

MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA

STUDII LA PRESIUNI ȘI TEMPERATURI RIDICATE.
TRANSFORMĂRI DE FAZĂ.

TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Ing. ROMULUS MINEA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC,
Prof.dr.ing. *ZENO GROPSIAN*

2007.12.12
2007

TIMIȘOARA
- 1998 -

CUPRINS

INTRODUCERE.....	1
Cap. I.	
I -1. DOMENIUL PRESIUNILOR INALTE.....	2
I - 2 REALIZAREA SI MASURAREA PRESIUNILOR INALTE.....	3
I - 2.1. Camere de presiune ridicată.....	3
I - 2.1.1. Camere de presiune înaltă cu pistoane conice.....	3
I - 2.1.2. Camere de presiune înaltă cu îngustare curbată (tip „Belt”).....	6
I - 2.1.3. Camere de presiune înaltă tip piston-cilindru.....	7
I - 2.1.4. Aparate pentru presiuni înalte tip nicovală.....	7
I - 2.2. Măsurarea presiunii în camerele de presiune înaltă.....	8
I - 2.2.1. Scara presiunii bazată pe modificarea compresibilității și conductivității electrice.....	9
I - 2.2.2. Manometre electrice.....	11
I - 2.3. Măsurarea temperaturii în camera de presiune înaltă.....	12
I - 2.3.1. Efectul presiunii asupra termocuplelor și topirii metalelor.....	12
I - 3.EFECTUL PRESIUNII INALTE ASUPRA UNOR PROPRIETATI ALE SUBATANTELEOR.....	16
I - 3.1. Compresibilitatea materialelor.....	16
I - 3.2. Compresibilitatea lichidelor.....	18
I - 3.3. Solidificarea substanțelor.....	18
I - 3.4. Rezistența electrică.....	19
I - 3.5. Proprietățile magnetice. Temperatura Curie.....	22
I - 4. TRANSFORMARI DE FAZA SI REACTII CHIMICE LA PRESIUNI RIDICATE.....	25
I - 4.1. Transformări de fază la metale.....	25
I - 4.1.1. Tranziția bismutului.....	25
I - 4.1.2. Tranziția bariului.....	26
I - 4.1.3. Tranziția taliului.....	27
I - 4.2. Transformarea de fază a fosforului.....	27
I - 4.3. Transformarea de fază a carbonului.....	29
I - 4.3.1. Echilibrul termodinamic grafit -diamant.....	30
I - 4.4. Efectul presiunii asupra unor reacții chimice.....	33
Cap. II.	
II-1. STUDII ASUPRA CAMERELOR DE PRESIUNE RIDICATA CU PISTOANE TRONCONICE.....	36
II-1.1. Construcția camerelor de presiune ridicata cu pistoane tronconice.....	36
II-1.2. Etanșarea camerelor de presiune ridicată.....	40
II-1.2.1. Garnituri compozite.....	42

II-1.3. Calibrarea camerelor de presiune ridicată.....	44
II-1.3.1. Influența conicității pistoanelor.....	48
II-1.3.2. Influența raportului înălțime/diametru.....	50
II-1.3.3. Pistoane cu vârful detașabile.....	51
II-2. INCALZIREA CAMERELOR DE PRESIUNE RIDICATA.....	53
II-3. REALIZAREA COMBINATA A PRESIUNII SI TEMPERATURII IN CAMERELE DE PRESIUNE RIDICATA.....	55
II-3.1. Gradienti de presiune și temperatură în camerele de presiune ridicată.....	55
II-3.2. Realizarea condițiilor pentru transformarea grafit-diamant.....	57
II-4. MARIREA FORTEI PRESEI PENTRU EXTINDEREA DOMENIULUI DE PRESIUNE.....	60
Cap. III.	
III -1.SEPARAREA PRODUSELOR DE REACTIE.....	66
III - 1.1. Separarea chimică.....	67
III - 1.2. Separarea densimetrică.....	71
III - 2.UTILIZAREA FLUIDELOR MAGNETICE IN PROCESE DE SEPARARE DENSIMETRICA.....	72
III - 2.1. Obținerea fluidelor magnetice.....	72
III - 2.1.1. Influența agitării asupra procesului de precipitare și stabilizare.....	77
III - 2.1.2. Proprietățile fluidelor magnetice.....	80
III - 2.2. Separarea magnetodensimetrică.....	81
III - 2.2.1. Separatoare magnetodensimetrice.....	82
III - 2.2.2. Influența dimensiunilor și formei particulelor asupra procesului de separare magnetogravimetrică.....	86
III - 2.2.3. Antrenarea ferrofluidelor cu materiale evacuate din celula de separare.....	87
III - 3.COMPORTAREA REOLOGICA A FLUIDELOR MAGNETICE..	89
III - 3.1. Determinarea experimentală a vâscozității fluidelor magnetice.....	91
III - 3.1.1. Vâscozitatea fluidelor magnetice pe bază de hidrocarburi.....	92
III - 3.1.2. Vâscozitatea fluidelor magnetice pe bază de ulei sau diesteri...	98
III - 3.2. Influența temperaturii asupra vâscozității dinamice a fluidelor magnetice.....	104
III - 3.3. Utilizarea metodei reologice pentru caracterizarea dimensională a fluidelor magnetice.....	105
III - 3.4. Efectul ultrasunetelor asupra vâscozității fluidelor magnetice.....	108
Cap. IV.	
IV-1. CONCLUZII.....	109
BIBLIOGRAFIE.....	112

INTRODUCERE

Tehnica presiunilor înalte s-a conturat în ultimele decenii ca domeniu de cercetare fundamentală și aplicativă, cuprinzând aspecte din fizică, chimie, geologie, metalurgie, etc.

Efectul combinat al presiunii și temperaturii conduce la modificări semnificative ale echilibrului dintre faze, la schimbarea structurii cristaline, la realizarea unor noi reacții chimice și în general, la modificarea proprietăților mecanice, electrice, magnetice, optice, etc. ale materialelor.

Lucrările sistematice ale lui P.W.Bridgman - fondatorul domeniului și laureat al premiului Nobel pentru fizică (1964) - desfășurate timp de aproape jumătate de secol, atât în ceea ce privește aparatura de presiune ridicată cât și modificarea proprietăților materialelor sub influența presiunii, au condus la acumularea unor cunoștințe vaste ce au făcut posibile realizările și progresele ulterioare:

- sinterizarea în metalurgia pulberilor;
- sinteza diamantului și altor materiale extradure;
- polimerizarea sub presiune.

În laboratoare specializate se încearcă reproducerea condițiilor de temperatură și presiune presupuse a exista în interiorul planetelor pentru dezlegarea tainelor geofizicii.

Deschiderea căilor pentru aplicațiile practice a determinat industria să realizeze prese puternice de milioane tone-forță, autoclave ce rezistă la zeci de mii de atmosfere și temperaturi între -270°C și 1800°C , pompe în flux continuu ce ating $10\div 20$ mii de atmosfere, instrumentar adecvat pentru cercetare.

Cercetările au fost extinse în sute de laboratoare, iar rezultatele obținute se comunică în cadrul unor manifestări științifice de specialitate (congrese și conferințe periodice) reviste de strict profil ("High Temperatures - High Pressures," "Fizica i tehnica vâsochih davlenii",etc.), în numeroase studii și monografii.

La noi în țară, alături de preocupările în domeniul presiunilor înalte de la Universitatea "Politehnica" din Timișoara, au existat și există preocupări cu bune rezultate la Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca (metalurgia pulberilor, sinterizarea materialelor), la Universitatea "Politehnica" București (calculul mecanic al utilajelor ce funcționează la presiuni ridicate), la Universitatea "Al.I.Cuza" din Iași (măsurători magnetice la presiuni ridicate și temperaturi scăzute utilizând tehnica heliului solid), la Întreprinderea "Dacia" București (obținerea diamantelor sintetice), etc .

CAP. I

- **DOMENIUL PRESIUNILOR ÎNALTE**
- **REALIZAREA SI MĂSURAREA PRESIUNILOR ÎNALTE**
- **EFFECTUL PRESIUNII ÎNALTE ASUPRA UNOR PROPRIETĂȚI ALE SUBSTANȚELOR**
- **TRANSFORMĂRI DE FAZĂ ȘI REACȚII CHIMICE LA PRESIUNI RIDICATE**

I-1. DOMENIUL PRESIUNILOR INALTE

Presiunea ca mărime fizică reprezintă unul dintre cei mai importanți parametri care caracterizează starea materialelor, mai ales a fluidelor (lichide și gaze), echilibrelor fizice și chimice, cinetica reacțiilor și transformărilor chimice.

Definită ca raport între forță și suprafață, presiunea are nenumărate modalități de exprimare (unități de măsură) inclusiv cele ce decurg din corelarea presiunii hidrostatice (exprimată prin înălțimea coloanei de fluid).

În tabelul I-1 se redau câteva din unitățile de măsură ale presiunii și modalitățile lor de corelare.

Tabelul I-1. Unități de măsură pentru presiune

Unitatea de măsură	Pa	dynă/cm ²	mm.col. Hg	kgf/cm ²	bar	p.s.i
pasçal Pa=N/m ²	1	10	7,5.10 ⁻³	1,019.10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	1,45.10 ⁻⁴
barie dynă/cm ²	10 ⁻¹	1	7,5.10 ⁻⁴	1,019.10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	1,45.10 ⁻⁵
torr mm.col.Hg	133,3	1,333.10 ³	1	1,36.10 ⁻³	1,33.10 ⁻³	1,93.10 ⁻²
atm. tehn.= kgf/cm ²	9,81.10 ⁴	9,81.10 ⁵	735	1	0,981	14,22
bar (daN/cm ²)	10 ⁵	10 ⁶	750	1,019	1	14,50
pound/sq.in= (lb/in ²), p.s.i	6,89.10 ³	6,89.10 ⁴	51,7	7.03.10 ⁻²	6,89.10 ⁻²	1

[27; 29;113;161]

Obs.:

$$1 \text{ dynă} = 10^{-5} \text{ N}$$

$$1 \text{ pound} = 1 \text{ lb.} = 0,453 \text{ kgf}$$

$$1 \text{ in} = 1 \text{ tol} = 0,0254 \text{ m}$$

$$1 \text{ kgf} = 9,81 \text{ N}$$

$$1 \text{ kbar} = 10^3 \text{ bar} = 10^8 \text{ Pa} = 981 \text{ kgf/cm}^2$$

$$1 \text{ GPa} = 10^3 \text{ MPa} = 10^9 \text{ Pa} = 10^4 \text{ bar} = 10 \text{ kbar}$$

Principalele procese tehnologice care se desfășoară la presiuni ridicate (sinteza metanolului, ureei, amoniacului, polimerizarea etilenei, hidrogenarea uleiurilor și cărbunelui, etc) necesită presiuni de ordinul 10²-10³ atm., deci până la 1 kbar; sinterizarea în metalurgia pulberilor se realizează la presiuni de ordinul 10 kbar, iar sinteza diamantului și a altor materiale extradure presupune presiuni de ordinul 10² kbar. Cercetările științifice în fizica și chimia presiunilor înalte precum și cele din geologie se desfășoară în prezent în domeniul 10² - 10³ kbar. [22;23;30]

I-2. REALIZAREA SI MASURAREA PRESIUNILOR INALTE

Principiul realizării presiunii ridicate constă în reducerea secțiunii asupra căreia se dezvoltă forța de presare. Dispozitivul care poate asigura transpunerea acestui principiu constă, în mod obișnuit, dintr-o incintă cilindrică ale cărei extremități sunt închise de piese cu secțiune îngustată asupra cărora acționează forța de presare, transmisă prin intermediul unor poansoane. Contactul între cele două tipuri de piese se realizează prin intermediul unor garnituri cu rol de susținere laterală a poansoanelor (dornurilor) și de etanșare -izolare.

I-2.1. Camere de presiune ridicată.

Din punct de vedere al formei zonei de închidere se deosebesc câteva tipuri constructive pentru ansamblul cameră de presiune - poansoane, ce diferă prin forma îngustării:

- a) camere de presiune înaltă cu închidere tronconică;
- b) camere de presiune înaltă cu îngustarea curbată
- c) camere de presiune înaltă tip piston-cilindru;
- d) camere de presiune înaltă tip nicovală.

Diferențieri semnificative sunt determinate de unghiul de îngustare sau alura curbei, de modul de asociere a mai multor straturi pentru preluarea solicitărilor ce se dezvoltă în pereți, de natura materialelor de construcție utilizate: oțeluri înalt aliate, carburi metalice sinterizate, diamant, etc.

În general, construcția acestor dispozitive le plasează în categoria cilindrilor cu pereți groși, pentru care raportul dintre diametrul exterior (d_e) și interior (d_i) satisface relația: [78; 79; 120; 131]

$$d_e/d_i > 1,1 \quad (I-2.1)$$

I-2.1.1. Camere de presiune înaltă cu pistoane conice.

La acest tip de aparate, proba supusă comprimării se amplasează în interiorul spațiului cilindric și este presată cu ajutorul unor pistoane tronconice (fig.I-2.1).

Camera este construită simetric, iar porțiunea cilindrică se continuă cu prelungire tronconică cu rol de a asigura etanșarea față de pistoane, precum și izolarea termică și electrică (pentru circuitele de încălzire și măsura a unor parametrii electrici). [29; 131]

Atât camera de presiune cât și pistoanele tronconice sunt susținute lateral de mai multe inele de strângere pentru preluarea eforturilor mecanice ce se dezvoltă în zona de presare maximă. Construcția acestor repere (cameră, pistoane), este asigurată fie din carburi metalice sinterizate, fie din oțeluri înalt aliate. Garniturile de etanșare trebuie să permită avansarea pistoanelor, deci trebuie să fie deformabile. Acestea se realizează din materiale oxidice, cel mai adesea din pirofilită sau materiale compozite.

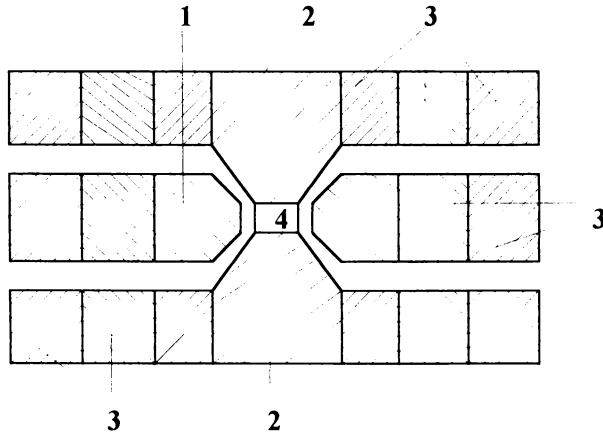


Fig.I-2.1. Camera de presiune înaltă cu poansoane tronconice

- 1- cameră ; 2- poansoane tronconice; 3 - inele de strângere.
4 - proba pentru comprimare.

După cum rezultă din fig.I-2.2., comprimarea probelor plasate în interiorul părții cilindrice se realizează prin înaintarea poansoanelor, avansare permisă de grosimea δ a garniturii de susținere-etanșare. Ca efect al comprimării se produce modificarea volumului probei:

- prin lărgirea secțiunii de la diametrul inițial d_i la diametrul final d_f ,
respectiv de la raza r_i la raza $r_f = r_i + \Delta r$ (I-2.2)

- prin scurtarea lungimii de la valoarea inițială h_i , la valoarea finală $h_f = h_i - 2 \Delta h$. (I-2.3)

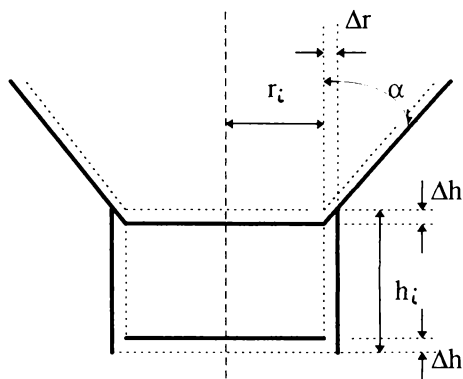


Fig.I-2.2 .Realizarea comprimării în camerele cu pistoane tronconice.

Astfel volumul inițial $V_i = \pi r_i^2 \cdot h_i$, devine $V_f = \pi r_f^2 \cdot h_f$
sau:

$$V_f = \pi (r_i + \Delta r)^2 \cdot (h_i - 2\Delta h)$$

$$V_f = \pi (r_i^2 + 2 r_i \Delta r + \Delta r^2) (h_i - 2\Delta h) \quad (I-2.4)$$

Dezvoltând relația și neglijând termenii ce conțin Δr^2 , respectiv $\Delta h \cdot \Delta r$ se obține:

$$V_f = \pi r_i^2 \cdot h_i + 2 \pi r_i (h_i \Delta r - r_i \Delta h)$$

sau

$$V_f = V_i + 2\pi r_i (h_i \cdot \Delta r - r_i \cdot \Delta h) \quad (I-2.5)$$

Pentru realizarea comprimării este necesar ca $V_f < V_i$, deci:

$$2 \pi r_i (h_i \cdot \Delta r - r_i \cdot \Delta h) < 0 \quad (I-2.6)$$

Astfel, condiția constructivă a camerelor de presiune ridicată cu închidere tronconică, este reprezentată de relația:

$$h_i \cdot \Delta r < r_i \cdot \Delta h \quad (I-2.7)$$

In funcție de valoarea unghiului α care exprimă conicitatea poansonului se poate scrie:

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} = \frac{\Delta r}{\Delta h} \quad (I-2.8)$$

respectiv,

$$h_i \cdot \frac{\Delta r}{\Delta h} < r_i \quad \text{sau} \quad r_i > h_i \cdot \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \quad (I-2.9)$$

inegalitate ce exprimă condiția necesară pentru obținerea comprimării probei din interiorul camerei de presiune înaltă.

Presiunea se realizează prin deformarea elastică a camerei de presiune la apăsarea poansoanelor.

Acest tip de cameră are o formă simplă, cu fabricație economică atât a pieselor din oțel cât și a celor din carburi metalice sinterizate.

De asemenea, se realizează mult mai ușor componentele constitutive ale celulei și reperatele pentru ansamblarea probei, precum și garniturile de etanșare.

I-2.1.2. Camere de presiune înaltă cu îngustare curbată (tip "Belt").

Schema constructivă a unor astfel de camere este ilustrată în fig. I-2.3 și se observă că zona centrală în care se plasează proba are formă cilindrică ce se prelungește printr-o evazare curbată, formă adoptată și la construcția celor două pistoane de presare. [24; 140]

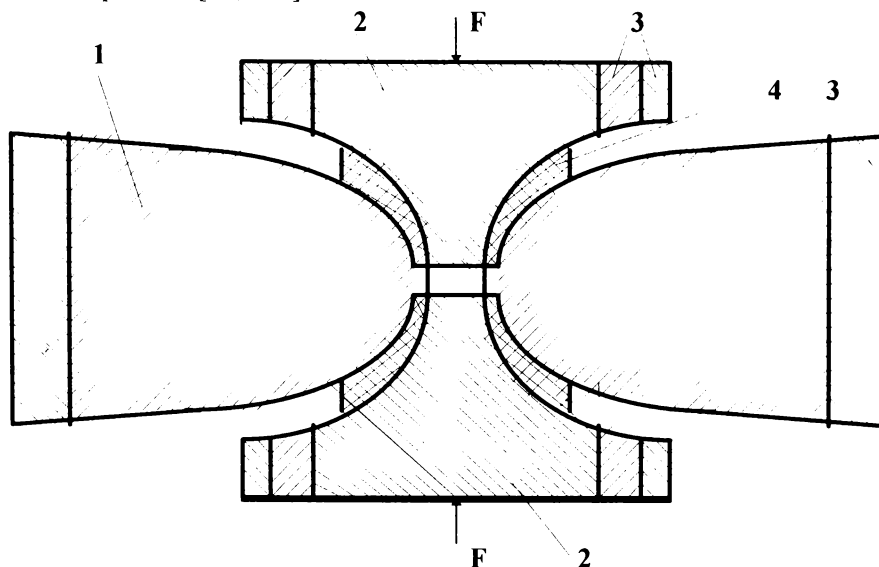


Fig.I-2.3. Aparat de tip "Belt" (cu îngustare curbată) pentru presiuni înalte.

1- cameră curbată ; 2- pistoane curbate; 3- inele de susținere; 4-garnituri.

În acest fel eforturile mecanice sunt preluate treptat, se permite avansarea pe lungime mai mare a pistoanelor concomitent cu susținerea laterală a acestora de către garniturile de etanșare.

Și la acest tip de camere se utilizează sistemul constructiv format din mai multe straturi (inele de strângere), pretensionate pentru preluarea eforturilor apărute în timpul presării. De asemenea, atât camera cât și pistoanele pot avea la exterior manșoane de răcire.

Realizarea straturilor interioare (cameră și pistoane) se face în mod obișnuit prin sinterizarea pulberilor de carburi metalice (carbura de wolfram cu adaus de cobalt în proporție de 6-9 %). Inelele următoare sunt confecționate din oțeluri aliate.

Astfel de camere au fost utilizate la firma "General Electric" pentru sinteza diamantului, rezistând la presiuni de 70 kbar și temperaturi de 2000°C, volumul interior fiind de cca. 2,5 cm³. În prezent, volumul util al probei are valori de

sute de cm^3 , crescând concomitent și durata de utilizare, exprimată prin numărul ciclurilor de funcționare.

