lichid de bază. Generarea de particule metalice – în acest caz – se realizează prin transferul unei cantități mari de energie, într-un timp cât mai scurt, unei cantități mici de metal, rezultând vaporizarea bruscă a acestuia. Particulele obținute prin evaporarea metalelor în vid, urmată de condensarea vaporilor, au toate formă **sferică** [4.4].

Prin captarea particulelor pe o suprafață umectată cu amestecul lichid de bază – stabilizant, aflată în vid înaintat, se obține lichidul magnetic.

## 4.3. INTRODUCEREA PROCESĂRII ULTRAACUSTICE ÎN TEHNOLOGIA DE OBȚINERE A LICHIDELOR MAGNETICE

Metodele utilizate la prepararea lichidelor magnetice implică derularea unor proceduri specifice (vezi paragraful 4.2.2.) destinate **obținerii** particulelor magnetice coloidale și **omogenizării** sistemului bifazic prin dispersarea fazei solide în lichidul de bază, simultan cu stabilizarea aferentă.

Metodele de preparare elaborate până în prezent se caracterizează, desigur, și prin unele **dezavantaje**:

- dispersie dimensională mare a particulelor magnetice obținute;
- eficacitate scăzută (durată mare de procesare, la unele metode);
- contaminarea lichidului magnetic cu substanțe străine (la măcinarea mecanică, în moară cu bile);
- degajări toxice (monoxid de carbon, la unele metode);
- temperaturi de reacție relativ ridicate (la unele metode);
- număr mare de stadii tehnologice, alegere complicată a reactivilor (la unele metode);

Cu excepția unui sortiment restrâns de lichide magnetice produse prin metoda **dispersare-măcinare**, majoritatea lichidelor magnetice se produc prin metoda **condensare** (coprecipitare chimică) care permite o mecanizare a fluxului tehnologic.

În contextul mai larg al preocupărilor colectivului Centrului de Cercetări Tehnice Fundamentale și Avansate al Filialei Timișoara a Academiei Române și al Institutului pentru Fluide Complexe din cadrul Universității "Politehnica" Timișoara privind obținerea ,caracterizarea și utilizarea lichidelor magnetice, autorul, în cadrul Laboratorului de Echipamente pentru Electrotehnologii de la Facultatea de Electrotehnică Timișoara, a colaborat la elaborarea unor noi tehnologii de preparare a lichidelor magnetice prin cercetarea efectelor aplicării câmpului ultraacustic în cele două etape esențiale: obținerea particulelor și omogenizarea sistemului bifazic (Fig. 4.15.).



Fig. 4.15. Introducerea procesării ultraacustice în fluxul tehnologic de obținere a lichidelor magnetice

109

### 4.3.1. Sonomărunțirea pulberilor - o tehnologie nouă, performantă

**PULBERILE** sunt utilizate într-un mare număr de procese tehnologice industriale și – de multe ori – mărimea particulelor este de importanță considerabilă în conturarea proprietăților fizice de bază ale materialelor fin divizate. Distribuția mărimii particulelor în colectivitatea unor pulberi trebuie să fie cunoscută cu exactitate, fie din punct de vedere tehnologic fie din punct de vedere funcțional în o serie de aplicații practice importante ca: industria vopselelor și coloranților, industria cimentului, tehnologia aerosolilor, metalurgia pulberilor, industria hârtiei, fabricația detergenților, lichide magnetice etc.

Inticulă în cel mai general sers, su l'intila cur eleice de are definite limitele în toate direcțiile și este limitat ca dimensiune în domeniul  $10^{-3} - 10^3 \mu m$  [4.22]. Limita de jos corespunde domeniului coloidal, iar limita de sus depășește cu ceva domeniul în care măsurarea directă a particulelor individuale este posibilă. Acesta este domeniul accesibil la studiul prin vizualizare, sedimentare și observare cu microscopul optic, electronic sau ultramicroscop. Particulel în acest domeniu dimensional sunt **particule fine, particule mici**, iar cele din domeniul submicronic sunt denumite frecvent: **particule ultrafine**.

Pulberile și suspensiile de pulberi nu conțin niciodată particule care să fie toate exact de aceiași mărime. Sunt necesare informații despre mărimea particulei medii și despre distribuția mărimilor față de medie.

Considerăm un eșantion ipotetic selectat dintr-o populație infinită de particule a căror diametre variază de la o valoare minimă la o valoare maximă. Datele distribuției mărimii sunt obținute microscopic, determinând diametrele pentru **n** particule alese la întâmplare. Diametrele pot fi clasificate în grupe numite "clase" care sunt definite prin limitele mărimii particulelor numite granițele clasei. Statisticienii sugerează frecvent folosirea a 10÷20 clase (convenabil 10 clase).

Prin convenție [4.22]:

- d<sub>1</sub> este marca clasei (punctul mijlociu al fiecărei clase)
- i numărul intervalului;
- f<sub>1</sub> frecvența de apariție (număr de particule în fiecare interval);
- n numărul total de particule măsurate.

Unul din cele mai comune tipuri de graf pentru reprezentarea datelor clasificate e **histograma** (Fig. 4.4.), în mod deosebit utilă când domeniul mărimilor populației e aproape de distribuția **gaussiană** (normală). Convențional, abscisa reprezintă mărimea particulei, iar ordonata reprezintă frecvența de apariție pe intervalul clasei. Aria totală a histogramei e proporțională cu numărul total de observații. Dacă înălțimea barelor reprezintă (f<sub>i</sub> /n), aria totală de sub histogramă e egală cu unitatea (histograma normalizată).

Mărimea medie (valoarea diametrului mediu) este:

$$\overline{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=h} d_i f_i$$
(4.27.)

unde:

h este numărul de intervale de clasă;

Recomandarea este pentru operarea cu date clasificate ce implică intervale de clasă egale.

De multe ori diametrul mediu poate fi considerat ca un criteriu de a defini anumite proprietăți particulare ale unui grup de particule de dimensiuni diferite.

Evident, cunoașterea mărimii medii a particulelor nu este suficientă pentru caracterizarea mărimilor particulelor din populație. O indicație referitor la dispersia în jurul mediei e deosebit de utilă: deviația standard ( $\sigma$ ) din punct de vedere teoretic e mai atractivă și se calculează cu relația:

$$\sigma = c_t \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^h d_i^2 - \overline{d^2}}$$
(4.28.)

unde:

 $c_{l}$  este intervalul de clasă

Pentru pulberi cu o distribuție normală intervalul  $[(\overline{d} - \sigma) \div (\overline{d} + \sigma)]$  include uzual circa 68% măsurători, iar intervalul  $[(\overline{d} - 2\sigma) \div (\overline{d} + 2\sigma)]$  include uzual circa 95% măsurători [4.22].

**Funcția de distribuție** este expresia matematică a dependenței între densitatea de probabilitate de apariție a unei anumite dimensiuni și gama dimensiunilor particulelor dintr-o populație.

Considerând o histogramă ce reprezintă corect o întreagă populație de particule și care este normanemia (așa mear dina ce sub instograma core egală cu unitatea), aria cuprinsă de orice bară este probabilitatea ca o selecție de particule din pulbere să dea o particulă în intervalul de clasă reprezentat de bară. Dacă intervalele de clasă tind la zero( $c_t \rightarrow 0$ ), numărul intervalelor de clasă tinde la infinit ( $h\rightarrow\infty$ ), vârful histogramei devine o curbă netedă. Ordonata reprezintă o funcție de mărimea particulei. Aria de sub curbă și în dreptul oricărui interval pe abscisă reprezintă probabilitatea de apariție a diametrelor în acest interval.

**Distribuția normală** se produce când un număr infinit de factori introduc independent variații de egală magnitudine. Un mare număr de măsurători făcute industrial sunt esențialmente distribuite normal, și la fel de valabil este pentru multe măsurători biologice.

Pentru diametrele particulelor, distribuția normală are forma (relația 4.29.), simetrică față de media aritmetică:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{d-\overline{d}}{\sigma}\right)^2\right]$$
(4.29.)

Distribuția normală e complet determinată prin specificarea mediei  $(\overline{d})$  și a deviației , standard  $(\sigma)$ .

Forma particulei e strâns legată de mărime. De fapt măsurarea mărimii particulei nu e completă fără anumite indicații referitoare la forma particulei (o definiție dată pentru mărimea particulei sigur nu are aceeași semnificație pentru particule de diferite forme). S-au dezvoltat două linii pentru căile de exprimare cantitativă a formei. Una implică definirea proprietăților geometrice ce caracterizează forma (dacă forma se regăsește la mai multe particule). Altă metodă generală pentru exprimarea formei se bazează pe faptul că  $\overline{V}/\overline{d^3}$  ( $\overline{V}$ =volumul mediu) și  $\overline{A}/\overline{d^2}$  ( $\overline{A}$ = aria medie a suprafeței) rămân esențial aceleași pentru diferite valori  $\overline{d}$ , la un anume material (chiar la pulberi constând din particule de forme neregulate). Aceste rapoarte pot fi definite ca factori de formă care sunt esențial constanți pentru pulberea dintr-un anumit material [4.22].

ACTIVAREA ULTRASONICĂ A PULBERILOR se poate realiza în cadrul unui sistem bifazic solid-lichid în care particulele în suspensie sunt dispersate într-un mediu lichid adecvat. Acțiunea fizico-chimică a ultrasunetelor constă în principal în efectele cavitaționale specifice (vezi cap. 2.3.) De asemenea într-un mediu lichid activat la frecvență ultrasonoră, particulele solide în suspensie urmăresc – într-o oarecare măsură – vibrația mediului. Amplitudinea vibrației particulei în suspensie depinde de parametri de mediu și de mărimile fizice caracteristice câmpului ultraacustic după o relație de forma [4.23]:

$$\xi_{P} = \xi_{L} \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\pi \gamma_{P} v d^{2}}{9 \eta_{L}} \right)^{2}} \right]^{-1}$$
(4.30.)

unde :

 $\xi_p$  este amplitudinea deplasării particulei;

 $\xi_{L}$  - amplitudinea de vibrație a mediului fluid;

**d** - diametrul particulei;

 $\gamma_{\rm P}$  - densitatea particulei;

 $\eta_L$  – vâscozitatea mediului fluid;  $\nu$  – frecvența câmpului ultraacustic;

Particulele având inerție redusă ( $\gamma_P d^2$  –mic) vor urmări îndeaproape vibrația mediului fluid pe când particulele de dimensiuni mari ( $\gamma_P d^2$  –mare) se vor mișca "greoi" cu amplitudini  $\xi_p$ 

-mici și defazaj ( $\varphi_P$ ) mare.

$$\varphi_{P} = \arctan \frac{v\pi\gamma_{P}d^{2}}{9\eta_{L}}$$
(4.31.)

Cercetările [4.23] arată că pentru domeniul  $0.2 < \xi_P / \xi_L < 0.8$  se poate considera că majoritatea particulelor unui mediu izodispersat (care conține particule de dimensiuni diferite) sunt antrenate în mișcare oscilatorie și vor intra – cel mai probabil – în coliziune.

INVESTIGAȚIILE EXPERIMENTALE PROPRII efectuate în cadrul Laboratorului de Echipamente pentru Erictrotenniciogii de la Facultatea de Erictrotennică Timișoara s-au axat pe studiul posibilităților de prelucrare ultrasonică a **pulberilor metalice** de Fe, Ni, Cu și Zn – elemente reprezentative și accesibile ale clasei metalelor tranziționale, feromagnetice (Fe, Ni) și diamagnetice (Cu, Zn), cu principalele caracteristici fizice și chimice cunoscute [4.24], având durități diferite (Tabelul 4.1).

					Tabelul 4.1.
	Element	Fier (Fe)	Nichel (Ni)	Cupru (Cu)	Zinc (Zn)
Duritatea	BRINELL [kg/mm <sup>2</sup> ]	6077	85	37,4–42,0	32,7
	Scara MOHS	4–5	5	2,5–3	2,5–2,9

Activarea ultrasonică a eșantioanelor de pulberi metalice s-a realizat [4.25], [4.26] în suspensie în fază lichidă (tetraclorură de carbon, CCl<sub>4</sub>) prin ultrasonare directă (Fig. 3.1.) cu ajutorul procesorului ultrasonic PSU 150/40 (Fig. 3.34.) la frecvența de cca. 40 kHz și respectiv cu procesorul ultrasonic BMS – 11/20 (Fig. 3.33.) la frecvența de cca. 20 kHz.

Eșantioanele (pulberi în suspensie) au fost constituite din circa 3 g. pulbere metalică în circa  $25 \text{ cm}^3$  solvent organic volatil (tetraclorură de carbon, CCl<sub>4</sub>).

Parametrii electroenergetici determinați prin măsurători în cursul procesului de activare ultrasonică sunt sintetizați în Tabelul 4.2.

							l abelul 4.2			
		PARAMETRII DE PROCESARE								
Nr. crt.	MATERIAL	Putere activă absorbită de la rețea [W]	Timp de procesare [min]	Consum <sup>(1)</sup> specific de energie [kWh/kg]	Frecvența US [kHz]	Temperatura inițială/finală [°C]	Intensitatea <sup>(2)</sup> acustică [W/cm <sup>2</sup> ]			
1	Pulbere Fe	140	10	0,544	40,39	21,2/42,7	81,49			
2	Pulbere Ni	130	10	0,506	40,37	22,0/44,4	80,12			
3	Pulbere Cu	130	10	0,506	40,38	20,8/39,6	78,90			
4	Pulbere Zn	130	10	0,506	40,37	21,7/41,9	79,73			
5	Pulbere Fe	390	30	4,55	20,87	26,3/59,7	20,43			
6	Pulbere Ni	390	30	4,55	20,87	25,8/54,9	19,81			
7	Pulbere Cu	390	30	4,55	20,88	27,1/53,2	19,79			
8	Pulbere Zn	390	30	4,55	20,88	27,6/51,0	19,75			

NOTĂ: (1) masa eşantionului:25 ml CCl<sub>4</sub> x 1,594 g/cm<sup>3</sup> + 3g pulbere Me = 42,85 g

(2) puterea acustică raportată la aria suprafeței radiante de la extremitatea sonotrodei (concentratorului)

După ultrasonare, eșantioanele au fost tratate termic (încălzire în etuvă la circa 80°C în scopul evaporării solventului) și apoi au fost supuse măsurătorilor dimensionale prin două procedee distincte.

A. Pulberea constând din particule fine (micrometrice) de fier, nichel, cupru, zinc a fost supusă măsurătorilor microscopice cu achiziția și prelucrarea datelor pe calculator PC în scopul determinării formei particulelor, mărimii particulelor și distribuției mărimii acestora [4.27].

**Obținerea imaginilor probelor** s-a realizat cu ajutorul unui microscop optic tip IOR MC-1, în lumină transmisă, cu obiective de măriri diferite (16X - 100X), în funcție de granulația fiecărei probe. S-a folosit o cameră digitală US Robotics cu o rezoluție de 640 (orizontală) X 480

(verticală). Aspectul pixelului (raportul dintre dimensionea pixelului pe verticală și pe orizontală) este de 1:1, fapt important în estimarea dimensionii reale a particulelor pe orizontală și pe verticală.

2

**Etalonarea imaginilor** (calcularea dimensiunilor reale -în microni- în funcție de dimensiunile în pixeli) s-a făcut cu ajutorul unei rețele de difracție cu pasul de 35 microni astfel: pentru fiecare set de imagini ale unei probe s-a achiziționat în aceleași condiții (obiectiv, ocular, intensitate a sursei luminoase, etc.) și o imagine a rețelei; cunoscând pasul acesteia, s-a calculat dimensiunea reală a unui pixel în microni, folosindu-se apoi valoarea obținută pentru a calcula dimensiunile în microni ale obiectelor.

**Extragerea datelor de interes** (în cazul de față aria, perimetrul, axa mare, axa mică, diametrul efectiv-Feret) privind obiectele (particulele) din imagine s-a făcut după procedura standard, utilizând programul "Scion Image" pentru Windows '95 al firmei Scion Corporation, astfel:

1. S-a făcut separarea imaginii în obiecte și fundal (Threshholding), astfel încât particulele au toate aceeași culoare (de obicei neagră), diferită de cea a fundalului (care este alb);

2. În cazul în care au existat particule tangente, acestea au fost separate manual, prin desenarea unei curbe albe de separație;

3. A fost setat programul să extragă din imagine informațiile primare de interes (aria, perimetrul, axa mare, axa mică);

4. Datele au fost salvate în fișiere de tip text pentru prelucrarea lor ulterioară.

Prelucrarea datelor s-a făcut astfel:

1. Fișierele cu date au fost importate în Microsoft Excel, unde s-a obținut din aria unui obiect (particulă) diametrul său efectiv (alți termeni: echivalent, Feret), adică diametrul unui cerc care ar avea aceeași arie cu obiectul dat, pe baza formulei  $d = 2\sqrt{A/\pi}$ , d fiind diametrul efectiv,

iar A - aria particulei;

2. Tot cu acest program au fost obținute histogramele ariilor și a diametrelor efective, pe baza datelor experimentale.

Măsurătorile microscopice asistate de PC au fost efectuate comparativ pe două seturi de eșantioane:

- setul inițial constând din eșantioanele de pulbere de Fe, Ni, Cu, Zn în starea neprocesată (înainte de ultrasonare);
- setul final, constând din eșantioanele de pulbere de Fe, Ni, Cu, Zn în starea procesată (după ultrasonare).

Imaginile microscopice precum și histogramele reprezentative sunt prezentate comparativ în Fig. 4.16 și Fig. 4.17. pentru fier, Fig. 4.18. și 4.19. pentru nichel, Fig. 4.20. și 4.21. pentru cupru, respectiv Fig. 4.22. și 4.23. pentru zinc.

Din punct de vedere cantitativ, investigațiile relevă clar un efect evident de **mărunțire** a particulelor metalice de dimensiuni micronice, astfel:

- mărimea medie a particulelor de fier se reduce de la circa 60  $\mu$ m, înainte de ultrasonare, la circa 40  $\mu$ m, după ultrasonare;
- mărimea medie a particulelor de nichel scade de la circa 5 μm ,înainte de ultrasonare, la circa (3÷4) μm ,după ultrasonare;
- mărimea medie a particulelor de cupru scade de la circa 100 μm, înainte de ultrasonare, la circa 20 μm .după ultrasonare;
- marimea medie a particuletor de zinc scade de la circa 5 μm, mainte de ultrasonare, la circa 4 μm ,după ultrasonare.

Din punct de vedere calitativ, din analiza formei particulelor se constată:

- un efect pronunțat de **lustruire** a particulelor de formă cvasi-sferică, de dimensiuni relativ mari, din metale cu duritate relativ ridicată: fier și respectiv nichel;
- un efect de **fragmentare** pronunțată a particulelor de formă neregulată, din metale cu duritate relativ scăzută: cupru și respectiv zinc.

## 114 UTILIZAREA ECHIPAMENTELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE



Fig. 4.16. Imagini microscopice ale pulberii de fier înainte a) și după b) procesare ultraacustică



Fig. 4.17. Histogramele pentru pulberea de fier a) înainte b) după procesare ultraacustică



Fig. 4.18. Imagini microscopice ale pulberii de nichel înainte a) și după b) procesare ultraacustică



a)



Fig. 4.19. Histogramele pentru pulberea de nichel a) înainte b) după procesare ultraacustică

## 118 UTILIZAREA ECHIPAMENTELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE



Fig. 4.20. Imagini microscopice ale pulberii de cupru înainte a) și după b) procesare ultraacustică





Fig. 4.21. Histogramele pentru pulberea de cupru a) înainte b) după procesare ultraacustică

#### 120 UTILIZAREA ECHIPAMENTELOR ELECTRO-ULTRAACUSTICE



Fig. 4.22. Imagini microscopice ale pulberii de zinc înainte a) și după b) procesare ultraacustică





Fig. 4.23. Histogramele pentru pulberea de zinc a) înainte b) după procesare ultraacustică

**B.** S-au efectuat, de asemenea. **determinări difractometrice cu metoda Debye-Scherrer** asupra pulberilor studiate [4.28].

Metoda Debye-Scherrer se aplică la mostre policristaline, care pot lua diferite forme fizice, dar apar de obicei sub formă de pulbere. Această metodă de măsurare se bazează pe obținerea imaginilor de difracție prin trecerea unui fascicul monocromatic de raze X printr-o probă policristalină. Razele difractate de mulțimea planelor cristaline se vor distribui pe un con cu deschiderea  $2\theta$  și axa formată de direcția de propagare a fasciculului incident.

Fasciculul de raze X colimat cade pe proba policristalina ce este așezată în axul filmului cilindric, ce înconjoară proba. Intersecțiile conurilor de difracție cu filmul cilindric vor da perechi de arce de cerc de diferite raze denumite linii Debye-Scherrer. Fiecare linie va fi rezultatul difracției razelor X pe o serie determinată de plane cristalografice paralele, așezate la distanțe interplanare determinate unul față de altul. (Fig 4.24.).

Dimensiunea medie a particulelor  $(d_{med})$  se poate determina prin calcul, pe baza funcției de difracție care exprimă dependența intensității energiei difractate cu unghiul de difracție  $\theta$  [4.29]. Rezultă:

$$d_{red} = 2 \frac{\sin \theta}{\Delta \theta} \left( \frac{\lambda}{2\sin \theta} - 1 \right)$$
(4.31.)

unde:

 $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X

 $\Delta \theta = \sin \theta_2 - \sin \theta_1 \cong \theta_2 - \theta_1$  este ecartul coordonatelor unghiulare (Fig. 4.25.) corespunzătoare minimelor adiacente maximului principal de ordinul I al intensității radiației X difractate la unghiul de difracție  $\theta$ .

Determinările difractometrice s-au efectuat, comparativ, pe eșantioane martor de pulberi metalice originare (așa cum au rezultat din procesul tehnologic de elaborare) și pe eșantioane procesate ultrasonic la parametrii precizați în Tabelul 4.2.

Pentru producerea razelor X s-a utilizat instalația tip TUR M61-20, din dotarea laboratorului de raze X. Facultatea de Fizică din cadrul Universității de Vest Timișoara.

Tubul de raze X folosit este un tub de crom a cărui lungime de unda este :  $\lambda_{CrK\alpha} = 2.28A^{\circ}$ . Parametrii la care s-au făcut expunerile filmelor sunt: tensiunea U=39 kV; curentul I=8 mA; timpul de expunere 1.5 h.

Acești parametrii s-au ales in concordanță cu pulberile cristaline care au fost supuse analizei.

Pe baza liniilor de difracție Debye – Scherrer înregistrate pe film (Fig. 4.24.) s-au calculat curbele densității de înnegrire (Fig. 4.25.), s-a determinat ecartul unghiular  $\Delta \theta$ , rezultând diametrul mediul d<sub>med</sub> al particulelor (Tabelul 4.3.) pentru fiecare caz în parte.



Fig. 4.24. Imaginea liniilor de difracție Debye-Scherrer obținute pentru pulberile metalice studiate



Fig. 4.25. Curbele densității de înnegrire pentru pulberile metalice studiate

~				Tabelul 4.3.
MATERIAL	_	Diametrul mediu	al particulelor [µm]	
STAREA	Fier	Nichel	Cupru	Zinc
Neultrasonat	71,488	6,941	97,337	6,202
Ultrasonat	48,767	4,950	22,893	4,599

Din analiza rezultatelor investigației difractometrice se constată și pe această cale aceeași diminuare dimensională a pulberilor metalice procesate ultrasonic în raport cu eșantionul martor corespunzător. Reducerea dimensiunilor medii ale particulelor pulberilor supuse ultrasonării în mediu lichid evidențiază existența unei acțiuni de **măcinare(mărunțire)** sau respectiv de **microprelucrare** a proeminențelor particulelor.

În aceste condiții, procesarea ultrasonică a pulberilor metalice în mediu lichid poate constitui o secvență tehnologică importantă în obținerea unor pulberi cu granulație fină și fără impurificarea acestora, ca o etapă premergătoare în prepararea lichidelor magnetice precum și în alte aplicații (sinterizarea, elaborarea aliajelor, cataliza reacțiilor chimice etc.).

# 4.3.2. Dispersarea ultraacustică în prepararea lichidelor magnetice. Rezultate experimentale

În cadrul procedeelor tehnologice elaborate în scopul obținerii lichidelor magnetice, o problemă de maximă importanță o constituie **dispersarea uniformă** a particulelor magnetice monodomenice în lichidul de bază, simultan cu asigurarea stabilizării lor adecvate.

În derularea metodei de preparare prin coprecipitare chimică, **agitarea mecanică** rige tal a art de librere de librere de librere de particulelor prin crearea unul număr mai mare de centri de nucleație [4.2].

La metoda de obținere a particulelor metalice monodomenice prin electrodepunere, agitarea mecanică e necesară să promoveze producerea de particule mici și să prevină depunerea acestora pe suprafața catodului [4.4].

La obținerea lichidelor magnetice pe bază de hidrocarburi, dispersia și stabilizarea particulelor magnetice se realizează prin chemisorbția ionului oleat sub **agitare mecanică**, la cald (cca. 110°C) [4.2].

Și la obținerea lichidelor magnetice pe bază de fluorocarburi, reacția de precipitare are loc în prezența amestecului lichid de bază – stabilizant sub **agitare**, la cald (90°C) [4.2].

De asemenea, realizarea lichidelor magnetice pe bază de apă presupune **agitarea** precipitatului magnetic cu o soluție apoasă, la cald (60 - 100 °C) [4.2].

**Dispersarea ultrasonică** este o aplicație tipică în cazul unui sistem bifazic unde particulele solide în suspensie într-un lichid (sau două lichide nemiscibile) sunt supuse acțiunii unui câmp ultraacustic la intensități superioare pragului cavitațional: particulele sunt accelerate omnidirecțional prin lichid rezultând o *împrăștiere* uniformă a acestora.

Cercetări experimentale [1.4], [4.23], [4.30] în diverse domenii (vopsele și pigmenți, ceramică, tratarea apelor etc.) au evidențiat în general superioritatea dispersiei ultrasonice față de agitarea mecanică.

Cercetările experimentale derulate de autor în cadrul Laboratorului de Echipamente pentru Electrotehnologii de la Facultatea de Electrotehnică Timișoara, în colaborare cu Institutul pentru Fluide Complexe, Laboratorul de Fluide Magnetice, Filiala Timișoara a Academiei Române, au urmărit determinarea influenței **dispersării ultrasonice** asupra parametrilor și performanțelor lichidelor magnetice.

Locul (secvența) implementării câmpului ultraacustice în fluxul tehnologic de obținere a lichidelor magnetice este exemplificat în diagrama din Fig. 4.15.

În lucrare s-a introdus, ca noutate, procesarea ultraacustică în scopul omogenizării unei game reprezentative de lichide magnetice preparate prin procedee clasice elaborate în cadrul Laboratorului de Lichide Magnetice [4.2]. Probele au fost următoarele :

- 1. LM/P/OP/Fe lichid magnetic cu simplă stabilizare având în compunere particule de fier (Fe), lichid de petrol (P) ca solvent și oleină pură (OP) ca surfactant;
- 2. LM/TR-30/OP/Fe lichid magnetic cu simplă stabilizare având în compunere particule de fier (Fe), uleiul de transformator (TR-30) ca solvent și oleina pură (OP) ca surfactant;
- LM/H<sub>2</sub>O/DBS lichid magnetic pe bază de apă cu dublă stabilizare, unde stratul primar a fost format din ionul de oleat chemisorbit iar stratul secundar a fost format din sarea de sodiu a acidului dodecilbenzensulfonic (DBS) adsorbită fizic. Particulele dispersate au fost din magnetită (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) obținute prin coprecipitare chimică (diferite valori pentru fracția volumică de solid dispersat);
- 4. LM/H<sub>2</sub>O/DEX lichid magnetic pe bază de apă, cu dublă stabilizare, stratul secundar fiind format din dextran (DEX) pulbere;

Procesarea lichidelor magnetice s-a realizat atât prin ultrasonare directă cât și prin ultrasonare indirectă; condițiile și principalii parametrii de procesare sunt prezentate sintetic în Tabelul 4.4.