I-2.1.3. Camere de presiune înaltă tip piston-cilindru.

Aceste tipuri de camere au la bază principiul utilizat de Bridgman constând în susținerea laterală a cilindrului și faptului că forța cu care armătura sprijină cilindrul crește pe măsură ce se mărește presiunea din interior prin apăsarea pistoanelor (fig.1-2.4). Unghiul de înclinare al generatoarei corespunzătoare contactului dintre cameră și armătură este de cca. $8-10^\circ$.

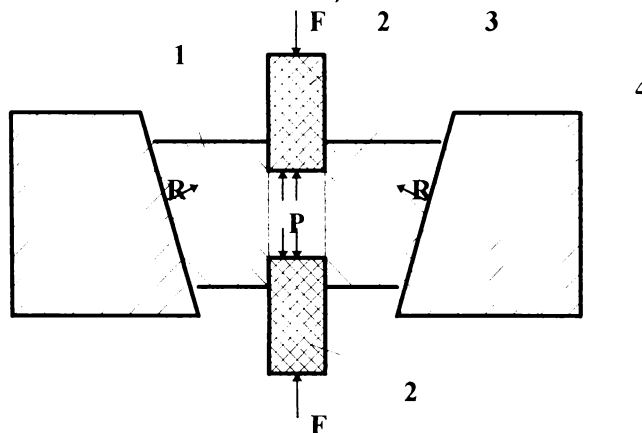


Fig.1-2.4. Cameră de presiune înaltă tip piston-cilindru.

1- cameră cilindrică; 2-pistoane; 3-spațiu de presare; 4- armături de susținere;
F- forța de presare; R-presiunea de sprijin; P-presiunea realizată.

Încărcarea maximă a pistoanelor este determinată de rezistența la comprimare a materialului utilizat. Oțeluri de scule cu duritate ridicată sunt accesibile până la presiuni de 30 kbar, iar pistoanele din carbură de wolfram sinterizată pot asigura comprimări până la 50 kbar fără sprijin lateral.[5;24;71;131].

I-2.1.4. Aparate pentru presiuni înalte tip nicovală.

În celulele de presiune ridicată de tip piston-cilindru apar limitări din cauza rezistenței materialului de construcție; pistoanele sunt solicitate la comprimare iar cilindrul la întindere. Aceste tipuri constructive, utilizând chiar materiale de tipul carburii de wolfram, sunt limitate la presiuni de 100 kbar. Pentru efectuarea unor studii la presiuni mult mai mari s-a propus tehnica presării directe a unor dornuri, denumite ulterior nicovale ("anvil"), care în cazul unor forțe de apăsare suficient de mari și a unor suprafețe mici (în vârful nicovalei), asigură presiuni extrem de mari. Materialele de construcție trebuie să reziste doar la comprimare. În acest

sens s-au realizat repere din carburi metalice sau din diamant cu care s-au obținut presiuni statice de ordinul 1000 kbar (Mbar).[27;131].

Schema constructivă a unui astfel de aparat este reprezentată în fig.1-2.5.

La astfel de aparate există o repartiție neuniformă a presiunii; foarte mare în zona centrală și diminuată mult spre exterior, astfel gradientii de presiune ce apar sunt influențați de grosimea, compresibilitatea, modul de forfecare a probei, de paralelismul suprafețelor de apăsare.

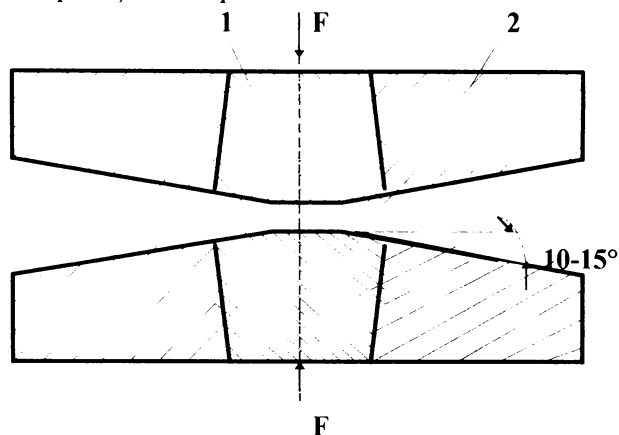


Fig.1-2.5. Aparat tip nicovală pentru presiuni înalte.
1- pistoane ; 2- inele de susținere.

Realizarea pistoanelor se face din cristale de diamant atunci când sunt necesare studii optice cu raze X. Există varianta constructivă la care fascicolul de raze X este perpendicular pe axa nicovalei, dar în acest caz proba studiată se afla la presiuni diferite și varianta constructivă în care fascicolul de raze X este axial, deci pistoanele sunt perforate pentru fascicolul incident.[25;35;140]

1-2.2. Măsurarea presiunii în camerele de presiune înaltă.

În camerele de presiune ridicată raportul dintre forța de presare F și secțiunea S permite calculul unei presiuni ideale, $p_c = F/S$, care este diferită de presiunea reală p_r , ce acționează local. Există variații ale presiunii atât datorită sistemelor de susținere laterală și frecării față de materialul de etanșare, cât și repartizării neuniforme în secțiune (gradientii de presiune) datorită faptului că mediile de presare nu sunt perfect hidrostatice. Toate acestea conduc la realizarea unor presiuni reale mai mici decât presiunea rezultată din calcul, $p_r < p_c$. Prin urmare este necesar să se găsească metode de etalonare a aparatelor de presiune ridicată.

Metodele de etalonare întrebunțate în tehnica presiunilor înalte se bazează pe modificarea unor proprietăți fizice ale materialelor, caracteristice pentru anumite valori ale presiunii, modificări ce se constituie într-o scară a presiunilor.

I-2.2.1. Scara presiunii bazată pe modificarea compresibilității și conductivității electrice a metalelor.

P.W.Bridgman a studiat efectul presiunii asupra compresibilității materialelor, constatând că unele metale prezintă variații bruște la valori caracteristice pentru anumite materiale (bariu, bismut, cesiu, taliiu, etc.). Dependența modificării relative a volumului, V/V_0 , în funcție de presiune este ilustrată în fig.1-2.6. [27; 28; 51;131]

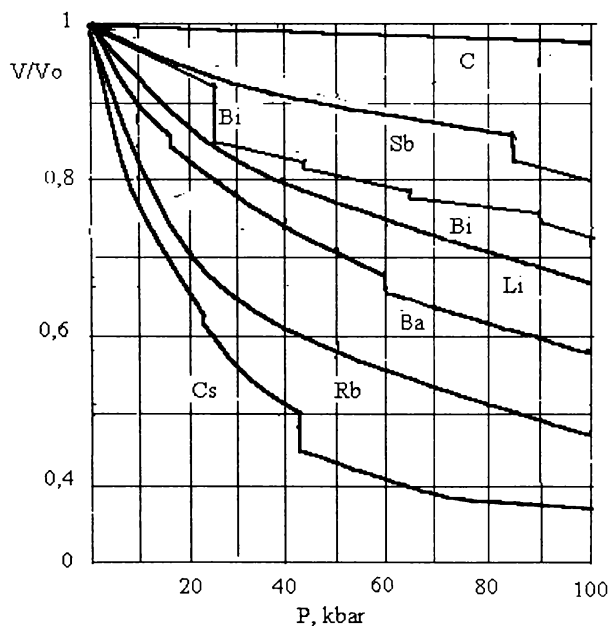


Fig.1-2.6. Dependența volumului relativ V/V_0 în funcție de presiune, P .

Modificările de compresibilitate determină variații ale conductivității (rezistenței electrice) mult mai ușor de sesizat, fapt ce permite etalonarea camerelor de presiune ridicată în funcție de aceste transformări (fig.1-2.7 și 1-2.8).

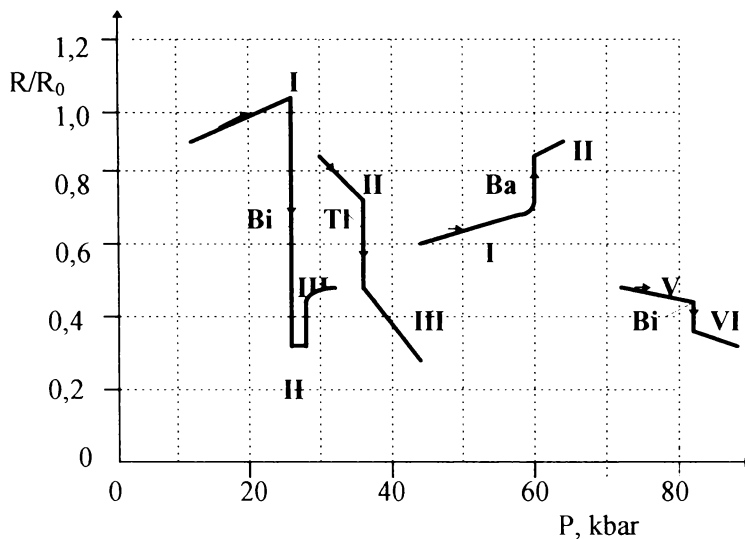


Fig.I-2.7. Variația rezistenței electrice relative, R/R_0 în funcție de presiune, P pentru unele metale folosite ca etalon.

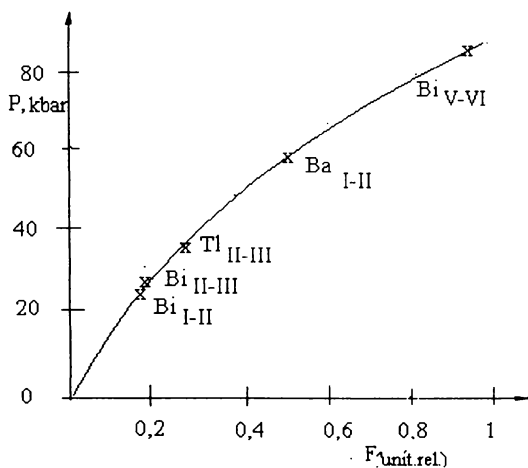


Fig.I-2.8. Diagrama de etalonare a camerelor de presiune ridicată. Variația presiunii realizate, P în funcție de forța preseii, F (unit. rel.)

Studiile lui G.C.Kennedy și La Mori [51; 89] au condus la scara de presiuni bazată pe transformările de fază ale unor metale (tabelul I-2.1).

Tabelul I-2.1. Scara presiunilor (20 ÷ 50 kbar)

Transformarea	Presiunea, kbar
Bi _I → Bi _{II}	25,41 ± 0,05
Bi _{II} → Bi _{III}	26,97 ± 0,19
Tl _{II} → Tl _{III}	36,69 ± 0,10
Cs _{II} → Cs _{III}	41,8 ± 1

Cercetările ulterioare au permis completarea scării de presiune și extinderea acesteia peste 100 kbar, prin includerea tranzițiilor Fe, Ba, Pb, a unor aliaje Fe-Co sau altor compuși binari (InSb - GaSb; KCl - NaCl; etc.), scară acceptată din anul 1975 (tabelul I-2.2), [134].

Tabelul I-2.2. Puncte fixe pentru etalonarea presiunilor.

Transformarea	Presiunea, kbar	Transformarea	Presiunea, kbar
Bi (I → II)	25 (25,4)*	Ba (II → III)	120 (144)*
Tl (II → III)	36,7	Pb (I → II)	130 (160)*
Ba (I → II)	53	ZnS	150 (240)*
Bi (IV → VI)	74 (88)*	Fe _{0,8} Co ₀ (α → ε)	190
Fe (α → ε)	112 (133)*	GaP	230

*Valori acceptate până în anul 1971.

I-2.2.2. Manometre electrice.

Presiunile mari, statice sau cu variație lentă se pot măsura prin utilizarea modificării în funcție de presiune a unor proprietăți electrice: rezistență, capacitate, inducție, efect piezoelectric, etc.

Manometrul rezistiv are la bază variația aproape liniară a rezistenței electrice a unor materiale cu presiunea:

$$R_p = R_0(1 + k_p P) \quad (I-2.10)$$

în care R_p și R_0 sunt rezistențele electrice la presiunea P , respectiv la presiunea atmosferică, iar k_p este coeficientul de presiune al materialului din care este confecționată rezistența electrică.

Acest coeficient este specific pentru fiecare material, inclusiv pentru diferite compoziții ale unui aliaj. Se utilizează în mod frecvent manganina (aliaj ce conține 80 ÷ 84 % Cu, 11 ÷ 13 % Mn, 2,5 ÷ 3,5 % Ni).

Se observă că:

$$R_p - R_0 = \Delta R_p = k_p R_0 P \quad (I-2.11)$$

respectiv,

$$k_p = \frac{\Delta R}{R_0 \cdot P} = \frac{R_p - R_0}{R_0 \cdot P} \quad (I-2.12)$$

Coeficientul k_p pentru manganină este pozitiv și cuprins între $2 \cdot 10^{-3}$ și $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$. În intervalul 0-30 kbar variația liniară a coeficientului are o eroare de max. 2 %

În experimentările efectuate, P.W.Bridgman a utilizat fir de manganină având diametrul 0,127 mm și lungimea 5 m, conducând la o rezistență $R_0 = 12 \Omega$. În prezent se utilizează fire cu diametrul mult mai mic (0,03 mm) și astfel se realizează rezistențe de ordinul sutelor de ohm, iar precizia de măsurare a acestor rezistențe poate atinge $10^{-4} \Omega$, ceea ce conduce la erori de măsură sub 1 %. Este necesar însă, să se evite variații ale temperaturii pentru a diminua efectul modificării rezistenței cu temperatura $R_t = f(t)$. Obișnuit, rezistența se măsoară cu o punte Wheatstone alimentată cu curent a cărui tensiune este de max. 6 V pentru a evita încălzirea firului de manganină. Pentru a se reduce influența altor factori, bobinarea firului se face cu multă grijă; rezultate foarte bune se obțin utilizând bobine toroidale fără miez, cu dublă înfășurare, pentru eliminarea inductanței, iar firul este lăsat liber pentru evitarea tensiunilor mecanice. Bobina de manganină trebuie tratată în prealabil la temperatură de cca 140°C timp de câteva zile și apoi menținută câteva ore la presiune superioară celei la care urmează a fi utilizată pentru măsurare [131].

Ca materiale rezistive se pot utiliza și discuri de cărbune sau semiconductori.

De asemenea se pot obține rezultate bune utilizând fire din aliajul Au-Cr (2,1 % Cr), care deși are coeficientul k_p mai mic de trei ori decât al manganinei, are o stabilitate termică mai bună și posibilități de sudură cu fire de platină și cupru.

Manometrele bazate pe efectul piezoelectric utilizează traductoare din monocristale de cuarț sau titanat de bariu, care sub influența presiunii se încarcă cu electricitate pe cele două fețe opuse, valoarea curentului fiind proporțională cu forța (presiunea) de apăsare. Acest tip de manometru oferă posibilitatea urmării fidele a variațiilor rapide de presiune în timp.

I-2.3. Măsurarea temperaturii în camera de presiune înaltă.

Temperatura din interiorul camerelor de presiune ridicată se poate măsura cu ajutorul termocuplelor introduse în incinta de lucru, prin urmărirea puterii electrice consumate pentru încălzire, prin sesizarea punctelor de topire ale unor metale, etc.

I-2.3.1. Efectul presiunii asupra termocuplelor și topirii metalelor.

Metoda de măsurare a temperaturii cu ajutorul termocuplelor este cea mai directă dar necesită luarea în considerare a dependenței tensiunii termoelectromotoare funcție de presiune și efectuarea corecțiilor corespunzătoare. S-a observat că modificarea indicațiilor termocuplelor datorită influenței presiunii, reprezintă suma algebrică a corecțiilor individuale pentru fiecare material din componența termocuplei (fig. I-2.9).

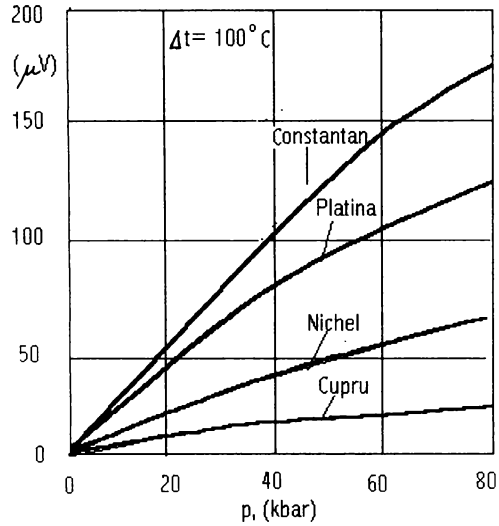


Fig.I-2.9. Influența presiunii, P asupra tensiunii electromotoare, ΔU , a unor metale (aliaje), la $\Delta t = 100^\circ\text{C}$.

F.P.Bundy [29;34] a stabilit corecțiile de temperatură Δt_c pentru diferite termocuple în domeniul de presiune 0 - 100 kbar și diferența de temperatură $\Delta t = 100^\circ\text{C}$ (fig.I-2.10). Rezultatele obținute de F.P.Bundy concordă cu datele obținute de P.W.Bridgman în intervalul mai restrâns de presiune în care s-au făcut determinările.

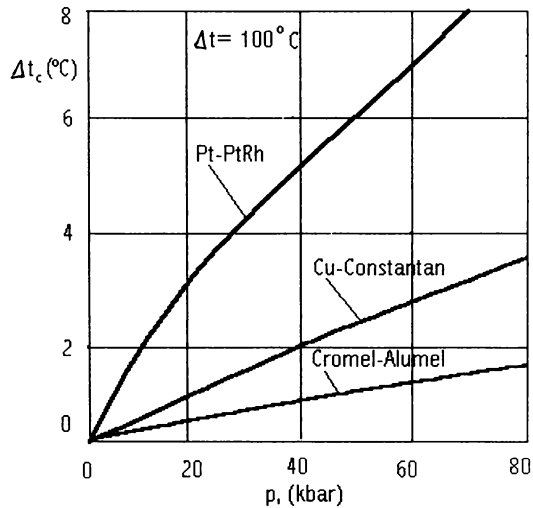


Fig.I-2.10. Dependența corecției de temperatură, Δt_c în funcție de presiune P, pentru câteva termocuple, la $\Delta t = 100^\circ\text{C}$.

In fig.I-2.11 se indică corecția de temperatură pentru termocuplele Pt-PtRh la diferite presiuni. Prin extrapolare s-a stabilit că la 100 kbar și 1000°C corecția de temperatură necesară a se efectua este de 134°C.

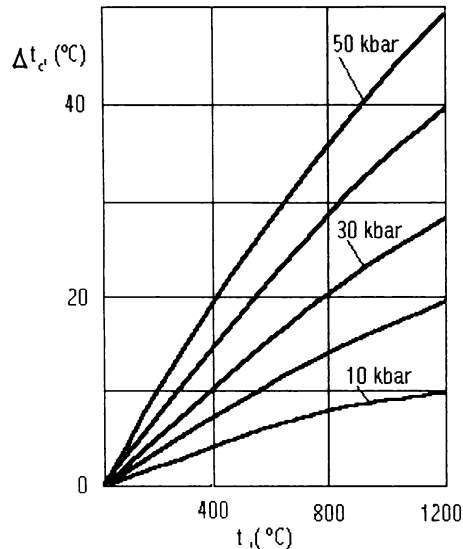


Fig.I-2.11 . Corecția de temperatură Δt_c pentru termocuplul Pt-PtRh la diferite presiuni și temperaturi.

Utilizarea punctelor de topire ale unor metale constituie o metodă frecvent aplicată pentru aprecierea temperaturii în camerele de presiune ridicată.

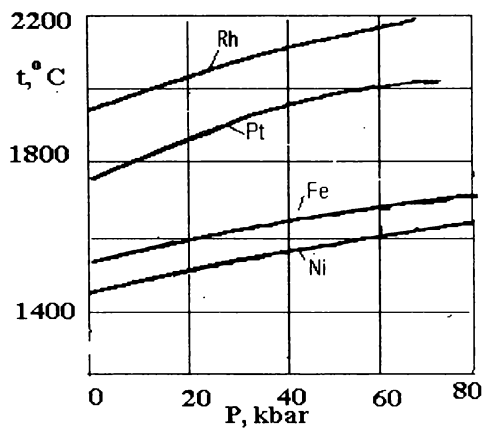
R.E.Hanneman și H.M.Strong [67] au studiat variația temperaturii de topire a unor metale (indiu, staniu, germaniu, etc) în funcție de presiune și au utilizat ulterior aceste valori modificate ca o posibilitate de măsurare a presiunii/temperaturii cu sensibilitate foarte bună (variație de 3 ÷ 4 grade/kbar).

In tabelul I-2.3 se prezintă temperaturile de topire ale indiumului și staniului la diferite presiuni.

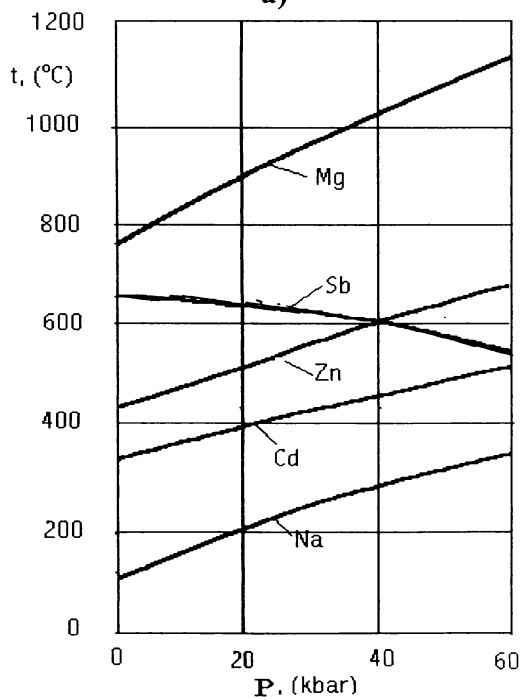
Tabelul I-2.3 . Influența presiunii asupra temperaturii de topire la In și Sn.

Presiunea kbar	Temperatura de topire, °C	
	indiu	staniu
0	156	232
10	202	268
20	242	294
30	275	317
40	325	368
50	360	414
75	410	494

În fig.I-2.12 se redă dependența temperaturii de topire a unor metale în funcție de presiune



a)



b)

Fig. I-2.12 a,b. Variația temperaturii de topire a unor metale în funcție de presiune

I. 3. EFECTUL PRESIUNII INALTE ASUPRA UNOR PROPRIETATI ALE SUBSTANTELOR

I-3.1. Compresibilitatea materialelor.

Efectul presiunii asupra materialelor se manifestă prin micșorarea volumului, ΔV în raport cu volumul V_0 , existent la presiunea atmosferică .

Coefficientul de compresibilitate volumică χ este definit prin relația:

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (I-3.1)$$

și este corelat cu modulul de elasticitate (Young), E și modulul de forfecare, G:

$$\chi = \frac{9}{E} - \frac{3}{G} \quad (I-3.2)$$

Inversul coeficientului de compresibilitate este numit modulul de compresibilitate K, ($K = 1/\chi$).

Variația relativă a volumului $\Delta V/V_0$ se exprimă prin relații polinomiale de tipul:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = a \cdot P + b \cdot P^2 + c \cdot P^3 \quad (I-3.3)$$

Astfel de relații au fost stabilite de către P.W.Bridgman pentru diferite materiale [27].

Pentru fier relația particularizată are forma:

$$-\frac{\Delta V}{V} = 5,9899 \cdot 10^{-3} \cdot P - 2,1886 \cdot 10^{-6} \cdot P^2 \quad (I-3.4)$$

la $t=35^\circ\text{C}$, valorile presiunii P fiind exprimate în kbar.

Pentru elementele sistemului periodic, s-a constatat o corelare în funcție de numărul atomic Z și poziția în perioadă (fig.I-3.1), Li, Na, K, Rb, Cs având cel mai mare coeficient de compresibilitate χ , respectiv valori foarte ridicate pentru constantele a și b din ecuația I-3.3.

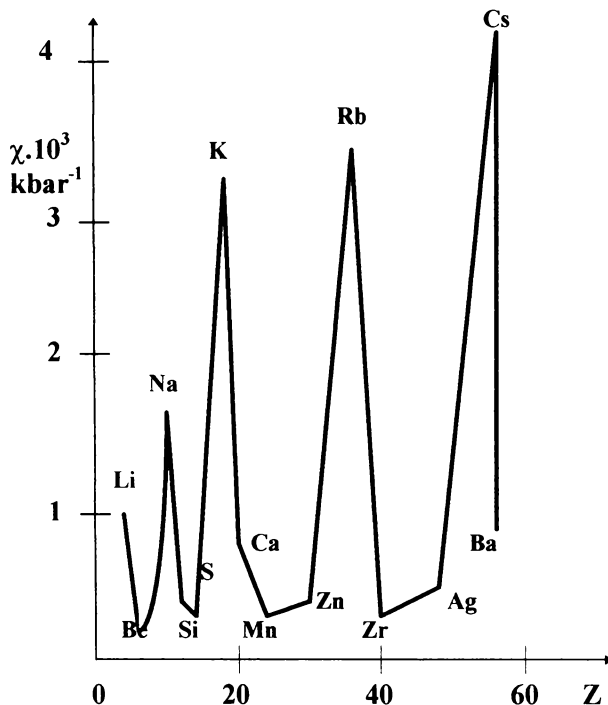


Fig.1-3.1. Dependența coeficientului de compresibilitate, χ în funcție de numărul atomic, Z , pentru unele elemente din sistemul periodic.

Valorile volumului relativ, V/V_0 pentru unele metale la diferite presiuni, determinat prin metoda piston-cilindru sunt redată în tabelul I-3.1 .

Tabelul I-3.1. Modificarea volumului relativ în funcție de presiune pentru unele metale.

Presiunea kbar	Alumi- niu	Bariu	Bismut	Cupru	Fier	Taliu	Zinc
5	0,9937	0,9408	0,9845	0,9967	0,9971	0,9870	0,9920
10	0,9876	0,9083	0,9704	0,9935	0,9943	0,9740	0,9843
20	0,9760	0,8396	0,9460	0,9872	0,9889	0,9525	0,9697
30	0,9650	0,7864	0,8452*	0,9811	0,9838	0,9332	0,9563
40	0,9546	0,7413	0,8279*	0,9753	0,9790	0,9104*	0,9440
Densitatea normală ρ , kg/m ³	2700	3590	9800	8940	7870	11850	7140

*Bismutul prezintă tranziții la 25,4 kbar (I → II) și 27 kbar (II → III), iar taliul la 36,7 kbar (II → III).

La creșterea presiunii se remarcă scăderea mai accentuată a volumului bariului și bismutului. Pentru fier, cupru și aluminiu scăderea volumului este mai puțin pronunțată.

I-3.2. Compresibilitatea lichidelor

În cadrul variațiilor mici de presiune lichidele sunt, practic necompresibile, dar în domeniul larg impus de tehnica presiunilor înalte, compresibilitatea devine considerabilă. Până la 1000 atm (1 kbar), pentru majoritatea lichidelor, micșorarea volumului reprezintă $5 \div 10$ %, dar prin comprimare până la 50 kbar reducerea acestuia este de cca 40 %.

În acest domeniu, studii sistematice au făcut P.W. Bridgman și S.D. Hamann [27; 28; 66; 131].

În tabelul I-3.2 se redă micșorarea volumului în funcție de presiune pentru câteva lichide la temperatura de 25°C.

Tabelul I-3.2. Modificarea volumului relativ în funcție de presiune pentru unele lichide.

Presiunea kbar	Variația relativă a volumului, V/V_0			
	Alcool metilic	Alcool n-propilic	Alcool izo-propilic	n-heptan
5	0,815	0,840	8,,33	8,802
10	0,757	0,786	0,773	0,734
20	0,694	0,722	0,712	0,638*
30	0,658	0,689	0,675	0,606
40	0,636	0,661	0,647	0,584
50	0,620	0,939	0,626	-
Densitatea normală ρ , kg/m ³	791	803	785	683

* n-heptan se solidifică la 11,5 kbar.

Compresibilitatea lichidelor în funcție de presiunea P se reprezintă adesea prin ecuația Tait:

$$V_p = V_0 \left(1 - C \cdot \log \frac{B - P}{B - P_0} \right) \quad (I-3.5)$$

în care B și C sunt constante specifice pentru fiecare lichid.

I-3.3. Solidificarea substanțelor.

Ca efect imediat al creșterii pronunțate a presiunii este solidificarea lichidelor.

Prin creșterea presiunii până la 1000 atm (1 kbar) se produce, în general, o creștere a punctului de topire cu $15 \div 50^\circ\text{C}$, dar la presiuni mai mari de 10 kbar, majoritatea lichidelor organice se solidifică la temperatura mediului ambiant.

Panta dT/dP din ecuația Clapeyron $dT/dP = T \cdot \Delta V / \Delta H$ este în mod normal pozitivă (ΔH este diferența între entalpiile celor două stări de agregare).

Doar câteva substanțe: H_2O , D_2O , Ga, Bi, Sb la presiune atmosferică sunt mai dense în faza lichidă decât în faza solidă.

Există studii sistematice referitoare la influența presiunii asupra temperaturii de solidificare a diferitelor substanțe, indicând creșterea acesteia.

În funcție de aceste transformări cu sisteme cunoscute: substanță - presiune - temperatură, se permite aprecierea (etalonarea) temperaturii din camerele de presiune ridicată, prin sesizarea transformării de stare a substanțelor.

Pentru sodiu, prin mărirea presiunii la 12 kbar temperatura de solidificare crește de la $97,6^\circ\text{C}$ la $177,2^\circ\text{C}$ și se micșorează de două ori variația volumului ΔV între faza lichidă și solidă.

I-3.4. Rezistența electrică

Majoritatea materialelor prezintă o scădere a rezistivității electrice, cu creșterea presiunii, raportul rezistenței electrice la presiune ridicată, R_p și rezistența electrică la presiunea atmosferică, R_0 fiind în general subunitar.

Scăderea este mai accentuată la început și mai lentă în domeniul presiunilor înalte, aceasta conducând la aprecierea unei comportări normale.

În domeniul presiunilor până la 100 kbar, valoarea R_p/R_0 este redată, pentru unele metale, în tabelul I-3.3:

Tabelul I-3.3. Rezistența electrică relativă, R_p/R_0 în funcție de presiune, P pentru unele metale.

Metalul	Presiunea, P, kbar		
	20	60	100
Co	0,98	0,96	0,95
Cu	0,96	0,90	0,88
Fe	0,95	0,89	0,85
Mg	0,90	0,82	0,77
Zn	0,88	0,75	0,68
Sn	0,83	0,65	0,55
Pb	0,77	0,57	0,44

Dependența de presiune a rezistenței electrice pentru metale a fost studiată în contextul înregistrării unor tranziții de fază, când se produc modificări specifice ale rezistenței electrice la unele metale, corespunzător modificării rețelei cristalografice (fig.I-2.5. pentru Bi, Ba, Tl, respectiv fig.I-3.2 pentru Ca, Cs, Na, Sn).

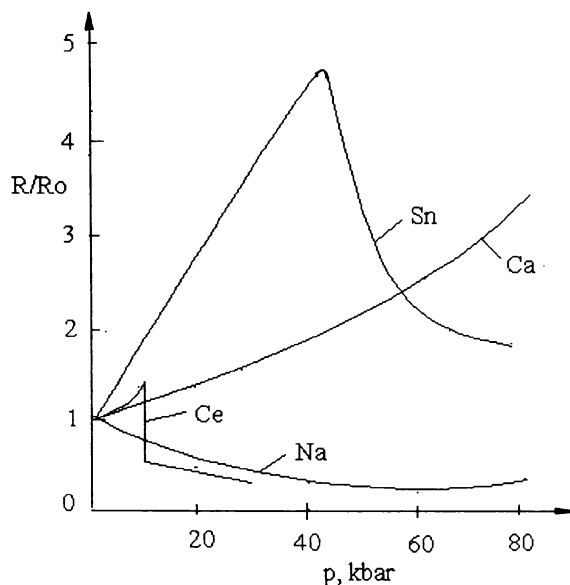


Fig.I-3.2. Dependența rezistenței electrice relative, R/R_0 în funcție de presiune, P , pentru unele metale.

Caracterizarea dependenței rezistenței electrice de presiunea la care este supus materialul se face prin coeficientul baric α_p , considerat prin analogie cu alte proprietăți:

$$\alpha_p = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_T \quad (I-3.6)$$

sau
$$R_p = R_0 (1 + \alpha_p \cdot \Delta P) \quad (I-3.7)$$

Pentru unele metale se indică acest coeficient în tabelul I-3.4 la presiunile 10 respectiv 30 kbar și diferite temperaturi.

Tabelul I-3.4 .Valorile coeficientului baric, $\alpha_p \cdot 10^3$, (kbar^{-1}).

Metalul	Temperatura, °C	P=10 kbar	P=30 kbar
Co	24	-0,91	-0,81
Cu	30	-1,83	-2,46
Fe	30	-2,30	-1,93
Ni	25	-1,85	-1,76
Pt	23	-1,91	-1,81
Zn	40	-8,93	- 6,85

Aceste modificări ale rezistenței electrice se explică prin faptul că presiunea acționează asupra distanțelor interatomice și în consecință asupra forțelor de interacțiune, ducând la mărirea conductivității electrice, la modificarea unor proprietăți magnetice.

Legătura dintre compresibilitatea metalelor și structura lor electronică este evidențiată de dependență dintre volumul atomic (molar) și numărul de ordine al elementelor, la diferite presiuni. Comprimarea metalelor asigură o apropiere a atomilor și crește energia de interacțiune, conducând la suprapunerea nivelelor energetice, iar la presiuni foarte mari se poate ajunge la o distribuție statistică a electronilor față de distribuția ordonată pe nivele energetice. Astfel, la presiuni foarte mari se realizează ionizarea completă a atomilor, deci toate solidele devin metale. Dispare în acest fel periodicitatea remarcată la dependența volumului atomic în funcție de numărul de ordine (fig.I-3.1).

Prin modificarea structurii electronice a materialelor se modifică proprietățile electrice și magnetice, în paralel cu proprietățile mecanice. În ansamblu, efectele presiunii asupra proprietăților electrice se explică prin: [132]

- a) - schimbarea structurii zonale a materialului;
- b) - apariția unor structuri cristaline noi (tranziții de fază);
- c) - modificarea oscilațiilor rețelei ;
- d) - variația energiei Fermi; coeficientul baric al suprafeței Fermi este corelat cu coeficientul de compresibilitate χ (relația I-3.1)

$$\frac{d(\ln S)}{dP} = \frac{3}{2} \chi \quad (I-3.8)$$

Datele experimentale concordă satisfăcător cu cele calculate. Pentru unele metale alcaline valorile sunt redată în tabelul I-3.5.

Tabelul I-3.5. Concordanța între valorile calculate și măsurate ale coeficientului baric al suprafeței Fermi. [132]

Metalul	$\frac{d(\ln S)}{dP}$ (10^{-2} GPa)	Coeficientul de compresibilitate, χ	
		calculat (10^{-2} GPa)	măsurat (10^{-2} GPa)
K	17,18	25,77	31
Rb	21,1	31,6	32
Cs	26,8	40,2	50

Presiunile înalte influențează și proprietățile de supraconductorii ale unor materiale. Pentru majoritatea metalelor, temperatura de tranziție în starea supraconductoare scade prin mărirea presiunii, iar unele nemetale (ex.fosforul, iodul) pot deveni supraconductoare. Si hidrogenul metalic poate deveni supraconductor la presiuni înalte.

Pentru câteva elemente se prezintă valoarea temperaturii de tranziție în starea supraconductoare, la diferite presiuni (tabelul I-3.6) [132].

Tabelul I-3.6. Efectul presiunii asupra temperaturii de tranziție în starea supraconductoare, la unele metale.

Elementul	Presiunea	Temperatura de tranziție în starea supraconductoare, K
Aluminiu	1 atm	1,18
	23 kbar	0,65
	62 kbar	0,075
Plumb	1 atm	7,2
	50 kbar	5,4
	100 kbar	2
Siliciu	1 atm	9,9
	100 kbar	7,4
	140 kbar	6,4
Staniu	1 atm	3,72
	4 kbar	3,50
	8 kbar	2,34
Thoriu	1 atm	1,37
	70 kbar	0,9
	160 kbar	0,7

Prin utilizarea presiunilor înalte se urmărește obținerea unor compuși cu proprietăți supraconductoare la temperaturi mai ridicate, pentru a fi utilizați în construcția aparaturii electrice; unele rezultate fiind încurajatoare. Astfel azotura de molibden obținută la presiunea de 40 kbar are temperatura de tranziție în starea de supraconductibilitate 14,8 K față de produsul sintetizat chimic la presiune atmosferică, pentru care temperatura similară este 12 K [132].

I-3.5. Proprietăți magnetice. Temperatura Curie.

Presiunea ridicată influențează unele proprietăți magnetice: structură magnetică, magnetizație de saturație, temperatura Curie, anizotropia magnetocristalină.

Pentru diverse materiale studiate, din acest punct de vedere, efectele presiunii ridicate sunt semnificative.

De exemplu, pentru fier a fost pusă în evidență tranziția $\alpha \rightarrow \gamma$; la creșterea presiunii se produce scăderea temperaturii de transformare (fig. I-3.3) [15; 132]

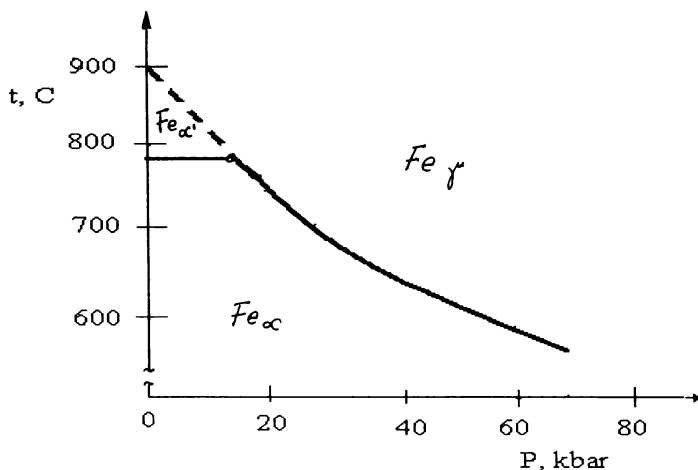


Fig.I-3.3. Influența presiunii asupra tranziției $\alpha \rightarrow \gamma$ a fierului

În schimb, la acest metal nu se produce modificarea temperaturii Curie prin aplicarea presiunii hidrostactice ($t_c = 769^\circ\text{C}$).

Pentru nichel se produce creșterea temperaturii Curie, față de valoarea corespunzătoare presiunii atmosferice: $t_{c,0} = 358^\circ\text{C}$. Creșterea temperaturii Curie $\Delta t_c = t_{c,p} - t_{c,0}$ este indicată în tabelul I-3.7.

Tabelul I-3.7. Creșterea temperaturii Curie pentru nichel în funcție de presiune.

Presiunea, P kbar	20	40	60	80	100
Creșterea temperaturii Curie pentru nichel, $^\circ\text{C}$.	8	15	21	25	28

La unele aliaje Fe-Ni, modificarea temperaturii Curie este funcție și de compoziție și de presiune, după cum rezultă din tabelul I-3.8.

Tabelul I-3.8 . Variația temperaturii Curie Δt_c , pentru aliajele Fe-Ni.

Compoziția aliajului Fe-Ni		Presiunea, P, kbar		
% Fe,	% Ni	20	40	60
0	100	+8	+15	+21
36	64	-2	-10	-24
47	53	-31	-64	-93
64	36	-62	-128	-

Față de nichelul pur se observă schimbarea sensului variației; la metalul pur fiind remarcată creșterea temperaturii Curie, iar la aliajele acestuia se produce o scădere, cu atât mai accentuată cu cât crește conținutul fierului, respectiv crește presiunea.

Schimbarea sensului variației se explică prin tranzițiile cristalografice: în fază “cub cu volum centrat (c.v.c.)” aliajele sunt feromagnetice, momentele magnetice fiind orientate paralel. În faza “cub cu fețe centrate (c.f.c.)” există ordonare feromagnetică și antiferomagnetică. Asemănător se comportă și aliajele nichel-mangan. Modificări ale temperaturii Curie au fost observate și la elementele din grupa pământurilor rare: samariu, gadoliniu, europiu, etc. sau aliaje ale acestora utilizate cu mult succes în confecționarea magneților permanenți. Temperatura Curie este foarte scăzută pentru acești compuși (pentru Gd, $t_{c,0} = 292 \text{ K}$). În fig. I-3.4 se prezintă influența presiunii asupra temperaturii Curie la câteva materiale cu importanță tehnică.

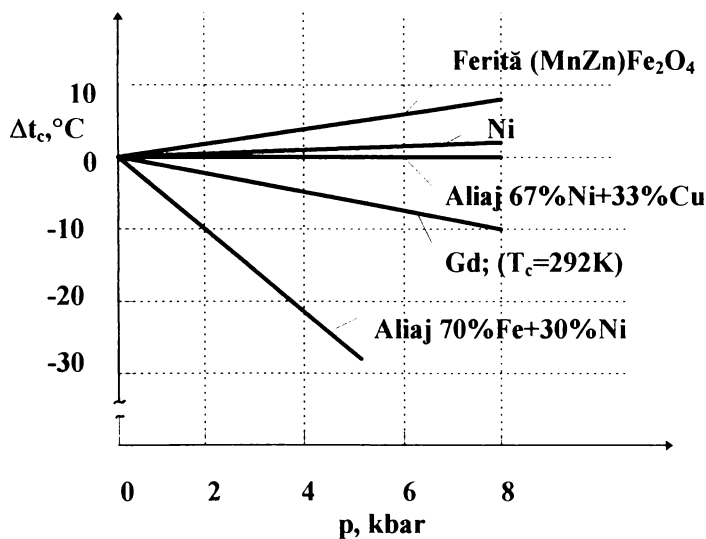


Fig.I-3.4.Variația temperaturii Curie, Δt_c cu presiunea pentru unele materiale.