~					. <u> </u>		Ta	belul 4.4.
Nr. crt.	PROBA	Putere activă absorbită de	Timp de procesare [min]	Consum specific de energie	Frecvența US [kHz]	Temperatura inițială/finală [°C]	Intensitatea acustică [W/cm <sup>2</sup> ]	CONDIȚII DE PROCESARE
1	LM/P/OP/Fe- φ <sub>PM</sub> =0,083	280	60	8,862	19,52	23,4/34,7	0,26	(1)
2	LM/P/OP/Fe- φ <sub>PM</sub> =0,083	230	60	7,283	19,98	25,2/60,9	13,69	(2)
3	LM/TR- 30/OP/Fe – φ <sub>PM</sub> =0,011	110	60	3,499	40,41	22,8/71,3	77,68	(3)
4	LM/H <sub>2</sub> O /DBS -φ <sub>PM</sub> =0,094	320	60	1,368	19,58	20,5/29,6	0,29	(1)
5	LM/H <sub>2</sub> O /DBS φ <sub>PM</sub> =0,094	140	60	0,755	40,47	23,9/58,8	80,75	(3)
6	$\begin{array}{c} LM/H_2O\\/DEX-\\ 0_{PM}=0.033\end{array}$	130	60	0,653	40,45	18,8/45,1	80,31	(3)
7	LM/H <sub>2</sub> O /DEX- φ <sub>PM</sub> =0,033	120	60	0,618	40,53	43,8/80,2	79,52	(4)
8	$LM/H_2O/DBS$ $-\phi_{PM}=0.064$	130	60	0,655	40,46	17,8/44,9	80,17	(3)
9	LM/H <sub>2</sub> O /DBS -φ <sub>PM</sub> =0,064	120	30	0,302	40,51	49,5/90,1	78,33	(4)
10	$LM/H_2O/DBS$ $-\phi_{PM}=0.037$	120	30	0,211	40,52	51,3/80,8	77,93	(4)
11	LM/H <sub>2</sub> O /DBS -φ <sub>PM</sub> =0,021	120	30	0,215	40,50	50,7/80,6	78,60	(4)
12	LM/H <sub>2</sub> O /DBS -φ <sub>PM</sub> =0,017	120	30	0,169	40,55	39,3/70,2	78,42	(4)

NOTĂ:

(1) procesare în baie ultrasonică CMS – 1,5/20 (având caracteristici conf. p 3.3.1), la temperatura ambiantă;

(2) procesare cu bloc concentrator BMS – 11/20 (având caracteristici conf. p. 3.3.2), la temperatura ambiantă;

(3) procesare cu pistol ultrasonic PSU 150/40 (având caracteristici conf. p. 3.3.2), la temperatura ambiantă;

(4) procesare cu pistol ultrasonic PSU 150/40, la cald;

Pentru caracterizarea lichidelor magnetice omogenizate ultrasonic s-au efectuat investigații microscopice privind structura (prin micrografie electronică) precum și măsurători magnetice destinate ridicării experimentale a curbelor de magnetizare statică M=f(H) caracteristice la temperatura ambiantă.

Probele de lichid magnetic au fost investigate experimental la Institutul de Cercetări pentru Electrotehnică (ICPE) – București cu ajutorul unui magnetometru cu probă vibrată tip VSM, Lake Shore, Model 7300 [4.31].

Aparatul VSM este un sistem complet controlat de computer, prin intermediul unei interfețe GPIB, destinat măsurării unei game largi de momente magnetice. Utilizând un electromagnet de laborator standard (de tip Weiss), se pot face măsurători de momente magnetice într-o plajă largă de valori. Accesoriile disponibile permit măsurători într-o gamă largă de temperaturi de la câteva grade Kelvin până la aprox. 1000°C. Proba destinată lichidelor are forma cilindrică cu volumul de 0,093 cm<sup>3</sup> și raportul dintre înălțimea cilindrului și diametrul bazei de 3. Câmpul magnetic, perpendicular pe generatoarea cilindrului, poate atinge 1 T.

Când proba se află în câmp magnetic uniform, se induce un moment dipolar proporțional cu produsul dintre susceptivitatea probei și câmpul aplicat. Un traductor convertește un semnal sinusoidal în vibrația verticală (cu frecvența de 85 Hz) a barei de susținere a probei. Datorită vibrației probei magnetizate, se induce un semnal electric în două bobine de detecție staționare, plasate pe suprafața pieselor polare ale electromagnetului. Semnalul are frecvența vibrației și este proporțional cu momentul magnetic al probei dar și amplitudinea și frecvența vibrației. Un circuit electronic special (care conține un amplificator Lock-in) extrage din acest semnal unul continuu corespunzător valorii momentului magnetic, neinfluențat de amplitudine sau frecvență care sunt fivate pentru acest aparat. Constanta de timp a Lock-in-ului cu care s-a lucrat a fost de loc ms. Sensicilitatea este regiune unicipat.

Corecția datorată câmpului demagnetizant este neglijabilă la câmpuri mari, dar la câmpuri slabe și la probe concentrate aceasta este semnificativă; pentru curbele analizate se poate considera [4.31] că factorul de demagnetizare poate avea valoarea unică de 0,436.

Au fost ridicate la temperatură constantă (egală cu temperatura mediului ambiant) separat curbele inițiale (la câmpuri slabe) și curbele de magnetizare complete. Pe baza acestor determinări s-au evaluat susceptivitatea magnetică inițială ( $\chi_0$ ) și magnetizația de saturație (M<sub>S</sub>) din porțiunile inițială și finală a curbelor de magnetizare.

Micrografiile. detaliile referitoare la compoziția lichidelor magnetice procesate ultrasonic precum și rezultatele măsurătorilor magnetice au permis formularea unor interpretări relativ la efectele omogenizării ultraacustice în procesul tehnologic de obținere a lichidelor magnetice stabile și relativ concentrate.

In categoria lichidelor magnetice cu pulbere de fier (LM/P/OP/Fe, LM/TR-30/OP/Fe), în funcție de concentrația și granulația fazei solide s-a constatat că:

- la concentrații și granulații mari (Nr. crt. 1 și 2 în Tabelul 4.4.) nu se poate obține o dispersie stabilă prin nici o modalitate de ultrasonare: pe toată durata procesării ultraacustice se manifestă o dispersare energică, dar după câteva ore faza solidă se separă 'aglomerează prin sedimentare gravitațională;
- la concentrații moderate și granulații fine nanometrice (Nr. crt. 3 în Tabelul 4.4) prin ultrasonare directă se obține o dispersie stabilă a fazei solide: micrografia electronică (Fig. 4.26 a) și distribuția dimensională a particulelor (Fir. 4.26 b) – obținută prin prelucrarea numerică a micrografiei electronice evidențiază o situație structurală corespunzătoare: particule monodomenice, având diametru fizic mediu de 11.65 nm, distribuție lognormală. (deviația standard σ =2.14 nm) absența agregatelor de mari dimensiuni.



Fig. 4.26. Micrografia electronică (a) și distribuția dimensională a particulelor (b) lichidului magnetic LM/TR-30/OP/Fe procesat ultraacustic

În categoria lichidelor magnetice cu particule nanometrice din magnetită, pe bază de apă  $(LM/H_2O/DBS, LM/H_2O/DEX)$ , în funcție de fracția volumică a fazei solide ( $\varphi_{PM}$ ), parametrii și condițiile de procesare precum și de tratamentele ulterioare, se constată următoarele:

- la concentrații volumice ridicate (Nr. crt. 4 și 5 în Tabelul 4.4), atât prin ultrasonare indirectă cât și mai ales prin ultrasonare directă, s-a reușit obținerea unui lichid nagnetizație de saturație înaltă (M<sub>S</sub>= 401G, în Fig. 4.27 a) dar cu o concentrație relativ ridicată de aglomerate primare de mari dimensiuni (alura curbei de magnetizare inițiale din Fig. 4.27. b). Susceptivitatea inițială ( $\chi_0$ ) mărită este influențată în principal de particulele mari din ferofluid; prin urmare, prezența aglomeratelor este oglindită de alura curbei de magnetizare inițială (la câmpuri mici) și de valoarea ridicată a  $\chi_0$ .
- la concentrații volumice moderate (Nr. crt. 8 și 9 din Tabelul 4.4.) se constată o slabă scădere a numărului și dimensiunilor aglomeratelor în proba (LM/H<sub>2</sub>O/DBS φ<sub>PM</sub>=0,064) procesată printr-un procedeu etapizat: omogenizare ultrasonică (Nr. 8 în Tabelul 4.4.), menținere pe magnet în scopul eliminării clusterelor prezente, omogenizare ultrasonică (Nr. crt. 9 în Tabelul 4.4.). Caracterizarea din punct de vedere magnetic a lichidului astfel preparat se relevă în Fig. 4.27 a, b, curbele de magnetizare (2), având magnetizația de saturație ridicată (M<sub>S</sub>=275 G) și susceptivitatea inițială (χ<sub>0</sub>) mărită consecință a prezenței agregatelor de particule de dimensiuni încă suficient de mari.



Fig. 4.27. Curbele de magnetizare complete (a) și inițiale (b) pentru lichide magnetice din gama LM/H<sub>2</sub>O/DBS procesate ultraacustic

Influența procedeului tehnologic de preparare, în amonte de secvența omogenizării ultrasonice este relevată în caracteristicile probelor Nr. crt. 10 și 11 din Tabelul 4.4.:

lichidul magnetic LM/H<sub>2</sub>O/DBS – φ<sub>PM</sub>=0,037 preparat prin agitare la cald şi omogenizat (stabilizat) prin procesare ultrasonică directă prezintă o structură (Fig. 4.28. a, b) care evidențiază prezența aglomeratelor (distribuție dimensională lărgită şi aplatisată – Fig. 4.28. b, susceptivitate inițială χ<sub>0</sub> mai mare – curba (3) în Fig. 4.27. b), la o magnetizație de saturație (M<sub>S</sub>=156G în Fig. 4.27. a) mai ridicată.



Fig. 4.28. Micrografia electronică (a) și distribuția dimensională a particulelor (b) lichidului magnetic LM/H<sub>2</sub>O/DBS - φ<sub>PM</sub>=0,037 procesat ultraacustic

lichidul magnetic LM/H<sub>2</sub>O/DBS – φ<sub>PM</sub>=0,021 preparat la rece şi omogenizat (stabilizat) prin procesare ultrasonică directă prezintă o structură favorabilă, aşa cum rezultă din micrografia electronică (Fig. 4.29. a) şi distribuția dimensională tipic lognormală (Fig. 4.29. b), absența practic a aglomeratelor primare (curba (4) în Fig. 4.27. b), şi o magnetizație de saturație relativ scăzută (M<sub>S</sub>=90G, în Fig. 4.27. a);



Fig. 4.29. Micrografia electronică (a) și distribuția dimensională a particulelor (b) lichidului magnetic LM/H<sub>2</sub>O/DBS -  $\phi_{PM}$ =0,021 procesat ultraacustic

Lichidul magnetic LM/H<sub>2</sub>O/DBS –  $\varphi_{PM}$ =0,017 (Nr. crt. 12 în Tabelul 4.4) obținut prin procedeul tehnologic prezentat în diagrama din Fig. 4.30. și omogenizat prin dispersarea particulelor magnetice



Fig. 4.30. Diagrama fluxului tehnologic de obținere a lichidului magnetic pe bază de apă (1) stabilizare / dispersare prin agitare mecanică la cald, (2) stabilizare / dispersare prin procesare ultraacustică

atât prin agitație la cald (75 - 80°C) – varianta (1), cât și prin ultrasonare directă – varianta (2) a fost supus măsurătorilor magnetice comparative, rezultând curbele inițiale la câmpuri slabe (Fig. 4.31. a) și curbele de magnetizare complete (Fig. 4.31. b) pentru cele două variante.



Fig. 4.31. Curbele de magnetizare inițiale (a) și complete (b) pentru lichidul magnetic LM/H<sub>2</sub>O/DBS – φ<sub>PM</sub>=0,017 dispersat – stabilizat clasic (varianta (1)) și prin procesare ultraacustică (varianta (2))

Pe baza curbelor de magnetizare astfel determinate s-au calculat parametrii magnetici caracteristici ( $\chi_0$ ,  $M_S$ ) și parametrii distribuției dimensionale (diametrul magnetic mediu  $< d_m >$ , abaterea standard  $\sigma$  și densitatea de particule (n) cu metoda pentru analiza magnetogranulometrică propusă de Dr. fiz. M. Rașa [4.31]. (Tabelul 4.5.)

Tabelul 4.5.

VARIANTA PROBĂ.	χ.	M <sub>S</sub> [A/m]	< d <sub>m</sub> > [nm]	σ [nm]	n x 10 <sup>23</sup> [par <sup>t</sup> /m <sup>3</sup> ]
(1)	1.456	14437	-	-	—
(2)	0,289	5749	7,2	2,75	0,0449

Concluzie:

- Rezultatele determinărilor evidențiază superioritatea calitativă a produsului obținut prin procesare ultraacustică: dispersie coloidală de particule monodomenice cu puternice caracteristici magnetice, caracterizată printr-o stabilitate ridicată.
- Lichidul magnetic obținut prin procedeul *clasic*, neultrasonat (varianta (1)) se caracterizează prin prezența aglomerărilor de particule sub formă de agregate de dimensiuni mari, ceea ce a făcut imposibilă determinarea parametrilor distribuției dimensionale prin metoda analizei magneto-granulometrice menționate.

Procesarea ultraacustică introdusă în fluxul tehnologic de preparare a lichidelor magnetice pe bază de apă acționează – prin efectele cavitaționale și de propagare manifeste – asupra structurii intime a sistemului lichid de bază-particule magnetice-surfactant:

- dezintegrează agregatele în particule individuale pe a căror suprafață se adsoarbe surfactantul (acid dodecil – benzen – sulfonic, dextran cu masă moleculară mare, gelatină etc.);
- netezește suprafețele particulelor magnetice ca o consecință a coliziunilor energice cu efect de *microprelucrare* influențând astfel în sens pozitiv proprietățile reologice ale lichidului magnetic;
- dispersează intens particulele magnetice învelite cu surfactanți în lichidul de bază (apa) atât pe seama efectelor mecanice (șocuri barice care imprimă accelerații mari particulelor în suspensie) cât și pe seama efectelor termice (amplificarea mișcării browniene datorită creșterii semnificative a temperaturii ansamblului) datorate ultrasonării sistemului în regim cavitațional.

Aportul benefic al câmpului ultraacustic în prepararea lichidelor magnetice stabile și relativ concentrate pe bază de apă constituie o promițătoare soluție tehnologică a problemei obținerii lichidelor magnetice biocompatibile de care depind numeroase aplicații tehnice, biologice și medicale de vârf (vezi paragraf 4.1.3.), problemă de mare actualitate în domeniu, încă nerezolvată prin metodele tehnologice convenționale.

## 5. INFLUENȚA FAVORABILĂ A CÂMPULUI ULTRAACUSTIC ÎN TEHNOLOGIA UNOR LUMINOFORI

## 5.1. CARACTERIZAREA LUMINOFORILOR.

O categorie distinctă de substanțe organice și anorganice definite prin aceea că emit în spectrul vizibil ca urmare a excitării cu energie radiantă, se cunosc sub denumirea de **luminofori**, iar fenomenul care le caracterizează: **luminescența**.

În ultimele decenii, aplicațiile practice deosebite (Tabelul 5.1.) au condus la intensificarea și diversificarea cercetărilor privind studierea naturii luminoforilor, a proprietăților lor și a fenomenelor conexe acestora, prin abordarea unor interesante aspecte teoretice și experimentale.

				Tabelul 5.1.	
Nr.	DOMENIUL DE	CULOAREA DE	Compoziție luminofor		
crt.	UTILIZARE	FLUORESCENȚA	BAZA	ACTIVATOR	
1	ECRANE PT. TUBURI	albastru	ZnS	Ag <sup>+</sup>	
	CATODICE	verde		Cu <sup>2+</sup>	
	- ecrane TV A/N				
	- ecrane TV COLOR				
	<ul> <li>ecrane OSCILOSCOP</li> </ul>				
	<ul> <li>ecrane MICROSCOP</li> </ul>				
	ELECTRONIC				
	- ecrane RADAR				
2	LĂMPI ELECTRICE CU	alb "lumina zilei"	$Ca_5(PO_4)(F,Cl)_2$	$Sb^{3+}, Mn^{2+}$	
	DESCĂRCĂRI	albastru	CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ti <sup>4+</sup>	
0	- fluorescente (HgJP)	verde	$Zn_2SiO_4$	Mn <sup>2+</sup>	
	- cu mercur (HgÎP)	galben	CaSiO <sub>3</sub>	$Pb^{4+}, Mn^{2+}$	
	- cu sodiu (NaÎP)	oranj	$(Sr,Zn)_3(PO_4)_2$	Sn <sup>4+</sup>	
		roșu	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sup>3+</sup>	
3	PIGMENȚI PENTRU VOPSEA,	verde	nZnS·(1-n)CdS	Cu⁺	
	HĂRTIE, CERNEALĂ,	galben	nZnS·(1-n)CdS	Mn <sup>2+</sup>	
	TEXTILE,	albastru	nZnS·(1-n)CdS	Ag⁺	
	MASE PLASTICE	roșu (intens)	nZnS·(1-n)CdS	Ag⁺	
4	MARCAJE MILITARE,	verde	nCaS·(1-n)SrS	Bi <sup>2+</sup>	
	RUTIERE, INDUSTRIA	albastru	nCaS·(1-n)SrS	Cu⁺	
	JUCĂRIILOR	galben-oranj	nZnS·(1-n)CdS	$Cu^+$	
		roşu	nZnS·(1-n)CdS	$Ag^+$	
5	SENZORI DE TEMPERATURĂ,	_	ZnS	$Cu^+$ , Ni <sup>2+</sup>	
	TERMOGRAFIE		nZnS·(1-n)CdS	$Ag^+$ , $Ni^{2+}$	

## 5.1.1. Fenomenul de luminescență

Luminescența este un fenomen fizic care se produce ca urmare a interacțiunii radiațiilor electromagnetice cu materia: are loc un proces radiant în care, în urma unei absorbții de energie, materia generează o radiație caracteristică netermică, motiv pentru care luminescența este numită frecvent "lumina rece", pentru a o deosebi de emisia termică a corpurilor încălzite. De asemenea, luminescența se deosebește de efectele Raman și Compton (prin timpul de desfășurare), precum și de emisia stimulată (LASER), luminescența fiind o emisie spontană, incoerentă.

Importanța tehnică a fenomenul<del>ui rezidă î</del>n faptul că permite transformarea unei **radiații** invizibile (X, UV, chiar IR) în lumină vizibilă, cu randamente foarte bune în anumite cazuri. În funcție de forma de energie capabilă să aducă sistemul luminescent în starea excitată, se cunosc:

- **fotoluminescența** la care excitarea se realizează prin absorbția fotonilor (uzual radiație UV) cu energii de ordinul eV;
- radioluminescența se produce prin bombardarea unui luminofor cu radiații (particule) de energii înalte (raze X, raze γ, particule α, protoni, etc., sau electroni accelerați, în cazul catodoluminescenței);
  - 2 Martingeonta rolling all all allor algority
- sonoluminescența este generată de undele ultraacustice (vezi cap.2.3.);
- triboluminescența apare când substanța este supusă unor deformații mecanice;
- **chemoluminescența** apare ca rezultat al unei reacții chimice (de ex. oxidarea fosforului în atmosfera umedă);
- bioluminescența se produce ca efect al unor reacții biochimice, fiind, deci, chemoluminescența unor organisme vii.

Se cunosc două forme distincte de manifestare a luminescenței în substanțe solide cristaline:

A. FLUORESCENȚA - caracterizată prin aceea că emisia apare doar în timpul excitării substanței sau în cel mult  $10^{-8}$ s după excitație, pe seama unor tranziții spontane (Fig.5.1.a): prin excitație sistemul emisiv este trecut din starea energetică fundamentală (F) în starea excitată (E), iar revenirea in starea fundamentală are loc cu emisie luminoasă. Radiația fluorescentă are un timp de viață foarte scurt (maxim cca.  $10^{-6}$ s) [5.1].



Fig. 5.1. Formele de manifestare a luminescenței: fluorescența (a) și fosforescența (b)

**B.** FOSFORESCENȚA - (sau postluminescența), unde emisia se produce după un interval de timp mai mare, de ordinul microsecundelor sau chiar a orelor după încetarea excitației și durează un timp mai lung (câteva secunde sau chiar mai mult). Aici emisia are loc prin intermediul unei stări **metastabile** (M), urmată de o revenire în starea excitată (E) cu ajutorul unei energii adiționale (Fig.5.1.b.). Prezența nivelului energetic metastabil (M) – nivel de captare - nu permite tranziția (M) - (F), ci doar tranziții (M) - (E) sub acțiunea unui aport energetic (W) corespunzător. Timpul de întârziere (t) a emisiei fosforescente, egal cu durata de stagnare pe nivelul metastabil (M) este:

$$t = \frac{1}{s} exp\left(\frac{W}{k_B T}\right)$$
(5.1.)

unde:

$s \cong 10^9 \text{ sec}^{-1}$	este o constantă dependentă de compoziția luminoforului,
k <sub>B</sub> T	- energia de agitație termică,
W	- energia de captare (furnizată în general prin activare termică sau prin
	stimulare optică).

Luminescența prezintă în general o **atenuare** cu creșterea temperaturii, pe seama dezexcitării materialului prin agitație termică; dacă fluorescența este puțin influențată de temperatură, scăderea fosforescenței este puternic dependentă de temperatură.

Interpretarea teoretică a fenomenului de luminescență trebuie să țină cont de **compoziția** luminoforilor. Deși se cunosc foarte multe substanțe luminescente de natura organică sau anorganică, solide, lichide sau gazoase, luminoforii utilizați în tehnică sunt aproape în totalitate substanțe solide, cristaline, anorganice, compuse din [5.2]:

- baza, substanta solidă, cristalină (care în stare absolut pură nu emite lumină), cu rol de gazdă sau matrice pentru adaosurile impurificatoare necesare;
- **activatorul**, adaos impurificator care constă de obicei din ioni de metale grele (Mn, Cu, Bi, As, Ag) în concentrații foarte mici cu rol de centre luminescente care determină spectrul de emisie fluorescentă / fosforescentă;
- **sensibilizatorul**, adaos facultativ, cu rol de a absorbi energia excitatoare din domeniul spectral incompatibil cu activatorul.

Unele impurități denumite **stingători**, au efect negativ asupra luminescenței, prezența lor ducând la atenuarea sau chiar stingerea ei. În general, stingători sunt ionii metalelor grele și colorate: Fe, Co, Ni, Cr. Din aceste motive, baza trebuie să prezinte un înalt grad de puritate (cât mai aproape de calitatea "chimic pur").

## 5.1.2. Mecanismul procesului de luminescență

**Mecanismul** procesului de luminescență se poate descrie în funcție de caracterul celordouă grupe principale de solide luminescente [5.1]:

A. CRISTALE LUMINESCENTE FOTOCONDUCTOARE, la care excitația *ridică* electronii din banda de valență sau din centrii de luminescență în banda de conducție, rezultând astfel o fotoconductibilitate în strânsă corelație cu luminescența. Exemple tipice sunt: ZnS(Cu), ZnS(Ag), CdS(Ag), etc. Interpretarea luminescenței acestei categorii de cristalofosfori pe bază de sulfuri semiconductoare, se sprijină pe **modelul benzilor de energie** ale corpului solid (Fig.5.2.), foarte potrivit în acest caz.



Fig.5.2. - Mecanismul procesului de luminescență pentru luminofori cristalini fotoconductori (modelul benzilor de energie)
Se admite că, pe lângă **banda de valență** (BV) și **banda de conducție** (BC) caracteristice unui cristal ideal, mai apar și alte nivele energetice adiționale (C și A) datorate defectelor proprii ale rețelei cristaline (vacanțe, ioni cu valențe diferite), sau a unor ioni străini (activatori, sensibilizatori). Nivelele (C) sunt **nivele "capcană"**- pot capta electroni, fiind în parte neocupate, iar nivelele (A) pot favoriza, comparativ cu banda de valență, furnizarea de electroni, fiind, deci, **nivele "activatoare"**.

(BV) și (A) în canca (BC) prin procesele (1) și (...). După expirarea timpului de viață a stării excitate (cca. 10<sup>-8</sup> sec.), o parte din electroni recad pe nivelele inițiale prin procesele (1') și (2'), de asemenea, o parte din electronii ajunși pe nivelul (A) recad în (BV) prin procesul (3). Astfel se explică apariția emisiei **fluorescente**.

O altă parte din electronii excitați pierd parțial energie prin ciocniri cu atomii rețelei gazdă (procesul (4)), astfel încât pot fi captați de nivelul (C) metastabil, printr-o tranziție neradiantă (5). Pe seama fluctuațiilor de energie termică ale rețelei gazdă pot avea loc cu maximă probabilitate procese (6) de "ridicare" a electronilor din (C) în (BC), urmate de tranziții neradiante (de tip (5)), sau radiante (procese (8) - (BC)-(BV) sau (8') - (BC)-(A) a unor electroni amortizați prin ciocniri (7) în rețeaua gazdă). In cadrul acestor ultime tranziții se emite lumina de **fosforescență**.

Radiația luminescentă emisă are, evident, o energie mai mică decât radiația de excitație: (hv) emis < (hv) incident. Aceasta explică **deplasarea batocromă** a luminescenței (deplasarea Stokes): creșterea lungimii de undă a radiației emise în raport cu radiația excitantă:

$$\lambda_{emis} = \frac{c}{v_{emis}} > \lambda_{incident} = \frac{c}{v_{incident}}$$
(5.2)

unde:

h=6,63  $10^{-34}$  Js este constanta lui Planck; c=3  $10^8$  m/s - viteza luminii în vid.

**B. CRISTALE LUMINESCENTE NONFOTOCONDUCTOARE**, la care sistemul emisiv este cvasi-atomic, excitarea fotoconductivității este neglijabilă, nefiind necesară trecerea electronilor în banda de conducție pentru a produce luminescența.

Reprezentanți tipici ai acestei clase sunt:  $Zn_2SiO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Cd_2B_2O_5$ ,  $CaCl_2$ ,  $CaF_2$ . În cazul în care materialul gazdei are caracter **dielectric**, cu legături preponderent ionice, nivelele energetice discrete își modifică poziția în funcție de înconjurarea locală a activatorului în rețeaua cristalină a bazei. Pentru descrierea calitativă a luminescenței acestui tip de luminofori se utilizează **modelul coordonatelor configuraționale** [5.1] care se bazează pe ipoteza că centrii de luminescență au caracteristicile unui oscilator armonic în stare fundamentală și, respectiv, excitată. Curbele de configurație ale centrului luminescent reprezintă variația energiei potențiale a centrului luminescent în starea electronică fundamentală (C) și, respectiv, în prima stare electronică excitată (C') în funcție de o coordonată configurațională generalizată (r\*), care poate fi, de exemplu, distanța internucleară dintre un atom sau ion de impuritate și cei mai apropiați vecini într-o rețea cristalină anorganică (Fig.5.3.).

Prin absorbția unei radiații cu lungime de undă potrivită (tranziția A-A') centrul luminescent este adus în stare excitată. Starea excitată (A') se caracterizează prin energie de vibrație ridicată și prin instabilitate. În urma unui interschimb vibrațional cu rețeaua cristalină, în care o parte din excesul de energie este cedat rețelei sub formă de căldură (neradiant), sistemul trece în starea de echilibru B'.