I.4. TRANSFORMARI DE FAZA SI REACTII CHIMICE LA PRESIUNI RIDICATE

Efectul combinat al presiunii și temperaturii asupra substanțelor determină în multe cazuri transformări enantiotrope, deci reversibile atât la unele elemente din sistemul periodic, prin modificarea sistemului cristalografic (sulf, fosfor, carbon, fier, bismut, bariu, cesiu, galiu, germaniu, siliciu, staniu, stibiu, etc.) cât și în sisteme metalice binare/aliaje de tipul Fe-C; Fe-Si; Fe-Ni, Bi-Sn, In-Bi, etc.), în domeniul carburilor, nitrurilor (BN). De asemenea se produc modificări în echilibrul și cinetica unor reacții chimice, apar produse cu proprietăți mult schimbate.

I.4.1. Transformări de fază la metale .

Dintre multiplele transformări de fază ale metalelor, studiate în literatura de specialitate se vor exemplifica cele referitoare la transformările bismutului, bariului, taliului, transformări ce au implicații deosebite în etalonarea presiunilor ridicate.[51; 132; 140]

I.4.1.1 Tranziția bismutului.

Bismutul este considerat metalul de referință ale cărui transformări de fază sunt utilizate pentru calibrarea reactoarelor de presiune ridicată. Diagrama de fază $t=f(p)$ pentru bismut este redată în fig.I-4.1.

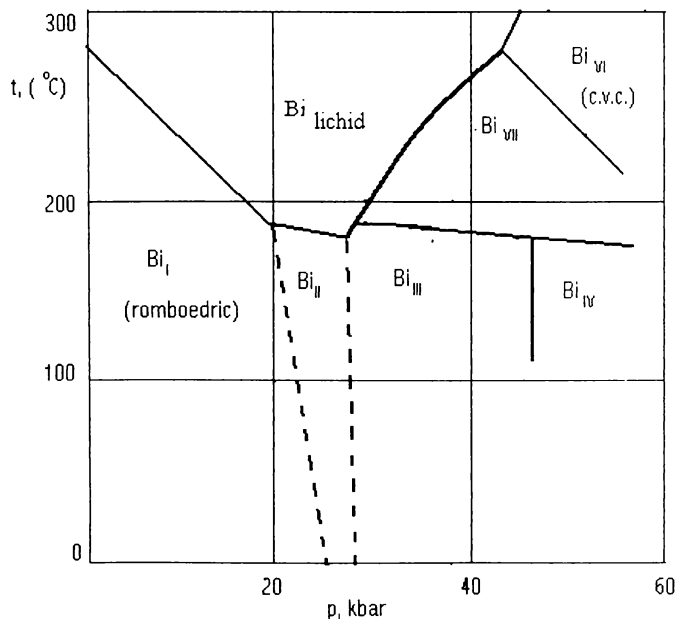


Fig. I-4.1. Diagrama t-p a bismutului.

Sunt avute în vedere transformările:

$\text{Bi}_I \longrightarrow \text{Bi}_{II}$ la $P = 25,5$ kbar; $\Delta V/V = 4,76 \%$

$\text{Bi}_{II} \longrightarrow \text{Bi}_{III}$ la $P = 26,9$ kbar; $\Delta V/V = 3,4 \%$

$\text{Bi}_V \longrightarrow \text{Bi}_{VI}$ la $P = 76,7 \pm 1,8$ kbar

[133; 140]

Aceste transformări, pe lângă modificarea structurii cristalografice, respectiv modificarea relativă a volumului, determină modificări pronunțate ale conductivității (rezistenței) electrice și unele din aceste transformări sunt folosite pentru calibrarea presiunii (fig.I-2.7.).

Caracteristicile structurale ale fazelor bismutului (Å):

Bi_I romboedric $a = 4,746$

Bi_{II} monoclinic $a = 6,674$; $b = 6,177$; $c = 3,304$

Bi_{VI} cubic (volum centrat) $a = 3,800$

I.4.1.2. Tranzitia bariului.

Diagrama de fază $t = f(p)$ a bariului indică tranziția $\text{Ba}_I \longrightarrow \text{Ba}_{II}$ la presiunea de $55,3 \pm 1,2$ kbar la temperatura de 25°C . Tranziția $\text{Ba}_{II} \longrightarrow \text{Ba}_{III}$ are loc în intervalul $122 \div 126$ kbar, dar este mai puțin utilizată pentru calibrarea presiunilor.

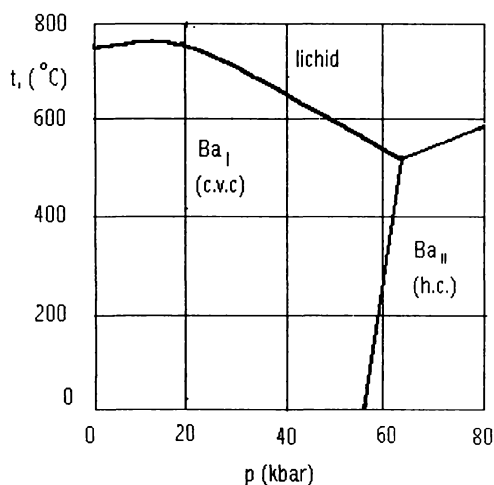


Fig. I-4.2 . Diagrama t-p a bariului

Caracteristicile structurale ale fazelor bariului sunt (Å):

Ba_I - cubic (volum compact), $a = 5,013$

Ba_{II} - hexagonal compact, $a = 3,901$

Ba_{III} - cubic (fețe centrate)

Modificarea bruscă a conductivității (rezistenței) electrice pentru $Ba_{II} \rightarrow Ba_{III}$ ce are loc la presiunea de $P = 59$ kbari este reprezentată în fig. I-2.7.

I-4.1.3. Tranziția taliului.

Particularitatea diagramei de fază a taliului constă în faptul că la presiuni mai mari, fazele Tl_I și Tl_{II} trec într-o nouă fază, de asemeni solidă, Tl_{III} .

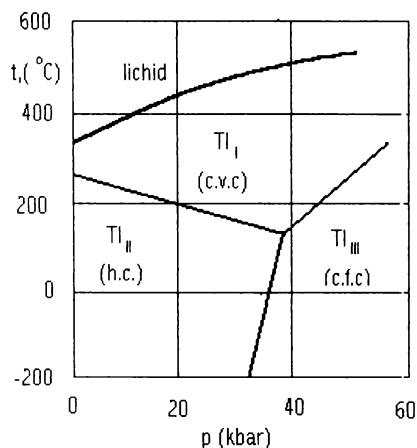


Fig.I-4.3. Diagrama t-p a taliului

Punctul triplu are coordonatele $t = 115^\circ\text{C}$ și $p = 38$ Kbar.

Pentru calibrarea presiunii se consideră de referință tranziția $Tl_{II} \rightarrow Tl_{III}$ la $p = 36,7 \pm 0,5$ kbar ce se produce la temperatura $t = 25^\circ\text{C}$ (fig.I-2.7)

Caracteristicile structurale ale fazelor taliului sunt:

Tl_I cubic (volum centrat) $a = 3,882 \text{ \AA}$

Tl_{II} hexagonal (compact) $a = 3,45 \text{ \AA}$; $c = 5,524 \text{ \AA}$

Tl_{III} cubic (fețe centrate) $a = 4,778 \text{ \AA}$

I.4.2. Transformarea de fază a fosforului



Fosforul alb și fosforul negru reprezintă forme alotropice extreme, deosebite prin sistemul de cristalizare, reactivitatea chimică, stabilitatea termică, etc.

Fosforul alb se prezintă ca o masă transparentă, cristalizată în sistemul cubic, având la bază rețele de molecule cu 4 atomi amplasați în vârfurile unui tetraedru regulat, cu distanța între atomi de $0,221$ nm. Rețelele sunt unite între ele prin forțe Van der Waals.

În sistemul de cristalizare a fosforului negru fiecare atom este legat tot prin trei covalențe de alți trei atomi; doi aflați în același plan, iar al treilea aflat într-un plan paralel la distanță de 0,324 nm, formând astfel o rețea hexagonală.

Între cele două stări alotropice extreme, există o serie de varietăți de fosfor roșu, în care straturile paralele de atomi nu se întind uniform prin tot cristalul. Cu cât rețeaua este mai compactă, culoarea este mai închisă, iar densitatea mai mare:

<u>Varietatea fosforului</u>	Densitatea, kg/m ³
- alb	1820
- roșu deschis	1880
- roșu	2200
- violet	2320
- negru	2700

Fosforul negru reprezintă forma cea mai săracă în energie, deci este stabil la presiune ridicată.

Transformarea: $P_{\text{alb}} \rightarrow P_{\text{roșu}}$ se realizează prin încălzire în absența aerului, la temperatura de cca. 280°C. Studiul acestei transformări a pus în evidență faptul că mărirea presiunii conduce la posibilitatea scăderii temperaturii de transformare cu efecte favorabile asupra reducerii sublimării.

Diagrama de fază $p = f(t)$, la transformarea fosforului roșu în fosfor negru este indicată în fig. I-4.4. [95].

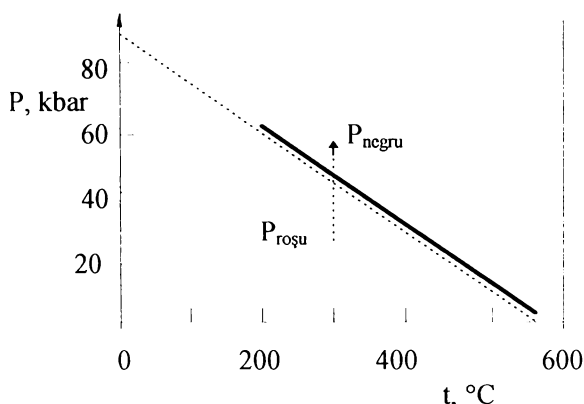


Fig.I-4.4. Corelarea temperaturii și presiunii de transformare a fosforului roșu în fosfor negru.

Acestei transformări îi corespunde relația:

$$T = T_0 + \alpha \cdot p \quad (I-4.1)$$

în care:

- T - temperatura de echilibru, K;
- p - presiunea de transformare, kbar;
- α - coeficientul baric, kbar⁻¹.

Valoarea α se corelează cu relația:
$$\frac{\alpha}{T} = \frac{\Delta V}{\Delta H + RT} \quad (I-4.2)$$

în care variațiile volumului ΔV și entalpia ΔH la transformarea $P_{\text{roșu}} \rightarrow P_{\text{negru}}$ sunt:

$$\Delta V = -15 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad \text{și} \quad \Delta H = 48 \text{ kcal/mol}$$

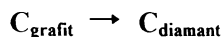
rezultând valoarea $\alpha = -6,35 \text{ K/kbar} = -63,5 \text{ K/GPa}$

respectiv relația:

$$T = 833 - 6,35 \cdot p \quad (I-4.3)$$

p fiind exprimat în kbar.

I.4.3. Transformarea de faza a carbonului



Grafitul și diamantul reprezintă două forme ale carbonului cristalizat; grafitul este cristalizat în sistemul hexagonal, iar diamantul în sistemul cubic. Din această cauză unele dintre proprietățile lor se aseamănă, iar altele se deosebesc foarte mult, conferind celor două materiale caracteristici aparte, uneori diametral opuse. Astfel duritatea celor două stări alotropice le plasează la extremitățile scării Mohs (1 pentru grafit, respectiv, 10 pentru diamant), iar conductivitatea electrică face din grafit un material conductor iar din diamant un izolator. Diamantul este foarte rezistent la comprimare iar valoarea modulului Young (măsură a elasticității) nu este atinsă de nici un alt material [94].

Răspândirea redusă în natură a diamantului în comparație cu grafitul și a celorlalte materiale carbonice, corelată cu calitățile deosebite, au condus la studierea posibilităților de transformare a grafitului în diamant. Încercările de transformare a formelor comune ale carbonului în diamant, întreprinse la sfârșitul secolului XIX-lea și începutul acestui secol (I.B.Hannay în Anglia, H.Moissan în Franța, etc.) au fost empirice, neavând la bază calcule termodinamice exacte care să permită cunoașterea cu suficientă precizie a condițiilor de temperatură și presiune necesare sintezei diamantului. În același timp, nu se dispunea de condiții tehnice corespunzătoare pentru realizarea combinată a presiunii și temperaturii necesare sintezei. Din această cauză chiar și unele rezultate, pretinse a fi obținute în această perioadă, au fost considerate ulterior ca incerte, stârnind multe controverse.

La mijlocul acestui secol, pe baza acumulării unor date termodinamice valabile pentru intervale mai largi de temperatură și presiune, a fost abordată cu mai multă precizie problema calculului echilibrului termodinamic dintre grafit și diamant, în special de către R.Berman și F.Simon [16].

I-4.3.1. Echilibrul termodinamic grafit-diamant.

Echilibrul dintre două faze sau stări este caracterizat de funcția Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \quad (\text{I-4.4})$$

La temperatura constantă T, $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V_T$ (I-4.5)

Prin integrare se obține: $\Delta G_T^P - \Delta G_T^0 = \int_0^P \Delta V_T \cdot dP$ (I-4.6)

sau $\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \int_0^P \Delta V_T \cdot dP$ (I-4.7)

în care: $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$ (I-4.8)

Deci, la echilibru:

$$\Delta G_T^P = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 + \int \Delta V_T \cdot dP = 0 \quad (\text{I-4.9})$$

În aceste relații ΔG_T^0 , ΔH_T^0 , ΔS_T^0 sunt considerate la presiunea standard, P_0 (atmosferică) și temperatura T, iar ΔG_T^P se consideră la presiunea P și temperatura T

Valorile variației energiei interne ΔH_T^0 pentru diferite temperaturi sunt redate în tabelul I-4.1

Tabelul I-4-1. Valorile energiei interne pentru diferite temperaturi.

Temperatura T, (K)	0	298	400	600	800	1000	1200
Energie internă ΔH_T^0 kJ/atom.g	580	453	403	315	300	290	280

Entropia grafitului și diamantului S_T^0 , la presiunea standard precum și diferența entropiei ΔS_T^0 , pentru diferite temperaturi sunt redate în tabelul I-4.2. [16; 31].

Tabelul I-4.2. Valorile entropiei, respectiv diferenței entropiei pentru sistemul grafit- diamant.

Temperatura T, (K)	Entropia S_T^0 , (cal/atomg.K)		Diferența entropiei ΔS_T^0 , (cal/atomg.K)
	grafit	diamant	
0	0	0	0
200	0,7238	0,1915	0,5323
400	2,081	1,114	0,941
600	3,474	2,39	1,084
800	4,127	3,01	1,117
1000	5,846	4,70	1,146
1200	6,807	5,63	1,177

Căldurile specifice ale grafitului și diamantului sunt dependente de temperatură și se exprimă conform relației generale:

$$c_p = a + b \cdot T - c \cdot T^{-2} \quad (I-4.10)$$

relație ce se particularizează astfel [32]

$$\begin{aligned} - \text{grafit} & \quad c_p = 2,27 + 3,06 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,04 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \\ - \text{diamant} & \quad c_p = 4,03 + 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,04 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \end{aligned}$$

Valorile coeficientului de dilatare volumetrică a diamantului, α_v , pentru diferite intervale de temperatură sunt redată în tabelul I-4.3.

Tabelul I-4.3. Coeficientul de dilatare volumetrică a diamantului.

Intervalul de temperatură , K	Coeficientul de dilatare volumetrică, $\alpha_v \cdot 10^6, (K^{-1})$
298 - 378	4,50
378 - 478	6,70
478 - 573	8,58
573 - 673	9,81
673 - 773	10,70
773 - 873	11,55
873 - 923	12,30

Volumele specifice ale grafitului și diamantului variază atât cu presiunea cât și cu temperatura, variația relativă V/V_0 a volumului cu presiunea fiind indicată în tabelul I-4.4. [16;36].

Tabelul I-4.4 . Volumele relative V/V_0 ale grafitului și diamantului la diferite presiuni.

Presiunea, $P, (\text{kbar})$	0	7,8	17	48	72	101	139	195
Volum relativ, V/V_0								
- grafit	1	0,98	0,96	0,94	0,92	0,90	0,88	0,86
- diamant	1	0,998	0,996	0,989	0,984	0,977	0,968	0,955

Pentru diamant, variația este foarte mică și poate fi exprimată printr-o relație liniară

$$V/V_0 = 1 - B \cdot P \quad (I-4.11)$$

în care:

$$B = \text{constantă} \quad \frac{1}{4400} \text{ kbar}^{-1}$$

$P =$ presiunea, kbar

Variația volumului specific cu temperatura pentru grafit și diamant, la presiunea atmosferică și diferența volumelor specifice ale acestora, ΔV_T^0 este redată în tabelul I-4.5:

Tabelul I-4.5. Volumul specific pentru grafit și diamant la diferite temperaturi.

Temperatura $T, (K)$	Volumul specific $V(\text{cm}^3/\text{atomg.})$		ΔV_T^0 $\text{cm}^3/\text{atomg.}$
	grafit	diamant	
0	5,286	3,415	1,871
298	5,299	3,416	1,883
400	5,313	3,418	1,895
600	5,341	3,423	1,918
800	5,371	3,430	1,941
1000	5,404	3,438	1,966
1200	5,438	3,447	1,991

Pe baza datelor termodinamice, ecuația liniei de echilibru, stabilită pentru grafit-diamant este [16]

$$P = 7000 + 27 \cdot T \quad (\text{I-4.12})$$

în care:

P - presiunea de echilibru (atm)

T - temperatura de echilibru (K)

În tabelul I-4.6 se indică valorile presiunii de echilibru, calculate pe baza relației (I-4.12), în intervalul posibil de transformare a grafitului în diamant.

Tabelul I-4.6. Valorile presiunii și temperaturii de echilibru în sistemul grafit - diamant.

Temperatura $T (K)$	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400
Presiunea P atm	39400	44800	50200	55600	61000	66400	71800
kbar	39,4	44,8	50,2	55,6	61,0	66,4	71,8

În fig.I -4.5 este indicată diagrama de fază a carbonului în coordonate P-T, fiind trasate liniile de echilibru ale transformării grafit→diamant precum și liniile de topire ale nichelului și amestecului nichel-crom. Regiunea hașurată reprezintă domeniul în care, în mod obișnuit, are loc sinteza diamantului.

Pentru realizarea transformării este necesar ca sistemul să fie adus în domeniul situat deasupra curbei de echilibru prin comprimare și încălzire concomitentă, metalul topit favorizând dizolvarea carbonului. Timpul de menținere a parametrilor la valorile corespunzătoare transformării, determină creșterea cristalelor formate.

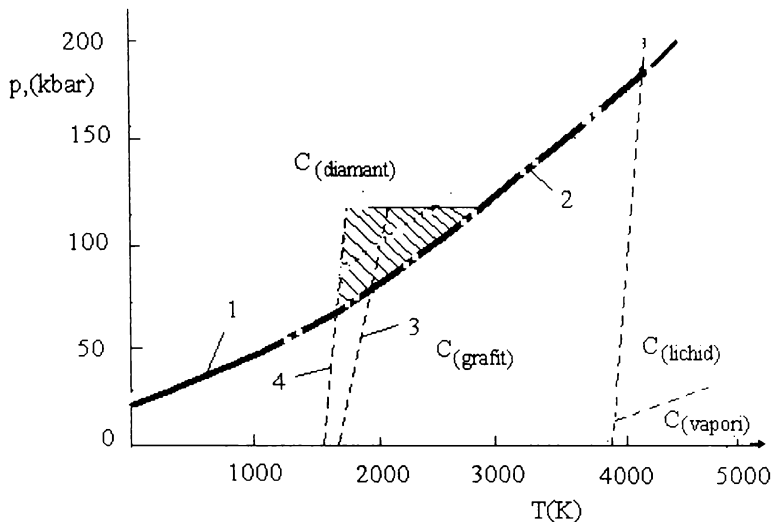


Fig.I-4.5. Diagrama de fază a carbonului P-T.

1- linia de echilibru grafit-diamant (calculată); 2-linia de echilibru grafit-diamant (extrapolată); 3- linia de topire a nichelului; 4- linia de topire a amestecului nichel-crom.

I.4.4. Efectul presiunii asupra unor reacții chimice

Este foarte bine cunoscut și aplicat efectul favorabil al presiunii ridicate asupra unor reacții chimice cu modificare de volum, ce stau la baza unor procese tehnologice prin care se obțin produse de mare tonaj:

- obținerea amoniacului și ureei
- sinteza metanolului și oxoalcoolilor
- obținerea polietilenei de presiune înaltă;
- hidrogenarea uleiurilor și cărbunilor

• Efectul presiunii ridicate asupra unor reacții chimice este pus în evidență prin modificarea mărimilor din ecuația Arrhenius: $k = A \cdot \exp(-E/RT)$

Astfel, în reacția de esterificare a acidului acetic cu etanol la temperatura de 60°C, prin creșterea presiunii la $P = 3$ kbar, modificarea este redată de creșterea factorului preexponențial $A_p = 13,3A_1$, respectiv, a constantei $k_p = 11,4 k_1$ (indicii p și 1 reprezentând presiunea ridicată, respectiv presiunea atmosferică).

• Influența presiunii este determinată de modificarea volumului molar al reactanților ΔV . Astfel rapoartele k_p/k_1 , decurgând din relația de echilibru:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (I-4.13)$$

sunt redată în tabelul I- 4.7 pentru diferite presiuni de lucru P și modificări ale volumului reactanților ΔV , [109;155]

Tabelul I-4.7. Influența presiunii P și a variației volumului ΔV asupra echilibrului unor reacții chimice (k_p/k_1).

$\Delta V(\text{cm}^3/\text{mol})$	P = 1 kbar	P = 5 kbar	P = 10 kbar
-30	3,0	$2,41 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^4$
-20	2,08	3,87.10	$1,5 \cdot 10^3$
-10	1,44	6,23	3,8.10
10	0,069	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
20	0,48	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
30	0,33	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$

•In majoritatea reacțiilor de polimerizare, presiunea are efect favorabil atât asupra vitezei de polimerizare cât și asupra masei moleculare.

De exemplu, la polimerizarea stirenului, la temperatura de 60°C și concentrația inițiatorului (peroxid de benzoil) 0,04 %, prin mărirea presiunii la 5 kbar, viteza de reacție crește de 16 ori iar masa moleculară se triplează, [155].

•La presiuni înalte este posibilă polimerizarea unor monomeri non-olefinici. Exemplu îl reprezintă polimerizarea sulfurii de carbon; în domeniul presiunilor 27-45 kbar și temperaturi cuprinse între 180-300°C. Se obține un polimer solid, negru cu densitatea 1,89 g/cm³ semiconductor. In diagrama t-p din fig.I-4.6 se prezintă rezultatele cercetărilor lui P.W.Bridgman, respectiv E.G.Butcher și se indică domeniul de stabilitate al polimerului [155].

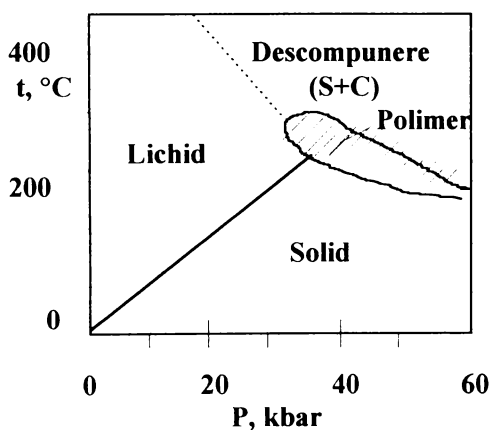
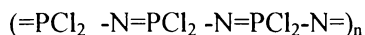


Fig.I-4.6. Domeniul de stabilitate al polimerului $(\text{CS}_2)_n$.

•In domeniul presiunilor până la 70 kbar a fost studiată polimerizarea trimerului ciclic al clorfosfonitrilului: [155]



De asemenea, a fost studiată polimerizarea dimetilaminoborurii $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$ ce permite obținerea unui polimer amorf, infuzibil, precum și sinteza trimerilor ciclici ai nitrililor [126;155].

- Presiunile înalte determină autocondensarea cetonelor (ciclohexanona la $P = 35$ kbar și $t = 300^\circ\text{C}$), creșterea vitezei de reacție în reacțiile Diels-Alder, reacții de substituție la alcoolii, hidroliza esterilor, reacții ale compușilor organometalici [1;12;74;126]

- Creșterea presiunii produce modificarea proporției izomerilor obținuți în unele reacții (ex. fenil-t-butilbenzen) [155].

Tabelul I-4.8. Compoziția izomerilor fenil-t-butilbenzenului în funcție de presiune.

P(at)	2 -fenil	3-fenil	4-fenil
1	19,3	51	29,7
2000	25,3	48,2	26,5
6000	29,8	46,1	24,1

- Dintre transformările polimorfe realizate la presiuni ridicate se pot aminti cele referitoare la obținerea unor monocristale (tabelul I-4.9) [134].

Tabelul I-4.9. Condițiile de presiune și temperatură pentru unele transformări polimorfe ce conduc la monocristale.

Substanța	Presiunea, kbar	Temperatura, °C
CdS	20	23
B ₂ O ₃	22	400
InSe	40	250
GeAs	55	900
NiAs	60	1400
GeP	65	800
SnP	65	800
BN	50-75	1200-2000
CoVO ₃	65	900-1000
CuVO ₃	65	600-1000
PbO ₂	70	580

CAP. II.

- **STUDII ASUPRA CAMERELOR DE PRESIUNE RIDICATA CU PISTOANE TRONCONICE.**
- **ÎNCĂLZIREA CAMERELOR DE PRESIUNE RIDICATA.**
- **REALIZAREA COMBINATĂ A PRESIUNII ȘI TEMPERATURII ÎN CAMERELE DE PRESIUNE RIDICATĂ.**
- **MĂRIREA FORȚEI PRESEI PENTRU EXTINDEREA DOMENIULUI DE PRESIUNE.**

II- 1. STUDII ASUPRA CAMERELOR DE PRESIUNE RIDICATA CU PISTOANE TRONCONICE

Pentru realizarea unor studii experimentale în domeniul presiunilor 20÷60 kbar asupra unor probe ce necesită concomitent și încălzire apreciabilă, respectiv, menținerea formei și volumului acestora, literatura de specialitate recomandă camerele de presiune ridicată cu pistoane tronconice.

II-1. 1. Constructia camerelor de presiune ridicata cu pistoane tronconice

Descrierea camerelor de presiune ridicată a fost făcută în cap.1-2.1.1. și funcționarea constă în presarea probei cilindrice din interiorul camerei cu ajutorul a două pistoane ce avansează simetric, realizând comprimarea probei. Comparativ cu camerele tip nicovală (I-2.1.4) volumul probei este mai mare la aceeași secțiune a pistoanelor, iar față de camerele cu pistoane cilindrice (I-2.1.3) prezintă avantajul unei mai bune protejări a pistoanelor prin sistemul de etanșare și susținere laterală. Față de camerele tip “belt” (I-2.1.2) construcția este mai ușor de realizat, datorită geometriei camerelor și pistoanelor definită mult mai exact, prin unghiul de conicitate

Buna funcționare a ansamblului cameră-pistoane constă în:

- corelarea raportului între înălțimea zonei cilindrice și diametrul spațiului de amplasare a probei;
- corelarea conicității zonelor de prelungire a spațiului cilindric, cu conicitatea pistoanelor;
- natura și grosimea garniturilor de etanșare cu rol de susținere laterală a pistoanelor și favorizare a înaintării acestora.

Intrucât, atât pistoanele cât și camera sunt supuse la solicitările mecanice cele mai ridicate din întreg ansamblu, realizarea lor se impune a fi făcută din carburi metalice sinterizate sau din oțeluri înalt aliate. Atât din cauza accesibilității, cât și din motive de prelucrare mecanică mai ușoară au fost utilizate oțeluri înalt aliate, iar pentru situații bine precizate s-au utilizat și repere din carbură de wolfram obținute prin sinterizare.

În studiile preliminare, utilizând oțeluri de scule (oțel rapid, oțel pentru rulmenți - RUL, oțel C120) cea mai bună comportare a avut-o oțelul C120, fapt ce a condus la utilizarea acestuia pentru realizarea părților centrale ale camerei de presiune ridicată și a pistoanelor.

Se precizează compoziția chimică și condițiile de tratament termic pentru oțeluri de scule C120 și oțelul rapid RW-180, utilizate frecvent în experimentări. [99; 144]

Oțelul de scule C-120 (STAS 3611-61)

- Denumiri în alte țări:
 - Franța: Z 200 C12
 - Italia: Ux200 C13
 - Japonia: SKD
 - SUA: D6
 - Rusia: H12 (X12)
- Compoziția chimică:
 - C 1,80 ÷ 2,20 %
 - Cr 11 ÷ 13 %
 - Si max 0,30 %
 - Mn min.0,30 %
 - S max.0,03 %
 - P max.0,03 %
- Tratamente termice aplicate
 - a) la duritatea primară
 - călire 950 ÷ 1000°C în ulei sau aer
 - revenire 150 ÷ 170°C H_{RC} 61 ÷ 63
 - 200 ÷ 280°C H_{RC} 57 ÷ 59
 - 400 ÷ 430°C H_{RC} 55 ÷ 57
 - b) la duritatea secundară
 - călire 1050 ÷ 1100°C în ulei sau aer
 - revenire 500 ÷ 520°C H_{RC} 60 ÷ 62
- Durități recomandate
 - pentru poansoane și matrițe (dimensiuni mari) H_{RC} 55 ÷ 62
 - pentru poansoane și matrițe, la condiții grele de lucru H_{RC} 60 ÷ 62 [99;100]

Oțelul rapid RW-180 (STAS 3611-61)

- Denumiri în alte țări:
 - Franța: Z 80 WCV 10-04-01
 - Italia: Ux 75 W18
 - Japonia: SKH 2
 - SUA: T₁
 - Rusia: R 18
- Compoziția chimică:
 - C 0,70 ÷ 0,80 %
 - Cr 3,80 ÷ 4,66 %

W	17,5 ÷ 19	%
V	1,0 ÷ 1,4	%
Mo	max 0,60	%
Si	max 0,30	%
Mn	max 0,30	%
P	max 0,03	%
S	max 0,003	%

■ **Tratamente termice aplicate:**

- călire - preîncălzire I 550 ÷ 600°C
- preîncălzire II 800 ÷ 850°C
- încălzire finală 1260 ÷ 1290°C
- răcire în baie de saramură 500 ÷ 550
- revenire: 550 ÷ 580 H_{RC} 63 ÷ 65

[99,107]

Printr-o adaptare și amenajare corespunzătoare s-a dispus de o presă hidraulică cu o forță de $4 \cdot 10^6$ N (400 tone-forță), susținută de 4 coloane metalice, (fig.II-1.1a,b) având pistonul superior fix și cel inferior cu diametrul $D = 360$ mm deplasabil pe distanța (cursa) $l = 350$ mm. Presiunea maximă a mediului hidraulic de acționare a fost 40 MPa (400 atm). În aceste condiții, diametrul zonei cilindrice a camerei a fost stabilit la 25 mm, ceea ce permite realizarea presiunii teoretice: $p = F/S = 80$ kbar.

S-au realizat, succesiv, camere cu diametrul de 20 mm, 16 mm și 12 mm, pentru a se efectua studii la valori superioare ale presiunii.

Prelucrarea mecanică a camerei s-a făcut prin strunjire, conform fig.II-1.2 astfel ca să se poată realiza fretarea cu inelele de strângere (susținere) laterală.

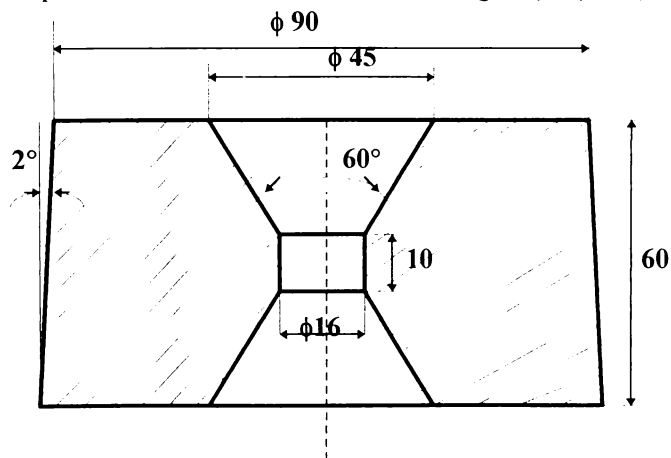


Fig.II-1.2. Camera de presiune cu unghiul de conicitate 60° .



Fig.II-1.1a. Presa hidraulică de 4 MN (400 tone forță)

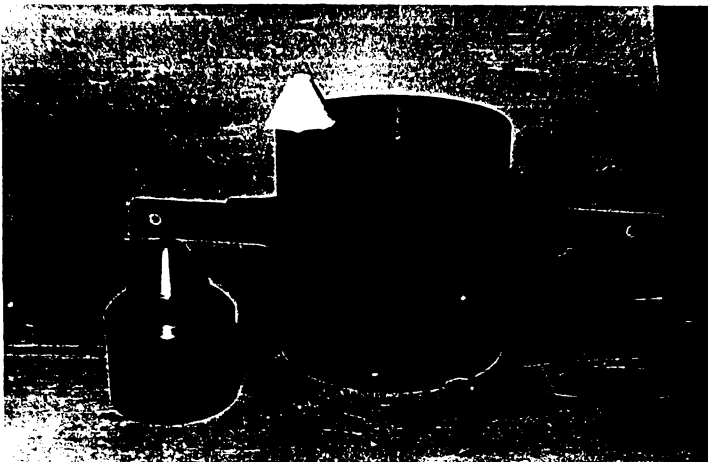


Fig.II.1.1b. Cameră de presiune cu pistoane tronconice și garnituri compozite.

După călire în ulei și rectificarea suprafețelor s-a determinat duritatea. Obișnuit, valorile realizate au fost $H_{RC} = 62$
 În tabelul II-1.1 se indică corespondența între scările de duritate. [99;131]

Tabelul II-1.1. Corespondența scărilor de duritate.

Duritate Vickers H_V	Duritate Brinell H_B	Duritate Rockwell H_{RC}
100	95	-
200	195	-
300	295	30
400	380	40
500	460	48
600	535	54
700	595	58
800	-	62
900	-	65
1000	-	68

Inelele de strângere s-au confecționat din oțel cu limită de elasticitate ridicată ($9 \cdot 10^8$ Pa), având conicitatea 2° , iar pentru fretare diametrul exterior al camerei a fost cu 1 % mai mare decât diametrul interior al inelului de strângere.

II.1.2. Etanșarea camerelor de presiune ridicată.

Între pistoanele utilizate pentru comprimarea probelor și peretele tronconic al camerelor se interpune un material deformabil cu scopul de a asigura etanșarea, respectiv izolarea termică sau electrică a celor două tipuri de piese, precum și susținerea laterală a pistoanelor preluând parțial solicitările mecanice ce apar.

Cauciucurile sintetice constituie materialele cele mai adecvate pentru realizarea garniturilor de etanșare, dar domeniul de presiune și temperatură limitează utilizarea acestora. Rezultatele asemănătoare oferă policlorura de vinil, polietilena, politetrafluoretilena (fluoroplast-4, teflon). Ultimul produs se recomandă cu bune rezultate atât la temperaturi scăzute cât și la cele ridicate (cca. 250°C), alături de politrifluoretilenă (fluoroplast-3, hostafon), datorită stabilității chimice și proprietăților mecanice superioare, incluzând și coeficienți de frecare scăzuți și rezistență la șocuri electrice.

În tabelul II-1.2 se indică unele caracteristici tehnice ale polimerilor utilizați ca materiale de etanșare [77;112;131].

**Tabelul II-1.2. Caracteristicile mecanice ale polimerilor utilizați
ca medii de etanșare.**

Material	Rezistență la tracțiune (daN /mm ²)	Alungire relativă (%)	Modul de elasticitate (daN/mm ²)	Coefficient de frecare	Temperat ură maximă °C
Poliamidă 6 (Relon)	5 - 7	100-200	150-250	0,08-1	100
Teflon	1,4 - 3	50 - 100	42	0,02 - 0,08	250
Policlorură de vinil	5 - 6	85 - 100	315	-	95
Polietilenă	1,2 - 1,5	400 - 600	15-20	-	115

Cu rezultate deosebit de bune se poate utiliza pielea fiartă în glicerină pentru a rezista la acțiunea solvenților, în domeniul presiunilor până la 10 kbar. Peste această presiune devine dură, asemănător aliajelor (alamă).

Pentru izolarea unor conductori electrici se recomandă capilarele de sticlă, foițele de mică, azbestul, etc.

Transmiterea hidrostatică a presiunii în spațiul camerelor de presiune ridicată se realizează prin intermediul unor lichide ce nu se solidifică la presiunea și temperatura de lucru. Se recomandă [24]:

- uleiurile siliconice;
- uleiul de transformator + petrol;
- eterul de petrol;
- izopentanol
- heliul lichid (la temperaturi foarte joase).

Peste 30 kbar se utilizează pentru transmiterea presiunii materiale solide ce îndeplinesc concomitent o serie de condiții:

- transmiterea hidrostatică a presiunii
- compresibilitate redusă
- conductivitate electrică și termică mică
- temperatură de topire ridicată și crescătoare cu presiunea
- stabilitate termică și agresivitate chimică redusă.

În general se utilizează ca medii hidrostatice următoarele materiale solide.

- clorura de argint
- pirofilitul și talcul
- polifluoretilena (teflonul) și policlorura de vinil

Modul hidrostatic de transmitere a presiunii în solide este corelat cu coeficientul de frecare al materialelor; valorile mici ale coeficientului de frecare asigură modalități de transmitere cât mai apropiate de modelul hidrostatic.

Valorile coeficientului de frecare internă pentru unele materiale se prezintă astfel [131; 140]:

- clorură de argint	0,03
- grafit	0,04
- azotură de bor; mică	0,07
- clorură de sodiu, de potasiu	0,07
- hidroxid de calciu	0,27
- hidroxid de aluminiu	0,39
- hidroxid de molibden	0,42
- bioxid de titan	0,45
- pirofilit, talc	0,47
- oxid de zinc	0,58
- oxid de fier	0,71

Plasticitatea acestor materiale și coeficientul de frecare internă mic, asigură umplerea spațiului de presiune ridicată, transmițând presiunea cât mai aproape de modul hidrostatic în întregul volum al probei și formând o garnitură de etanșare între prelungirea tronconică a camerei și pistoanele tronconice, permițând avansarea acestora pentru realizarea comprimării.

În experimentările efectuate, garniturile de etanșare ale pistoanelor tronconice și reperate pentru montarea probelor în porțiunea cilindrică a camerelor de presiune s-au realizat din talc (steatit), fie prin prelucrare mecanică (strunjire, găurire), sau din amestecuri de pulberi cu liant, având la bază tehnologia de presare în matrițe.

Blocurile de steatit au provenit din zăcămintul natural Cireșor-Lelese, jud.Hunedoara. Prelucrarea mecanică se face ușor, duritatea materialului fiind mică, restricțiile fiind impuse doar de eventualele fisuri din bloc și de filoanele de impurități. După prelucrarea la cotele dorite, reperatele se supun unui proces de uscare în etuvă la temperatura de 150°C.

II-1.2.1. Garnituri compozite.

Dezavantajul principal al procedurii de confecționare prin strunjire constă în faptul că pentru realizarea garniturilor tronconice este nevoie de blocuri compacte, omogene, volumul util al reperului final fiind sub 10 % din volumul supus prelucrării, rezultând o cantitate mare de material fărămițat.

Realizarea reperelor prin presare permite utilizarea materialului sub formă pulverulentă în amestec cu componente ce corectează unele proprietăți (coeficient de frecare, conductivitate termică, etc.).

Fazele procesului tehnologic de obținere a reperelor din materiale compozite presupun dozarea materialelor în funcție de proprietățile ce se doresc a fi conferite, impregnarea cu lianți organici și presarea în matrițe cu forme adecvate (fig.II-1.3).

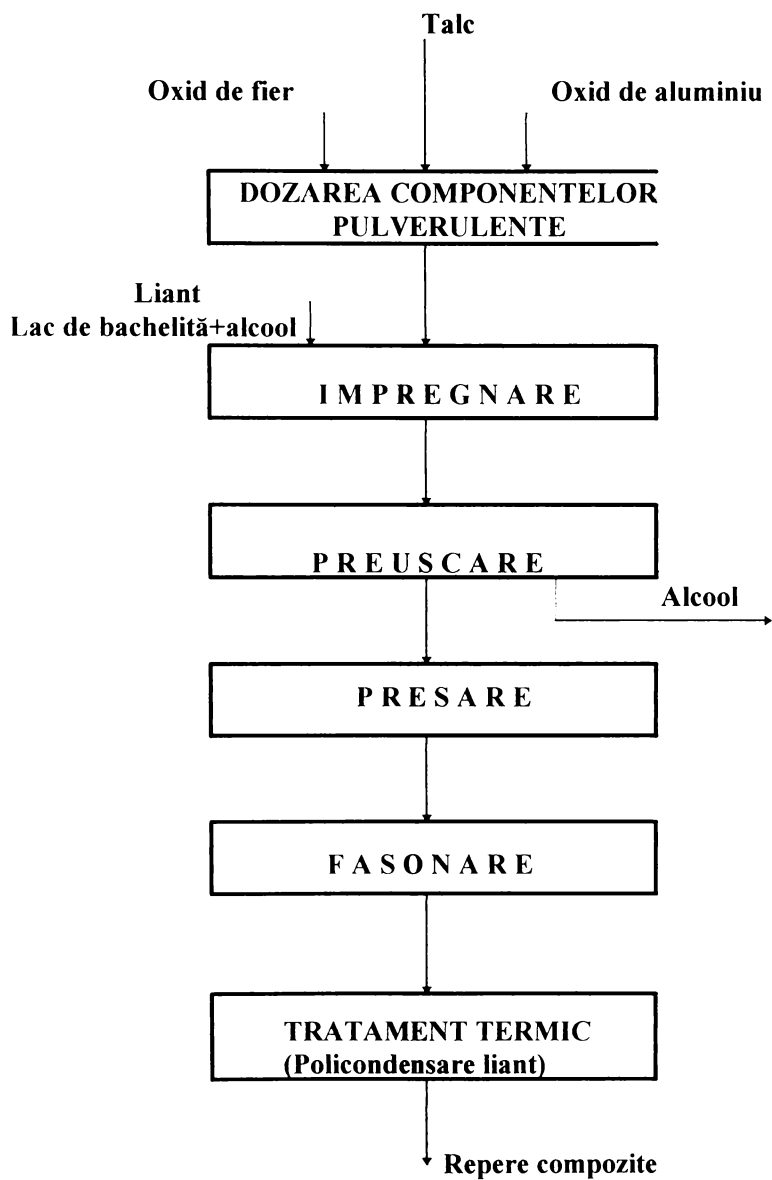


Fig.II-1.3. Fazele procesului tehnologic de obținere a reperelor compozite.