Fig.5.3. - Mecanismul procesului de luminescență pentru luminofori cristalini nonfotoconductori (modelul coordonatelor configuraționale)

Din aceasta stare centrul luminescent pate reveni pe un nivel vibrațional oarecare al stării fundamentale (tranziția B'-B) prin **emisie luminescentă**, iar în final poate reveni pe cel mai scăzut nivel vibrațional prin interschimb energetic neradiant (cedare de căldură) cu rețeaua gazdă. Ca urmare a cedării de căldură emisia are întotdeauna o energie mai mică decât absorbția, ceea ce argumentează deplasarea Stokes; din diagrama (Fig.5.3.) aceasta rezultă deoarece distanța de echilibru a stării excitate (r\*E) este diferită de cea a stării fundamentale ( $r_{E}$ ) și :

$$\Delta r^{\bullet} = r_E^{\bullet} - r_F^{\bullet} \neq 0 \tag{5.3.}$$

De asemenea, din diagrama stărilor energetice a centrului de luminescență (Fig. 5.3.) pentru  $\Delta r^* = 0$  se poate concluziona că tranzițiile au loc pe un domeniu larg de energie, spectrul rezultant de emisie constând dintr-o **bandă largă** și nu din linii. Modelul coordonatelor configuraționale permite evidențierea efectului temperaturii asupra emisiei luminescențe, ponderea tranzițiilor neradiante contribuie la amplificarea atenuării luminescenței până la stingerea termică a luminescenței.

$$L = L_0 \exp[-(p+q)t]$$
 (5.4.)

unde:

L<sub>0</sub> - intensitatea luminescenței la excitare staționară;

- p probabilitatea de emisie luminescentă;
- q probabilitatea unui proces neradiant de conversie internă a energiei absorbite în căldură (5.5.);

$$g = v \cdot \exp\left(\frac{-\Delta W}{k_B T}\right)$$
 (5.5.)

v este frecvența de vibrație  $(10^{12} - 10^{13} \text{ Hz});$ 

 $\Delta W$  - diferența de energie între stările B' și S (pe diagrama din Fig.5.3.)

Dacă din punct de vedere teoretic modelul coordonatelor configuraționale este extrem de util pentru explicarea diverselor aspecte specifice luminescenței, practic obținerea diagramei energiei potențiale - coordonata de configurație, este un proces dificil și laborios. Datele experimentale necesare implică determinarea spectrelor de absorbție și de emisie, măsurarea constantelor de atenuare și eficienței luminescenței, precum și determinarea dependenței lor de temperatură pe un interval larg.

## 5.2. EFECTELE PROCESĂRII ULTRAACUSTICE ÎN SINTEZA UNOR LUMINOFORI

Metodele de obținere a luminoforilor anorganici au o serie de trăsături comune și caracteristice, deși - din punct de vedere structural și compozițional - luminoforii conțin tipuri forte diferire de com di contenției având metode individuale de preparare foarte variate. În esență, sinteza compușilor din categoria luminoforilor vizează formarea bazei de așa manieră încât în structura sa să fie posibilă încorporarea activatorilor și - după caz – a sensibilizatorilor adecvați, necesari producerii eficiente a luminescenței.

În cadrul activității de cercetare științifică desfășurate la Laboratorul de Chimie Anorganică din cadrul Academiei Române - Filiala Timișoara, o preocupare importantă este obținerea unor compuși cu proprietăți luminescente în sistemul MeO-SiO<sub>2</sub> activat cu Mn<sup>2+</sup>, unde Me = Zn, Cd, Mg. [5.3], [5.4], [5.5]

Programul amplu de cercetări în acest domeniu se referă la studiul influențelor concentrației reactanților, parametrilor sintezei, structurii cristaline a bazei și concentrației activatorului, precum și la studiul efectelor **câmpului ultraacustic** în sinteza unor luminofori cristalini anorganici din sistemul MeO-SiO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>.

În derularea programului de cercetare științifică promovat de Laboratorul de Chimie Anorganică, Academia Română, Filiala Timișoara, privind sinteza unor luminofori din sistemul MeO-SiO<sub>2</sub> activați cu Mn<sup>2+</sup>, în cadrul Laboratorului de Echipamente pentru Electrotehnologii de la Facultatea de Electrotehnică Timișoara, autorul a participat, în calitate de colaborator, la studiul procesării în câmp ultrasonor a suspensiilor apoase ale amestecurilor reactanților pulverulenți, urmărindu-se influența omogenizării ultraacustice asupra proprietăților de emisie fluorescentă a luminoforilor prin analiză comparativă cu cei obținuți prin metoda ceramică tradițională.

### 5.2.1. Sinteza luminoforilor cristalini anorganici

Sintezele luminoforilor au o serie de trăsături caracteristice comune, în pofida marii diversități de compuși anorganici utilizați.

Structura generică a fluxului tehnologic de sinteză a unui luminofor cristalin anorganic se prezintă în Fig.5.4. [5.3]



Fig.5.4. - Fluxul tehnologic de sinteză a unui luminofor cristalin anorganic

**Purificarea** materiilor prime are ca scop îndepărtarea, în primul rând, a substanțelor (elementelor) **stingătoare** (ioni ai metalelor grele colorate) precum și eliminarea excesului de ioni activatori care, prin depășirea concentrației optime, pot perturba serios procesul de luminescență.

În principal, operațiile complexe din cadrul etapei de purificare urmăresc asigurarea unei **purități avansate** a bazei în condițiile unei **structuri regulate** (rețeaua bazei să fie cât mai ordonată). Nu au fost stabilite limite exacte pentru diversele categorii de impurități, dar acelea care au rol de atenuatori, nu trebuie sa depășească  $10^{-4}$ % (1 ppm), chiar  $10^{-5}$ % –  $10^{-6}$ % pentru anumiți luminofori. [5.2]

Sinteza substanțelor de plecare se face după metodele specifice cunoscute pentru fiecare component în parte. Substanțele de plecare (solide, cristaline, obținute prin precipitare din soluții sau prin reacții în stare solidă) sunt acelea care intră - în proporțiile necesare - în reacția de sinteză propriu-zisă a unui luminofor. Un rol deosebit în realizarea unei eficiențe maxime a emisiei luminescente îl are granulația luminoforilor, care este determinată în principal de granulația substanțelor de plecare. În consecință, la precipitarea substanțelor de plecare se impune să se creeze condițiile necesare obținerii unei granulații cât mai fine și mai uniforme. Aceasta constituie și o condiție pentru desfășurarea corespunzătoare a reacției de sinteză a luminoforului.

Sinteza substanței gazdă și activarea constă in:

- dozarea exactă a substanțelor de plecare în conformitate cu compoziția preconizată pentru produsul finit și omogenizarea intimă a amestecului obținut (uzual, prin măcinare în mori cu bile);
- **calcinarea** amestecului omogenizat, reacție termică în cursul căreia se formează baza cu structura cristalină necesară încorporării activatorului.

Parametrii calcinării: viteza și durata încălzirii de la temperatura ambiantă la temperatura de sinteză, temperatura de calcinare propriu-zisă și durata menținerii, viteza de răcire, atmosfera de calcinare (neutră, oxidantă sau reducătoare, după caz) au o influență importantă asupra structurii cristaline a bazei. Pentru accelerarea reacției de sinteză se adaugă, în anumite cazuri, substanțe inerte în raport cu baza, de obicei cloruri sau fluoruri ale metalelor din grupele I și II (MgF<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LiCl, etc), care au rol de **fondanți**: în cursul calcinării acestea contribuie, în calitate de mineralizatori, la formarea unei soluții solide cu baza și activatorul, astfel încât activatorul se înglobează în rețeaua cristalină a bazei.

Modul de încorporare a activatorilor, funcție de compoziția ansamblului, poate fi prin adăugare de la început în amestecul substanțelor de plecare pentru sinteză sau prin amestecarea activatorului cu substanța gazdă gata formată și derularea unui nou tratament termic.

**Condiționarea produsului finit**, ca ultimă etapă a fluxului tehnologic de obținere a luminoforilor, se referă la îndepărtarea prin spălare a excesului de substanțe de plecare, fondanți sau activatori neînglobați, sortarea granulometric a produsului finit și acoperirea granulelor (particulelor) de luminofor cu un strat protector.

Luminoforii cristalini anorganici se prezintă, în general, sub formă de **pulberi** cu granulație variabilă care, pentru a putea fi utilizați practic, se amestecă într-un liant și se depun în straturi succesive pe un grund inițial, în aplicație (lămpi cu descărcări, ecrane TV, markeri, etc.).

În scopul propus au fost preparați luminofori silicatici activați cu  $Mn^{2+}$  din categoria compozițiilor binare ZnO-SiO<sub>2</sub>, CdO-SiO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub> cu adaos de  $Mn^{2+}$ , precum și compoziții în sistemul: ZnO-CdO-SiO<sub>2</sub> cu  $Mn^{2+}$  ca activator.

Procesul de elaborare a luminoforilor pe bază de ortosilicat de zinc (willemit) activați cu mangan prin **metoda ceramică clasică** de sinteză presupune [5.3], [5.4]:

- obținerea bazei (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> willemit) prin calcinarea amestecului intim al reactanților oxid de zinc şi gel de silice;
- activarea prin introducerea MnCO<sub>3</sub> ca adaos la baza sintetizată în prealabil sau ca adaos la substanțele de plecare (oxid de zinc şi gel de silice) şi sinteza directă comună.

Amestecul de materii prime a fost omogenizat intens, în ambele faze (sinteza, respectiv activarea). în moara planetară cu bile, pe cale umedă, timp de 2,5 ore, la un raport masic material /apa /bile de 1/1,5/2 - 1/2,5/2 După omogenizare, amestecul compactizat a fost supus tratamentului termic.

Pentru studiul influenței unor factori ca: raportul molar al reactanților, concentrația activatorului, parametrii de regim ai tratamentului termic, parametrii omogenizării mecanice și ai compactizării precum și calitatea materiilor prime funcție de sursa de proveniență, s-au efectuat investigatii specifice asure esanticanelor de produs finit (luminofor) [5.3], [5.4]:

- analiza prin altracția razelor X pentru determinarea compoziției fazale a probelor rezultate în urma calcinării;
- analiza termogravimetrică și termodiferențială pentru urmărirea transformărilor fizico-chimice care au avut loc în cursul tratamentului termic;
- spectroscopia de fluorescență pentru aprecierea calitativă a culorii și a intensității emisiei luminescente, în condiții identice de excitare cu radiații UV.

Rezultatele determinărilor au condus la formularea unor concluzii privind parametrii optimi de preparare prin metoda ceramică tradițională [5.3], [5.4]:

- raportul molar al reactanților pentru care sunt prezente fazele cristaline (willemitul Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> preponderent, oxidul de zinc ZnO și dioxidul de siliciu SiO<sub>2</sub> - cristobalit în cantități practic neglijabile);
- concentrația de activator Mn<sup>2+</sup> corespunzătoare efectului luminescent maxim (0,5% -2.5% funcție de modul de introducere şi sursa de proveniență a substanțelor de plecare);
- parametrii tratamentului termic de calcinare care determină cel mai înalt grad de conversie a componentelor sistemului oxidic studiat la compusul cristalin final willemitul (temperatura 1150°C - 1350°C, durata 1-3 ore de menținere la palier, răcire în cuptor 10-15 ore);
- influența benefică a omogenizării mecanice avansate (față de probele omogenizate doar manual prin mojarare în stare uscată) asupra gradului de conversie, chiar la durate mai mici ale palierului de calcinare. Desigur, reducerea importantă a dimensiunilor particulelor contribuie la amplificarea contactului cât mai intim între reactanți.

### 5.2.2. Procesarea ultraacustică în sinteza luminoforilor din sistemul ZnO-SiO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>

Au fost preparați luminofori silicatici activați cu  $Mn^{2+}$  prin **metoda ceramică** tradițională modificată (Fig.5.5.), calcinare la 1350<sup>°</sup> C cu menținere la palier timp de o oră,



Fig. 5.5. Metoda ceramică tradițională modificată pentru sinteza unor luminofori cristalini anorganici

după tratarea în prealabil a suspensiilor apoase a pulberilor amestecului de reactanți în câmp ultrasonic [5.6]: substanțele de plecare (oxid de zinc și gel de silice) dozate corespunzător obținerii bazei, amestecate și omogenizate mecanic împreună cu adaosul de activator (carbonat de mangan) în stare pulverulentă au fost convertite într-un sistem bifazic lichid (apa distilată și deionizată) – particule solide (pulberi) care a fost supus procesării ultraacustice în regim cavitațional.

Procesarea s-a realizat atât prin ultrasonare **directă** (Fig.3.1.) cu echipamentul electroultraacustic **PSU 150/40** (vezi paragraful 3.3.2.), cât și prin ultrasonare **indirectă** (Fig.3.2.) în băile ultrasonice **CMS-1,5/20** și **CPC-1,5/40**. (vezi paragraful 3.3.1.).

Prin ultrasonarea în regim cavitațional a sistemului bifazic obținut, particulele pulverulente ale amestecului de reactanți sunt accelerate, antrenate în mișcări oscilatorii care conduc la coliziuni soldate cu fragmentări, dispersări și - plauzibil - aglomerări complexe. Aceste efecte ale introducerii câmpului ultraacustic în proces realizează o amplificare a contactului cât mai intim între reactanți, în condițiile unei omogenizări avansate a componenților.

Compoziția corespunzătoare bazei a fost:

- pentru proba-martor (neultrasonată) simbol (cod) Z<sub>0</sub> : 2ZnO-1,1SiO<sub>2</sub>;
- pentru probele ultrasonate simbol UZ1-UZ15 : 2ZnO-1,1SiO<sub>2</sub>;
- pentru proba ultrasonată simbol UC16 : 1,95 ZnO -0,05 CdO-1,1SiO<sub>2</sub>.

Activarea s-a realizat prin introducerea directă a activatorului în amestecul reactant. Cantitatea de activator a fost în toate cazurile de 2% Mn.

Condițiile și parametrii de procesare a suspensiilor pulberilor amestecului de reactanți sunt prezentate sintetic în Tabelul 5.2.

								Tabelul 5.2.
		PARAMETRII DE PROCESARE						
Nr.	Index	Umiditate	Putere	Timp de	Consum specific	Frecvența	Temperatura	
crt.	probă	suspensie	activă	procesare	de energie	US	inițială / finală	DDOCESADE
		[70]	[W]	[min]	[kwh / kg]	[khz]	[°C]	PROCESARE
1	Z0	77	259	36	0,1727	-	_	(1) ·
	-		259	36	0,1727		-	(1)
2	UZ1	77	+	+	+			+
			98	15	0,1088	39,80	22,5 / 27,7	(2)
			259	36	0,1727	-	_	(1)
3	UZ2	77	+-	+	+			÷
			124	25	0,2296	19,78	22,3 / 28,9	(2)
			259	36	0,1727	-	-	(1)
4	UZ3	77	+	+	+			+
			140	6	0,0622	40,67	22,8/45,2	(3)
5	UZ4	77	102	15	0,1133	39,78	17,2 / 23,8	(2)
6	UZ5	77	142	6	0,0631	40,69	22,3 / 37,4	(3)
7	UZ6	77	141	6	0,0626	40.68	19/33,2	(3)
8	UZ7	80	136	6	0,0604	40,71	19,9 / 30,6	(3)
9	UZ8	79	138	6	0,0613	40,70	21,4 / 34,4	(3)
10	UZ9	81	133	6	0.0591	40,70	22,7 / 33,3	(3)
			262	30	0,1455	-	-	(1)
11	UZ10	80	+	+	+			+
			135	6	0,0600	40,70	20,2 / 31,4	(3)
			262	30	0,1455	-	-	(1)
12	UZ11	79	+	+				+
			137	6	0,0608	40,71	20,3 / 31,7	(3)
			262	30	0,1455	-	-	(1)
13	UZ12	81	+	+				+
			134	6	0,0595	40,71	20,6 / 30,2	(3)
14	UZ13	81	262	30	0,14555	-		(1)
15	UZ14	81	133	12	0,1182	40,71	20,2 / 46,5	(3)
16	UZ15	82	130	6	0,0577	40,73	21,1/37,5	(3)
17	UC16	81	134	6	0.0595	40,70	21,3/41,7	(3)

NOTĂ:

- (1) omogenizare mecanică în moară planetară cu bile (raportul material: bile = 1 : 2)
- (2) omogenizare ultraacustică indirectă (în baie US);
- (3) omogenizare ultraacustică directă (cu procesor US);

În scopul caracterizării probelor din punct de vedere **structural**, s-au realizat spectrele de difracție RX cu un difractometru DRON 3 utilizând radiația CuK<sub> $\alpha$ </sub>. Pentru o analiză comparativă în Fig.5.6. se prezintă spectrele de difracție ale probelor: Z<sub>0</sub> (martor) - Fig.5.6.a. si, respectiv, UZ14 (omogenizată ultrasonor) - Fig.5.6.b.



Fig. 5.6. Spectre de difracție RX ale probelor de luminofori ZnO-SiO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> a. proba martor Z<sub>0</sub>; b. proba ultrasonată UZ14

În conformitate cu valorile echidistanțelor interplanare, se constată că singura fază cristalină prezentă este **willemitul**, în ambele cazuri. Din studiul spectrului de difracție al probei UZ14 se constată o creștere generală a tuturor fețelor planelor reticulare (cu excepția planelor [113] cu d=2,834A și [300] cu d=4,026A), în comparație cu spectrul de difracție al probei martor  $Z_0$ .

Interpretarea globală a analizei structurale conduce la concluzia că produșii de sinteză rezultați prezintă o **cristalinitate avansată** în ambele cazuri, dar **mai accentuată** în cazul probelor a căror reactanți au fost omogenizați în suspensie prin procesare ultraacustică.

Evaluarea proprietăților **luminescente** ale luminoforilor obținuți prin sinteză în condiții de ultrasonare, comparativ cu proba-martor  $Z_0$ , s-a realizat prin [5.7]:

- investigații privind culoarea emisiei fluorescente;
- determinări privind intensitatea relativă de fluorescență;
- măsurarea spectrelor de emisie luminescentă în domeniul vizibil.

**Culoarea** emisiei fluorescente s-a determinat calitativ prin excitarea probelor de luminofori (compactizate sub formă de **pastile** cu diametrul de 25 mm) cu radiația provenită de la o lampă cu descărcări în vapori de mercur din spectrul căreia s-a selectat domeniul UV 300 - 400 nm. Toate probele au prezentat o fluorescență **VERDE**.

Intensitatea relativă de fluorescență s-a determinat cu ajutorul unui spectrofotometru SPECOL-10 prevăzut cu anexe de reflexie difuză (filtru de interferență cu maximum de transmisie la 580 nm) în condiții de excitare identice. Valorile intensităților relative de fluorescență determinate pentru probele  $Z_0$ , UZ1-UZ15, UC16 sunt listate în Tabelul 5.3. în raport cu marterul  $Z_0$ .

			Tabelul	5.3.
INDEX PROBĂ	Nivelul relativ de fluorescență față de martor (%)	INDEX PROBĂ	Nivelul relativ de fluorescență față de martor (%)	
Z0	100	UZ9	102,8	
UZ1	102,8	UZ10	70,4	
UZ2	105,5	UZ11	81,2	
UZ3	116,3	UZ12	59,5	
UZ4	70,4	UZ13	75,7	
UZ5	89,2	UZ14	113,6	
UZ6	87,6	UZ15	100	
UZ7	100	UC16	108.2	
UZ8	89,2			

Din datele prezentate se constată că:

- probele omogenizate inițial în moara planetară cu bile, apoi ultrasonate (direct, cu procesorul PSU 150/40 sau indirect în baie ultrasonică) la o anumită umiditate optimă prezintă o emisie fluorescentă superioară martorului Z<sub>0</sub>.
- emisia fluorescentă maximă se identifică la proba UZ3 omogenizată atât mecanic cât și ultrasonic, cu procesorul PSU 150/40 în varianta ultrasonare directă; de asemenea, se constată o intensitate remarcabilă a emisiei fluorescente la proba UZ14 omogenizată numai ultrasonic cu procesorul PSU 150/40 (ultrasonare directă) în condiții adecvate de umiditate.

**Spectrele de emisie** luminescență s-au măsurat la Institutul Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată – Timișoara cu ajutorul unui stand de spectroscopie de emisie computerizat (Fig.5.7.) [5.7].



Fig. 5.7. - Schema standului de măsurare a spectrului de emisie luminescentă.

Excitarea probelor (P) s-a făcut cu radiație UV în domeniul 300 - 400 nm, obținută prin filtrarea selectivă a luminii emise de lampa cu descărcări în vapori de mercur; caracteristica de

Pentru a asigura invarianța geometrică a configurației de măsurare, probele (pastile compactizate cu diametrul de 25 mm) au fost montate într-o baterie care permite translatarea plan-paralelă a acestora prin spotul de lumină emergent din F<sub>o</sub>. S-au măsurat comparativ spectrele de luminescență ale probelor Z<sub>0</sub> (martor) și UZ14, UZ15 și UC16 (Fig.5.8.) în domeniul 425 - 625 nm. S-a măsurat, de asemenea, spectrul luminii de excitație în același interval spectral (425 - 625 nm) pentru a decela componenta vizibilă provenită din lumina incidentă (Fig.5.8.a.) față de lumina emisă efectiv prin efectul de fluorescență a luminoforului testat (Fig.5.8.b.).



Fig. 5.8. Spectre de emisie caracteristice luminoforilor ZnO-SiO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup> a. spectrul luminii de excitație în domeniu vizibil, b. spectre de emisie fluorescentă

Spectrele probelor testate ( $Z_0$ , UZ14, UZ15, UC16) prezintă o bandă de luminescență pronunțată în domeniul 500 - 600 nm cu maximum la cca. 525 nm, corespunzător culorii verzi din spectrul vizibil. Liniile izolate care apar pe toate curbele în domeniul 550 - 600 mm se identifică din spectrul luminii de excitație incidente și provin din radiația de excitație reflectată de suprafața probelor.

Valorile intensităților maxime de emisie fluorescentă determinate din spectrele de emisie sunt în concordanță cu intensitățile relative de fluorescență (Tabelul 5.3.) determinate cu spectrofotometrul SPECOL-10 adaptat. Comparativ, probele omogenizate ultrasonic (cu procesor la 40 kHz) prezintă proprietăți fluorescente superioare probei-martor Z<sub>0</sub>. Se constată că un factor care influențează sensibil proprietățile structurale și de luminescență ale luminoforilor astfel preparați este umiditatea suspensiei supuse omogenizării ultrasonice. Umiditatea prezintă un optim; creșterea în continuare a conținutului de apă are efecte defavorizante asupra proprietăților de luminescență (UZ10, UZ12). Temperatura finală a suspensiei după omogenizarea ultrasonică se corelează astfel: cea mai ridicată valoare a emisiei fluorescente (UZ14) s-a obținut pentru temperatura cea mai mare. Pe domeniul studiat, intensitatea emisiei fluorescente crește cu frecvența ultrasunetelor: cele mai ridicate valori s-au obținut la probele tratate la 40 kHz. Durata procesării ultraacustice influențează favorabil intensitatea emisiei fluorescente (UZ14 față de UZ9).

Din punct de vedere al echipamentului electro-ultraacustic utilizat, omogenizarea prin ultrasonare directă a condus la obținerea probelor cu cele mai bune caracteristici luminescente (UZ14 față de UZ4). Performanțele luminescente confirmă concluziile investigațiilor structurale și împreună evidențiază cu obiectivitate **aportul pozitiv al procesării ultraacustice** în sinteza luminoforilor, cristalini, anorganici din sistemul  $ZnO-SiO_2 : Mn^{2+}$ .

## 5.2.3. Procesarea ultraacustică în sinteza luminoforilor din sistemul MgO-SiO<sub>2</sub> : $Mn^{2+}$

Pentru studierea efectelor câmpului ultrasonor, au fost preparați luminofori având compoziția bazei 1,5 MgO-SiO<sub>2</sub> prin **metoda ceramică tradițională modificată** (Fig. 5.5): calcinare la 1350 °C cu menținerea la palier timp de o oră, după omogenizarea în prealabil a suspensiilor apoase a pulberilor amestecului de reactanți în câmp ultrasonor [5.8]: substanțele de plecare (carbonat bazic de magneziu și gel de silice) dozate corespunzător obținerii bazei, amestecate și omogenizate mecanic împreună cu adaosul de activator (carbonat de mangan) în stare pulverulentă au fost convertite într-un sistem bifazic lichid (apa distilată și deionizată) – particule solide (pulberi) care a fost supus procesării ultraacustice în regim cavitațional.

Activarea s-a realizat prin introducerea directă a activatorului (2% Mn) în amestecul reactant. Proporțiile substanțelor de plecare (carbonat bazic de magneziu, gel de silice) precum și concentrația adecvată de activator s-au determinat în urma unor cercetări experimentale anterioare [5.9] privind studiul sintezei acestei clase de luminofori.

Condițiile și parametrii de procesare a suspensiilor pulberilor amestecului de reactanți sunt sintetizate în Tabelul 5.4. Procesarea s-a realizat prin ultrasonare directă. cu echipamentul electroultraacustic PSU 150/40, precum și prin ultrasonare indirectă în baia ultrasonică tip "Cole-Parmer" - 18001 (vezi paragraf 3.3.1.).

								1 abeiul 3.4.
	Index probă	Umiditate suspensie [%]		CONDITU				
Nr. crt.			Putere activă [W]	Timp de procesare [min]	Consum specific de energie [kwh / kg]	Frecvența US [khz]	Temperatura inițială / finală [°C]	DE PROCESARE
1	M17	81,14	265	30	0,1472	-	-	(1)
2	UM17	81,14	135	6	0,0600	40,68	21,8/40,7	(2)
3	UM18	84,02	128	6	0,0568	40,70	21,3/33,8	(2)
4	UM19	85,15	125	6	0,0555	40,72	23,5 / 37,9	(2)
5	UM20	85,15	124	12	0,1102	40,72	28,2/42,4	(2)
6	M21	85,15	268	30	0,1488	-	-	(1)
7	UM22	85,15	268	30	0,1488	-	-	(1)
				+	+			+
			124	6	0,0551	40,73	25,2/35,3	(2)
			268	30	0,1488	-	-	(1)
8	UM23	85,15		+	+			+
			80	6	0,0355	56	25,1/29,4	(3)
9	M24	87,76	268	30	0,1488			(1)
10	UM25	87	118	6	0,0524	40,74	25,8/33,7	(2)
11	UM26	87,76	118	6	0,0524	40,75	26,2/33,9	(2)
12	UM27	88,44	116	6	0,0515	40,74	26,4 / 34,2	(2)

NOTĂ:

(1) omogenizare mecanică în moară planetară cu bile (raportul material: bile = 1 : 2);

(2) omogenizare ultraacustică directă (cu procesor US);

(3) omogenizare ultraacustică indirectă (în baie US);

Asupra probelor tratate în câmp ultrasonor, index UM, precum și asupra probelor martor neultrasonate (index M) s-au realizat investigații privind culoarea emisiei fluorescente și s-au determinat spectrele de emisie luminescente în domeniul vizibil [5.10].

**Culoarea** emisiei fluorescente s-a evaluat calitativ, prin excitarea probelor de luminofori în condiții identice cu cele precizate anterior (paragraf 5.2.2.) Toate probele au prezentat o fluorescentă **ROȘIE**.

**Spectrele de emisie** luminescentă, determinate în condiții identice cu cele precizate anterior (paragraf 5.2.2.), sunt prezentate în Fig.5.9.a. pentru probele cod M17 (martor), respectiv UN17 - UM21 (procesate ultrasonic) si în Fig.5.9.b. pentru probele cod M24 (martor), respectiv UM22 - UM27 (procesate ultrasonic).



Fig. 5.9. Spectre de emisie caracteristice luminoforilor MgO-SiO<sub>2</sub> activați cu Mn<sup>2+</sup> determinate experimental

Din studiul spectrelor de emisie se constată că:

- probele măsurate prezintă o bandă luminescentă în domeniul 600 670 nm, cu maximum la aproximativ 630 nm corespunzător culorii ROŞU-ORANJ din spectrul vizibil;
- atât lungimea de undă a maximului, cât și alura caracteristicii de emisie a probelor sunt identice; intensitatea emisiei diferă de la o probă la alta, funcție de influența condițiilor și parametrilor variabili de sinteză (precizați în Tabelul 5.4.).

Comparativ, probele omogenizate inițial în moară și tratate ulterior în câmp ultrasonic (UM22, UM23) prezintă proprietăți luminescente superioare în raport cu probele omogenizate în moară (M24) sau cu cele omogenizate doar prin ultrasonare (UM25, UM25, UM27). Rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru probele a căror suspensie a fost tratată cu procesorul PSU 150/40 ((2) în Tabelul 5.4.).

Prelungirea timpului de procesare ultrasonică are ca efect intensificarea emisiei fluorescente (UM20 față de UM17, UM18, UM19).