Tehnologia de obținere a reperelor (garnituri tronconice, cilindrii, pastile, etc.) a constat în impregnarea amestecului (praf de talc: 85-90%; oxid de fier: 5-10 %; oxid de aluminiu: 2-5 %) cu liantul organic (lac de bachelită dizolvat în alcool etilic) urmată de presarea în matrițe adecvate a materialului parțial uscat (îndepărtarea excesului de alcool, la temperatură maximă de 80°C. Presarea s-a realizat la presiuni de 8-10 kbar, iar semifabricatul obținut a fost adus la dimensiunile dorite prin ajustări mecanice înainte de tratamentul termic final, ce constă în încălzirea la temperatura de 160°C, timp de 30 min. pentru desăvârșirea reacției de policondensare a rășinii fenol-formaldehidice. (fig.II-1.3)

A fost studiată și comportarea unor silicați din punctul de vedere al transmiterii presiunii și susținerii laterale a pistoanelor. [62]. În acest sens materialele măcinate pe cale uscată (caolin de Aghireș, argila de Botești și Tg. Jiu, bentonita, praful de sticlă) au fost impregnate cu lianți organici (10 -30 %), mărunțiți și presate în matrițe. S-a constatat că la creșterea conținutului de Al_2O_3 în caolin se pot obține garnituri de etanșare cu proprietăți foarte apropiate de ale pirofilitei.

II-1.3. Calibrarea camerelor de presiune ridicată.

În funcție de forma constructivă și dimensiunile spațiului de comprimare, de conicitatea pistoanelor și de garniturile utilizate, presiunea se transmite în interior cu un anumit randament. Pe măsură ce forța de apăsare se mărește, transmiterea presiunii în interior se realizează din ce în ce mai dificil, ca urmare a creșterii pronunțate a componentelor forței ce apar în garniturile de etanșare și susținere a pistoanelor.

Pentru fiecare tip de montaj este necesar să se efectueze calibrarea de presiune ridicată prin trasarea diagramei de dependență a presiunii realizate în interior funcție de forța de apăsare a presei. Presiunea realizată în interior se verifică corespunzător valorilor fixe specifice transformărilor de fază ce au loc la unele substanțe: bismut, bariu, taliu, etc. Firele metalice respective sunt introduse în interiorul unor cilindrii din material hidrostatic (clorură de argint, etc.) ce urmează a fi plasați în spațiul de lucru al camerei, iar prin intermediul unor contacte electrice se realizează un circuit electric exterior ce permite sesizarea variației rezistenței electrice a acestora, corespunzător transformării de fază a metalului; se stabilește deci corelația presiune realizată- forță.

Pentru acuratețea determinărilor s-a realizat un sistem de înregistrare X -Y, a tensiunii curentului din rezistența R_x și presiunea de acționare a probei hidraulice prin adaptarea unui înregistrator la condițiile de lucru. Astfel, pentru înregistrarea presiunii s-a conceput și realizat un dispozitiv mecanic (traductor) care prin intermediul unui piston-cilindru conectat direct la presiunea uleiului de acționare a presei determină realizarea unei forțe ce produce deformarea lamelei elastice din oțel și astfel se obține o deformare proporțională care este transmisă tamburului cu hârtia înregistratoare. S-a asigurat o sensibilitate bună a

traductorului: 2,5 atm/mm, luând în considerare intervalul larg al presiunilor de acționare utilizate 0-400 atm.

În fig.II-1.4 a,b și II-1.5 a,b se prezintă montajul probei și al circuitului electric pentru sesizarea tranzițiilor de fază, respectiv, sistemul de înregistrare .

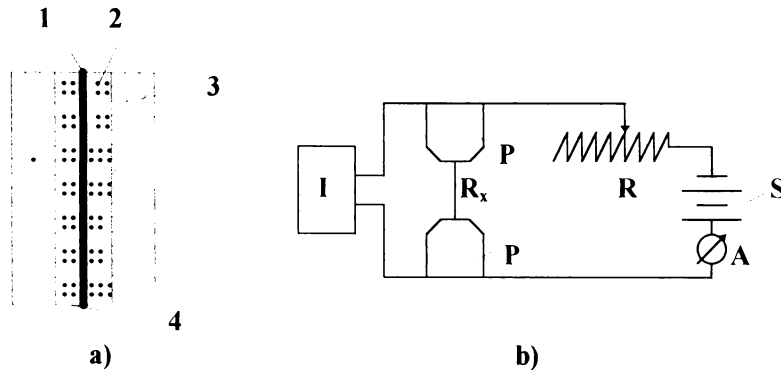


Fig.II -1.4 a,b. Montajul probei și a circuitului electric.

- a) 1- fir metalic; 2-cilindru din material hidrostatic; 3- cilindru de talc;
4- contacte electrice.
- b) A- miliampermetru; I- Înregistrator tensiune-presiune; P - pistoane tronconice; R- rezistență electrică variabilă; R_x - rezistența electrică a firului metalic (Bi, Ba, Tl) S-sursă de curent.

Se redau înregistrările tranzițiilor de fază (modificările rezistenței electrice) ale bismutului, taliului și bariului, care au stat la baza trasării curbei de calibrare (fig.II-1.6 a,b,c,d).

Sesizarea (înregistrarea) tranzițiilor de fază a fost efectuată atât la comprimarea probelor, cât și la decompimarea lentă a acestora, observându-se fenomenul de histerază, tranziția inversă având loc la presiuni mai mici.

Pentru caracterizarea pierderilor de presiune, respectiv a gradului de transmitere a presiunii în interiorul probei se introduce noțiunea de coeficient de transmitere, **a**

$$a = \frac{p_t}{p_i} \quad (\text{II-1.1})$$

p_t - presiunea teoretică, calculată corespunzător diametrului camerei;

p_i - presiunea din interiorul camerei, corespunzătoare tranzițiilor de fază a substanțelor etalon.

Valoarea coeficientului **a** este supraunitară și caracterizează atât elementele constructive ale ansamblului cameră-pistoane, cât și comportarea garniturilor de etanșare și a mediului din interiorul camerei.



Fig. II-1.5 a. Montarea probelor în camera de presiune ridicată.

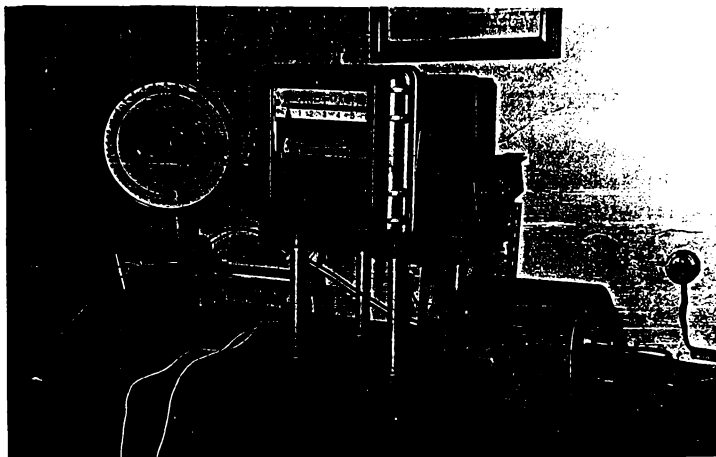


Fig.II-1.5 b. Sistemul de înregistrare a transformărilor de fază, pentru etalonarea presiunii.

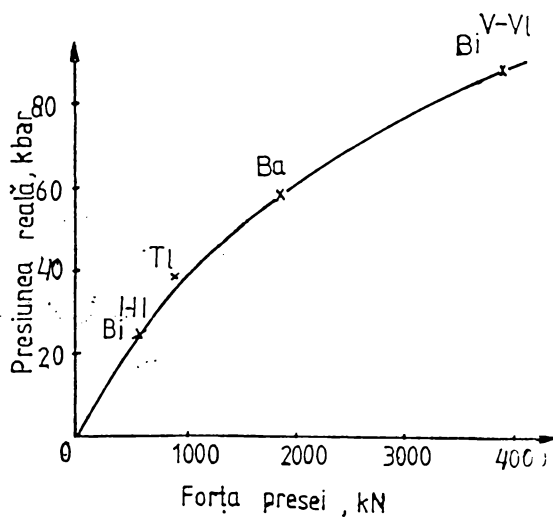
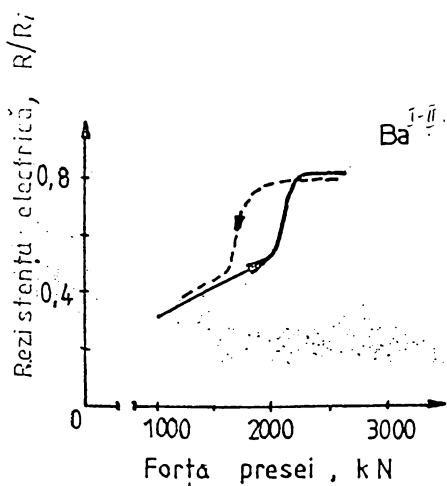
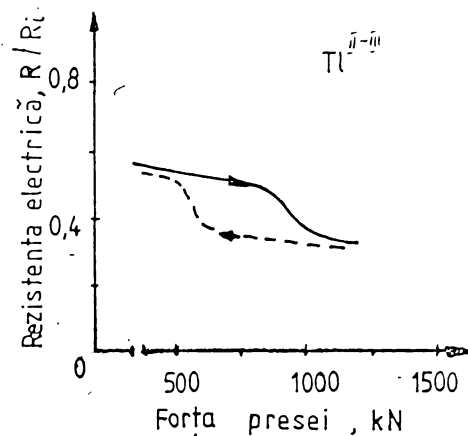
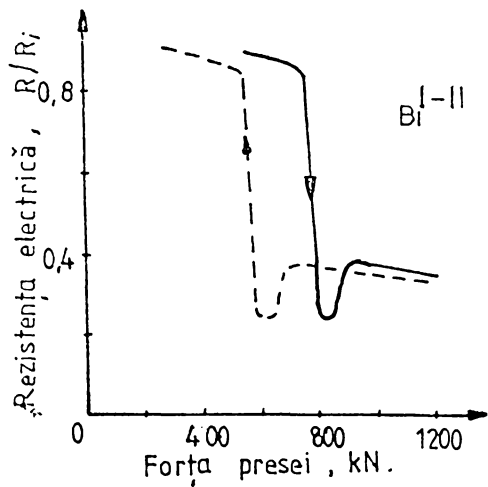


Fig.II-1.6. Inregistrarea tranzițiilor de fază ale Bi, Tl, Ba și diagrama de calibrare a presei.

Pentru alegerea variantei constructive și de etanșare adecvate s-au efectuat studii sistematice asupra următoarelor aspecte:

- forme constructive diferite pentru ansamblul cameră-piston modificând conicitatea pistoanelor, în raport cu a camerei.
- raport diferit între înălțimea și diametrul zonei cilindrice a camerei.
- modalități diferite de susținere laterală a pistoanelor.

II-1.3.1. Influența conicității pistoanelor.

Prin avansarea pistoanelor în interiorul camerei se realizează atât comprimarea probei cât și deformarea garniturii de susținere în sensul îngustării acesteia, din cauza efectului de comprimare și extrudare spre exterior. Efectul presării probei este diferit în funcție de corelarea dintre conicitatea camerei și vârful tronconic al pistoanelor.

Pentru punerea în evidență a acestui efect au fost realizate forme constructive cu conicități diferite: variante cu aceeași conicitate la pistoane și cameră (paralelismul suprafețelor tronconice) și variante cu unghiuri mai mici sau mai mari pentru poansoane ($\pm 5^\circ$) în raport cu conicitatea camerei.

Transmiterea presiunii în interior a fost apreciată prin coeficientul de transmitere \underline{a} (rel.III-1.1) calculat pentru punctele fixe de etalonare, luând în considerare transformările de fază ale bismutului, taliului, bariului.

Pe baza experimentărilor preliminare, conicitatea camerei a fost stabilită la 60° (fig.II-1.2), iar conicitatea pistoanelor a variat între 55° și 65° .

Valoarea de referință a presiunii pentru fiecare transformare de fază a fost considerată corespunzător punctului de intersecție a tangențelor duse la cele două paliere ale curbei $R_{cl} = f(P)$, obținute la înregistrare. În acest fel s-a calculat coeficientul \underline{a} .

Se exemplifică calculul pentru transformarea de fază $Bi_{I \rightarrow II}$ în camera de presiune cu diametrul 16 mm și conicitatea de 60° , atât pentru cameră cât și pentru pistoane.

- presiunea uleiului de acționare la care are loc transformarea de fază:

$$p_u = 73 \text{ kgf/cm}^2 = 7,16 \text{ MPa}$$

- forța dezvoltată la presare:

$$F = \frac{\pi \cdot D_c^2}{4} \cdot p_u = \frac{\pi \cdot 0,36^2}{4} \cdot 7,16 \cdot 10^6 = 728 \text{ kN}$$

- secțiunea zonei cilindrice a camerei

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{\pi \cdot 0,016^2}{4} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

- presiunea teoretică (calculată):

$$p_t = \frac{F}{S} = \frac{728 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^{-4}} = 364 \cdot 10^8 \text{ Pa} \cong 36,4 \text{ kbar}$$

- coeficientul de transmitere a presiunii ($p_i = 25 \text{ kbar}$):

$$a = \frac{p_t}{p_i} = \frac{36,4}{25} = 1,45$$

În acest fel au fost calculate valorile coeficientului de transmitere a presiunii pentru celelalte transformări de fază considerate ca etalon și pentru diferite conicități ale pistoanelor.

**Tabelul II-1.3. Valorile coeficientului de transmitere a presiunii
 a, pentru diferite conicități ale pistoanelor.**

Conicitatea camerei	Conicitatea pistoanelor	Transformarea de fază		
		$Bi_{I \rightarrow II}$	$Tl_{\bar{I} \rightarrow \bar{II}}$	$Ba_{I \rightarrow II}$
60	55	1,40	1,54	1,76
60	60	1,45	1,62	1,83
60	65	1,57	1,72	2,17
62	60	1,41	1,59	1,80
62	65	1,56	1,70	2,06

S-a observat că la variantele cu unghiul de deschidere al vârfului pistoanelor mai mic decât al părții tronconice a camerei, se produce o extrudare pronunțată a garniturii de etanșare, iar la presiuni mai mari se produce și deteriorarea pistonului prin fisurare, fapt explicabil prin susținerea insuficientă a acestuia de către garnituri.

La varianta constructivă cu unghiul de conicitate a pistonului mai mare decât a camerei, transmiterea presiunii spre interior este mult mai dificilă din cauza împiedicării extruderii materialului în zona cu grosime mai mică a garniturii de etanșare. În acest caz pistonul a avut o durată de folosire mult mai mare (număr de cicluri de presare).

Pe baza acestor rezultate s-a concluzionat că situația cea mai avantajoasă o prezintă construcția la care conicitatea pistonului este puțin mai mică (cca. 2°) decât a camerei pentru că asigură transmiterea presiunii în interior cu coeficienți foarte apropiați de cei minimi, dar și cu o durată mai mare de utilizare. La acest

tip de ansamblu cameră-pistoane fisurile și deteriorarea vârfurilor se observă la presiuni mai ridicate.

A fost posibilă și realizarea transformării de fază Bi_{V-VI} la presiunea de 76 kbar, cu coeficient de transmitere a presiunii $a = 2,05$, la camere cu diametrul părții cilindrice $d = 12$ mm, astfel fiind posibile studii în domeniul presiunilor până la 75 kbar prin utilizarea reperelor din oțel de scule, C 120.

II-1.3.2 Influența raportului înălțime/ diametru.

Volumul util al camerelor de presiune ridicată este determinat atât de mărimea diametrului zonei cilindrice, cât și de înălțimea acesteia. Mărirea diametrului, d , este limitată de necesitatea realizării presiunii preconizate (presiunea calculată, corectată cu coeficientul de transmitere), iar mărirea înălțimii, h , este limitată de avasarea pistoanelor ce trebuie corelată cu unghiul de conicitate și grosimea garniturilor de etanșare - susținere.

Luând în considerare doar compresibilitatea probelor, raportul înălțime/diametru, h/d se consideră în mod obișnuit 1, deci: $h = d$, dar în realitate se produce un proces de extrudare și a probei din zona cilindrică, prin spațiul dintre suprafețele laterale, tronconice ale camerei și pistoanelor.

Experimentând construcții cu rapoarte diferite h/d (1; 0,75; 0,5) s-a constatat, în cazul transformării de fază a Bi_{I-II} că transmiterea presiunii se realizează cu coeficienți mai reduși, atunci când scade acest raport. Efectul compactării și extruderi parțiale a probei, este pus în evidență și de raportul între înălțimea finală a probei, după ce a fost parcurs ciclul comprimare-decomprimare, h_f și înălțimea inițială a acesteia. Acest raport este influențat de raportul h/d al camerei, după cum rezultă din tabelul II-1.4., în cazul comprimării probelor până la 30 kbar (după sesizarea transformărilor de fază Bi_{I-II} și Bi_{II-III}).

Tabelul II-1.4. Coeficienții de transmitere a presiunii a și deformarea probelor, h_f/h_i la diferite forme constructive de camere.

Raportul h/d al camerei	Coeficientul de transmitere a presiunii a	Raportul de comprimare a probei h_f/h_i
1	1,80	0,67
0,75	1,48	0,72
0,5	1,4	0,78

Pe baza acestor date, corelate și cu observații directe asupra formei probei, garniturilor de etanșare, cu distrugerile ce apar mai ales la pistoane (în zona vârfurilor) dar și la camera de presiune, (fig.II-1-7) s-a optat pentru forma constructivă la care raportul înălțime/diametru este 0,66.



Fig.II-1.7. Camera de presiune și poansoanele după mai multe cicluri de presare

II-1.3.3. Pistoane cu vârful detașabile.

În cele mai multe cazuri se produc deformări ale vârfurilor pistoanelor, cu efect asupra conicității acestora (crește unghiul de conicitate prin utilizarea la mai multe cicluri de comprimare-destindere).

Recondiționarea acestora, în cazul în care nu prezintă microfisuri în zona vârfului pistonului, s-a făcut prin rectificare.

Pornind de la observația că doar o mică parte a pistonului este deformată ($5 \div 10$ mm) față de porțiunea mai mare ce se află în zona de protecție a garniturilor, s-au utilizat pistoane cu vârful detașabil, îmbinarea între corpul pistonului și vârful detașabil se face în zona de mijloc a garniturii, iar pentru realizarea unui contact cât mai bun între cele două piese se interpune un disc de cupru (grosimea 0,3 mm) (fig.II-1.8.).

Pentru studii de acuratețe, vârfurile detașabile au fost schimbate la fiecare ciclu comprimare-decomprimare.

Pistoanele au fost utilizate în cazul comprimărilor fără încălzire la un număr destul de ridicat de cicluri ($30 \div 40$).

Prin această soluție constructivă se asigură posibilitatea înlocuirii acelei părți din piston care este supusă la cea mai mare solicitare mecanică și termică, fără a prejudicia procesul de comprimare al probei.

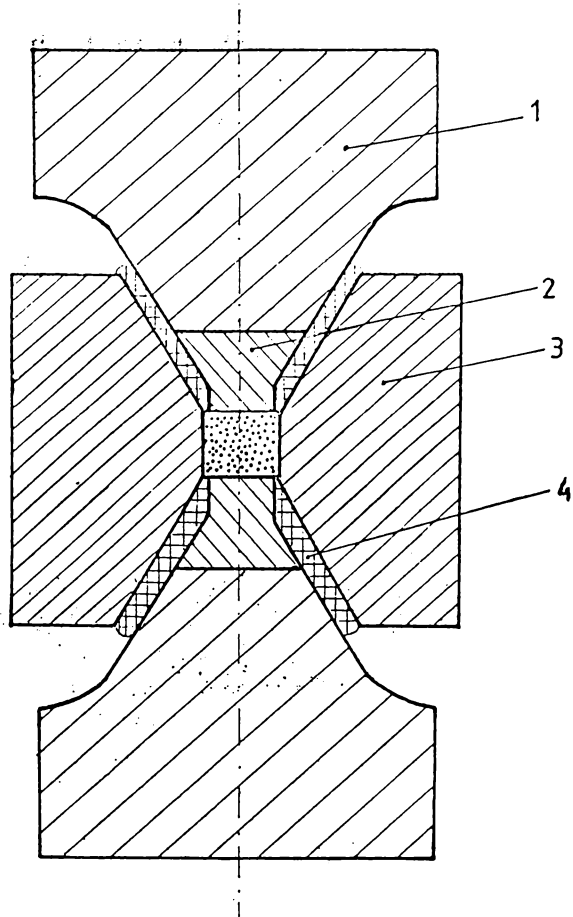


Fig. II-1.8. Pistoane cu vârfuri detașabile.

1 - pistoane

2 - vârfuri detașabile

3 - camera de presiune

4 - garnituri de etanșare-suținere laterală

II-2. INCALZIREA CAMERELOR DE PRESIUNE RIDICATA

Realizarea unor sinteze sau transformări de fază la presiuni ridicate necesită, de cele mai multe ori, efectul combinat al presiunii și temperaturii.

Luând în considerare volumele de lucru foarte mici oferite de aceste camere și grosimea mare a pereților metalici, se impune adoptarea unor metode de încălzire care să asigure dezvoltarea căldurii direct în spațiul de lucru, pentru ca temperaturile cele mai ridicate să se atingă în apropierea directă a probei. Sistemul de încălzire prin rezistențe electrice introduse în interiorul celulei satisface aceste cerințe rezistențele fiind confecționate din cărbune (grafit), wolfram, tantal, nichel, etc.

Pentru cazurile în care proba supusă încălzirii conține materiale cu conductivitate electrică adecvată, aceasta poate constitui chiar rezistența electrică de încălzire. Contactul electric între probă și circuitul exterior este asigurat de pistoanele de presare, luând în considerare conductivitatea electrică a acestora și efectul de izolator al garniturilor de etanșare.

Schema montajului electric folosit pentru realizarea încălzirii este prezentată în fig.II-2.1.

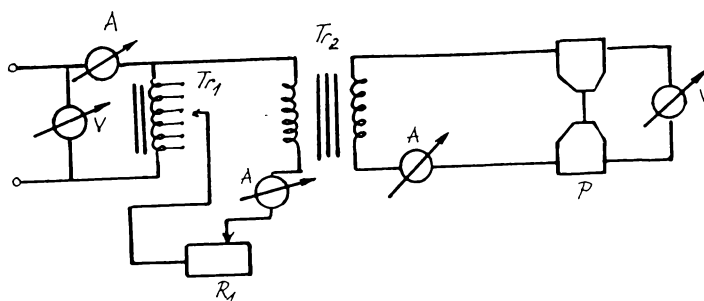


Fig.II-2.1. Schema montajului electric.

Tr₁- autotransformator; **Tr₂**-transformator, coborâtor de tensiune;
R₁ - rezistență variabilă; **P**- poansoane; **A**- ampermetru; **V**-voltmetru

Măsurarea temperaturii în spațiul de lucru s-a efectuat cu ajutorul termocuplelor Ni-CrNi, sudura fiind introdusă în interiorul celulei, iar firele au fost protejate prin amplasarea între două garnituri tronconice pentru susținerea pistoanelor (fig.II-2-2).

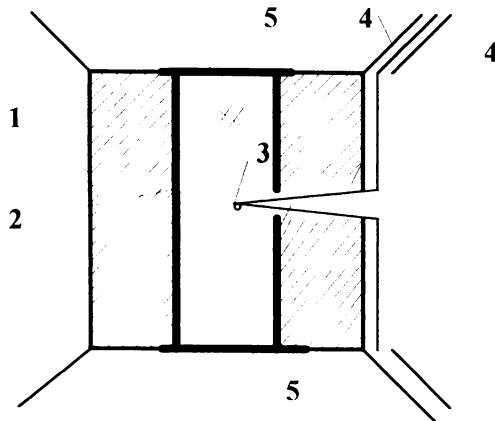


Fig.II-2.2. Montarea termocuplului în celula de presiune ridicată.
 1-cilindru de talc; 2- tub încălzitor; 3-termocuplu; 4-garnitură de etanșare;
 5-plăcuță metalică.

În funcție de puterea din circuitul de încălzire, se poate trasa diagrama de etalonare a temperaturi, pentru un anumit monaj (fig.II-2.3)

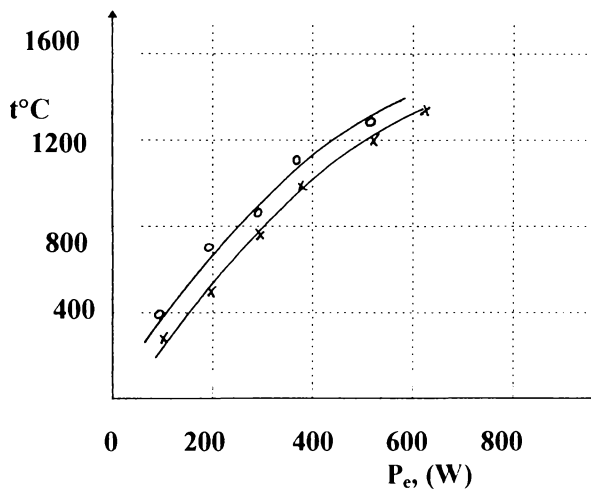


Fig. II-2.3. Diagrama de etalonare a temperaturii, t , în funcție de puterea electrică din circuitul de încălzire, P_e

Această diagramă este influențată și de valoarea presiunii, întrucât comprimarea probei modifică atât rezistența electrică a elementelor de încălzire cât și conductivitatea termică a întregului ansamblu probă - cilindru de talc influențând în acest fel propagarea căldurii și implicit disiparea ei în întregul volum respectiv, contribuie la modificarea pierderilor de căldură.

II-3. REALIZAREA COMBINATA A PRESIUNII SI TEMPERATURII IN CAMERELE DE PRESIUNE RIDICATA.

Pentru realizarea unor transformări de fază (diagrame de topire, polimorfism, sinteza diamantului și azotului cubice de bor, etc.) sau a unor reacții chimice (esterificări, adiții, polimerizări, etc.) este necesară acțiunea combinată a presiunii și temperaturii în interiorul celulei de presiune [1; 13;16; 35; 50: 56: 64; 115; 116; 124; 143; 155].

II-3.1. Gradienti de presiune și temperatură în camerele de presiune ridicată.

Datorită comportării cvasihidrostatice a materialelor din care este confecționată celula de presiune ridicată, transformările de fază ale metalelor utilizate pentru etalonarea presiunii se produc într-un anumit interval de presiune, alura curbei ce reprezintă tranziția indicând o anumită înclinare, corespunzător faptului că nu în tot volumul s-a realizat aceeași presiune.

În fig. II-3.1.a,b se indică alura curbelor pentru o tranziție a B_{I-II} și B_{II-III} caracteristică unui mediu perfect hidrostatic și tranziția reală, corespunzător mediilor cvasihidrostatice.

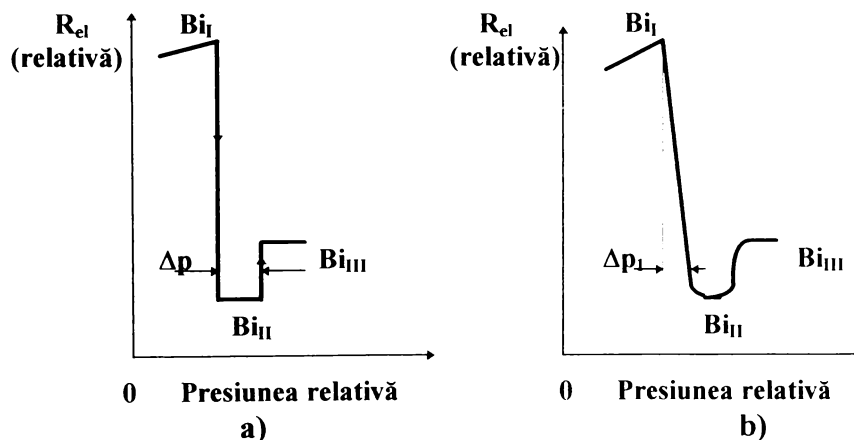


Fig. II-3.1. Tranziția $B_I \rightarrow B_{II} \rightarrow B_{III}$ în cazul ideal (a) și real (b).

În cazul ideal modificarea rezistenței la punctul de tranziție se produce brusc, iar diferența între cele două valori sesizate trebuie să corespundă cu diferența $\Delta p = 26,7 - 25,4 = 1,3$ kbar.

Curba reală prezintă un decalaj semnificativ între începutul și sfârșitul tranziției Bi_I-Bi_{II} , respectiv $Bi_{II}-Bi_{III}$, măsură a gradientilor longitudinali de presiune în celulă.

Dacă firul de bismut nu este montat axial, apar gradienti radiali.

Sesizarea acestei comportări este pusă în evidență foarte bine prin utilizarea unor pastile cilindrice realizate din granule fine de bismut dispersate în clorură de argint (sau alt material cu comportare hidrostatică), astfel ca rezistența electrică a acestor pastile să fie suficient de mare pentru a fi posibilă includerea în circuitul electric de măsură/înregistrare. Obișnuit, s-a lucrat cu raport masic 1:1, dar acesta poate fi modificat în limite mai largi, în funcție de secțiunea și înălțimea pastilei.

Pentru pastile mici ($\phi = 2 \text{ mm}$; $h = 2 \text{ mm}$) montate în centrul celulei, comportarea a fost foarte aproape de idealitate, modificarea rezistenței electrice fiind bruscă, la variații ale presiunii sub 1 %.

Folosind cilindrii cu lungime mai mare ($h = 12 \text{ mm}$) variația presiunii în timpul tranziției nu a depășit 2 %.

Pentru sesizarea gradientilor radiali, s-au folosit discuri și inele cilindrice din amestecul $Bi - AgCl$. Astfel, pentru discuri cu înălțimea de 2 mm, la creșterea diametrului, înregistrarea tranziției apare tot mai înclinată, iar la valori ale diametrului pastilei de 10 mm (0,66 din diametrul camerei) nu se mai sesizează distinct tranzițiile Bi_I-Bi_{II} și $Bi_{II}-Bi_{III}$, acestea apărând suprapuse, respectiv, cu palier mai scurt. (fig.II-3.2).

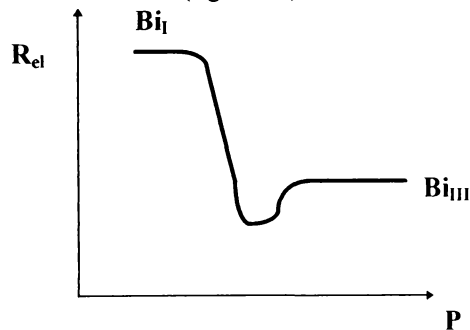


Fig.II-3.2. Modificarea înregistrării $R = f(P)$ la tranziția Bi , ca urmare a gradientilor axiali de presiune.

Pentru montajele obișnuite, în care diametrul probei reprezintă cel mult jumătate din diametrul interior al camerei, variația presiunii la tranziția Bi_I-Bi_{II} este de max 6 % indicând un gradient axial mult mai mare decât cel longitudinal [54].

Gradientii de temperatură determinați prin măsurători directe și prin modelare analogică indică o distribuție neuniformă a acestora în volumul probei după cum rezultă din izotermele trasate și curbele echipotențiale conform studiilor efectuate [56; 71].

II-3.2. Realizarea condițiilor pentru transformarea grafit-diamant.

Efectul combinat al presiunii ridicate și al temperaturii în interiorul camerelor studiate a fost verificat prin atingerea condițiilor de sinteză a diamantului.

În prezența unor catalizatori (fier, nichel, cobalt) aceste condiții sunt definite de valori ale presiunii $55 \div 65$ kbari și temperaturi de $1350 \div 1550^\circ\text{C}$. Luând în considerare necesitatea izolării termice a camerei și poansoanelor, astfel ca temperatura reperelor din oțel C 120 să nu depășească valoarea de 400°C ca urmare a decălierii și pierderii durității, volumul amestecului de reacție a fost mult diminuat de către stratul de izolație din interior. Încălzirea s-a realizat în două modalități:

- tub de încălzire cilindric din grafit sau nichel, în interior aflându-se amestecul de grafit și catalizator;
- sistem stratificat din plăcuțe de nichel (cobalt) și pastile (discuri) precomprimat din grafit și catalizator (sistem multistrat).

Cele două montaje sunt ilustrate în fig II-3.3.

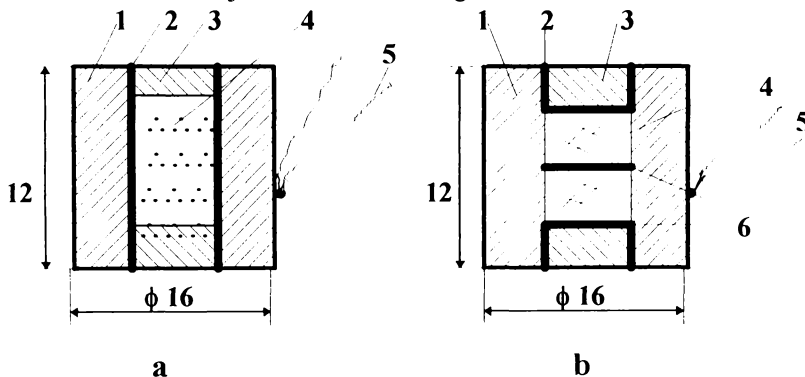


Fig. II-3.3 a,b. Montajul probelor

- a) 1-cilindru de talc; 2- tub încălzitor; 3- pastile izolatoare; 4-amestec de reacție ; 5-termocuplu.
- b) 1-cilindru de talc; 2-cilindru conductor; 3-pastile izolatoare; 4-amestec de reacție (pastile); 5-termocuplu; 6-discuri de Ni (Co)

În ambele variante, cilindrul izolator de talc din interiorul camerei are grosimea de 5 mm, iar pastilele izolatoare pentru pistoane au grosimea de 3 mm. În cazul a , diametrul interior al tubului încălzitor de grafit a fost de 3 mm, respectiv de 5 mm pentru tubul de nichel. Pentru montajul b, diametrul discurilor de nichel (cobalt) a fost de 6 mm, iar grosimea de 0,5 mm.

Pastilele conținând amestecul de reacție au fost obținute prin comprimarea la presiunea de 10 kbar a amestecului din grafit (sau alte materiale carbonice) și praf de Ni (sau amestec Fe-Ni) și au avut grosimea de 4 mm.

La exteriorul cilindrilor de talc a fost montat termocuplul pentru măsurarea temperaturii exterioare a izolației, iar firele au fost conduse în exterior printre cele două garnituri tronconice (stratificate).

Ciclul de sinteză comportă următoarele faze (fig.II-3.4), bazat pe diagrama de fază P-T (fig.I-4.5)

- montajul probei în aparat la presiune și temperatură normală (punctul a).
- comprimarea probei la presiunea de 25 ÷ 30 kbar (linia a-b).
- încălzirea treptată a probei până la temperatura preconizată pentru sinteză (linia b-c). Durata fazei 4 minute.
- menținerea încălzirii concomitent cu ridicarea presiunii până la valoarea impusă pentru atingerea domeniului de transformare (linia c-d). Durata menținerii parametrilor la punctul d este de max. 5 min.
- întreruperea încălzirii, cu menținerea presiunii. Are loc răcirea sistemului și intrarea în domeniul de stabilitate a diamantului (linia d-e). Durata 5 min.
- reducerea treptată a presiunii (linia e-f). Reducerea bruscă a presiunii determină frecvent distrugerea pistoanelor și a camerei.

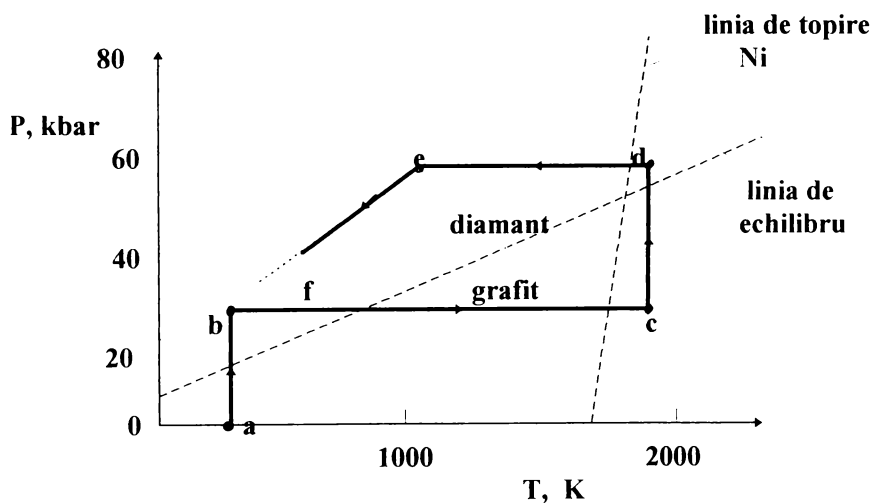


Fig.II-3. Fazele ciclului de sinteză a diamantului, reprezentate în diagrama P-T.

a-b precomprimare; b-c încălzire; c-d comprimarea finală; d-e răcire; e-f destindere + răcire.

Proba extrasă din camera de reacție este sfărâncioasă, stratul izolator este durificat din cauza încălzirii și comprimării, iar în bucățile rezultate din amestecul de reacție se identifică granule de metal topit iar la unele probe la care transformarea grafit → diamant a avut loc s-au identificat la microscop microcristale de diamant (cap.III-1).

Aceste probe au fost supuse un or tratamente chimice și fizice pentru identificarea diamantului.

Prezența diamantului în probe atestă faptul că s-au realizat condițiile de presiune și temperatură specifice sintezei utilizând repere din oțel C 120 protejate adecvat de garniturile de etanșare-izolare- susținere.

Poansonele au fost utilizate, în medie, la 4-5 cicluri de sinteză, iar camerele de presiune ridicată la 10-12 cicluri.

Prin utilizarea vârfulor detașabile se poate dubla durata de utilizare a poansoanelor.

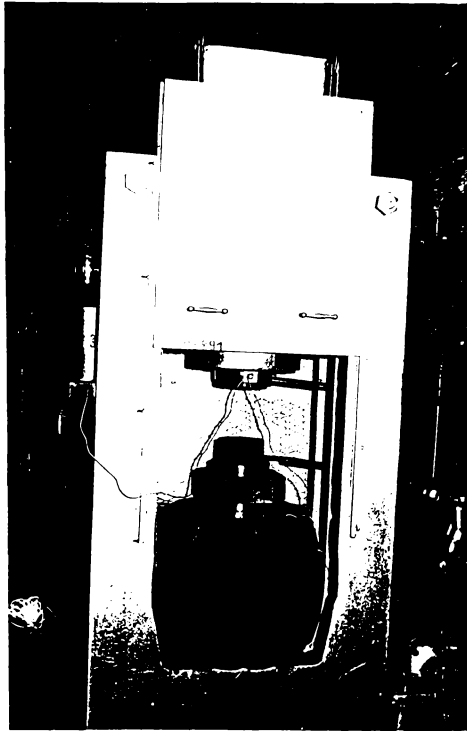
II-4. MĂRIREA FORȚEI PRESEI PENTRU EXTINDEREA DOMENIULUI DE PRESIUNE.

Pentru extinderea volumului de lucru al camerelor de presiune ridicată este necesar să se mărească forța de apăsare a poansoanelor, deci forța preseii hidraulice.

În acest sens a fost concepută și realizată pentru laboratorul de presiuni ridicate o presă hidraulică cu forța de 15 MN (1500 tone forță), constând în următoarele repere principale (fig.II-4.1).

- cilindru de presiune cu diametrul interior de 300 mm, realizat prin prelucrarea interioară a unui bloc masiv cu diametrul 645 mm obținut prin forjarea lingoului (fig.II-4.2).
- pistonul (fig.II-4.3) având diametrul 300 mm și lungimea posibilă a cursei 200 mm.
- 3 cadre monobloc pentru structura de rezistență, obținute prin decuparea unor plăci de oțel cu dimensiunile 2100 x 1045 x 85 mm (fig.II-4.4). Dimensionarea a condus la următoarele eforturi unitare:
 - tracțiune: $\sigma_t = 138 \text{ MPa}$ (1380 daN/cm²)
 - forfecare: $\tau_f = 73,5 \text{ MPa}$ (735 daN/cm²)
 - presiune de contact: $p_c = 122 \text{ MPa}$ (1220 daN/cm²)
- intensifactor de presiune (fig.II-4.5)
 - presiunea uleiului la intrare max. 40 MN (400 atm)
 - presiunea uleiului la ieșire/acționarea preseii 200 MN (2000 atm)
 - lungimea cursei pistonului 550 mm.

Astfel au fost construite camere de presiune ridicată cu diametru mai mare și a fost posibilă utilizarea unor pistoane și camere realizate din carbură de wolfram sinterizată cu cobalt pentru a rezista la presiuni mai ridicate cu un număr sporit de cicluri comprimare-destindere.