La probele omogenizate doar prin tratament ultrasonor, creșterea în anumite limite a conținutului de apă are efecte favorizante asupra proprietăților de luminescență (UM25, UM26, UM27). La aceeași umiditate, emisia fluorescentă a probelor omogenizate ultrasonic este mai intensă decât a martorului omogenizat mecanic (UM26 față de M24).

Cercetările au evidențiat și influența temperaturii finale a suspensiei (după aplicarea tratamentului ultrasonic): cele mai ridicate valori ale intensității emisiei fluorescente s-au obținut pentru probele cu temperatura finală cea mai mare (UM20 în lotul din Fig. 5.9. – a respectiv UM22 în lotul din Fig. 5.9 - b).

În concluzie, din investigațiile experimentale întreprinse rezultă că proprietățile luminoforilor studiați sunt sensibil influențate de particularitățile tehnologice ale procesului de sinteză adoptat. Metoda ceramică tradițională modificată prin introducerea **omogenizării ultraacustice** a suspensiilor apoase a pulberilor amestecului de reactanți conduce la obținerea unor luminofori silicatici cu caracteristici emisive deosebite:

- procesarea ultraacustică favorizează cristalinitatea avansată a bazei și în corelație cu aceasta – poziția nivelelor energetice ale ionilor activatori (dopanți) cu consecințe benefice asupra nivelului emisiei fluorescente;
- un rol deosebit în realizarea unei eficiențe ridicate a emisiei luminescente îl are granulația cât mai fină și mai uniformă obținută prin efectele de microprelucrare datorate procesării ultraacustice a substanțelor de plecare implicate în sinteza luminoforului;
- omogenizarea avansată a amestecului substanțelor de plecare prin ultrasonare în mediu lichid conduce la realizarea unui contact fizic cât mai intim între particulele de reactanți în cadrul sintezei luminoforului prin reacții termice în stare solidă.

Influențele pozitive detectate la introducerea procesării ultraacustice în fluxul tehnologic de sinteză a unor luminofori cristalini anorganici contribuie cu certitudine la ridicarea nivelului calitativ al produsului finit, astfel încât, la verificările finale – posibile doar prin aplicarea luminoforilor în utilizare (lămpi cu descărcări, ecrane TV, RX, osciloscop, radar etc.) – să rezulte performanțe luminescente ridicate, în condițiile unor rate de rebutare sensibil diminuate.

## 6. INTENSIFICAREA SEPARĂRII SISTEMELOR BIFAZICE APĂ-PARTICULE SOLIDE ÎN CÂMP ULTRAACUSTIC SAU/ȘI ELECTRIC

## 6.1. ASPECTE SPECIFICE SEPARĂRII SISTEMELOR BIFAZICE APĂ-PARTICULE SOLIDE

Separarea suspensiilor constituite din particule solide uniform dispersate într-un lichid, se referă, în contextul marii majorități a aplicațiilor tehnologice cunoscute, la **deshidratare** ca proces de îndepărtare a apei dintr-un sistem eterogen solid-lichid fără schimbarea stării de agregare a apei. Operația tehnologică de uscare, spre deosebire de deshidratare, constă în îndepărtarea umidității din produs prin vaporizarea apei și este un proces energo-intensiv determinat de valoarea mare a căldurii latente de vaporizare a apei (2257,104 kJ/kg).

Necesitatea separării (deshidratării) unor asemenea suspensii se impune în diferite domenii de activitate ca: industria chimică, industria metalurgică, industria alimentară, prepararea minereurilor, purificarea apei potabile, tratarea apelor reziduale, etc. Separarea avansată a sistemelor eterogene solid-lichid este cu atât mai dificilă cu cât particulele solide au dimensiuni mai mici (5-50  $\mu$ m) [6.1].

Tehnologiile "convenționale" de deshidratare (centrifugarea, preso-filtrarea), aplicate industrial pe scară largă, prezintă performanțe limitate și dezavantaje care au impus dezvoltarea unor metode noi, "neconvenționale", mai performante.

### 6.1.1. Probleme fizice fundamentale ale procesului clasic de deshidratare

Deshidratarea prin filtrare este un proces hidrodinamic unde rata separării este direct dependentă de căderea de presiune pe mediul filtrant și invers proporțională cu rezistența hidrodinamică totală prezentată de turtă, care se colectează pe membrana filtrantă. Este foarte important de a minimiza rezistența hidrodinamică a turtei pe parcursul procesului de filtrare. Deshidratarea, ca operație tehnologică convențională, este folosită în industria chimică, biologică și de preparare a minereurilor, ca de exemplu filtrarea, unde solidul este separat din volumul suspensiei prin parcurgerea unui mediu filtrant capabil să rețină particulele solide, sau prin centrifugare, unde solidul se așează (se tasează) mai repede într-un câmp centrifugal.

În considerarea fenomenelor de deshidratare este important de identificat diferitele tipuri de apă asociată cu particulele solide (Fig.6.1.):

- apa volumică sau liberă;
- apa legată capilar sau în micropori;
- apa adsorbită în strat polimolecular sau chemisorbită în strat monomolecular;

Succesul proceselor de deshidratare depinde de cantitatea relativă de apă asociată (pe tipurile enumerate) cu particulele solide prezente în suspensie. De exemplu, într-o suspensie coloidală tipică, apa poate fi prezentă în proporție de: 40% apă volumică, 40% apă în micropori, 10% apă coloidală, 10% apă adsorbită chimic, [6.2].



Fig.6.1. - Apa asociată cu particulele solide într-o suspensie

Tehnologiile de deshidratare convențională se bazează pe echipamente de separare solidlichid care îndepărtează apa volumică (vacuum-filtre, centrifugi sau prese-bandă); importante progrese în aceste tehnologii – în ultimii ani – au însemnat folosirea surfactanților și altor aditivi în sistemele convenționale pentru a îndepărta apa adițională.

Deshidratarea poate fi folosită ca un proces intermediar înainte de alte forme de uscare termică. O parte din apa din capilare sau dintre particule va putea fi eliminată din pori în cursul deshidratării, ceea ce nu este fezabil prin filtrare convențională sau centrifugare. La deshidratarea convențională limitarea apare la nivelul concentrației solidului ce poate fi atins în cursul procesului.

Filtrarea este operația de separare, mai mult sau mai puțin completă, a sistemelor eterogene fluid-solid, în fazele componente, folosind un strat filtrant cu o structură poroasă care reține solidul și este permeabil numai pentru fluid [6.1].

Filtrarea este un proces hidrodinamic de curgere printr-un mediu poros, determinat de diferența de presiune aplicată între cele două părți ale mediului poros. În literatură sunt menționați un număr mare de factori care influențează operația de filtrare. Unii dintre acești factori au valori constante pe durata filtrării, majoritatea, însă, au valori variabile în timp. Factorii care influențează operația de filtrare se referă la: lichid (natura, vâscozitatea, densitatea, proprietăți corozive); solid (natura, forma și dimensiunile particulelor); suspensie (mod de obținere, concentrație, vârstă, proprietăți reologice, cantitate sau debit); precipitat sau sediment (omogenitate, umiditate finală, compresibilitate, rezistența hidraulică); strat filtrant (natura, arie, grosime, dimensiunea porilor, rezistența hidrodinamică, rezistența mecanică, rezistența chimică, capacitate de regenerare); condițiile de filtrare (presiunea și temperatura de filtrare, debitul sau viteza de filtrare, durata operației, funcționarea continuă sau discontinuă a filtrului); faza de spălare a precipitatului (natura lichidului de spălare, debitul și concentrația lichidului de spălare, durata spălării). Alegerea eficientă și economică a procedeului, a utilajului și a condițiilor de filtrare a unei anumite suspensii se face numai după cunoașterea efectelor factorilor care influentează filtrarea suspensiei respective.

Îmbunătățirea performanțelor operației de filtrare are în vedere: mărirea productivității filtrului, obținerea unui filtrat mai limpede, micșorarea umidității finale a precipitatului, reducerea consumului de lichid de spălare la o puritate impusă a precipitatului, regenerarea mai rapidă și mai completă a mediului filtrant, consum minim de energie. Principalele soluții clasice pentru îmbunătățirea operației de filtrare pot fi: mărirea temperaturii, mărirea presiunii, coagularea prealabilă a particulelor fine, evitarea fărâmițării granulelor suspensiei, sedimentarea prealabilă, adaosuri de materiale auxiliare pulverulente sau fibroase.

### 6.1.2. Indicatori tehnologici pentru evaluarea filtrării

Filtrarea, ca proces tehnologic, se caracterizează prin calitate și intensitate. Evaluarea calității filtratului și implicit a filtrării, se face prin următorii indicatori [6.1]:

• gradul de separare:

$$G_{S} = \frac{c_{susp} - c_{f}}{c_{susp}}$$
(6.1.)

în care  $c_{susp}$  și  $c_f$  sunt conținutul fazei solide în suspensie, respectiv în filtrat.

• coeficientul de antrenare a particulelor solide:

$$K_{a} = \frac{c_{f}}{c_{susp}} \cdot 100 = (1 - G_{s}) \cdot 100 \%$$
(6.2.)

• coeficientul de curățire:

$$K_{c} = \frac{100}{K_{a}} = \frac{c_{susp}}{c_{f}} = \frac{1}{1 - G_{S}}$$
(6.3.)

Calitatea precipitatului se apreciază după conținutul de fază lichidă  $(m_{\ell p})$ reținută în pori și se exprimă prin umiditatea precipitatului:

$$u_{pp} = \frac{m_{lp}}{m_{pp}} \cdot 100 = \frac{m_l - m_{diz}}{m_{pp}} \cdot 100 \%$$
(6.4.)

Intensitatea procesului de filtrare se evaluează prin viteza de filtrare și productivitatea filtrului. Viteza de filtrare instantanee, w, și cea medie,  $w_m$ , se definesc prin relațiile

$$w = \frac{dV}{dt} = \frac{dV_f}{S \cdot dt}$$
(6.5.)

$$w_m = \frac{V}{t} = \frac{V_f}{S \cdot t}$$
(6.6.)

unde:

 $V=V_f/S [m^3/m^2]$  este volumul specific de filtrat;

- S suprafața filtrantă;
- t durata de filtrare;

V<sub>f</sub> – volumul de filtrat.

În cazul precipitatelor necompresibile, viteza de filtrare este proporțională cu diferența sau căderea de presiune. Coeficientul de proporționalitate dependent de parametrii filtrării, precum și de proprietățile mediului filtrant și ale suspensiei, reprezintă rezistența la filtrare.

Legea lui Darcy stabilește legătura dintre viteza de filtrare, diferența de presiune ( $\Delta P$ ) și rezistența medie la filtrare raportată la unitatea de vâscozitate [6.3]:

$$w_m = \frac{\Delta P}{\eta R_v} = \frac{\Delta P}{R}$$
(6.7.)

unde:  $R=\eta R_V$  este rezistența totală la filtrare.

Productivitatea specifică a filtrului exprimată prin volumul de filtrat obținut prin unitatea de suprafață filtrantă pe durata întregului ciclu de filtrare este:

$$Q_f = \frac{V_f}{t_{ciclu} \cdot S} = \frac{V_f}{(t + t_{sp} + t_{dush} + t_{aux}) \cdot S} \left[\frac{m^3}{m^2 \cdot s}\right]$$
(6.8.)

unde:

t <sub>ciclu</sub>	este durata totală a unui ciclu;	t <sub>desh</sub>	- durata de deshidratare a
t	- durata de filtrare;		precipitatului;
t <sub>sp</sub>	- durata de spălare a precipitatului;	t <sub>aux</sub>	- durata operațiilor auxiliare.

Din relațiile (6.6.) și (6.8.) rezultă că productivitatea specifică în filtrat este mai mică decât viteza medie de filtrare.

Productivitatea specifică a filtrului se poate exprima și în raport cu precipitatul umed, respectiv cu faza solidă conținută în precipitat, prin relațiile:

$$Q_{pp} = \frac{m_{pp}}{t_{ciclu} \cdot S}$$

$$Q_{pp} = \frac{u_{pp}}{\frac{u_{pp}}{100}}$$

$$(6.9.)$$

$$(6.10.)$$

Pe durata filtrării, principalii parametrii ai procesului (diferența de presiune și viteza de filtrare) se pot modifica. Se identifică următoarele trei cazuri posibile:

- filtrarea la diferență constantă de presiune (w=variabil,  $\Delta P$ =constant);
- filtrarea cu viteză constantă (w=constant, △P=varaibil);
- filtrarea cu viteză și diferență de presiune variabilă (w=variabil,  $\Delta P$ =variabil).

### 6.1.3. Ecuațiile filtrării

Deși aparent filtrarea intervine ca o operație relativ simplă, datorită caracterului ei nestaționar și datorită multiplilor factori care o influențează, elaborarea unei teorii complete, care să ia în considerare toate aceste influențe, se realizează cu dificultate. Ecuația generalizată a filtrării exprimă creșterea rezistenței la filtrare pe durata procesului [6.1]

$$\frac{dR_{v}}{dV} = kR_{v}^{n} \tag{6.11.}$$

Ecuația filtrării poate fi considerată corespunzătoare numai sub forma diferențială, respectiv când se aplică la cantități infinit mici. În ecuația (6.11.) k - este o constantă ce caracterizează creșterea rezistenței totale la filtrare, iar n - un exponent, care poate lua orice valoare, între +2 și - $\infty$ . Pentru anumite valori ale exponentului n, ecuația (6.11.) descrie procese care se pot identifica cu anumite tipuri de filtrare. Astfel, pentru:

- n=2 este filtrarea cu înfundarea totală a porilor membranei filtrante;
- n=1,5 filtrarea cu înfundarea parțială a porilor membranei filtrante;
- n=1 filtrarea de tip intermediar;
- n=0,5 filtrarea cu înfundarea porilor precipitatului care se formează;
- n=0 filtrarea cu formarea precipitatului;

n=-∞ - filtrarea la o rezistență constantă.

Procesul real de filtrare corespunde foarte rar în întregime unui tip definit de filtrare. Cele mai importante abateri se observă în perioada de început a filtrării, mai ales la separarea suspensiilor cu o concentrație mică în faza solidă. Această perioadă poate fi greu descrisă matematic, exponentul n din ecuația generalizată a filtrării se micșorează treptat. Inițial, filtrarea este cu înfundarea porilor, apoi procesul se modifică în filtrarea cu formarea precipitatului. Aceasta se explică ușor dacă ne reprezentăm următoarea imagine fizică a procesului: în prima perioadă de filtrare, prin membrana filtrantă curată trec particulele solide cu dimensiuni mai mici decât porii membranei. Particulele ale căror dimensiuni sunt comparabile cu cele ale porilor îi înfundă treptat, iar alte particule, care se îndreaptă simultan spre orificiul de intrare al porilor, formează o microboltă care micșorează dimensiunile porilor, iar particulele solide nu mai pot fi antrenate de filtrat, acesta scurgându-se limpede, iar pe suprafața membranei filtrante începe să se formeze precipitatul a cărui grosime crește continuu. În continuare, filtrarea are loc prin stratul de precipitat. Modelul fizic al procesului de filtrare cu formarea precipitatului descrie suficient de exact procesul real și a servit la deducerea ecuațiilor care descriu acest tip de filtrare. Modelul

fizic al procesului de filtrare cu înfundarea porilor constă dintr-o multime de capilare cilindrice paralele și se consideră că, fie numărul capilarelor, fie raza lor, scade treptat. Tipul intermediar de filtrare nu are model fizic.

In practica industrială și de laborator este larg răspândită filtrarea la diferență de presiune constantă. Tinând cont de definitia vitezei de filtrare și cea a rezistentei totale la filtrare, bazată pe ecuația lui Darcy, și anume relațiile (6.5.), (6.6.) și (6.7.), rezistența hidraulică totală la filtrare se poate exprima prin relatia:

$$R_{V} = \frac{\Delta P}{\eta w} = \frac{\Delta P}{\eta \frac{dV}{dt}} = \frac{\Delta P}{\eta} \cdot \frac{dt}{dV}$$
(6.12.)

Prin integrarea ecuației generalizate a filtrării (6.11.), se pot exprima mai multe dependente între parametrii procesului de filtrare, utile pentru identificarea tipului de filtrare, cu consecințe practice în dimensionarea filtrelor:

$$R_{V} = \left[ R_{V_0}^{1-n} + (1-n)kV \right]^{\frac{1}{1-n}} = \left[ r_m^{1-n} + (1-n)kV \right]^{\frac{1}{1-n}}$$
(6.13.)

unde:

 $R_{V_0}$  este rezistența la filtrare în momentul inițial, adică tocmai rezistența mediului filtrant, r<sub>m</sub>, relație ce exprimă creșterea rezistenței totale la filtrare în funcție de volumul specific de filtrat, V.

Pentru a exprima variatia rezistenței totale la filtrare în functie de timpul de filtrare, în ecuația generalizată a filtrării se înlocuiește dV din (6.12.) și se integrează ecuația generalizată (6.11.) între limitele  $R_{Vo}$  și  $R_V$ , respectiv 0 și t, rezultând:

$$R_{V} = \left[ r_{m}^{2-n} + (2-n) \frac{k\Delta P}{\eta} \cdot t \right]^{\frac{1}{2-n}}$$
(6.14,)

Pe baza ecuatiilor (6.12.), (6.13.), (6.14.), se pot deduce și alte dependente între parametrii procesului de filtrare. Astfel, rezultă dependența între volumul specific de filtrat și viteza instantanee de filtrare:

$$V = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{1-n} \left(w_0^{n-1} - w^{n-1}\right)$$
 (6.15.)

unde :  $w_0$  este viteza instantanee de filtrare în momentul inițial.

Din relațiile (6.12.) și (6.14.) rezultă dependența între viteza instantanee de filtrare și timpul de filtrare:

$$w = w_0 \left[ 1 - (n-2)k \left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{n-1} \cdot w_0^{2-n} \cdot t \right]^{\frac{1}{n-2}}$$
(6.16.)

relatie care redă scăderea în timp a vitezei instantanee de filtrare.

Prin egalarea relațiilor (6.15.) și (6.14.) se obține o dependență între volumul specific de filtrat și timpul de filtrare:

$$V = \frac{1}{(1-n)k} \left\{ \left[ r_m^{2-n} + (2-n) \frac{k\Delta P}{\eta} \cdot t \right]^{\frac{1-n}{2-n}} - r_m^{1-n} \right\}$$
(6.17.)

٦

Tinând cont că  $R_{V_0} = r_m = \Delta P / \eta w_0$  se obține, prin calcule, următoarea dependență între volumul specific de filtrat, viteza momentană inițială și timp:

(

$$V = \frac{1}{(1-n)k} \cdot \left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{1-n} \left\{ \left[ w_0^{n-2} + (2-n)k \left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{n-1} + t \left[\frac{1-n}{2-n} - w_0^{n-1}\right] + t \left[\frac{1-n}{2-n} - w_0^{n-1}\right] \right\} \right\}$$
(6.18.)

Din ecuația generalizată a filtrării (6.11.) și din relațiile generale (6.13.), (6.14), (6.15.), (6.16.), (6.17.), (6.18.), care redau diferite dependențe între parametrii procesului de filtrare, și anume  $R_V(V)$ ,  $R_V(t)$ , V(w), w(t), V(t),  $V(w_0,t)$ , înlocuind valoarea exponentului n cu valori particulare, se obțin relațiile caracteristice pentru diferite tipuri cunoscute de filtrare.

Filtrarea cu formarea precipitatului se întâlnește de cele mai multe ori în practica industrială. În acest caz, în orice moment, rezistența hidraulică totală la filtrare se compune din rezistența membranei filtrante  $R_m$  și rezistența precipitatului  $R_{pp}$ :

$$R = R_m + R_{pp} \tag{6.19.}$$

$$R_{\nu} = r_m + \frac{1}{\eta} R_{\rho\rho}$$
(6.20.)

Rezistența precipitatului crește proporțional cu grosimea precipitatului, $\delta$ , și cu rezistența sa specifică, r<sub>v</sub>.

Ecuația lui Darcy (6.7.) se poate scrie sub forma:

$$w = \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta(r_m + r_v \cdot \delta)}$$
(6.21.)

în care  $\delta = f(V)$ .

Ecuația (6.21.) este ecuația fundamentală a filtrării cu formare de precipitat pentru suspensii nestratificabile sau lent stratificabile în câmp gravitațional. Dependențele teoretice dintre volumul specific de filtrat, V, și timpul de filtrare, t, se obțin integrând ecuația (6.21.) la  $\Delta P$ =const. sau w=const., conform regimului de lucru al filtrului. La integrarea ecuației (6.21.) se fac următoarele aproximații: membrana filtrantă și precipitatul nu sunt compresibile, faza solidă nu sedimentează în timpul filtrării, volumul precipitatului care se formează este proporțional cu volumul filtratului obținut, adică raportul dintre volumul de precipitat și volumul de filtrat este constant:

$$\frac{V_{pp}}{V_f} = \frac{\delta S}{V_f} = \frac{\delta}{\frac{V_f}{S}} = \frac{\delta}{V} = u = \text{constant}$$
(6.22.)

Prin înlocuirea în ecuația (6.21.) a valorii grosimii precipitatului din ecuația (6.22.) se obține:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta (r_m + r_v \cdot V \cdot u)}$$
(6.23.)

Integrând ecuația (6.23.) la  $\Delta P$ =const., de la 0 până la t și respectiv de la 0 până la V, rezultă:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \cdot r_{v} \cdot u}{2\Delta P} \cdot V + \frac{r_{m} \cdot \eta}{\Delta P}$$
(6.24.)

care, în coordonatele  $\binom{t}{V}$ ; V reprezintă o dreaptă a cărei ordonată la origine este  $\eta \cdot r_m / \Delta P$ , iar panta dreptei este  $\eta \cdot r_V \cdot u / \Delta P$ .

Relația (6.24), dedusă din ecuația fundamentală a filtrării cu formele de precipitat (6.21), redă cu o bună aproximare cinetica procesului de filtrare care, în realitate, este influențat complex de o serie de factori variabili și greu accesibili experimental: porozitatea precipitatului format în condiții de curgere este neomogenă pe grosimea  $\delta$ , compresibilitatea precipitatului variază neliniar pe grosimea  $\delta$ , sub acțiunea gradientului de presiune, viteza și productivitatea filtrării cariază în limite largi pe seama dispersiei dimensiunilor particulelor ce compun suspensiile industriale etc.

# 6.2. ACTIVAREA ELECTRO-ULTRAACUSTICĂ A PROCESELOR DE SEPARARE PRIN FILTRARE

Procedeele tehnologice convenționale (tradiționale), de separare, se bazează pe acțiunea unor forțe localizate, de interfață, ceea ce limitează obiectiv performanțele acestor procedee. Cercetări recente, [6.1], [6.2], [6.4], [6.5], dedicate intensificării proceselor de separare a sistemelor eterogene solid-lichid, apelează la aplicarea unor forțe volumice, de câmp, care acționează în toată masa suspensiei interacționând fie cu solidul, fie cu lichidul, fie la interfața solid-lichid. Asemenea forțe, generate fie prin aplicarea unui câmp electric și/sau a unui câmp ultraacustic, fie prin aplicarea unui câmp magnetic, realizează o separare mai avansată și conduc la efecte tehnico-economice pozitive: productivitate mai mare, consumuri energetice mai mici, costuri de investiție și de exploatare mai scăzute.

### 6.2.1. Separarea prin filtrare în câmp electric

Electrosepararea se bazează pe fenomenele electrocinetice prezente în suspensiile situate într-un câmp electric continuu și se manifestă (Fig.6.2.) prin migrarea electroforetică a particulelor solide de pe electrodul permeabil (filtru) - ceea ce favorizează decolmatarea acestuia - și prin tranzitarea electro-osmotică a apei prin electrodul permeabil (filtru) ceea ce conduce la cresterea ratei deshidratării.

Se cunoaște faptul că majoritatea particulelor solide dobândesc o sarcină electrică superficială când sunt imersate într-un solvent polar, ca apa [6.2].

Semnul și mărimea sarcinii superficiale sunt funcție de natura substanțelor, de concentrația anumitor specii de ioni în soluția apoasă și de pH-ul soluției. Majoritatea particulelor fine suspendate în apă se încarcă negativ. Deseori, datorită forțelor de respingere electrostatică, particulele fine încărcate electric, se mențin dispersate omogen în suspensie, făcând-o stabilă și, ca urmare, greu de separat.



Fig.6.2. - Fenomene electrocinetice în suspensii bifazice solid-lichid.

Ca o consecință a sarcinii electrice de la suprafața particulelor solide, speciile ionice din soluția din imediata vecinătate, se rearanjează astfel încât să neutralizeze sarcina particulei, formându-se dublul strat electric la interfața solid-lichid, (Fig.6.3.).

Se consideră că dublul strat electric are două regiuni: stratul Stern adiacent interfeței și având o grosime de 4-10 A și stratul difuz care se întinde pe o distanță mai mare în soluție, [6.6].



Fig.6.3. - Dublul strat electric la interfața solid-lichid.

Când există o mișcare relativă între particula solidă și lichid, stratul difuz se mișcă odată cu lichidul. în timp ce stratul Stern, legat mai puternic de particulă, se mișcă împreună cu solidul. Potențialul electric existent la planul de separație a celor două învelișuri ale dublului strat numit **potențial zeta**, influențează puternic procesele electrocinetice. Potențialul zeta este funcție de natura sistemului, temperatura, tăria ionică și pH-ul soluției. Mecanismul filtrării electrocinetice include procesele de **electroforeză** și **electroosmoză**, (Fig.6.4.). Viteza de migrare electroforetică a particulelor solide (w<sub>ef</sub>), respectiv viteza deplasării electroosmotice (w<sub>eo</sub>) a lichidului este dată de ecuația [6.7]:

 $w_{ef} = w_{eo} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta \cdot E}{4\pi \cdot n}$ 

unde:

E este intensitatea câmpului electric;

ε- permitivitatea dielectrică;

 $\zeta$  – potențialul zeta;

η – vâscozitatea dinamică a lichidului.



Fig.6.4. - Mecanismul filtrării electrocinetice.

(6.25.)

Debitul de lichid transportat prin electroosmoză ( $Q_{eo}$ ) printr-o capilară cu aria secțiunii transversale (A) este:

$$Q_{eo} = w_{eo} A = \frac{A \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot E}{4\pi \cdot \eta}$$
(6.26.)

sau, ținând cont de legea lui Ohm, rezultă:

$$Q_{eo} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta \cdot I}{4\pi \cdot \eta \cdot \sigma}$$
(6.27.)

unde:

I este intensitatea curentului electric;

 $\sigma$  – conductivitatea electrică a soluției;

Pe baza acestor considerații, separatorul electrocinetic constă din doi electrozi (dintre care unul, de obicei catodul, este o sită) între care se găsește suspensia. Electroforeza are loc în spațiul de separare între cei doi electrozi, iar la granițele dintre camera de separare și electrozi, în vecinătatea electrozilor, are loc electroosmoza și uneori și electroforeza.

In contrast cu filtrarea convențională, unde debitul de filtrat este pronunțat dependent de aria secțiunii transversale a porilor mediului filtrant, precum și de grosimea mediului filtrant și a stratului de precipitat depus pe acesta, debitul filtratului obținut prin electroosmoză nu depinde de acești parametrii. Filtrarea prin electroosmoză devine mult mai eficientă în cazul suspensiilor conținând particule fine. Pe de altă parte, datorită electroforezei, particulele solide se îndepărtează de electrodul permeabil, împiedicând astfel înfundarea porilor membranei filtrante. În cazul suspensiilor, emulsiilor care se separă greu prin metode convenționale, caracterizate prin conductivitate electrică scăzută  $(10^{-2}-10^{-4} \text{ S/m})$  și potențialul zeta cu valori în domeniul ±100mV, se recomandă procedeul de electrofiltrare caracterizat prin performanțe superioare, [6.7]. Prin modificarea curentului și/sau a tensiunii aplicate, se pot regla viteza de deshidratare și eficacitatea procesului. Câmpul electric stabilit în suspensie este forța motoare a migrării electroforezie a particulelor și a deplasării electroosmotice a lichidului, deci a electrofiltrării. Pe lângă aceste procese, nu trebuiesc neglijate reacțiile electrochimice care au loc la electrozi:

• reducerea la catod, cu formare de hidrogen:

$$2 \operatorname{H}_2 O + 2 e^{-} \rightarrow \operatorname{H}_2 + 2 \operatorname{OH}^{-}$$
(6.28.)

• oxidarea la anod, cu formare de oxigen:

ŀ

$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
 (6.29.)

respectiv descompunerea apei prin electroliză. Conform acestor reacții, în vecinătatea electrozilor se modifică pH-ul, soluția devenind alcalină la catod și acidă la anod. Ca urmare, electrozii trebuie să reziste unor condiții de lucru severe, în special anodul - datorită mediului puternic oxidant.

#### 6.2.2. Separarea prin filtrare în câmp ultraacustic

Filtrarea în câmp ultrasonic se caracterizează prin unde ultraacustice de amplitudine și frecvență relativ reduse. În literatură [6.1], [6.3], [6.8], sunt analizate unele aspecte teoretice ale filtrelor ultraacustice în care membrana filtrantă metalică oscilează după direcția de curgere a suspensiei. Din această cauză explicarea fenomenologică a filtrării în câmp ultrasonic în utilajele (Fig. 6.5.) având membrana filtrantă oscilantă pe direcția de curgere a filtrantului evidențiază trei fenomene care însoțesc undele acustice cu amplitudine și frecvență mică, și anume:

- propagarea undei acustice sub formă de unde elastice;
- efecte de strat limită în vecinătatea membranei metalice filtrante;
- propagarea oscilațiilor membranei metalice filtrante prin suspensia vâscoasă.



Fig.6.5. Dispozitiv de filtrare în câmp ultraacustic sau/și în câmp electric

Ca o consecință a prezenței simultane a celor trei fenomene are loc **distrugerea** aglomerării particulelor solide sub membrana filtrantă și omogenizarea volumică a suspensiei din spațiul de sub membrana filtrantă oscilantă. Ca urmare, se justifică creșterea debitului de filtrat, respectiv realizarea unei productivități mărite.

A. PROPAGAREA UNDEI ULTRAACUSTICE într-un mediu trebuie înțeleasă în corelare cu tot tabloul modificărilor stării de agitație a mediului respectiv în timp. La propagarea unei unde trebuie diferențiate două renomene diferite: mișcarea particulelor de mediu în undă și propagarea undelor elastice în mediu. Primul fenomen corespunde mișcării particulelor considerate ca puncte materiale; cel de-al doilea se manifestă prin trecerea stării de agitație a mediului de la unele particule la altele. Deplasările și viteza particulelor depind de forța de perturbație acustică. Aceste deplasări sunt relativ mici, iar după trecerea undei, fiecare particulă se întoarce practic în poziția inițială. Viteza propagării undei este mult mai mare decât viteza de mișcare a particulelor și nu depinde de forța de perturbare acustică, ci de proprietățile mediului (elasticitate, densitate). Aceste aspecte calitative justifică și permit simplificarea substanțială a ecuațiilor generale prin neglijarea efectelor inerțiale și vâscoase în raport cu cele de undă. De asemenea, în fenomenul de propagare a undelor sonice (elastice) va trebui să se ia în considerare compresibilitatea mediului, a lichidului în acest caz.

Se consideră ecuația fundamentală a curgerii, Navier-Stokes:

$$\frac{\widehat{c}w}{\widehat{c}t} + \left(\overline{w} \cdot \nabla\right)\overline{w} = \overline{g} - \frac{\nabla p}{\gamma} + \frac{\eta}{\gamma}\Delta\overline{w}$$
(6.30.)

Deoarece: în utilaj curgerea lichidului are loc după direcția verticală, (forțele de câmp gravitațional pot fi incluse în presiune prin intermediul presiunii hidrostatice, presiunea variind numai după direcția axei z), se notează:

$$p' = p + \gamma gz \tag{6.31.}$$

Neglijând forțele inerțiale  $(\overline{w} \cdot \nabla)\overline{w}$  și forțele de vâscozitate,  $\frac{\eta}{\gamma}\Delta\overline{w}$ , deoarece în unda

acustică deplasările particulelor de lichid sunt mici în raport cu distanțele la care aceste deplasări se schimbă vizibil și propagarea undelor se realizează prin compresibilitate.

Ținând cont de ecuația de continuitate:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \gamma \overline{w} \right) = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t} + \gamma \nabla \overline{w} = 0 \tag{6.32.}$$

și de ecuația compresibilității lichidelor, caracteristică propagării undelor elastice:

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{1}{\gamma} dp^{*}$$
(6.33.)

157

în care  $Y = \gamma c^2$  este modulul de elasticitate, iar c - viteza de propagare a undei, se poate scrie:

$$\frac{1}{\gamma c^2} \cdot \frac{\hat{c}p}{\partial t} + \nabla \overline{w} = 0$$
 (6.34.)

Derivând în raport cu t și aplicând operatorul  $\Delta$  în ecuația (6.33.), se obțin pe rând ecuațiile [6.8]:

$$\Delta p^{*} - \frac{1}{c^{2}} \cdot \frac{\partial^{2} p^{*}}{\partial t^{2}} = 0$$
(6.35.)

$$\Delta \overline{w} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0$$
(6.36.)

adică, atât presiunea, cât și viteza satisfac ecuația undelor (a coardei vibrante). Datorită acestui fenomen al propagării undelor ultraacustice în mediul fluid, se menține o stare de vibrație în suspensie care **împiedică aglomerarea particulelor solide** în prezența câmpului ultrasonic

**B.** EFECTELE DE STRAT LIMITĂ determină desprinderea periodică a stratului limită ce se formează în jurul fibrelor metalice cilindrice din care este confecționată sita filtrantă. Datorită acestui fapt, se generează curenți acustici în vecinătatea membranei care împiedică depunerea particulelor solide și înfundarea ochiurilor. În Fig.6.6. se prezintă o schiță explicativă pentru desprinderea stratului limită laminar, evidențiindu-se vârtejurile de lichid formate în avalul cilindrului. Datorită oscilațiilor membranei filtrante (în ambele sensuri ale direcției de curgere), desprinderea stratului limită și formarea vârtejurilor se realizează succesiv pe ambele fețe ale membranei, în ritmul frecvenței de oscilație.



Fig. 6.6. Efectele de strat limită

Pentru evidențierea teoretică a acestui aspect, din ecuația Navier-Stokes (6.30.), pe baza ipotezelor lui Prandtl, se deduce ecuația stratului limită [6.1]:

$$\frac{\partial w_z}{\partial t} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} = -\frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\eta}{\gamma} \frac{\partial^2 w_z}{\partial y^2}$$
(6.37.)

la care se asociază ecuația de continuitate pentru lichide incompresibile:

$$\nabla w = 0$$
 sau  $\frac{\partial w_z}{\partial z} + \frac{\partial w_y}{\partial y} = 0$  (6.38.)

În cazul unei mișcări periodice a membranei filtrante, viteza sârmei cilindrice oscilante este dată de expresia:

$$w(z,t) = w_0(z) \cos \omega t \tag{6.39.}$$

unde  $\omega = 2\pi v$  este pulsația oscilațiilor (v – frecvența oscilațiilor).

Soluția ecuației stratului limita (6.37.), în prima aproximație este [6.1]:

$$w_{z}(z, y, t) = w_{0}(z) \left[ \cos \omega t - e^{-\sqrt{\frac{\sigma}{2} \frac{\eta}{\gamma}} y} \cdot \cos \left( \omega t - \sqrt{\frac{\sigma}{2} \frac{\eta}{\gamma}} y \right) \right]$$
(6.40.)

si reprezintă distribuția vitezelor în stratul limită.

Din teoria stratului limită se știe că desprinderea acestuia are loc acolo unde:

$$\frac{\partial w_z}{\partial y}\Big|_{\substack{y=0}} = 0$$
 (6.41.)

În baza acestei condiții, din relația (6.40.) rezultă :

$$\cos\left(\overline{\omega t} - \sqrt{\frac{\overline{\omega}}{2\frac{\eta}{\gamma}}}y\right) = \sin\left(\overline{\omega t} - \sqrt{\frac{\overline{\omega}}{2\frac{\eta}{\gamma}}}y\right)$$
(6.42.)

Din relația (6.42.) rezultă momentele la care are loc desprinderea stratului limită de pe suprafața sârmelor cilindrice ale membranei filtrante oscilante:

$$t = \frac{1}{\varpi} \left( \frac{\pi}{4} + 2k\pi \right)$$
(6.43.)

La frecvența de 19,5 kHz, în cazul utilajului experimentat, se obține șirul momentelor de desprindere a stratului limită:  $6,4x10^{-6}s$ ,  $57,7x10^{-6}s$ ,  $109x10^{-6}s$ ,..., obținute din relația (6.43.) pentru k = 0.1,2,..., ceea ce evidențiază faptul că **membrana metalică filtrantă rămâne practic curată.** 

C. PROPAGAREA OSCILAȚIILOR MEMBRANEI FILTRANTE PRIN SUSPENSIA VÂSCOASĂ. În cazul filtrării suspensiilor solid-lichid, datorită creșterii concentrației particulelor solide în spațiul de sub membrana filtrantă din corpul filtrului, vâscozitatea suspensiei se mărește în timp. La filtrarea suspensiilor foarte diluate, dacă concentrația finală a suspensiei din spațiul de sub membrana filtrantă nu depășește 3% în volume, vâscozitatea suspensiei poate fi considerată constantă și egală cu vâscozitatea mediului lichid. Din ecuația Navier-Stokes, considerând forma linearizată și neglijând forțele de inerție, de presiune și gravitaționale, rezultă:

$$\frac{\partial w_z}{\partial t} = \frac{\eta}{\gamma} \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2}$$
(6.44.)

Aceste simplificări sunt posibile deoarece în fenomenul analizat sunt predominante efectele vâscoase prin care se realizează antrenarea în mișcare a lichidului în straturile vecine sitei oscilante.

Soluția ecuației (6.44.) este de forma:

$$w_{z}(t) = w_{0}e^{-\sqrt{\frac{2\pi}{\gamma}}z} \cdot \cos\left(\varpi t - \sqrt{\frac{\varpi}{2\frac{\eta}{\gamma}}z}\right)$$
(6.45.)

Deoarece membrana filtrantă se caracterizează printr-un parametru constructiv

$$k_m = \frac{S_m}{S} < 1$$
 (6.46.)

în care  $S_m$  este aria suprafeței metalice pline a membranei filtrante, iar S este aria suprafeței ei totale, care include și orificiile membranei, soluția (6.45.) se corectează cu factorul  $k_m$  simulând astfel faptul că numai părțile solide determină deplasarea lichidului.

$$w_{z}(t) = k_{m} w_{0} e^{-\sqrt{\frac{\sigma}{2} \frac{\eta}{\gamma}}} \cdot \cos\left( \frac{\sigma t}{\sqrt{2} \frac{\eta}{\gamma}} z \right)$$
(6.47.)

Din această relație rezultă că oscilațiile membranei filtrante se transmit lichidului, oscilațiile acestuia caracterizându-se printr-o amplitudine care scade odată cu îndepărtarea - z - de membrana filtrantă oscilantă și, totodată, se defazează în urmă cu mărimea  $\Phi = \sqrt{\frac{\varpi\gamma}{2n}} \cdot z$  (Fig.6.7.).



Fig. 6.7. Propagarea oscilațiilor membranei filtrante

Curbele a și b (Fig.6.7.) se referă la cazul  $k_m < 1$  și ilustrează procesul de atenuare și defazare a oscilațiilor în mediul lichid. Pentru a mări amplitudinea vitezei oscilatorii sunt necesare valori mai mari ale parametrului  $k_m$ , adică, site metalice mai dese, la o valoare dată a vâscozității cinematice a lichidului.

Pe de alta parte, la o valoare dată a parametrului  $k_m$ , creșterea vâscozității cinematice a lichidului determină o atenuare mai redusă a amplitudinii vitezei, menținându-se starea de vibrație în lichid la distanțe mult mai mari față de planul membranei filtrante oscilante. În cazul sitei utilizate, având 15.900 ochiuri/cm2, parametrul constructiv  $k_m$ , calculat cu relația (6.46.) este  $k_m = 0,782$ .

Pentru a ilustra influenta vâscozității lichidului asupra procesului de amortizare a oscilațiilor s-au considerat trei lichide, calculându-se în unități raportate, la diferite distanțe de membrana filtrantă, amplitudinea vitezei de oscilație. Rezultatele calculelor se prezintă sintetic în Tabelul 6.1.

							Tabelul 6.1.	
Natura lichidului	γ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\frac{\eta}{\gamma} \times 10^6 \\ \frac{\eta}{10^6} \\ \frac{10^6}{\mathrm{m}^2/\mathrm{s}} $	$\frac{k_m w_0 \cdot e^{-\sqrt{\frac{2\eta}{\gamma}z}}}{k_m w_0}$					
			z=0	z=1µm	z=10µm	z=100µm	z=200μm	
Apă, 20°C	1000	1	1	0,781	0,0842	1,79x10 <sup>-11</sup>	3,21x10 <sup>-22</sup>	
Etilenglicol 20°C	1114	20,65	1	0,947	0,580	0,0043	1,9x10 <sup>-5</sup>	
(	1238	80.775	1 1	1 0 0-7	0.759	0.0637	0.00406	

Din analiza rezultatelor numerice se evidențiază aportul favorabil al creșterii vâscozității suspensiei asupra atenuării mai reduse a amplitudinii vitezei de oscilație, comparativ cu cazul unei suspensii apoase diluate.

De asemenea, rezultă că amplitudinea vitezei de oscilație la z = constant crește pe durata filtrării odată cu creșterea vâscozității suspensiei, iar la un moment dat ( $\tau = \text{constant}$ ) amplitudinea vitezei de oscilație scade cu îndepărtarea de membrana filtrantă.

### 6.2.3. Separarea prin filtrare în câmp electric și ultraacustic

Separarea electro-ultraacustică rezultă ca **efect sinergic** al aplicării simultane a câmpului electric și a câmpului ultrasonic, sub un gradient de presiune (vacuum), suspensiilor bifazice solid - lichid. În această combinație, electroosmoza și vibrația ultrasonică acționează împreună pentru a extrage apa din porii și capilarele particulelor solide precum și pentru a facilita tranzitul apei prin membrana filtrantă în sensul acțiunii *motrice* a gradientului de presiune (vacuum). Acest proces se pretează la optimizare pe criteriul maximizării acțiunii fiecărui mecanism benefic în separarea solid - lichid.

O serie de factori afectează performanțele deshidratării electro-ultraacustice:

- proprietăți fizice: vâscozitatea și densitatea lichidului, densitatea particulelor substanței, mărimea și distribuția particulelor, rheologia suspensiei, relații între ponderea tipurilor de apă asociată (Fig. 6.1.).
- proprietăți electrocinetice: potențialul zeta, pH-ul suspensiei, conductivitatea electrică, tăria ionică.
- condiții de funcționare: concentrația inițială a solidului, concentrația finală a solidului, recuperarea solidului în filtrat.

În condiții de câmp combinate, energia ultrasonică poate ajuta fenomenele electrocinetice în următoarele moduri: asigurând un contact mai bun între apă și electrozi; ajutând lichidul să treacă prin filtru; aruncând apa de pe filtru după ce trece prin el; ajutând la compactarea turtei și producând continuitatea electrică;

Datorită specificului energiei ultrasonice, viteza de propagare a undei, dispersia, absorbția, reflexia, difracția și alte interacțiuni depind de frecvență, de modul de propagare, precum și de proprietățile fizice ale mediului prin care se propagă (vezi Cap.1). Din punct de vedere energetic, nivelul intensității acustice se situează sub pragul cavitației (zona marcată din Fig.2.11.), în domeniul frecvențelor uzual agreate la aplicațiile tehnologice în mediul lichid (20-40 kHz) [6.2].

Pentru separarea suspensiilor solid - lichid prin filtrare în câmp ultraacustic, respectiv prin filtrare în prezența câmpurilor electric și ultraacustic s-au realizat mai ales aparate de laborator pe care s-a studiat deshidratarea diferitelor categorii de suspensii [6.1], [6.4], [6.9]. Până în prezent, doar electrofiltrarea se aplică pe scară industrială, existând echipamente separatoare electrocinetice industriale realizate de diferite firme specializate, [6.6], [6.7], [6.10].

Tehnologia de deshidratare electro-ultraacustică a fost aplicată cu succes la mai multe nămoluri sau suspensii, la scară de laborator. Au fost obținute îmbunătățiri semnificative în rata deshidratării și concentrația finală a solidului.

De exemplu, în procesul tehnologic nămolurile de cărbune ultrafine au umiditatea de cca. 50% - 60%. Este important de a reduce nivelul umidității cât mai mult posibil înainte de transport, uscare, ardere. Instalațiile de spălare a cărbunelui produc nămoluri de spălare care sunt foarte greu de deshidratat datorită naturii coloidale a suspensiei și compoziției materialului (argile). În mare, 25% din cărbunele procesat în instalațiile de preparare este aruncat. Acest cărbune nu poate fi recuperat datorită prezenței sale sub formă de particule fine în nămol. Noua tehnică de deshidratare face posibilă recuperarea cărbunelui fin ceea ce îmbunătățește randamentul economic: deshidratarea electro-ultraacustică aplicată la nămoluri fine de cărbune [6.4] a redus procentul de umiditate de la 50% (inițial) la cca. 10% în numai 12 minute (Fig.6.8).





Aplicarea efectivă a deshidratării electro-ultraacustice în procese tehnologice industriale, ca etapă premergătoare uscării termice, conduce la reduceri importante în consumul de energie pe ansamblu flux tehnologic. Bilanțul energetic comparativ (Fig.6.9) realizat în cadrul unui proces tehnologic bioalimentar, [6.2], evidențiază faptul că în varianta utilizării echipamentului de deshidratare electro-ultraacustic se economisește cca. 70% din energia consumată în varianta convențională, la același nivel al performanțelor tehnologice.



Fig.6.9. - Bilanțul energetic comparativ deshidratare convențională - deshidratare electro-ultraacustică, [6.2]

## 6.3. CONTRIBUȚIA CÂMPULUI ELECTRIC ȘI ULTRAACUSTIC LA INTENSIFICAREA DESHIDRATĂRII

Ca rezultat al inițiativei și eforturilor unui colectiv interdisciplinar din cadrul Universității Politehnica - Timișoara, Laboratorul de Echipamente pentru Electrotehnologii de la Facultatea de Electrotehnică împreună cu Laboratorul de Aparate în Industria Chimică de la Facultatea de Electrotehnică împreună cu Laboratorul de Aparate în Industria Chimică de la Facultatea de Electrotehnică împreună cu Laboratorul de Aparate în Industria Chimică de la Facultatea de Electrotehnică împreună cu Laboratorul de Aparate în Industria Chimică de la Facultatea de Electrotehnică în echipat în ce facencier fecencier întrării electro-ultraacustice [6.1], [6.12], care constă, conform schemei de principiu din Fig. 6.5., dintr-un recipient cilindric vertical, având drept mediu filtrant o țesătură metalică așezată transversal și care este supusă unor oscilații cu frecvență ultrasonică produse de un transductor electro-acustic prin intermediul unui ghid de undă. Bobina transductorului magnetostrictiv este alimentată electric de la un generator de înaltă frecvență (18-25 kHz). Sita filtrantă poate fi legată la polul negativ al unei surse de tensiune continuă, constituind catodul, iar anodul este un disc montat în partea inferioară a corpului cilindric al filtrului (Fig.6.10.).

Alimentarea filtrului cu suspensia diluată care trebuie separată se face sub sita filtrantă oscilantă; lichidul trece prin orificiile sitei sub acțiunea unei diferențe de presiune creată cu o instalație de vid; sub acțiunea câmpului electric particulele solide se concentrează în partea inferioară a utilajului, la anod, de unde se pot evacua periodic sub forma unei suspensii mult îngroșate. Ca urmare a oscilațiilor mediului filtrant cu frecvențe ultrasonice, particulele solide nu înfundă porii țesăturii filtrante și astfel viteza procesului de deshidratare rămâne ridicată.

Domeniul frecvențelor de oscilație a sitei filtrante trebuie astfel ales încât să cuprindă frecvența de rezonanță, pentru care se obțin intensificări maxime cu un consum specific redus de energie. Utilajul, prin soluția constructivă, permite funcționarea în regim de filtrare clasică sau filtrare în prezentă câmpului electric sau/și acustic.

În scopul efectuării unor determinări experimentale sistematice și aprofundate privind parametrii electro-energetici și tehnologici ai proceselor de separare (deshidratare) electroultraacustică, s-a elaborat soluția constructivă de ansamblu privind structura echipamentului experimental. Instalația la scara de laborator constă din [6.1], [6.13]: o celulă de filtrare echipată corespunzător activării electro-ultraacustice a suspensiei supuse separării, un generator electronic destinat excitării blocului ultrasonic, o sursă de tensiune continuă necesară producerii câmpului electric și un agregat de vid pentru crearea depresiunii necesare vehiculării suspensiei prin instalație.

În scopul vizualizării proceselor interne de separare a fazelor solid - lichid, compartimentele celulei sunt realizate cu pereții tubulari transparenți din sticlă. Realizarea blocului ultrasonic a impus dimensionarea unui ghid de undă amplificator (concentrator), cu rol de transformator acustic pe calea transmiterii vibrațiilor generate de transductor la membrana filtrantă, acordat pe frecvența de rezonanță proprie transductorului menționat, din oțel inoxidabil (10 TNC 180).

Capacitatea volumică a celulei filtrante a rezultat funcție de cotele planurilor nodal/ventral ale blocului ultrasonic aferent, astfel încât membrana filtrantă să fie situată în planul ventral, unde amplitudinea de vibrație este maximă, iar fixarea mecanică (etanșă) a blocului ultrasonic în ansamblul celulei filtrante să se realizeze la nivelul flanșei nodale, unde amplitudinea de vibrație este nulă. Celula de filtrare este prevăzută cu utilitățile necesare aplicării câmpului electric (electrozi), depresiunii (racord de vacuum), alimentării cu suspensie și evacuare filtrat (racorduri). Generatorul s-a realizat astfel încât să furnizeze la ieșire un semnal electric compatibil cu condițiile excitării transductorului electro-acustic la rezonanță, având posibilitatea reglării puterii de ieșire.

Pentru aplicarea unui câmp electric de intensitate reglabilă pe electrozii celulei de filtrare, s-a utilizat o sursă de laborator stabilizată, reglabilă tip I 4104 (I.E.M.I. - S.A. București), având ca parametrii de ieșire U max = 40 Vcc/I max = 5 Acc. Intensitatea câmpului electric în zona



Fig. 6.10. Echipament de laborator pentru deshidratare electro-ultraacustică

a) ansamblu, b) detaliu

- 1. transductor electroacustic (ferită magnetostrictivă);
- 2. ghid de undă concentrator;
- 3. flanșă nodală de fixare mecanică;
- 4. racord evacuare filtrat;
- 5. flanșe de asamblare corp filtru;
- 6. racord intrare suspensie;
- 7. rezervor colectare / evacuare precipitat;
- 8. sită metalică filtrantă.

activă a celulei de filtrare poate fi reglată și prin modificarea poziției electrodului inferior (+).

În vederea asigurării depresiunii necesare vehiculării suspensiei prin celula de filtrare electro-acustică, echipamentul utilizează un agregat de vid AV100/3 - ("Nuclear & Vacuum" S.A. - București - Măgurele) capabil să creeze o depresiune (vacuum) de până la 500 mm Hg.

Rezultatele experimentărilor obținute cu ajutorul echipamentului prezentat în Fig.6.10. asupra unor nămoluri provenite din procesul tehnologic de epurare a apelor reziduale industriale [6.9], [6.14], confirmă aportul benefic al acțiunii sinergice a câmpului electric și ultaacustic asupra ratei deshidratării.

In Fig.6<sup>11</sup> sunt exemplificate regultatele clatinute pe un eșantich de nămel cu un conținut inițial de 6% faza solidă, având principalii parametrii experimentali:

- depresiune (vacuum): 390 mm Hg;
- frecvența câmpului ultraacustic: 19,5 kHz;
- intensitatea acustică: 0,5 W / cm<sup>2</sup>
- intensitatea câmpului electric: 5 V / cm;
- mediul filtrant: sită metalică 15.900 ochiuri / cm<sup>2</sup>, diametrul firului 39μm, dimensiunea ochiului 27μm.



Fig.6.11. Intensificarea deshidratării în câmp electro-ultraacustic

- 1. deshidratare vacumatică
  - 2. deshidratare vacumatică + câmp ultraacustic
  - 3. deshidratare vacumatică + câmp electric
  - 4. deshidratare vacumatică + câmp ultrasonic + câmp electric

Curbele  $V_f$  (t) determinate experimental în condiții de depresiune constantă evidențiază o intensificare apreciabilă a deshidratării suspensiei procesate:

- de cca. 1,5 ori (curba <sup>(2)</sup> în Fig. 6.11.) numai prin aplicarea câmpului ultraacustic:
- de cca. 2,5 ori (curba 3 în Fig. 6.11.) numai prin aplicarea câmpului electric;
- de cca. 2,8 ori (curba ④ în Fig. 6.11.) prin aplicarea simultană a câmpurilor electric și ultraacustic.

Productivitatea filtrării  $Q_f$  (relația 6.8.) evaluată în funcție de volumul de filtrat  $V_f$  obținut, în comparație cu deshidratarea vacuumatică (curba  $\bigcirc$  în Fig. 6.11.) este de asemenea mai mare de cca. 1,5 ori (pentru deshidratarea în câmp ultraacustic), de cca. 2,5 ori (pentru deshidratarea în câmp electric), respectiv de cca. 2,8 ori (pentru deshidratarea electro – ultraacustică).

Consumul specific de energie datorat intensificării procesului de deshidratare prin aplicarea câmpurilor electric + ultraacustic se situează la valoarea de cca. 0,15 kWh/kg apa eliminată, valoare comparabilă cu rezultatele publicate în literatura de specialitate, [6.4].

Determinările experimentale realizate confirmă prin prisma parametrilor tehnologici globali (volum de filtrat, productivitate, consum energetic specific) evaluările teoretice referitoare la efectele benefice ale câmpurilor electric și ultraacustic asupră proceselor de separare a sistemelor bifazice apa – particule solide.

## 7. PROCESE ELECTROCHIMICE INTENSIFICATE ÎN CÂMP ULTRAACUSTIC

### 7.1. PARAMETRII FIZICO-CHIMICI AI PROCESELOR ELECTROCHIMICE

Electrochimia are ca obiect și studiul fenomenelor caracteristice interfețelor electrizate: dacă două faze diferite, de exemplu un metal și o soluție apoasă conținând purtători de sarcini (electroni, ioni ai metalului) ajung în contact, au loc procese specifice de transfer de masă și de sarcină.

### 7.1.1. Celule electrochimice. Terminologie.

**ELECTRODUL** este ansamblul realizat prin punerea în contact a unui conductor electric de ordinul I (conductor electronic) cu un conductor de ordinul II (conductor ionic). Reprezentarea convențională se face prin indicarea fazelor componente, de la stânga la dreapta. De exemplu:

$$M/M^{z_{+}}aq$$
 (7.1.)

linia " / " indică limita de separație între metal și soluția ionilor săi.

**CELULA GALVANICĂ** este ansamblul realizat prin punerea în contact a doi electrozi (Fig.7.1.). Simbolizare:

$$M_1/M_1^{z_1^+} aq/M_2^{z_2^+} aq/M_2$$
 (7.2.)

unde " // " reprezintă contactul (joncțiunea) celor doi electroliți (în cazul în care electroliții sunt de aceeași natură și aceeași concentrație, evident joncțiunea dispare).

La punerea în contact a două faze apare o încărcare reciprocă a lor, datorită căreia, la interfața de separație, va lua naștere o tensiune, respectiv un salt de potențial, dată de diferența potențialelor electrice a celor două faze.



Fig. 7.1. Celula galvanică elementară

**POTENȚIALUL ABSOLUT AL ELECTRODULUI** (notat  $\Delta V_{M-S}$ ) reprezintă diferența potențialelor electrice a celor două faze metal – soluție care constituie un electrod descris prin relația simbolică (7.1.):

$$\Delta V_{M-S} = V_M - V_S = \Delta V \tag{7.3.}$$

pozitiv, dacă faza metalică se încarcă (+) fata de faza electrolitică.

Potențialul de electrod nu se poate determină în valoare absolută - s-a adoptat o scară relativă pentru aceste mărimi, a cărui reper de referință este electrodul normal de hidrogen la  $25^{\circ}$ C numit electrodul standard de hidrogen și notat ESH. Potențialele de electrod în valori relative raportate la acest reper se numesc potențiale relative de electrod sau, pe scurt, potențiale de electrod, notate V<sub>e</sub>.

Serie potentialelor standard reprezintă însiruirea potentialelor de electrod pentru condiții standard (25°C, 1 atm., activitate = 1) în ordinea valorii lor crescătoare ( $V_{\varepsilon 0}$ ) [7.1].

Electrodul standard de hidrogen (ESH) este rar folosit în determinările experimentale datorită dificultăților de realizare practică (hidrogen gazos foarte pur, foarte sensibil la otrăviri, etc). De aceea, în practică se folosesc ca electrozi de referință electrozi care pot fi ușor realizați, au un potențial bine definit, reproductibil și relativ insensibil la impurități și la trecerea unor curenți care în nici un caz nu trebuie să depășească 1 mA [7.2].

Dintre acestea, cel mai frecvent se folosește **electrodul saturat de calomel** (ESC), având lanțul electrochimic: Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl aq sat., având potențialul de 0,2412 V față de ESH (la 25°C) și constă dîntr-un electrod de mercur în contact cu clorură mercuroasă (calomel) și o soluție de clorură de potasiu de o anumită concentrație (0,1 mol KCl; 1 mol KCl; sat. KCl). Reacția de electrod responsabilă de apariția tensiunii de electrod este: Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup>  $\leftrightarrow$ 2Hg + 2Cl<sup>-</sup>. Curentul maxim admisibil este de 1  $\mu$ A. ESC se păstrează în soluția de KCl de aceeași concentrație cu cea din interior [7.2].

**POTENȚIALUL DE DIFUZIE** ( $\Delta V_d$ ) reprezintă diferența de potențial ce apare la contactul a două faze de tip electrolit (de exemplu fazele  $M_1^{z_1^*}aq/M_2^{z_2^*}aq$  din relația (7.2.)). Spre deosebire de potențialul de electrod, care are o valoare bine definită, constantă în timp și care poate fi determinată experimental (cu alegerea unui reper potrivit) potențialul de difuzie este mult mai dificil de prins în relații matematice riguroase, nu are valoare constantă în timp și nu poate fi determinat experimental în mod direct. Cum însă în alcătuirea diverselor lanțuri electrochimice, apariția contactelor electrolit / electrolit și a potențialelor de difuzie este inevitabilă, se pune cel puțin problema diminuării lor la o valoare ce poate fi neglijată în contextul ansamblului de căderi de potențial din lanțul respectiv. Acest lucru se realizează prin așa numita **punte de sare** [7.1] care se intercalează între cei doi electroliți ce urmează a fi puși în contact:

Electrolit<sub>1</sub> / Punte de sare /Electrolit<sub>2</sub> (7.4.)  

$$1$$
 2 3 (7.4.)

Puntea de sare constă dintr-o soluție concentrată (saturată) de electrolit binar, uni-univalent (ex. KCl, KNO3, etc.) caracterizat prin participarea în egală măsură a anionului și cationului la transportul curentului electric. Prin aceasta, potențialele de difuzie care apar în lanțul electrochimic (7.4.), sunt reduse la un minim de câțiva mV, sunt egale și de semn contrar, astfel încât pot fi considerate neglijabile.

La utilizarea practică a celulei galvanice (într-un circuit de electroliză sau la măsurarea tensiunii) se realizează în mod obligatoriu egalitatea fazelor terminale. Astfel, pentru elementele (7.2.), relația devine:

$$M_{1} / M_{1}^{z_{1}^{+}} aq / M_{2}^{z_{2}^{+}} aq / M_{2} / M_{1} 
 1 2 3 4 1'$$
(7.5.)

**TENSIUNEA ELECTRICĂ A UNUI ELEMENT GALVANIC** (U) este diferența potențialelor electrice a fazelor terminale; ea rezultă din însumarea diferențelor de potențial ce apar la interfețele existente în lanțul elementului (Fig. 7.2.). Pentru elementul galvanic (7.5.) avem:

$$U = V_1 - V_{1'} = (V_1 - V_2) + (V_2 - V_3) + (V_3 - V_4) + (V_4 - V_{1'})$$
(7.6.)

unde:  $\Delta V_1 = V_1 - V_2$  este potențialul absolut al electrodului stâng;

 $\Delta V_{II} = V_3 - V_4$  - potențialul absolut al electrodului drept cu (-);

 $\Delta V_d = V_2 - V_3$  - potențialul de difuzie (practic neglijabil); V<sub>4</sub>-V<sub>1</sub> - diferența de potențial ce apare la contactul celor două metale.



Fig.7.2. Tensiunea electrică a elementului galvanic

Prin înlocuiri corespunzătoare, se ajunge la:

$$U = V\varepsilon_1 - V\varepsilon_2 \tag{7.7.}$$

adică tensiunea electrică a unui element galvanic este diferența potențialelor relative ale celor doi electrozi componenți. De obicei, potențialul unuia dintre electrozi este cel al unui electrod de referință, astfel încât cu relația (7.7.) se poate determina potențialul studiat.

Curentul care traversează o celulă galvanică poate fi:

- curent impus (datorat acțiunii unui câmp electric extern),
- **curent autoimpus** (datorat acțiunii câmpului electric propriu apărut ca o consecință a diferenței potențialelor electrice a fazelor terminale).

Celula de electroliză este celula galvanică parcursă de un curent impus iar elementul galvanic este celula galvanică parcursă de un curent autoimpus.

**REACȚIA DE CELULĂ** reprezintă suma tuturor transformărilor care se produc la trecerea curentului electric prin celula galvanică. Ea se compune din cele două **reacții de electrod**, reacții electrochimice la care participă și ioni și electroni, sediul lor de desfășurare fiind însăși limita de separare  $M_1$ /electrolit. De exemplu - pentru electrodul (7.1.), reacția de electrod poate fi:

$$M \rightarrow M^{z_+} + ze^{-} - \text{reactive de oxidare (deelectronare) la anod}$$
 (7.8.)

 $M^{z_+} + ze^- \rightarrow M$  - reactie de reducere (electronare) la catod (7.9.)

Anodul este electrodul pe care se desfășoară o reacție de oxidare iar catodul este electrodul pe care se desfășoară o reacție de reducere.

În raport cu caracterul reacțiilor de electrod, celula electrochimică poate fi parcursă de:

- **curent pozitiv** curentul ce transportă sarcini pozitive din interiorul fazei metalice în interiorul fazei electrolitice, determinat de o reacție de oxidare tip (7.8.).
- **curent negativ** curentul ce transportă sarcini pozitive în sens invers, corespunzător unei reacții de reducere (7.9.).

**CONDUCTANȚA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI.** Relația: 
$$R = \rho \frac{c}{S}$$
 care

reprezintă rezistența electrică a unui conductor poate fi aplicată și soluțiilor de electroliți cu condiția ca porțiunea de conductor ionic luată în considerare să fie omogenă pe toată secțiunea transversală și lungimea sa, fără variații de concentrație în spațiu și timp.

Conductanța sau conductivitatea specifică ( $\chi$ ) reprezintă conductanța unei coloane de electrolit cu secțiunea 1 m<sup>2</sup> și lungimea 1 m și depinde de concentrația ionilor din soluție (c<sub>i</sub>), de sarcina ionilor (z<sub>i</sub>), de mobilitatea ionilor (U<sub>i</sub>), precum și de toți factorii de care depinde mobilitatea:

0

$$\chi = F \sum_{i=1}^{n} z_{i} c_{i} U_{i}$$
(7.10.)

unde:

F = 96484,56 C / echivalent gram  $\approx 96500$  C / echivalent gram este **numărul lui** Faraday și reprezintă cantitatea de electricitate transportată de un mol de substanță monovalentă.

OUCTURA DUBLIULUI STRAT FLECTRO THIMIC. La contactul unui metal cu o soluție de electrolit apare o separare a sarcinii adică metalul se încarcă electric în raport cu soluția. Distribuția sarcinilor în această zonă de contact numită **dublul strat electrochimic** este reprezentată schematic în Fig.7.3.



Fig. 7.3. Dublul strat electrochimic a) polarizarea interfeței metal-electrolit, b) distribuția potențialelor

La suprafața metalului preexistă o separare de sarcini ca urmare a faptului că electronii în mișcarea lor în jurul nucleelor depășesc centrul sarcinilor pozitive date de nucleele atomilor marginali. În plus, la contactul metalului cu soluția de electrolit se va produce o orientare preferențială a dipolilor apei, echivalentă tot cu o separare de sarcini. La acești doi factori se mai adaugă și transferul unor particule încărcate (ioni sau electroni) prin interfața de separație metal / electrolit. Dată fiind condiția de **electroneutralitate** a regiunii de contact (dublul strat), excesul de sarcină al metalului trebuie sa fie egal și de semn contrar cu cel al soluției. Din cauza conductanței electrice ridicate a metalului, excesul de sarcină pe metal se localizează la suprafața sa în timp ce în soluție el este mai mult sau mai puțin difuz (funcție de concentrația electrolitului, condiții de agitare, etc.).

Stratul Helmholz exterior (SHE) este planul care se află în raport cu interfața la distanța apropierii maxime a ionilor hidratați de suprafața hidratată a metalului. El separă partea *rigidă* (care se deplasează împreună cu metalul) de partea *difuză* a dublului strat (care se deplasează împreună cu lichidul). În cazul în care condițiile energetice o permit, o anumită parte a ionilor, debarasându-se parțial de învelișul lor de hidratare pot ajunge în contact direct cu metalul, realizând așa numita *adsorbție specifică*. Centrul sarcinilor acestor ioni determină așa numitul strat Helmholz interior (SHI). Corespunzător acestei structuri a dublului strat, variația potențialului electric de la valoarea sa din interiorul metalului la valoarea din interiorul soluției are alura reprezentată în Fig. 7.3., prezentând o variație cvasi-liniară, cu panta abruptă pentru SHI și o variație exponențială pentru stratul difuz (SHE).

Această distribuție complexă a sarcinilor în dublul strat electrochimic joacă un rol determinant în cinetica reacțiilor electrochimice [7.3].

### 7.1.2. Transferul de masă și de sarcină în celulele electrochimice.

Pentru a realiza transportul sarcinilor electrice prin interfața conductor de ordinul I / conductor de ordinul II, este necesar ca ionii care au transportat curentul prin conductorul ionic (sau alte particule prezente la interfață) să accepte sau să cedeze electroni. Trecerea curentului electric prin interfața conductor electronic / conductor ionic - care reprezintă un electrod conform relației (7.1.). este posibilă numai cu desfășurarea unei reacții electrochimice de oxidare (electronare) sau de **reducere** (deelectronare).

Reacțiile pur electrochimice care au loc la electrozi la trecerea curentului electric sunt **reacții primare**, iar produșii care rezultă sunt produși primari. Frecvent, produșii primari suferă în continuare transformări numite **reacții secundare** în urma cărora se obțin produși secundari.

**Electroliza** este termenul sintetic care se referă la totalitatea transformărilor care au loc într-o celulă galvanică la trecerea curentului electric.

**LEGEA ELECTROLIZEI** (formulată de Faraday) stabilește legătura între cantitatea de substanță formată sau transformată la electrozi și cantitatea de electricitate care traversează celula galvanică; expresia matematică a legii electrolizei este:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q \tag{7.11.}$$

unde:

m este masa de substanță depusă sau dizolvată la electrozi în cursul electrolizei;

M - masa atomică a substanței;

z - numărul de electroni schimbați în reacție, corespunzător valenței atomului sau grupării de atomi;

Q - cantitatea de electricitate care parcurge celula în timpul electrolizei.

Dacă în timpul electrolizei intensitatea curentului rămâne constantă, Q = I·t.

Pentru a ține cont de abaterea de la legea electrolizei datorită reacțiilor secundare concurente, se introduce **randamentul de curent**  $\eta_c$ , ca fiind raportul dintre cantitatea de electricitate teoretic necesară (Q<sub>t</sub>) și cantitatea de electricitate practic folosită (Q<sub>p</sub>) pentru formarea sau transformarea pe electrod a aceleiași cantități de substanță:

$$\eta_{c} = Q_{t} / Q_{p} = m_{p} / m_{t} < 1$$
(7.12.)

Randamentul de curent se poate exprima și ca raport între cantitatea de substanță practic formată sau transformată ( $m_p$ ) și cantitatea care ar fi rezultat teoretic ( $m_t$ ).

Transportul ionilor în soluții de electrolit se poate face prin **migrare** (în câmp electric), prin **difuzie** generată de un gradient de concentrație și prin **convecție**.

Transportul de masă în soluție apoasă, considerând că transportul ionic se datorează unui câmp de difuzie, va avea ecuația de bază pentru o mișcare monodirecțională a speciei ionice j [7.3]:

$$N_{j,x} = v_{j,x}c_j = -k_j RT \frac{dc_j}{dx} - k_j c_j z_j F \frac{dV_s}{dx} + c_j v_x \text{ [mol/m2s]}$$
(7.13.)

unde:

V <sub>j,x</sub>	este viteza de mișcare a ionilor j pe direcția x;
k <sub>j</sub>	- o constantă de proporționalitate;
V <sub>x</sub>	<ul> <li>componenta convectivă a vitezei soluției în direcția x;</li> </ul>
Vs	- potențialul intern al soluției;
cj	- concentrația speciei ionice j;
Zj	- număr de electroni transferați.
**Fluxul ionic**  $N_{jx}$  de specie j în direcția x reprezintă numărul de moli j ce trece prin unitatea de suprafață normală pe direcția x, în unitatea de timp. Ecuația (7.13.) este o relație de bază a transportului ionic în stare staționară.

Dacă în primii doi termeni se introduce **coeficientul de difuzie**:  $D_j = k_j RT$ , atunci se obține:

$$N_{j,x} = -D_j \frac{dc_j}{dx} - \frac{D_j c_j z_j F}{RT} \cdot \frac{dV_s}{dx} + c_j v_x$$
(7.14.)

$$\sum z_i c_i = 0 \tag{7.15.}$$

Deși generale, ecuațiile (7.14.) și (7.15.) nu sunt suficiente pentru a descrie complet comportarea ionică într-o celulă electrochimică. Concentrația ionilor se modifică prin reacțiile ce au loc și aceste transformări trebuie evaluate cantitativ, prin bilanțul de masă. Variația vitezei de convecție cu poziția și timpul poate fi evaluată doar prin aplicarea ecuațiilor din dinamica fluidelor. În final, fluxul ionic de la interfața electrodică poate fi exprimat prin intermediul densității de curent.

Considerând transportul ionic, monodirecțional, în cazul unei celule electrochimice cu electrozi plan-paraleli, (Fig.7.1.), pentru o soluție ce conține un electrolit binar, fluxurile de ioni la fiecare electrod pot fi scrise din ecuația (7.14.), considerând convecția absentă, deci  $v_x=0$ :

$$N_{+,x=0} = -D_{+} \left(\frac{dc_{+}}{dx}\right)_{x=0} - \frac{D_{+}c_{+}z_{+}F}{RT} \left(\frac{dV_{S}}{dx}\right)_{x=0}$$
(7.16.)

și respectiv,

$$N_{-,x=0} = -D_{-} \left( \frac{dc_{-}}{dx} \right)_{x=0} - \frac{D_{-}c_{-}z_{-}F}{RT} \left( \frac{dV_{S}}{dx} \right)_{x=0}$$
(7.17.)

În celula electrochimică cationii se descarcă la catodul localizat la x=0, iar anionii se descarcă numai la anodul situat la x=d. Deoarece nici un anion nu se descarcă la catod, atunci  $N_{x=0}=0$ , și rezultă:

$$\left(\frac{dV_s}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{RT}{c_z - F} \left(\frac{dc_z}{dx}\right)_{x=0}$$
(7.18.)

Combinând ecuația (7.16.) cu (7.18.) și eliminând pe c. și derivata acestuia cu ajutorul ecuației (7.15.), se obține:

$$N_{+,x=0} = -D_{+} \left( 1 - \frac{z_{+}}{z_{-}} \right) \left( \frac{dc_{+}}{dx} \right)_{x=0}$$
(7.19.)

Expresia densității de curent în funcție de fluxul ionic spre cei doi electrozi este:

$$j = z_{+} F N_{+,x=0}$$
 (7.20.)

și respectiv,

$$j = z_F N_{-,x=d}$$
 (7.21.)

O a treia relație se poate obține luând în considerare transportul ionic printr-o secțiune din zona de volum a soluției. Aici nu există gradient de concentrație și, deci, transportul se datorează numai migrării:

$$N_{+}^{v} = -\frac{D_{+}^{v} z_{+}^{v} c_{+}^{v} F}{RT} \cdot \frac{dV_{S}^{v}}{dx}$$
(7.22.)

și respectiv:

$$N_{-}^{v} = -\frac{D_{-}^{v} z_{-}^{v} c_{-}^{v} F}{RT} \cdot \frac{dV_{s}^{v}}{dx}$$
(7.23.)

unde exponentul v se referă la zona de volum a soluției.

**Densitatea de curent** totală ce traversează secțiunea transversală în unitatea de timp este egală cu densitatea curentului transportat de ioni:

$$i = z \cdot FN_{+}^{\nu} + z \cdot FN_{-}^{\nu}$$
 (7.24.)

unde cei doi termeni din membrul drept al ecuației (7.24.) sunt densitățile parțiale de curent  $j_+$  și  $j_-$ :  $i_+ = z_- FN_+^v$ (7.25.)

$$j_{-} = z_{-} F N_{-}^{v}$$
 (7.26.)

Combinând ecuațiile (7.24.), (7.25.) și (7.26.) se obține numărul de transport al cationului și anionului:

$$t_{+} = \frac{j_{+}}{j} = \frac{z_{+}N_{+}^{v}}{z_{+}N_{+}^{v} + z_{-}N_{-}^{v}}$$
(7.27.)

$$t_{-} = \frac{j_{-}}{j} = \frac{z_{-}N_{-}^{\nu}}{z_{+}N_{+}^{\nu} + z_{-}N_{-}^{\nu}}$$
(7.28.)

**Numărul de transport** al cationului sau al anionului este fracția din curentul total transportată prin migrarea cationilor, respectiv al anionilor în zona de volum a soluției de electrolit [7.3].

Din raportul ecuațiilor (7.22.) și (7.23.) și aplicarea condiției de electroneutralitate (7.15.), rezultă:

$$\frac{N_{+}^{v}}{N_{-}^{v}} = \frac{-D_{+}^{v}}{-D_{-}^{v}}$$
(7.29.)

și corespunzător:

$$t_{+} = \frac{D_{+}^{v} z_{+}}{D_{-}^{v} z_{-} - D_{+}^{v} z_{+}}$$
(7.30.)

$$t_{-} = \frac{D_{-}^{v} z_{-}}{D_{-}^{v} z_{-} - D_{+}^{v} z_{+}}$$
(7.31.)

Pentru exprimarea densității de curent catodic, respectiv anodic, în timpul electrolizei unei soluții de electrolit binar, prin combinarea ecuațiilor (7.19.), (7.20.), (7.21.) și (7.31.), rezultă:

$$\frac{j}{z_{+}F} = \frac{-D_{\exp}}{1 - t_{+,x=0}} \cdot \left(\frac{dc_{+}}{dx}\right)_{x=0}$$
(7.32.)

$$\frac{j}{z_{-}F} = \frac{-D_{\exp}}{1 - t_{-,x=0}} \cdot \left(\frac{dc_{-}}{dx}\right)_{x=d}$$
(7.33.)

unde:

$$D_{\text{exp}} = \frac{D_+ D_- (z_+ - z_-)}{D_+ z_+ - D_- z_-} \text{ este coeficientul experimental de difuzie [7.3]}$$
(7.34.)

Relațiile au fost obținute cu condiția  $v_x=0$  în toate punctele din celula electrochimică. Transportul ionic într-o soluție cu mai multe componente se poate evalua prin extrapolarea rezultatelor obținute pentru un electrolit binar.

Densitatea de curent în aceste soluții poate fi scrisă într-o formă generală:

$$j = F \sum z_j N_j \tag{7.35.}$$

În volumul soluției, unde este importantă doar migrația, densitatea de curent este:

$$j = \frac{F}{RT} \left( \sum D_{j} c_{j} z_{j}^{2} \right) \frac{dV_{s}^{v}}{dx}$$
(7.36.)

O analiză dimensională a ecuației (7.36.) permite exprimarea conductivității electrice  $\chi$ 

 $\chi = \frac{F^2}{RT} \sum D_j c_j z_j^2$  (7.37.)

a soluției:

## 7.2. INFLUENȚA FAVORABILĂ A CÂMPULUI ULTRAACUSTIC ASUPRA UNOR PROCESE ELECTROCHIMICE

Efectul ultrasunetelor asupra proceselor electrochimice prezintă un interes deosebit datorită faptului că abordările experimentale au evidențiat îmbunătățiri ale vitezei de reacție, influente asupra parametrilor calitativi ai stratului electrodepus, posibilități de control a stării de pusivare depasivare duno metale și anaje, etc.

Aspectele aplicative ale sono-electrochimiei au fost focalizate pe cercetarea și urmărirea rezultatelor în cazul acoperirilor galvanice, depunerilor de polimeri, generarea de gaz, prelucrarea electrochimică, reacții de oxido-reducere, etc.

În general, efectele ultrasunetelor în electrochimie pot fi structurate în trei categorii: influențe asupra fenomenelor de electrod, implicații în fenomenele electrocinetice și facilități în studiul structurii soluțiilor de electroliți [7.4].

#### 7.2.1. Transferul de masă și de sarcină în soluții agitate

Procesul de transport de masă în soluții agitate este dificil de evaluat teoretic. Condițiile de transport depind într-un grad mare de geometria celulei și de modul de agitare. Chiar și în cazul în care condițiile sunt precis cunoscute, rezolvarea ecuațiilor corespunzătoare poate fi dificilă. Totuși, în industrie, numeroase procese tehnologice ce folosesc electrozi solizi utilizează tehnici de intensificare a transportului de masă prin agitarea soluțiilor de electrolit. Agitarea poate fi realizată prin barbotarea cu gaze a soluțiilor de electrolit, cu agitatoare mecanice, cu agitatoare magnetice, iar, mai recent, prin ultrasonare.

Transportul de masă în soluții care curg este asigurat atât de difuzia ionică sau moleculară cât și de transferul convectiv, constituind așa-zisa difuzie convectivă, pe când efectele de migrare pot fi ignorate. Cele două procese de transport există simultan în convecția forțată. Într-o regiune restrânsă foarte aproape de electrod, atât convecția cât și difuzia joacă roluri principale și orice tratare riguroasă trebuie să le considere împreună.

Tratarea hidrodinamică a problemei conduce la conceptul de *strat de difuzie limită*, legat de suprafața electrodului. Au fost realizate studii hidrodinamice ale efectelor bulelor de gaz asupra căderilor de tensiune în electroliți, grosimii stratului de difuzie, vitezei de transport de masă la electrozi verticali. O abordare hidrodinamică este urmărită ori de câte ori sunt examinate detaliile transportului de masă ale fluidului. Într-o electroliză cu convecție forțată trebuie determinată dependența curentului limită în funcție de viteza de curgere a soluției, vâscozitate, geometria celulei, etc.

Electrodul vibrat a fost introdus în polarografie [7.5] sub forma unui fir de platină, cu scopul ca la calitățile platinei (printre care cea mai importantă fiind aceea de a putea urmări polarografic reacții la potențiale electro-pozitive), să-i adauge și calitatea de a da curenți reproductibili. Pentru aceasta, electrodul a fost antrenat în mișcare de vibrație într-un plan vertical cu frecvența constantă (40-100 Hz) și o amplitudine mai mare decât dimensiunile electrodului. Electrozii vibrați au fost folosiți în general la titrări amperometrice. În lucrarea [7.5] este semnalată pentru prima dată introducerea vibrării în electrogravimetrie. Din date experimentale se pot scrie ecuații care corelează curentul limită cu amplitudinea și frecvența de vibrare în domenii liniare. Dependențele simultane ale densității de curent limită medii  $\overline{j_L}$  și coeficientului de transfer de masă mediu  $\overline{k_M}$  s-au stabilit în condițiile evaluării numărului de vibrare Reynolds:

$$R_e = 4 \frac{\xi v d_e \gamma}{\eta} \tag{7.38.}$$

unde:

d<sub>e</sub> este diametrul electrodului;

- $\xi$  amplitudinea de vibrație;
- v frecvența;
- γ densitatea electrolitului;
- η vâscozitatea dinamică a electrolitului.

La amplitudine sau frecvență constantă precum și parametri asociați constanți, densitatea de curent medie  $\overline{j_L}$  și coeficientul de transfer de masă mediu  $\overline{k_M}$  sunt [7.5]:

$$\overline{j_L} = \frac{1.11 D_j^{2/3} \cdot \xi^{0.70} \cdot \nu^{0.70}}{\left(\frac{\eta}{\gamma}\right)^{0.36} \cdot d_e^{-0.30}}$$
(7.39.)

$$\overline{k_{M}} = \frac{0.99 D_{j}^{2/3} \cdot \xi^{0.51} \cdot v^{0.51}}{\left(\frac{\eta}{\gamma}\right)^{0.18} \cdot d_{e}^{0.46}}$$
(7.40.)

unde:

 $D_i = k_i \cdot RT$  este coeficientul de difuzie.

Aceste relații corespund domeniilor de frecvență (4-60 Hz) și amplitudine (0,005-0,05 cm) utilizate, pentru care  $R_e < (20-30)$ .

Pentru  $R_e>50$  variația parametrului vibrațional asociat dă rezultate diferite în ceea ce privește coeficientul transferului de masă (o creștere mai mare cu mărirea frecvenței). În concordanță cu acest mecanism, coeficientul transferului de masă este dat de expresia [7.5]:

$$\overline{k_{M}} = \frac{0.808 D_{j}^{2/3} \cdot \xi^{1/3} \cdot (2\pi\nu)^{1/2}}{\left(\frac{\eta}{\gamma}\right)^{1/6} \cdot d_{e}^{1/3}}$$
(7.41.)

Se observă că la creșterea frecvenței, coeficientul de transfer de masă va crește mai mult decât la creșterea amplitudinii. Calculând numărul Reynolds cu relația (7.38.) pentru cazul vibrării electrodului la frecvență ultrasonoră, rezultă valori de ordinul:  $R_e \cong (140-150)$  pentru frecvența de 20 kHz și amplitudinea de 10µm, respectiv  $R_e \cong (280-300)$  pentru frecvența de 40 kHz și amplitudinea de 10µm.

Aceasta evidențiază că ultrasunetele au o influență deosebită asupra proceselor de electrod și se constată că activarea ultrasonică se manifestă în primul rând ca o puternică agitare.

### 7.2.2. Efecte ale ultrasunetelor asupra proceselor electrochimice

Investigațiile numeroase efectuate pe plan mondial în ultimii ani ([7.6]-[7.11]) urmăresc elucidarea acțiunii ultrasunetelor asupra unor procese electrochimice în scopul elaborării unor tehnologii industriale mai performante, mai rapide, mai eficiente.

Principalele efecte evidențiate în cadrul cercetărilor experimentale în sono-electrochimie sunt:

Realizarea de îmbunătățiri considerabile a transferului de masă la electrodepunerea diverselor metale și aliaje cu aplicarea concomitentă a ultrasonării comparativ cu metodele clasice de electrodepunere. S-a constatat că agitarea ultrasonică în timpul electrodepunerilor produce depozite mai netede și mai compacte cu rezistență crescută la coroziune scăzând totodată timpul de acoperire [7.6].

În cazul electrodepunerilor se studiază influența intensității și frecvenței ultrasunetelor asupra durității depozitelor, mărimii particulelor și asupra morfologiei suprafețelor. Este menționată electrodepunerea cuprului în canalele înguste ale pieselor din industria electronică și electrotehnică. Fenomenul este atribuit cavitației ultraacustice, respectiv prin îmbunătățirea tumsferului termic și de masa la clectrodepunerea cuprului simultan cu descărcarea hidrogenului [7.7].

Prin efectul de cavitație în electrolit, ultrasonarea, influențează procesul de cristalizare, în cazul electrodepunerii nichelului, calitatea depozitului fiind influențată în mare măsură și de densitatea de curent. Prin agitarea ultrasonică simultană cu platinarea se obțin suprafețe ale firelor platinate considerabil mai mari, prin creșterea fluxului de ioni PtCl<sup>-</sup><sub>6</sub> precum și depozite de platină neagră mult mai durabile decât firele platinate fără ultrasonare. [7.8]

Cercetările privind electrodepunerea argintului, evidențiază îmbunătățirea aderenței și eliminarea crăpăturilor depozitelor datorită cavitației ultrasonore. Rezultă un aspect mat al suprafeței argintate. La placările cu crom, prin ultrasonarea băii și apariția cavitației se obțin depozite cu durități mai mari, mai lucioase și fără pete. [7.8]

La electrodepunerea fierului utilizând ultrasonarea, se obțin depozite cu duritate mai mare, se reduce porozitatea și pătarea suprafețelor [7.9]. La electrodepunerea aliajelor Ni-Zn prin aplicarea ultrasunetelor se favorizează depunerea zincului, obținându-se depozite mai lucioase. Aplicarea ultrasunetelor în cazul electrodepunerii aliajelor Ni-Fe duce la creșterea conținutului de fier, scăderea rugozității și creșterea durității depozitului [7.10].

Un alt efect al ultrasunetelor este influența asupra solubilității unor produși greu solubili și utilizarea lor în cazul titrării potențiometrice. Intensificarea proceselor de difuzie atât în faza lichidă cât și în faza solidă constituie un mecanism important prin care câmpul ultraacustic acționează catalitic asupra unor procese tehnologice prin creșterea vitezei de reacție [7.11].

### 7.3. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE

În cadrul unei teme de cercetare contractuală [7.12] privind studiul influenței câmpului ultrasonic asupra proceselor electrochimice, Laboratorul de Reactoare Electrochimice din Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată -Timișoara, în colaborare cu Laboratorul de Echipamente pentru Electrotehnologii de la Facultatea de Electrotehnică - Timișoara, au urmărit efectuarea determinărilor experimentale specifice fazelor de cercetare:

• studiul influenței câmpului ultrasonic asupra proceselor electrochimice cu anozi solubili;

• intensificarea transferului de masă în procesele de electrod, utilizând câmpul ultrasonic.

#### 7.3.1. Influența câmpului ultrasonic asupra proceselor electrochimice cu anozi solubili

În procesele anodice atomii trec din metal în soluție prin cedarea de electroni, unde cationii pot rămâne în final sub formă solvatată sau devin parte dintr-o fază solidă. Tipul procesului care are loc este funcție de mărimile termodinamice ale sistemului metal-electrolit și de factorii cinetici. Dizolvările anodice sunt procese în urma cărora rezultă ioni ai metalului care rămân în soluție ca atare, cele în urma cărora rezultă produse insolubile pe care le numim după . natura produsului rezultat (oxidari, sulfatări).

Dizolvarea anodică a unui metal, poate consta dîntr-un număr de etape intermediare cum ar fi: decristalizarea, transferul de sarcină, transportul de substanță, reacții chimice. Fiecare dintre aceste etape poate avea loc cu o viteză mai mare sau mai mică, impunând în final viteza întregului proces. Transportul ionilor de lângă anod spre interiorul soluției poate nu numai să controleze viteza întregului proces, dar poate hotărî tipul procesului global ce are loc.

Un metal se numește **pasiv**, când polarizându-l anodic, el nu trece în soluție deși potențialul la care se află este mult mai pozitiv decât potențialul de echilibru, având o comportare de metal nobil. Forma curbei de polarizare la trecerea metalului din starea activă în cea pasivă (caracteristica de pasivare) este redată în Fig.7.4.



Fig.7.4. - Curba de polarizare anodică a unui metal în condițiile pasivării

Cu creșterea potențialului metalului peste **potențialul de echilibru**  $V_{\epsilon M}$  începe dizolvarea lui și densitatea de curent j crește. La un anumit potențial  $V_{\epsilon p}$ , denumit **potențial de pasivare**, la care corespunde o densitate de curent critică j<sub>cr</sub>, apare starea pasivă cu scăderea bruscă a densității de curent. Valoarea lui j<sub>p</sub> este foarte apropiata de zero, fiind cu multe ordine de mărime mai mică decât valoarea lui j<sub>cr</sub>.

Instalarea stării pasive se datorește formării unei pelicule de oxid pe suprafața metalului polarizat anodic, grosimea acesteia putând varia între un strat monomolecular și până la 1000 metalului  $100^7$  metalului de curen core necesară menținerii stării pasive și ea corespunde vitezei de dizolvare a peliculei pasivatoare. Dacă dizolvarea acestei pelicule este pur chimică, ea va controla procesul pe porțiunea CD, determinând viteze foarte mici de dizolvare a metalului. La depășirea potențialului de echilibru al oxigenului (V<sub> $\epsilon$ O2</sub>) începe descărcarea acestuia și densitatea de curent crește din nou.

Compoziția chimică a peliculei pasivatoare se determină prin metode spectroscopice care permit o investigare eficientă a naturii acestuia. În general aceste pelicule sunt formate din oxizi ai metalelor care se află în compoziția anodului.

Potențialul de pasivare este funcție de potențialul soluției după relația [7.4]:

$$V_{\varepsilon_p} = V_{\varepsilon_p}^0 - \frac{2,3RT}{F} pH$$
(7.42)

unde:  $V_{\varepsilon_p}^{0}$  reprezintă potențialul de pasivare normal.

Din relația de mai sus se poate vedea că potențialul de pasivare este cu atât mai mic cu cât pH-ul soluției crește, aceasta fiind confirmată și de determinările experimentale. Relația sugerează și faptul ca potențialul de pasivare nu este altceva decât potențialul de formare a peliculei de oxid. Valorile lui au fost calculate pe baza datelor termodinamice, ele fiind tabelate. După depășirea potențialului de pasivare, când densitatea de curent scade brusc, ea nu ajunge chiar la zero, ci are o valoare finită dar foarte mică. De aceea dacă se întrerupe trecerea curentului în timp ce anodul se află în stare pasivă, după un timp el se reactivează. Această densitate de curent de pasivare poate fi considerată și ca densitatea de curent corespunzătoare migrării ionilor de metal prin peliculă.

In cazul metalelor nobile, starea pasivă apare la un potențial la care ele încă nu pot să se dizolve. Rezistența mare la coroziune și comportarea lor ca metale inerte nu se datorește potențialelor lor standard ridicate, cât mai ales faptului ca ele se găsesc aproape întotdeauna în stare pasivă, fiind acoperite cu un strat oxidic foarte subțire, practic invizibil. În electroliții în care aceste metale pot lega complex ionii, din cauza deplasării potențialului de dizolvare variabil spre valori negative, mai negative decât potențialul de pasivare, dizolvarea anodică a metalului poate avea loc și el va prezenta o curbă de polarizare anodică asemănătoare cu cea din Fig.7.4.

In cazul în care pelicula de oxid nu prezintă o conductanța electronică, prin metalul pasiv nu poate trece un curent, neavând loc nici un proces anodic pe suprafața acestuia. Acesta are o comportare asemănătoare unei joncțiuni np, curentul neputând trece decât într-un singur sens, cel catodic. O astfel de comportare o au metale cum ar fi aluminiul, titanul, tantalul. Forma cristalină a produsului anodic insolubil are o influență hotărâtoare asupra pasivării mecanice. Astfel, în cazul dizolvării anodice a zincului în soluții alcaline, pasivarea acestuia are loc numai dacă din soluția saturată de zincat se separă forma rombică de hidroxid de zinc, care acoperă anodul cu un strat compact și aderent.

Spre deosebire de pasivarea anodică, care apare ca urmare a unei polarizări anodice a unui metal cu tendința spre pasivare, pasivarea chimică apare ca urmare a acțiunii unei soluții oxidante. Un exemplu în acest sens îl reprezintă pasivarea fierului în acid azotic. Dacă concentrația acidului crește, are loc și creșterea vitezei de dizolvare a fierului în soluția de acid, dar numai până la o anumita concentrație a acidului. Astfel, la depășirea concentrației acidului azotic peste valoarea 1,25 la temperatura de 25°C, dizolvarea fierului încetează brusc și el trece în stare pasivă [7.4].

În cazul pasivării metalelor atât feroase cât și neferoase, s-a constatat că durata pasivării

este invers proporțională cu creșterea densității de curent, aceasta determinând de fapt cantitatea de electricitate necesară trecerii lor în stare pasivă. Astfel, în cazul staniului în soluție de hidroxid de sodiu a fost demonstrat faptul că pasivarea acestuia are loc cu o cantitate de electricitate mai mică, cu cât concentrația de ion hidroxil scade, iar densitatea de curent crește.

Pasivarea fierului se poate face fie electrochimic, fie sub acțiunea oxidării cu acizi, dar este o pasivare instabilă și de scurtă durată. Aliat însă cu cromul, pasivarea se instalează foarte rapid, fiind stabilă pentru o perioadă lungă de timp, cum este în cazul oțelurilor inoxidabile.

Pentru studiul experimental al efectelor câmpului ultraacustic asupra proceselor electrochimice cu anozi solubili s-a conceput [7.12] o instalație de laborator având structura prezentată în schema bloc din Fig.7.5.



Fig.7.5. Schema bloc a instalației experimentale de laborator pentru studiul pasivării anodice în câmp ultraacustic

Electrodul de lucru (L) este constituit din proba metalică (bară din nichel, respectiv fier cu diametrul de 4 mm) montată rigid la extremitatea radiantă a concentratorului cilindric în trepte din compunerea procesorului ultrasonic tip BMS-11/20 (Fig. 3.33.). Proba participă la reacția electrochimică de dizolvare anodică numai cu suprafața frontală (0,1257 cm<sup>2</sup>); restul părții metalice imersate în soluție a fost izolată din punct de vedere electric. Conectarea electrică a probei s-a făcut prin intermediul concentratorului, zona de alimentare fiind plasată în flanșa nodală a acestuia.

Menținerea constantă a potențialului electrodului de lucru (L), independent de variația curentului prin celula electrochimică, se realizează cu potențiostatul PS3.

Contraelectrodul (C), cu rol de electrod auxiliar (catod), este din platină, având suprafață mare în raport cu electrodul (L).

Electrodul de referință (R) este de tip ESC (electrodul standard de calomel).

În cursul cercetării experimentale s-a urmărit determinarea curbei de polarizare anodică a probei -curbă caracteristică (Fig. 7.4.) pentru trecerea unui metal din starea activă în starea pasivă- în condiții identice atât pentru varianta ultrasonată cât și pentru varianta neultrasonată.

În Fig.7.6. este reprezentată curba de pasivare a nichelului în soluție de acid sulfuric 1 N la temperatura ambiantă, în absența (a) și în prezența (b) câmpului ultrasonic. Ultrasonarea s-a realizat la frecvența de 21,33 kHz, cu o intensitate acustică de cca. 3,2 W/cm<sup>2</sup>.



Fig. 7.6. - Curba de polarizare anodică a nichelului determinată experimental a) în absența ultrasunetelor; b) în prezența ultrasunetelor

S-au constatat următoarele principale efecte ale introducerii câmpului ultrasonic în proces:

- creșterea potențialului de electrod al metalului (pentru Ni de la cca. -0,45 V la cca. -0,15 V, conform Fig. 7.6.), ca o consencință a creșterii vitezei de difuzie la interfața metal-lichid și a reducerii corespunzătoare a polarizării de concentrație;
- creșterea (de cca. două ori pentru Ni) a densității de curent critic ca o consecință a slăbirii forțelor de aderență la suprafața metalului a ionilor săi și amplificării corespunzătoare a fluxului ionic N<sub>j,x</sub> (relația (7.14.)).

De asemenea, prin încercări comparative, s-a constatat că introducerea câmpului ultraacustic produce efecte similare, dar de câteva ori mai intense, față de agitarea mecanică a electrolitului. La diverse valori ale pH-ului are loc deplasarea potențialului de pasivare conform relației (7.42.). Aceasta face ca, în anumite condiții conjuncturale, ultrasonarea să crească viteza de dizolvare anodică, adică să intensifice **activitatea** metalului, iar în alte condiții, ultrasonarea să contribuie la instalarea **pasivității** metalului.

Aceleași fenomene s-au constatat și în cazul fierului în soluție de acid sulfuric 1 N sau în soluție de azotat de sodiu acidulat la pH-uri diferite. Comportarea fierului în același electrolit este similară cu cea a nichelului, dar valoarea densității curentului critic este mai mică.

Rezultate asemănătoare se obțin și în cazul ultrasonării electrolitului în cuva echipată CMS-1/20 (Fig. 3.14.), transductorul magnetostrictiv fiind plasat în acest caz la partea inferioară a băii de electroliză.

Aplicarea câmpului ultrasonic în procesele electrochimice cu anod solubil permite soluționarea favorabilă a unor probleme tehnologice concrete, ca de exemplu:

- **depasivarea** eficientă a zonei supuse prelucrării prin eroziune electrochimică cu asigurarea unor parametri tehnologici (productivitate, precizie, rugozitate, reproductibilitate etc.) superiori celor obținuți prin metode convenționale de depasivare (chimic, hidrodinamic, anodo-mecanic etc.);
- protecția împotriva coroziunii a reperelor și subansamblelor din oțeluri de construcții pe seama efectului de pasivare controlată, la densități de curent critic de câteva ori mai mari, în timpi de procesare proporțional mai mici decât în mod uzual.

#### 7.3.2. Intensificarea transferului de masă în procesele de electrod, utilizând câmpul ultrasonic

Au fost experimentate două modalități de aplicare a ultrasunetelor [7.12]: ultrasonarea electrodului de lucru, prin utilizarea transductorului ultrasonic cu concentrator, tip BMS-11/20 (Fig. 3.33.), iar cealaltă modalitate a fost ultrasonarea electrolitului în cuva echipată CMS-1,5/40 (Fig. 3.16.). În primul caz, ultrasunetele au fost aplicate electrodului de lucru prin intermediul unui concentrator cilindric în trepte, similar cu aplicația descrisă la paragraful 7.3.1. În cel de-al doilea caz, ultrasunetele au fost produse prin efectul piezoelectric, partea de jos a celulei de electroliză constituind membrana difuzorului ultrasonic. Pentru izolarea electrică a difuzorului ultrasonic de celelalte elemente ale circuitului a fost inserat un strat izolator de polimer între baia ultrasonică și celula electrochimică propriu-zisă.

Experimentele au fost făcute la două frecvențe de lucru: 20 kHz și 40 kHz cu puterea de ultrasonare variabilă din generator. Prin utilizarea ultrasunetelor în procesele electrochimice se îmbunătățește electrodinamica celulei de electroliză. Efectele sunt similare cu cele produse prin tehnicile hidrodinamice cunoscute, cum ar fi: agitare, recirculare, vibrare. Nu este de neglijat nici efectul termic al ultrasonării care conduce la încălzirea soluției.

In Fig. 7.7. este prezentată schema bloc a instalației experimentale.



Fig.7.7. Schema bloc a instalației experimentale pentru studiul intensificării transferului de masă în câmp ultraacustic

În Fig.7.8. sunt prezentate curbele de polarizare determinate experimental la electrodepunerea Cu dintr-o soluție diluată de electrolit (CuSO<sub>4</sub> 0,025 mol) în condițiile de ultrasonare menționate. Așa cum rezultă din analiza comparativă a curbelor de polarizare, ultrasonarea procesului electrochimic cauzează creșterea curentului limită (palierul caracteristicilor) odată cu creșterea intensității câmpului ultraacustic aplicat, datorită amplificării fluxului ionic N<sub>j,x</sub> (relația (7.14.)) pe seama creșterii difuzivității și a mobilității ionilor în soluție la potențial V<sub>e</sub>=constant de polarizare a electrodului de lucru.

Rezultate similare s-au obținut și în cursul determinărilor experimentale efectuate pentru procese electrochimice de oxido-reducere [7.12].



Fig.7.8. Curbele de polarizare determinate experimental la electrodepunerea Cu în câmp ultraacustic.

Studiul experimental evidențiază efecte favorabile ale câmpului ultraacustic aplicat proceselor de transfer de masă la electrod ceea ce poate sta la baza unei electeotehnologii moderne performante:

- se constată o creștere considerabilă (de 2 4 ori) a transferului de masă a speciilor electroactive din volumul soluției pe suprafața electrodului, creștere proporțională cu creșterea curentului limită înregistrată în curbele de polarizare determinate experimental;
- nucleația speciilor electroactive pe electrod, Cu în cazul experimentului, apare la un suprapotențial mai mare sub acțiunea câmpului ultraacustic, față de situația procesului electrochimic neultrasonat;
- aplicarea câmpului ultraacustic este capabilă să conducă la formarea unor depozite electrodepuse cu o densitate ridicată a particulelor de metal submicronice, în concordanță cu considerațiile prezentate în [7.7];
- introducerea câmpului ultraacustic în procesele de transfer de masă la electrod se materializează în creșteri importante de productivitate cu perspective în aplicațiile tehnologice industriale (acoperiri electrochimice prin galvanizare, galvanoplastie etc.)

# 8. CONCLUZII. CONTRIBUȚIILE PRINCIPALE ALE LUCRĂRII

Teza de doctorat elaborată ca o sinteză a studiilor teoretice și cercetărilor experimentale realizate de autor de-a lungul unei perioade îndelungate de activitate consecventă în domeniul echipamentelor pentru electrotehnologii neconvenționale, constituie o primă abordare în literatura română de specialitate privind vastele disponibilități ale echipamentelor electro-ultraacustice implementate în procese tehnologice derulate în medii lichide.

Capacitatea câmpului ultraacustic de acțiune dinamică, localizată și diversificată constă în esență în manifestările complexe ale cavitației ultraacustice ca principal fenomen de interacțiune cu mediul lichid de propagare. Ca rezultat al investigațiilor teoretice ale autorului lucrarea prezintă o "radiografie" a procesului cavitațional generat de câmpul ultrasonic în mediul lichid: formarea bulelor de cavitație, evoluția cavitației în medii omogene respectiv la interfețe de discontinuitate, parametrii care influențează cavitația ultraacustică (frecvența și intensitatea ultraacustică, temperatura, presiunea statică și natura mediului lichid, tipul și conținutul de gaz dizolvat) și efectele cu acțiune tehnologică ale cavitației ultraacustice (eroziunea suprafețelor solide, ameliorarea reactivității chimice, dispersarea particulelor etc.).

Generarea controlată a cavitației de natură ultraacustică este menirea funcțională principală a sistemelor de conversie electro-ultraacustică destinate procesării în medii lichide. Teza de doctorat alocă un spațiu corespunzător tratării în detaliu a aspectelor – teoretice, constructive, funcționale și experimentale – specifice acestor echipamente reprezentative pentru domeniul modern și performant al electrotehnologiilor neconvenționale.

În structura generală a sistemelor de conversie electro-ultraacustică, transductorul electroacustic generator de vibrații la frecvență ultrasonoră este componenta esențială: atât sursa de energie electrică de tip convertor static de putere destinat excitării transductorului la poarta electrică cât și elementele de adaptare acustică destinate vehiculării energiei mecanice de vibrație (de la poarta mecanică la locul de procesare) sunt strict dependente de caracteristicile transductorului, dintre care, de primă importanță este frecvența proprie de rezonanță.

Ca o consecință a experienței profesionale acumulate în acest domeniu, autorul dezvoltă în cadrul lucrării atât sub aspect teoretic, ca modelare matematică a unor fenomene specifice, cât și sub aspect practic, ingineresc, elemente de proiectare și dimensionare, precum și metode și proceduri experimentale de evaluare a caracteristicilor funcționale ale echipamentelor electro-ultraacustice destinate procesării tehnologice în mediu lichid.

Din multitudinea aplicațiilor neconvenționale cuprinse în sfera activării ultraacustice a unor procese fizico-chimice în mediu lichid, autorul a abordat în cadrul unor colaborări interdisciplinare cercetarea teoretică și experimentală a influențelor datorate procesării ultraacustice în: tehnologia de preparare a lichidelor magnetice, sinteza luminoforilor cristalini anorganici silicatici, intensificarea separării prin filtrare a sistemelor bifazice apă – particule solide, procese electrochimice de transfer de masă și de sarcină la electrozi. În cazul lichidelor magnetice, cercetările experimentale corelate cu măsurători magnetice și determinări micro-structurale aferente au evidențiat aportul benefic al câmpului ultraacustic în prepararea lichidelor magnetice stabile și relativ concentrate pe bază de apă din categoria mediilor biocompatibile destinate numeroaselor aplicații tehnice, biologice și medicale de mare actualitate în domeniu. Procesarea ultraacustică introdusă în fluxul tehnologic de preparare dezintegrează agregatele în particule individuale, mărunțește particule ue dimensiuni mari. netezește suprafețele particulelor magnetice și dispersează intens particulele magnetice stabilizate în lichidul de bază, conturându-se astfel noi posibilități tehnologic de obținere a lichidelor magnetice performante.

Sinteza luminoforilor silicatici în condiții de procesare ultraacustică a reactanților evidențiază amplificarea emisivității luminescente pe seama omogenizării îmbunătățite a amestecului substanțelor de plecare, realizarea unei granulații mai fine și mai uniforme prin efectele de microprelucrare și favorizarea cristalinității avansate a bazei în directă corelație cu poziția nivelelor energetice ale ionilor activatori ai emisiei luminescente.

Investigațiile realizate asupra proceselor de separare (filtrare) a sistemelor bifazice apă-particule solide în câmp ultraacustic sau/și electric au condus la confirmarea experimentală a evaluărilor teoretice privind intensificarea separării prin creșterea relativă a volumului de filtrat și a productivității filtrării în condițiile unui consum energetic specific cu mult mai mic decât în cazul deshidratării termice prin uscare.

Influența favorabilă a câmpului ultraacustic asupra unor procese electro-chimice a fost confirmată prin determinări experimentale în două situații specifice distincte:

- procese electrochimice cu anozi solubili, unde vibrarea anodului cu frecvență ultrasonoră a condus la pasivarea anodică a metalului la densități de curent critic de câteva ori mai mari ca și în cazul clasic, neultrasonat;
- procese electrochimice de transfer de masă la catod, unde atât prin vibrarea electrodului de lucru la frecvență ultrasonoră cât și prin ultrasonarea soluției de electrolit s-a determinat o creștere considerabilă a transferului de masă a speciilor electroactive depuse din soluție pe suprafața catodului.

Lucrarea de doctorat, prin tematica și conținutul său, aduce următoarele contribuții principale referitoare la utilizarea echipamentelor electro-ultraacustice la intensificarea performantă a unor procese tehnologice în medii lichide:

- 1. prezentarea sintetică și unitară a structurii, componentelor și comportării funcționale a sistemelor electro-ultraacustice destinate procesării în medii lichide;
- 2. evaluarea sistematică a elementelor specifice cavitației ultraacustice: dinamica procesului cavitațional, parametrii de influență și efectele de interacțiune;
- 3. determinarea experimentală a caracteristicilor tehnico-funcționale (electroenergetice, ultraacustice, termice) ale echipamentelor electro-ultraacustice utilizate în cercetarea de laborator;
- 4. investigarea experimentală complexă, utilizând aparatură digitală performantă, a comportării echipamentelor electro-ultraacustice la interfața

cu rețeaua de alimentare și caracterizarea acestora din punct de vedere al regimului electro-energetic deformant;

- 5. elaborarea unor proceduri de proiectare dimensionare a echipamentelor destinate activării electro-ultraacustice a mediilor lichide;
- 6. elaborarea unor metode de identificare experimentală a parametrilor reali caracteristici transductorilor electroacustici;
- 7. studiul proprietăților caracteristice lichidelor magnetice în corelație cu metodele tehnologice utilizate la prepararea acestora;
- 8. investigarea experimentală complexă a acțiunii câmpului ultrasonic asupra suspensiilor de pulberi metalice dispersate într-un mediu lichid și detectarea efectelor de sonomărunțire și lustruire;
- 9. investigarea experimentală a efectelor dispersării ultraacustice asupra proprietăților magnetice și microstructurale ale lichidelor magnetice;
- 10. studiul proprietăților caracteristice luminoforilor cristalini anorganici silicatici în funcție de efectele procesării ultraacustice în cursul procesului de sinteză a acestora;
- 11. analiza aspectelor teoretice specifice separării prin filtrare a sistemelor bifazice apă particule solide;
- 12. investigarea experimentală a contribuției câmpului electric și ultraacustic la intensificarea separării (deshidratării) prin filtrare a suspensiilor;
- 13. analiza aspectelor teoretice specifice proceselor de transfer de masă și de sarcină în celule electrochimice;
- 14. studiu experimental privind influența câmpului ultraacustic asupra proceselor electrochimice cu anozi solubili și respectiv asupra proceselor de depunere prin transfer de masă la catod.

# BIBLIOGRAFIE

#### **Capitolul 1**

- [1.1] Stanomir D., Sisteme electroacustice. Câmpul, radiația și transducția, Ed. Tehnică, București, 1984
- [1.2] Main I.G., Vibrations and Waves în Physics, Cambridge University Press, 1978
- [1.3] Bohățiel T., Năstase E., Defectoscopie ultrasonică fizică și tehnică, Ed. Tehnică, București, 1980
- [1.4] Amza Gh., Barb D., Constantinescu F., Sisteme ultraacustice, Ed. Tehnică, București, 1988
- [1.5] Nicoară D., Stadiul actual și de perspectivă privind echipamentele ultrasonice utilizate la intensificarea unor procese tehnologice industriale, Referat Nr.1 – Doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, 1992
- [1.6] Stanomir D., Teoria fizică a sistemelor electromecanice, Editura Academiei Române, București, 1982
- [1.7] Scheffel M., Știucă P., Dispozitive cu ultrasunete, Vol I + II, Ed. Tehnică, București, 1989
- [1.8] X X X MBLE ELECTRONICS, Components and Materials. Piezoelectric Ceramics. CM4612-76, Belgium, 1976
- [1.9] X X X EDO WESTERN Corp., Piezoelectric Ceramics, Salt Lake Citz, Utah, USA, 1986
- [1.10] X X X STR CSEN Nr. 55/1988, Transductori generatori de ultrasunete
- [1.11] Fabijanski P., Palczynski L., Series resonant converter with piezoelectric ceramic transducer for ultrasonic cleaning system, Proceedings of EPE p.4-272 – 4-277, Firenze, Italy, 1991, p.4-272 – 4-277
- [1.12] Csapo Gh., Studiul traductoarelor ultrasonice magnetostrictive de putere și a generatorarelor ultrasonice în vederea optimizării lor, Teza de doctorat, Institutul Politehnic București, 1981
- [1.13] Paulescu Gh., Contribuții la optimizarea tehnologiei de prelucrare dimensională cu unde ultrasonice a materialelor fragile și dure, Teza de doctorat, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 1987
- [1.14] Timotin A., ş.a., Lecții de bazele electrotehnicii, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1970
- [1.15] Isar D., Isar A., Morun C., Proiectarea asitată de calculator a dispozitivelor de omogenizare în plan orizontal a distribuției câmpului acustic în băile de curățire cu ultrasunete, Sesiunea Comisiei de Acustică a Academiei Române – Ultraacustica'86, Caiet 22, p 161 – 164, Timişoara, 1986
- [1.16] Gal C., Munteanu N., Proiectarea asistată de calculator a ghidurilor de undă pentru ultrasunete, Sesiunea Comisiei de Acustică a Academiei Române, București, 1988

#### Capitolul 2

- [2.1] Anton I., Cavitația, vol. I., II, Ed. Academiei Române, București, 1984
- [2.2] Lorimer J.P., Mason T.J., Sonochemistry. Part 1 The Physical Aspectsd, Chem. Soc. Rev., 1987, Nr. 16, p 239 274
- [2.3] Suslick K.S., Ultrasound în Synthesis, Conf. Papers of International Seminar on Modern Synthetic Methods, Springer Verlag, 1986
- [2.4] Ohl C.D., Lindau O., Lauterborn W., Philipp A., Details of Asymetric Bubble Collapse, Proceedings of 3-rd International Symposium on Cavitation, apr. 1998, Grenoble, France, Vol. 1, p 39 - 44
- [2.5] McDonald D.J., Ultrasonics, What thez can do, Rev. Wire Industry, Nr. 2, Feb. 1988
- [2.6] Bordeașu I., Distrugeri cavitaționale, Ed. MacroSOFT, Timișoara, 1998
- [2.7] Geană M., Ionescu P., Vais A., Ivaşcu Gh., Proprietățile fizice ale fluidelor, Metode de calcul, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1993
- [2.8] Fortes Patella R., Rebond J.L., Energetical Approach and Impact Efficiency în Cavitation Erosion, Proceedings of Third International Symposium on Cavitation, Vol 2, p 115 – 120, Apr. 1998, France
- [2.9] Lubock P., The Physics and Mechanics of Litotripters, Digestive Diseases and Sciences, USA, Vol 34, No 7, Julz, 1989
- [2.10] Gal C, Nicoară D., Pop. Gh., Elaborarea unei tehnologii de prelucrare cu ultrasunete în medii lichide (curățire – degresare), Raport de cercetare, Plan de stat, Cap. B, Poz. 8.8, Intreprinderea "Electrotimiş" – Timișoara, 1984

- [2.11] Nichici A. ş.a., Prelucrarea prin eroziune în construcția de mașini, Ed. FACLA, Timișoara, 1983
- [2.12] Suslick K.S., Die Chemischen Wirkungen von Utraschall, Spektrum der Wissenschaft, p. 60 67, Apr. 1989
- [2.13] Lindley J., Mason T.J., Sonochemistry. Part 2 Synthetic Applications, Chem. Soc. Rev., 1987, Nr. 16, p 275 – 311
- [2.14] Berlan J., Mason T.J., Sonochemistry: from Research laboratories to Industrial Plants, Rev. Ultrasonics, Vol 30, No 4, 1992

- [3.1] Ensminger D., Ultrasonics. The Low and High Intensity Applications, marcel Decker, N.Y., 1973
- [3.2] X X X BRANSON Cleaning Equipment Company, Conecticut, USA, 1986
- [3.3] X X X KERRY ULTRASONICS LTD, Mitchin ENGLAND, 1989. "PULSATRON" high intensity Ultrasonic Cleaning Equipent
- [3.4] X X X ULTRASONS ANNEMASSE, Techniques de nettoyage, Annemasse, France, 1986
- [3.5] X X X STR. MIET E. Nr. 948/1-88, Băi de curățire cu ultrasunete tip BCUF (P) (03-09) / (20-40)
- [3.6] X X X NTR. E. Nr. 3469/1-83, Baie ultrsonică tip BUS-09
- [3.7] X X X NT. Nr. 884 90, Echipament de activare ultrasonică cu transductor imersibil tip SONET 500/25(40)
- [3.8] X X X STR. MIET. E. Nr. 652/1-87, Instalație de curățare cu ultrasunete în solvenți organici tip ICUSOF-09
- [3.9] X X X COLE -PARMER INSTRUMENTS Co, Lab Products, Illinois, USA, 1999.
- [3.10] X X X Dr. HIELSCHER Gmbh., Ultraschallprozessoren, Berlin, Germany, 1997
- [3.11] Woodward B., Hel S.K., Forsythe W., Transducer Design for a Correlation Log, Ultrasonics, Vol 31, No 1, p. 21 – 33, 1993
- [3.12] Șora I., Nicoară D. ș.a., Instalații pentru electrotehnologii. Lucrări de laborator, Lito. Univ. Tehnică Timișoara, 1994
- [3.13] X X X STR E. Nr. 114/1-1986, Ferite magnetostrictive generatoare de ultrasunete.
- [3.14] X X X NTR. E. Nr. 3470/1-1983, Generator ELECTROSON-01m
- [3.15] X X X STR. MIET. E. Nr. 651/1-1987, Generator electronic tip GUSP-100/40
- [3.16] Nani V., Nicoară D., Militaru C., Isar A., Instalație de spălare cu ultrasunete, Brevet Nr. 91125/1986
- [3.17] Pop Gh., Nicoară D., Vidraşcu D., Barbu I., Lupu Al., Videki M., Instalație de curățare a obiectelor metalice cu ultrasunete, Brevet Nr. 99962/1987
- [3.18] Munteanu N., Nicoară D., Vidrașcu D., Voloșencu C., Echipament pentru comanda transductorilor ultrasonici, Brevet Nr. 100311/1989
- [3.19] Nicoară D., Munteanu N., Voloșencu C., Pop. Gh., Echipament de activare ultrasonică cu transductor imersibil, Brevet Nr. 101229/1990
- [3.20] Nicoară D., Munteanu N., Tănase R., Voloșencu C., Instalație pentru testarea transductorilor ultrasonici imersibili, Brevet Nr. 102040/1990
- [3.21] Bota A., Nicoară D., Vidrașcu D., Hedeș A., Baie de curățire cu ultrasunete, brevet Nr. 106519/1993
- [3.22] Raznjevic K., Tabele și diagrame termodinamice, Ed. Tehnică, București, 1978
- [3.23] Nyari T., Isar A., Nicoară D., Pop Gh., Metoda de omogenizare în plan orizontal a distribuției câmpului acustic generat în lichidul de lucru al băilor de curățire cu ultrasunete, Academia Română, Comisia de acustică, Caiet 22, p. 145 - 148, Sesiunea de comunicări "Ultraacustica '86", Timişoara, 1986
- [3.24] Nyari T., Isar A., Nicoară D., Pop Gh., Metoda de omogenizare în plan vertical a distribuției câmpului acustic generat în lichidul de lucru al băilor de curățire cu ultrasunete, Academia Română, Comisia de acustică, Caiet 22, p. 177 – 180, Sesiunea de comunicări "Ultraacustica '86", Timișoara, 1986
- [3.25] Munteanu N., Modalități de activare a transductorilor de ultrasunete piezoelectrici, Academia Română, Comisia de acustică, Caiet 22,p. 149 – 152, Sesiunea de comunicări "Ultraacustica '86", Timișoara, 1986

- [3.26] Dineş M., Nicoară D., Vidraşcu D., Voloşencu C., Contribuții la construcția unor echipamente cu ultrasunete de putere, Materialele celei de-a V-a Conferințe Naționale de Tehnologii Neconvenționale (CNTN '89), p. 309 – 312, Timişoara, oct 1989
- [3.27] X X X STR MiEt. E. Nr. 461/1-87, Pistol de sudat cu ultrasunete materiale plastice tip PSU-150/40
- [3.28] Şora M, Şora I., Asupra unor probleme electromecanice ale utilajelor pentru intensificarea filtrării suspensiilor solid-lichid în câmp ultrasonic, Materialele celei de-a V-a Conferințe Naționale de Tehnologii Neconvenționale (CNTN '89), p. 284 – 287, Timișoara, oct 1989
- [3.29] A. Arie, C.Neguş, Carmen Golovanov, N. Golovanov, Poluarea cu armonici a sistemelor electromagnetice funcționând în regim permanent simetric, Ed. Academiei Române, București, 1994
- [3.30] M. Chindriş, Sudria A., Poluarea armonică a rețelelor electrice industriale, Ed. Mediamira, Cluj-Napoca, 1999
- [3.31] A. Ignea, Introducere în compatibilitatea electromagnetică, Ed. de Vest, Timișoara, 1998
- [3.32] A. Hedeş, Cercetări electromagnetice privind echipamente cu înaltă frecvență pentru sudarea cu arc electric, Teza de doctorat, UP Timișoara, 1999
- [3.33] X X X , Practical Definitions for Powers în Systems with Nonsinusoidal Waveforms and Unbalanced Loads, IEEE Working Group on Nonsinunsoidal Situations, IEEE Transactions on Power Deliverz, Vol 11, No 1, ian. 1996
- [3.34] X X X, Power Analyzer D4000, Operating Instructions, LEM Norma, GmbH, Austria, 1999

\_

- [4.1] Fertman V.E., magnetic Fluids Guidebook: Properties and Applications, Hemisphere Publishing Corp, USA, 1990
- [4.2] Bica Doina, Sinteya unor sisteme organice cu proprietăți magnetice, Teza de doctorat, Institutul Politehnic București, 1993
- [4.3] B. Berkovski, V. Bashtovoy, Magnetic Fluids and Applications Handbook, Begell House Inc, New York, 1996
- [4.4] Bica I., Bica D., Obținerea lichidelor magnetice, Monografii de fizică, Nr. 12, Unuversitatea de Vest, Timișoara, 1992
- [4.5] Z. Schlett ş.a., Forțe de gradient și aplicații, Ed. Mirton, Timișoara, 1995
- [4.6] R.E. Rosenweig, Ferrohydrodynamics, New York, Cambridge University Press, 1985
- [4.7] K. Gotoh, W.E. Isler, D.Y. Chung, Theory of Ultrasonic Attenuation în Magnetic Fluids, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. Mag. 16, No 2, 1980
- [4.8] -, Bulk Viscozity of a Ferromagnetic Susspension, Zh. Exp. and Teor. Fiz., vol. 73, No.2, August, 1977
- [4.9] W.E. Isler, D.Y. Chung, Ultrasonic Properties of Magnetic Fluids, Bull. Amer. Phys Soc., Vol 22, No 3, 1997
- [4.10] B.I. Pirozhkov, M.I. Shliomis, Relaxation Absorbtion of Sound în a Ferrosuspension, 9<sup>th</sup> Dokl. Vses. Akust. Konf., Vol G, 1977
- [4.11] M.V. Kaulgud, W. Schaafs, Effect of Magnetic Field on the Propagation of Sound în Paramagnetic Liquids, Acoust. Vol. 36, No. 1, 1976
- [4.12] J.D. Parsons, Sound Velocity în a Magnetic Fluid, Phys. D. Appl. Phys Vol. 8, No. 10, 1975
- [4.13] D.Y. Chung, W>E. Isler, Sound Velocity Measurements în Magnetic Fluids, Phys. Lett. A., Vol 61A, No. 6, 1977
- [4.14] -, Ultrasonic Velocity Anisotropy în Ferrofluids under Influence of a magnetic Field, J. Appl. Phys., Vol. 49, No.3, 1978
- [4.15] K. Raj, R. Moskowitz, Commercial Applications of Ferrofluids, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 85, 1990
- [4.16] I. Anton, I. De Sabata, L. Vekas, Application Oriented Researches on Magnetic Fluids, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 85, 1990
- [4.17] Häfeli U. ş.a., Scientific and Chimical Applications of Magnetic Carriers, Plenum Press, New Zork and London, 1997
- [4.18] Roath S., Biological and Biomedical Aspects of Magnetic Fluid Technology, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 122, p. 329 – 334, 1993

- [4.19] Runge E.K., Rusetski A.N., Magnetic Fluids as Drug Carriers: Targeted Transport of Drugs bz a Mgnetic Field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 122, p. 335 – 339, 1993
- [4.20] Lanva M. ş.a., Slective HGMS of Colloidal Magnetic Binding Cells from Whole Blood, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 85, p. 295 – 298, 1990
- [4.21] S. Cedighian, Materiale magnetice, Ed. Tehnică, București, 1974
- [4.22] Cadle R.D., Particle Size. Theory and Industrial Applications, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1965
- [4.23] Crawford A.E., Technique des ultrasons, Ed. DUNOD, Paris, 1959.
- [4.24] Ripan R., Ceteanu I., Chimia metalelor, Vol II. Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969
- Grains Distributions of Fe and Ni Powders, Proceedings 7-th International Conference EMES '99, University of Oradea, p 31, 1999
- [4.26] Minerva Cristea, I. Şora, Nicoară D., D. Luca, The Influence of the Ultrasonic Irradiation on Size Grain Distribution of Cu and Zn Powders, Buletinul ştiințific al Universității "POLITEHNICA" Timișoara, Tom 44 (58), Nr. 1, Matematică-Fizică, p. 77 – 83, 1999
- [4.27] Şora I., Cristea Minerva, Nicoară D., Luca D., Contract MCT Nr. 666/1996/Act Ad. 637/98/1, Tema A5: Echipamente cu înaltă frecvență destinate activării ultrasonice a proceselor tehnologice respectiv sudării cu arc electric. Faza 3: Sonomărunțirea unor materiale prin procedee neconvenționale, 1998
- [4.28] Şora I., Cristea Minerva, Nicoară D., Contract MCT Nr. 666/1996/Act Ad. 637/98/1, Tema A2: Echipamente cu înaltă frecvență destinate activării ultrasonice a proceselor tehnologice respectiv sudării cu arc electric. Faza 2: Proceasrea pulberilor în câmp ultrasonor, 1999
- [4.29] Birău O., Pustai A., Metode cu raze X pentru studiul solidului, Universitatea de Vest Timişoara, 1992
- [4.30] Drăgan O., Iancu C., Amza Gh., Drimer D., Isarie I., Ultrasunete de mari energii, Ed. Academiei Române, București, 1983
- [4.31] M. Raşa, Proprietăți magnetice, magneto-optice şi magneto-reologice ale lichidelor magnetice, Teza de Doctorat, Universitatea de Vest – Timişoara, 1999

- [5.1] Curie D., Luminescence în Crystals, John Wiley & Sons Inc., New York, 1963
- [5.2] Macarovici D., Hegedus Z, Aniculaese M., Popovici E.J., Substante luminescente, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985
- [5.3] Menessy I. ş.a., Studiul sintezei şi proprietăților luminoforilor cu mangan pe bază de Willemit. I luminofori obținuți prin adaosul activatorului la willemit, Zilele Academiei Timişene, Ediția IV, Vol I, p. 301 – 305, Ed. Mirton, Timişoara, 1995
- [5.4] Menessy I. ş.a., Studiul sintezei şi proprietăților luminoforilor cu mangan pe bază de Willemit.II Willemit activat prin sinteză directă, Zilele Academiei Timişene, Ediția IV, Vol I, p. 317 – 320 Ed. Mirton, Timişoara, 1995
- [5.5] Ninar[ L., Savii C., Procedeul sol-gel, metoda modernă de sinteză în chimia anorganică, Zilele Academice Timişene, Ed. IV, Vol I, p. 39 – 42, Ed. Mirton, Timişoara, 1995
- [5.6] Şora I., Nicoară D., Savii C., Enache C., Popovici M., Studiul efectelor câmpului ultrasonor în sinteza unor luminofori din sistemul MeO-SiO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>. I Condiții de sinteză și caracterizări structurale, Zilele Academiei Timişene, Ediția VI,Timişoara,27 –28 mai, 1999
- [5.7] Enache C., Socoliuc V., Turcu M., Savii C., Popovici M., Studiul efectelor câmpului ultrasonor în sinteza unor luminofori din sistemul MeO-SiO<sub>2</sub>:Mn<sup>2+</sup>. II Investigații comparative privind proprietățile de fluorescență, Zilele Academiei Timişene, Ediția VI,Timişoara,27 –28 mai, 1999
- [5.8] Enache C., Savii C., Popovici M., Socoliuc V., Şora I., Nicoară D., Studiul efectelor câmpului ultrasonor în sinteza unor luminofori din sistemul MgO-SiO<sub>2</sub> activați cu Mn<sup>2+</sup>, Zilele Academiei Timişene, Ediția VI,Timişoara,27 –28 mai, 1999
- [5.9] Chiriac V., Enache C., Menessy I., Savii C., studiul sintezei şi proprietăților unor luminofori din sistemul MgO-SiO<sub>2</sub> activați cu Mn, cu emisie în domeniul roşu, Zilele Academiei Timişene, Ediția V,Timişoara,22 –24 mai, 1997
- [5.10] Enache C., Savii C., Popovici M., Gogu O., Socoliuc V., Caracterizarea unor luminofori silicatici cu emisie în domeniul roșu al spectrului, Simpozion CEROŞ, 17-18 iunie,1999

- [6.1] Şora Mariana, Contributii privind filtrarea suspensiilor solid-lichid în camp ultrasonic și Identificarea tipului filtrarii, Teza de Doctorat, I.P. "Traian Vuia" Timisoara, 11989
- [6.2] D.Ensminger, Acoustic and Electroacoustic Methods of Dewatering and Drying, "Drying Technology", 6(3),437-499, 1988;
- [6.3] Şora Mariana, Jinescu G., David I., Şora I., Ultrasonic Filtration of Solid-Liquid Suspensions, Fieltrieren und Separieren, Heft 6, p 356 – 361, Germania, 1992
- [6.4] H.S.Muralidhare, N.Senapati, R.B.Beard, A Novel Electroacoustic Separation Process for Fine Particles Suspensions, "Advances in Solid - Liquid Separation", p.33-374, Ed.BATTELLE PRESS, Columbia, Ohio USA, 1986;
- [6.5] E.S.Tarleton, Hoq Electric and Ultrasonic Fields Assist Membrane Filtration, Rev."Filtration & Separation", p.402-408, Nov.-Dec.1988;
- [6.6] Takao Tsuda, Electric Field Applications in Chromatography, Industrial and Chemical Processes, VCH Qeinheim-New York-Bassel-Cambridge-Tokyo, 1995;
- [6.7] A.Porta, Scale-up Aspects in Electroosmotic Dewatering, "Advances in Solid Liquid Separation", p.275-289, Ed.BATTELLE PRESS, Columbia, Ohio USA, 1986;
- [6.8] M.Şora, I.David, I.Şora, Separarea suspensiilor solid-lichid prin filtrarea in camp ultrasonic, "Revista de Chimie", Vol.43, Nr.3-4, 1992;
- [6.9] I.Şora, M.Şora, Nicoară D., Echipamente pentru deshidratarea electro-acustică. Analele Universității din Oradea, Fascicola Energetică, Oradea, 1993;
- [6.10] J.G.Sunderland, Electrokinetic Dewatering and Thickening (I-III), Journal of Applied Electrochemistry" 17, p.889-898, 1048-1056, 1171-117, 1987;
- [6.11] **Nicoară D.**, Echipamente ultrasonice pentru intensificarea proceselor tehnologice cu activare în mediu lichid, Referat Nr. 2, Universitatea Politehnica Timișoara, 1994;
- [6.12] I.Şora, Nicoară D., Dimensionare echipament de filtrare a sistemelor solid-lichid în câmp ultrasonor pentru frecvența de 20 kHz și 40 kHz, Tema A2, Faza 2.2, Contract MCT-339C/1994:
- [6.13] Şora I., Nicoară D., Realizare echipament experimental la scară de laborator pentru studiul filtrării sistemelor solid-lichid în câmp ultrasonor, Tema A2, Faza 2, Contract MCT 487/B/1995
- [6.14] I.Şora, Nicoară D., Equipments for Electro-Ulraacoustical Dewatering New Electrical and Electronic Technologies, NOTEE 95 Conference, Lublin, Poland, 1995.

#### Capitolul 7

- [7.1] I.Rădoi, M.Nemeş, C.Radovan, Electrochimie, Ed.Facla, Timişoara, 1985;
- [7.2] M.Nemeş, F.Golumbioschi, B.Vaszilcsin, Electrochmie.Îndrumător pentru lucrări practice, Lito I.P.T., 1991;
- [7.3] N.Bonciocat, Electrochimie și aplicații, Ed.Dacia Europa-Nova, Timișoara, 1996;
- [7.4] L.Oniciu, E.Constantinescu, Electrochimie și coroziune, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1982;
- [7.5] A.Atanasiu, G.Facsko, Electrochimie.Principii teoretice, Ed.Tehnică, București, 1958;
- [7.6] L. Oniciu, E. Grunwald, Galvanotehnica, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980;
- [7.7] J.Reisse,H.Francois,J.Vandercammen, O.Fabre, A.Kirsch de Mesmaeker,C.Maerschalk, T.L.Delplancke, Sonoelectrochemistry in Aqueous Electrolyte: a New Type of Sonoelectroreactor, Electrochimica Acta, Vol.39, No.1, pg.37-39, Anglia, 1994;
- [7.8] F. Madigan, J. Hagan, I.A. Coury, Deposition of Metals onto Electrode Surfaceby Sonication, Sonochemichal Stipping Voltametry, Anal. Chem., Nr. 67, pg. 781-786, 1995;
- [7.9] R.Walker, C.J.Perrins, The Hardness of Iron Electrodeposited with Ultrasound, Plating and Surface Finishing, pg.77-83, Anglia, Oct., 1994;
- [7.10] R.Walker, S.A.Halagan, Electrodeposition of Nickel-Iron Alloys with Ultrasound, Plating and Surface Finishing, pg.68-72, Anglia, April, 1985;
- [7.11] H.V.Fairbanks, Influence of Ultrasound on Diffusion, Sonochemical Engineering, Vol.67, pg.493-497, USA, 1984;
- [7.12] I.Şora, Nicoară D., N.Mirică, I.Coman, Contract de cercetare științifică MCT-București Nr.200/1997, Tema A.35: Studiul influenței câmpului ultrasonic asupra proceselor electrochimice.

4

#### PROGRAMUL FRECVENȚA

```
program frecventa;
uses crt, graph;
var a,b,d,z,Ii:array[1..1000] of real;
    ls,fp,fs,zs,cp,lo,ro,ws,w,r,ce,t,t1,k,cs,dd,bb,w0:real;
    zmax, zmin, fzmax, fzmin, imax, imin, num, rez, imz, zm:real;
    ucp1,ucp2,ucp,fimax,w1,nz,ni,x,y,fy,immax,immin:real;
    kcercy,axx,pct1,pct2,pct3,pct4,pct5,alfa:real;
    gd,gm,i,il,cont:integer;
    ch,th:char;
    los, fps, fss, cps, css, dds:string;
procedure date;
begin
write('Introduceti frecventa serie fs[Hz]:');
{readln(fs);}
fs:=18565;
write('Introduceti frecventa paralel fp[Hz]:');
{readln(fp);}
fp:=18595;
write('Introduceti impedanta serie zs[ohm]:');
{readln(zs);}
zs:=113.69461;
write('Introduceti capacitatea paralel cp[F]:');
{readln(cp);}
cp:=4.2e-9;
write('Introdu inductivitatea serie lo[H]');
{readln(Lo);}
10:=0;
write('Introdu rezistivitatea bobinei ro[ohm]');
{readln(ro);}
ro:=0;
writeln('Parametrii circ.');
writeln('
           Lo=', Lo:10:4, '
                                H');
             fs=', fs:10:4, '
writeln('
                                Hz');
             fp=', fp:10:4, ' Hz');
writeln('
writeln('
             zs=', zs:10:4, ' ohm');
ws:=2*Pi*fs;
r:=zs/sqrt(l-(ws*cp*zs));
cs:=cp*(sqr(fp/fs)-1);
ls:=1/(cs*sqr(2*pi*fs));
ce:=cs*cp/(cs+cp);
t:=sqrt(ls*cs);
tl:=r*cs;
k:=cs/cp;
dd:=1/(sqr(ws)*sqr(cp)*r);
writeln('d=',dd);
write('Introduceti banda [Kz]:');
readln(bb);
write('Introduceti nr. Puncte calcul:');
readln(i1);
w0:=ws-bb*pi*1000;
end;
procedure calcul1;
begin
Zmax:=0;
Imax:=0;
for i:=0 TO i1-1 do
 begin
```

## **ANEXA 3.1**

```
w:=w0+I*2*pi*bb*1000/i1;
  num:=w*cp*(sqr(1+k-sqr(w)*sqr(t))+sqr(w)*sqr(t1));
  rez:=w*tl*k/num+ro;
 A[i+1]:=rez;
  imz:=-(sqr(w)*sqr(t1)+(1-sqr(w)*sqr(t))*(1+k-sqr(w)*sqr(t)))/num+w*lo;
  B[i+1]:=imz;
  Z[i+1]:=sqrt(rez*rez+imz*imz);
  if Z[i+1]>=zmax then
 begin
         -211-13;
  end:
  fzmax:=w/(2*pi);
  if i=0 then zmin:=Z[1];
  if Z[i+1] <= zmin then
  begin
   zmin:=Z[i+1];
  end;
  fzmin:=w/(2*pi);
 D[i+1]:=arctan(imz/rez);
end;
end;
procedure calcul2;
begin
for i:=0 TO i1-1 do
begin
w:=w0+i*2*pi*bb*1000/i1;
 zm:=sqrt(sqr(r)+sqr(w*ls-1/(w*cs)));
ucpl:=l-A[i+1]*ro/sqr(Z[i+1])-w*lo*B[i+1]/sqr(Z[i+1]);
ucp2:=-w*lo*A[i+1]/sqr(Z[i+1])+ro*B[i+1]/sqr(Z[i+1]);
 ucp:=sqrt(ucpl*ucpl+ucp2*ucp2);
 Ii[i+1]:=ucp/zm;
 if ABS(Ii[i+1])>=imax then
 begin
   imax:=Ii[i+1];
  fimax:=w1/(2*pi);
  end;
end:
end;
procedure graficl;
begin
nz:=300/zmax;
for i:=1 to il-1 do
 begin
  x:=400/i1*i+200;
  y:=Z[i]*nz+25;
  moveto(round(x), 400-round(y));
   lineto(round(400/i1*(i+1)+200),400-round(z[i+1]*nz+25));
   fy:=D[i]*300/pi+180;
  moveto(round(x),400-round(fy));
  lineto(round(400/i1*(i+1)+200),400-round(D[i+1]*300/pi+180));
  end;
outtextxy(10,10,'Parametrii circ.');
str(lo:12:5,los);
outtextxy(10,20,' Lo='+los+' H');
str(fp:12:5, fps);
outtextxy(10,30,' fp='+fps+'
                               Hz');
str(fs:12:5,fss);
outtextxy(10,40,' fs='+fss+'
                             Hz');
str(cp,cps);
outtextxy(5,50,' cp='+cps+' F');
str(cs,css);
```

```
outtextxy(5,60,' cs='+css+' F');
str(dd:12:5, dds);
outtextxy(10,70,' d='+dds+'
                              ohm');
end;
procedure grafic2;
begin
ni:=300/imax;
 for i:=1 to i1-1 do
  begin
   X:=400/i1*i+200;
    y:=Ii[i]*ni+26;
   moveto(round(x),400-round(y));
   lineto(round(400/i1*(i+1)+200),400-round(Ii[i+1]*ni+26));
    fy:=D[i]*300/pi+180;
   moveto(round(x), 400-round(fy));
    lineto(round(400/i1*(i+1)+200),400-round(D[i+1]*300/pi+180));
   end;
outtextxy(10,10,'Parametrii circ.');
str(lo:12:5,los);
outtextxy(10,20,' Lo='+los+'
                               H');
str(fp:12:5, fps);
outtextxy(10,30,' fp='+fps+'
                               Hz');
str(fs:12:5,fss);
outtextxy(10,40,' fs='+fss+'
                               Hz');
str(cp,cps);
・outtextxy(5,50,' cp='+cps+'
                             E');
str(cs,css);
outtextxy(5,60,' cs='+css+'
                              F');
str(dd:12:5,dds);
outtextxy(10,70, 'd='+dds+')
                              ohm');
end;
procedure careu;
begin
setcolor(lightblue);
i:=200;
while i<=600 do
begin
moveto(i,26);
 linerel(0,400);
i:=i+25;
end;
 i:=26;
while i<=428 do
begin
moveto(200,i);
linerel(400,0);
i:=i+20;
end;
 setcolor(red);
 end;
 procedure intrebare;
begin
 setbkcolor(white);
 repeat
 setcolor(blue);
 outtextxy(300,10,'Z sau I? (sau terminare T):');
 readln(ch);
 if upcase(ch)='Z' then
    begin
      careu;
```

Universitates tabrică Tisa SOAS

**ANEXA 3.1** 

```
graficl;
   end;
if upcase(ch)='I' then
   begin
    careu;
    grafic2;
   end;
outtextxy(500,450,'Apasa o tasta');
repeat until keypressed;
th:=readkey;
cleardevice;
until upcase(ch)='T';
setcolor(red);
settextstyle(4,0,5);
outtextxy(200,200,'The End!');
end;
Begin
clrscr;
date;
calcul1;
calcul2;
gd:=detect;
initgraph(gd,gm,'c:\vlad\bp\bgi');
intrebare;
repeat until keypressed;
end.
```