**Fig.II-4.1. Presa hidraulică de 15 MN (1500 tone forță)
realizată pentru laboratorul de presiuni înalte.**

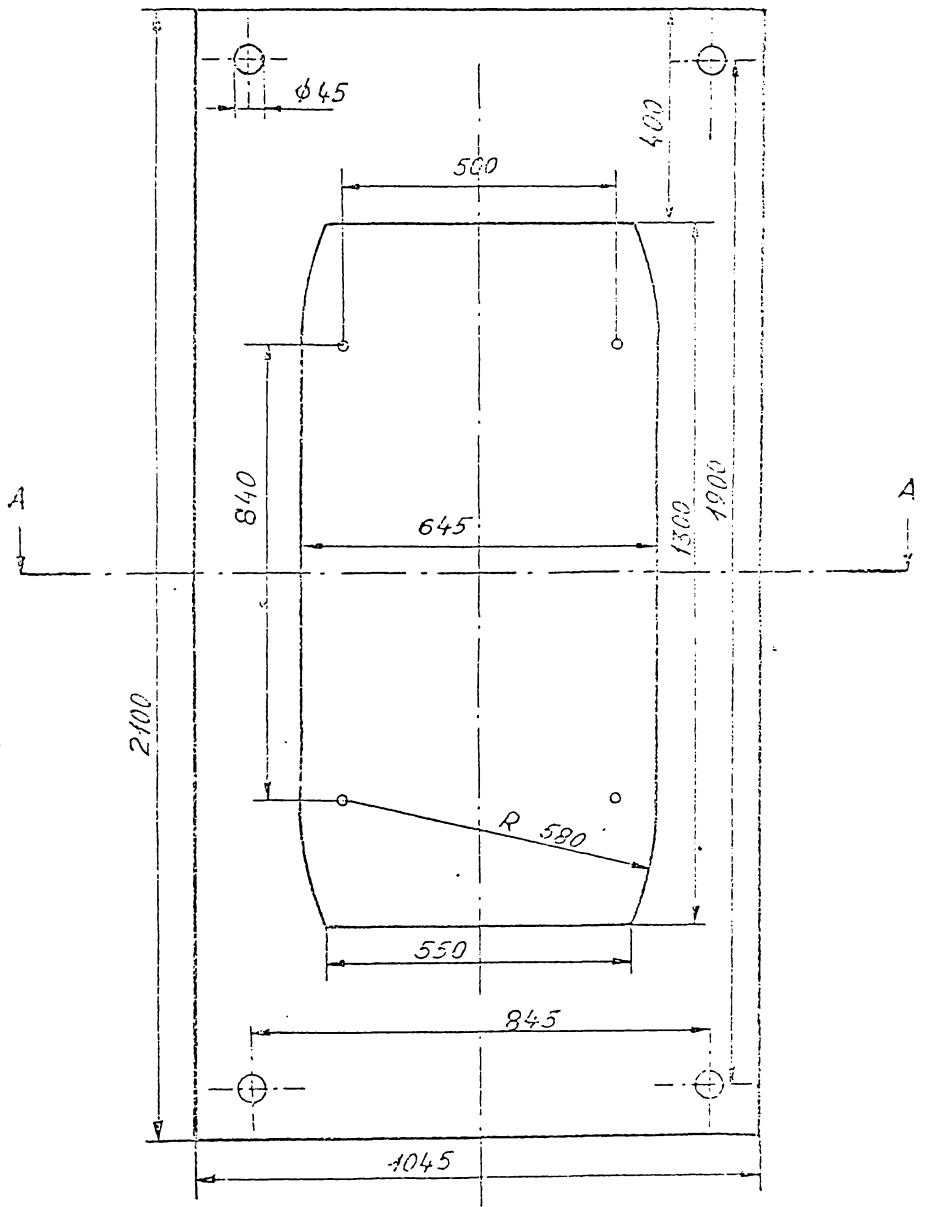
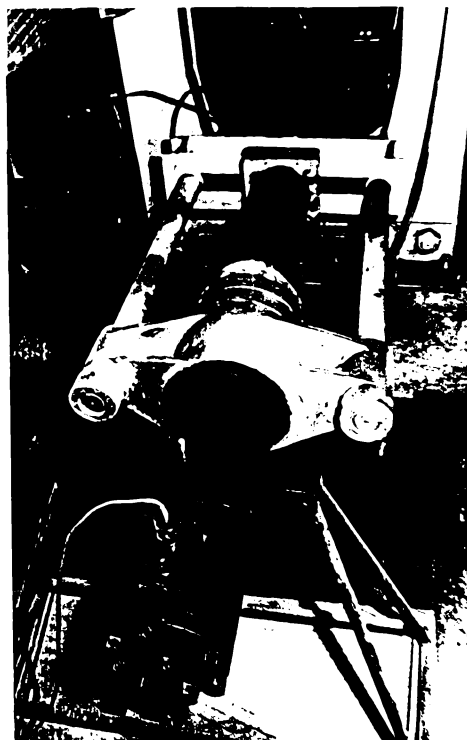


Fig. II-4.4. Cadru metalic pentru structura de rezistență a presei hidraulice de 15 MN (1500 tone forță).



**Fig.II-4.5. Intensificatorul de presiune pentru acționarea presei
hidraulice de 15 MN (1500 tone forță). Presiunea maximă
a uleiului de acționare 200 atm.**

CAP.III.

- **SEPARAREA PRODUSELOR DE REACTIE**
- **UTILIZAREA FLUIDELOR MAGNETICE ÎN PROCESE DE
SEPARARE DENSIMETRICĂ.**
- **COMPORTAREA REOLOGICĂ A FLUIDELOR MAGNETICE.**

III-1. SEPARAREA PRODUSELOR DE REACTIE

Produsele rezultate în urma transformărilor de fază sau a reacțiilor chimice desfășurate la presiuni și temperaturi ridicate, se găsesc în stare solidă și au o compoziție complexă ca urmare a includerii alături de reactanți și a fragmentelor provenite din garniturile de etanșare și a materialului de izolare termică, sau provenind din componentele sistemului de încălzire a camerelor de reacție.

În cazul sintezei diamantului, probele pot conține:

- grafit netransformat
- diamant
- metale utilizate drept solvent / catalizator sau rezistențe electrice de încălzire (Co, Mn, Fe, Ni, Ta, W, etc.) și carburile metalice ale acestora.
- materiale oxidice rezultate din garnituri și straturi izolante (talc, pirofilită, Al_2O_3 , FeO, etc.).

Etapele separării diamantului din amestecul complex ce rezultă se bazează pe metode chimice și fizico-chimice având următoarea desfășurare (fig.III-1.1):

- a) dezagregarea chimică a probelor și trecerea în soluție a metalelor sau carburilor metalice.
- b) îndepărtarea materialelor silicaticе.
- c) separarea diamantului de grafit sau de alte forme carbonice.

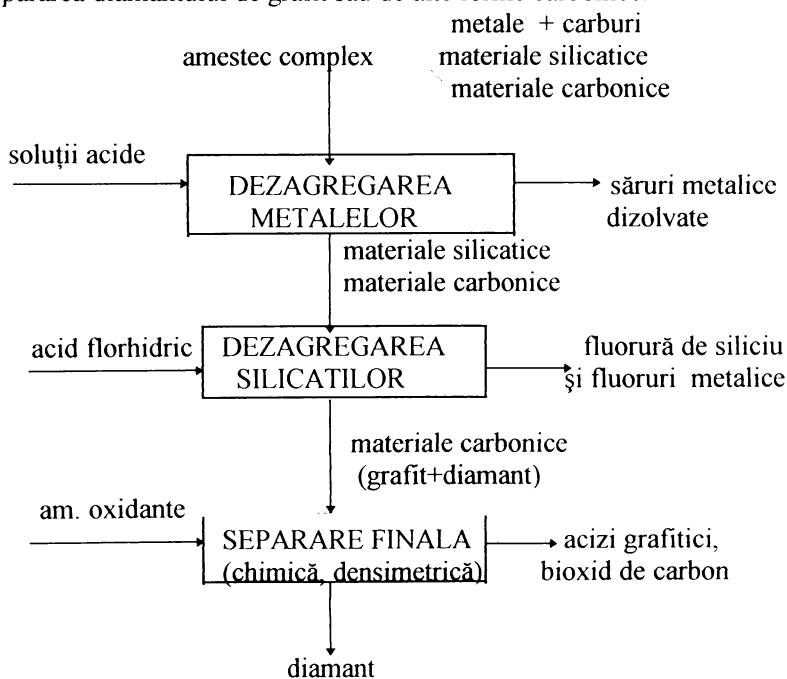


Fig.III-1.1. Fazele procesului de separare la sinteza diamantului

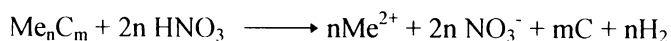
III-1.1. Separarea chimică

Dezagregarea probelor în vederea îndepărtării metalelor sau carburilor acestora se face în mediu puternic acid; cu acid azotic diluat sau apă regală. În acest fel sunt trecute în soluție metalele, conform reacției generale:



Me = Fe, Ni, Co, etc.

Carburile metalice, prin tratare cu acizi diluați, formează săruri metalice solubile, punând în libertate carbon, conform reacției:

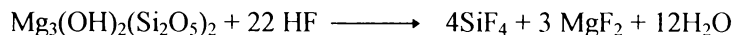


m și n semnificând atomii de carbon, respectiv, metal în componența carburii metalice.

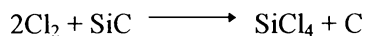
Tratarea probelor cu acid azotic se realizează în mai multe etape, după fiecare tratare fiind necesară spălarea cu apă pentru solubilizarea sărurilor și îndepărtarea acestora sub formă de soluție după o prealabilă decantare.

Materialele silicice, în special talcul, se îndepărtează prin tratarea cu acid fluorhidric, în creuzet de platină, urmată de evaporare la sec și spălare cu apă.

Are loc reacția globală:



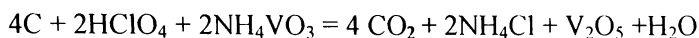
Eventuala transformare a siliciului în carbura de siliciu, în condițiile temperaturii ridicate existente în timpul reacției de sinteză a diamantului, presupune și îndepărtarea acestei combinații. Fiind rezistentă la acțiunea acidului azotic și a acidului fluorhidric, îndepărtarea carburii de siliciu se efectuează prin clorurare. Clorurarea se realizează în cuptor electric tubular orizontal. Proba supusă clorurării se introduce într-o nacelă de grafit în zona de temperatura constantă a cuptorului (750÷900°C), obținându-se tetraclorura de siliciu, volatilă. Procesul de clorurare se poate reprezenta prin reacția:



Ultima fază a procesului de separare a diamantului, constă în îndepărtarea grafitului netransformat și a formelor inferioare ale carbonului.

În principiu, variantele chimice urmăresc oxidarea grafitului și a celorlalte forme carbonice, în condițiile în care diamantul nu este atacat chimic.

Oxidarea se realizează prin tratare cu acid azotic concentrat, cu acid percloric 60 % în prezența metavanadatului de amoniu. Temperatura de lucru este în jur de 200°C. Se considera ca procesul are loc conform reacției:



Indepărtarea pentaoxidului de vanadiu se realizează prin tratare cu clorhidrat de hidroxil-amină, când se reduce și devine solubil. Reziduul obținut se spală de mai multe ori, se decantează și se usucă.

Prezența microcristalelor de diamant în produsul final s-a identificat la microscop și prin analiza cu raze X.

Valorile unghiului de difracție θ pentru unii compuși din amestecul de reacție sunt prezentate în tabelul III-1.1, [84;108]

Tabelul III-1.1. Parametrii de rețea și unghiul de difracție θ pentru componente din amestecul de sinteză.

Substanța	α	l	θ
Grafit	3,38	100	13,16
	2,02	10	22,40
	1,69	10	27,08
	1,227	18	38,85
Diamant	2,05	100	22,05
	1,26	50	37,65
	1,072	40	45,68
Nichel	2,03	100	22,28
	1,76	50	25,92
	1,224	32	38,22
Carbură de fier	2,38	80	18,81
	2,26	50	19,91
	2,213	50	20,37
	2,104	60	21,46
	2,065	40	21,88
	2,001	100	22,56
	1,971	70	22,99
Carbură de nichel	2,297	40	19,58
	2,229	40	20,20
	2,166	40	20,81
	2,026	100	22,33
	1,573	40	29,29
	1,325	70	35,51

Valorile unghiului de difracție θ , obținute experimental asupra probelor expuse conform înregistrării: 22,13 ; 37,78 ; 45,83 (Fig.III-1.2. și III-1.3)

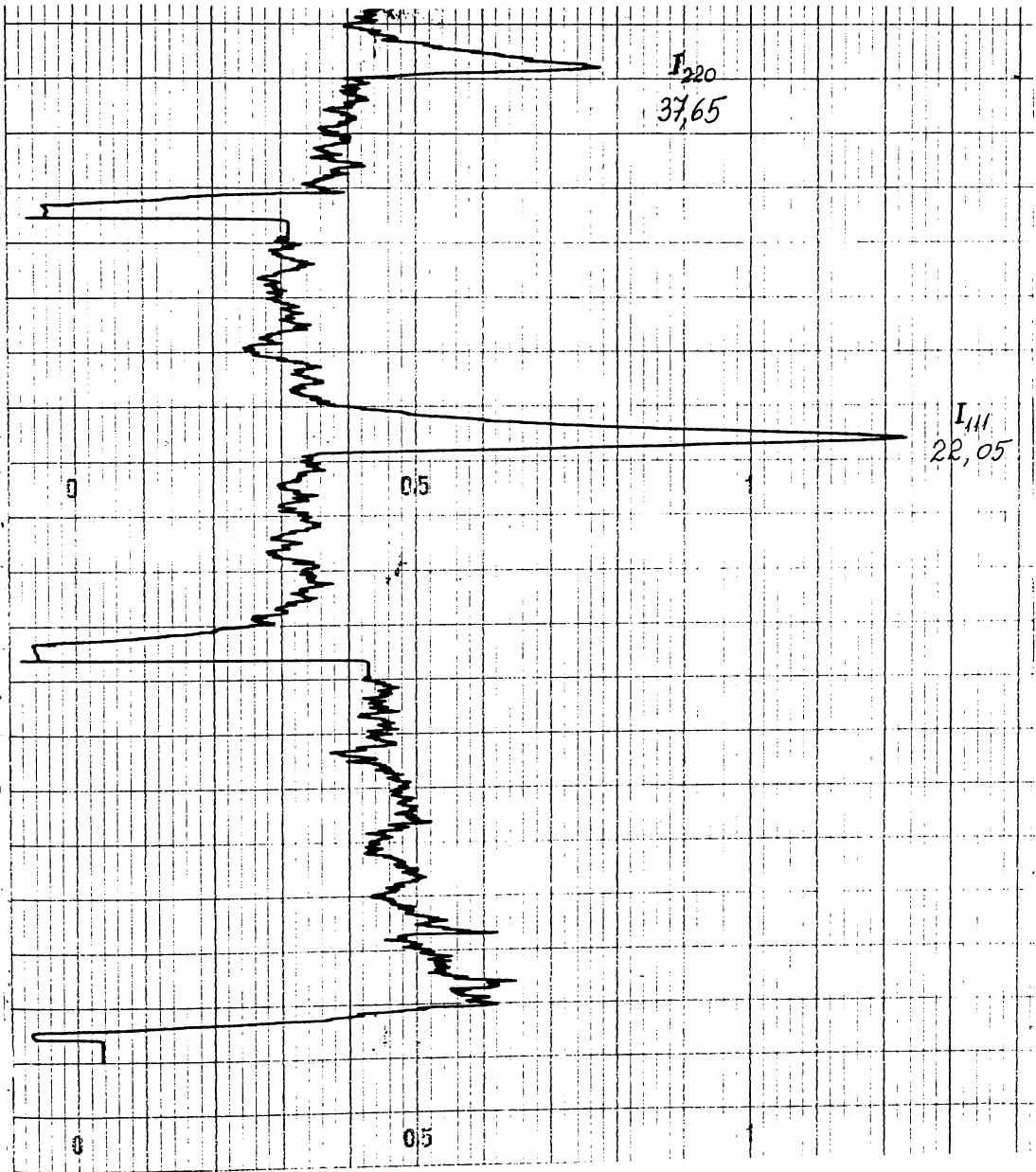


Fig.III-1.2. Difractograma amestecului grafit-diamant.

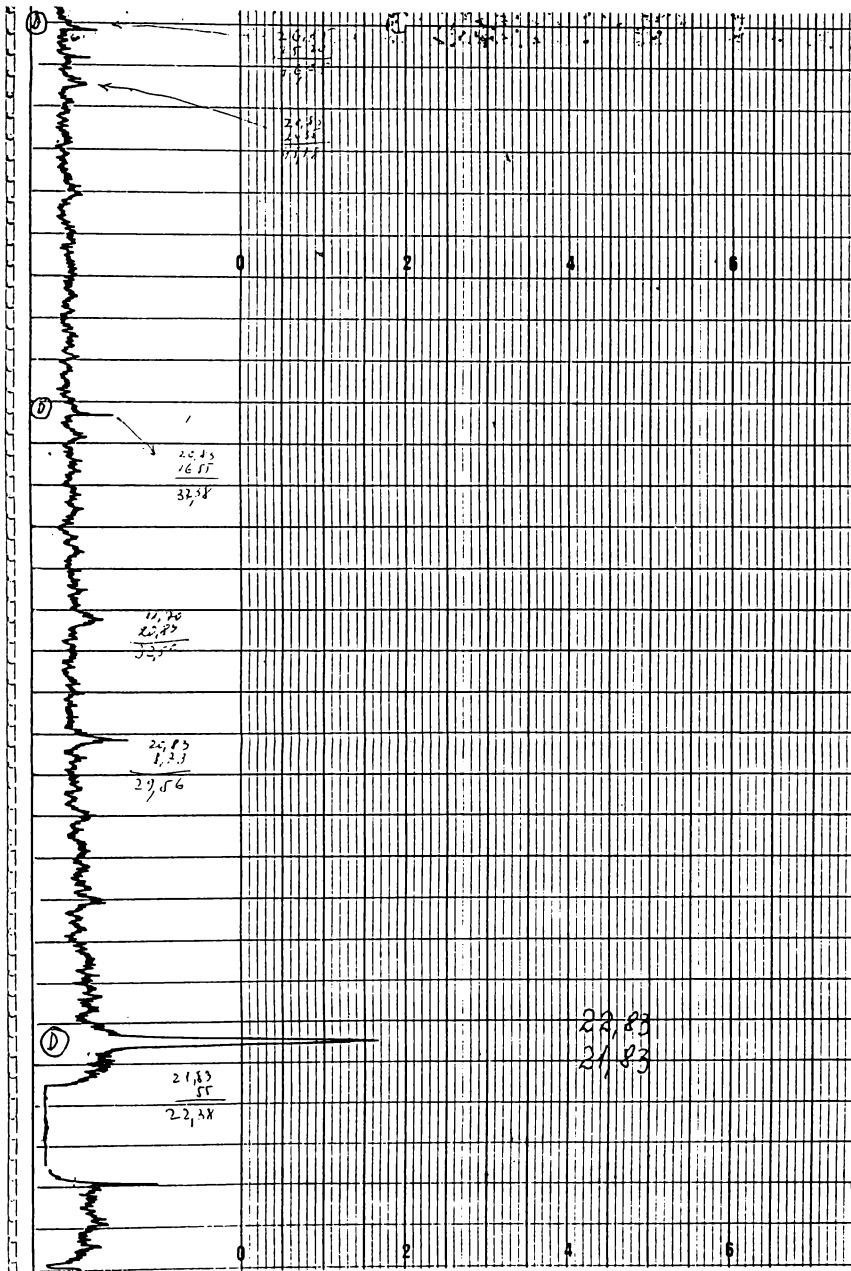


Fig.III-1.3 .Diffractograma amestecului grafit-diamant.

Verificarea metodei chimice de separare a diamantului de produsele însoțitoare a fost efectuată prin utilizarea unor probe martor, având conținutul cunoscut în componenți introduși inițial. Rezultatele au fost concludente: diamantul introdus inițial în proba martor a fost regăsit cantitativ în produsul final, după tratamentele chimice la care a fost supus.

III-1.2. Separarea densimetrică

Separarea unor componente din amestecul complex se poate realiza evitând unele faze chimice ce decurg în condiții energice, cu consum mare de reactivi, utilizând metode bazate pe diferența unor proprietăți fizice. Astfel, s-a avut în vedere diferența de densitate între diverse componente, fapt ce a condus la aplicarea și diversificarea metodelor densimetrice.

Densitatea unor componente ale sistemului complex este:

<u>Componenta</u>	<u>Densitatea</u> , kg/m ³
■ Grafit	2250
■ Diamant	3510
■ Carbura de siliciu	3170
■ Talc	3350

Pentru separarea densimetrică a componentelor s-au ales lichide cu densități cuprinse între densitățile componentelor solide ce urmează a fi separate. Astfel, se poate utiliza bromul lichid, clorura stanoasă (topitură), tetraclorura de siliciu, precum și fluidele magnetice.

Principalele proprietăți specifice procesului de separare sunt redate în tabelul III-1.2 pentru lichidele folosite ca mediu de separare [17]

Tabelul III-1.2. Proprietățile unor medii lichide de separare densimetrică.

Substanța	Starea de agregare	Densitatea kg/m ³	Temperatură de topire, °C	Temperatură de fierbere, °C
Brom	lichid	3140	-7.3	58
Clorură stanoasă	topitură	3400	246	632
Tetraclorură de siliciu	lichid	3170	-70	57
Tetraclorură de staniu	lichid	2280	-33	114
Tetraclorură de stibiu	topitură	2810	73	223

Procedeele de laborator utilizat pentru separarea densimetrică a produselor, utilizând clorura stanoasă, constă dintr-un vas de decantare de forma tronconică în care se introduce clorura stanoasă deshidratată în prealabil. Pentru topire se

utilizează o baie de încălzire cu ulei siliconic. Peste clorura stanoasă topită se introduce amestecul ce urmează a fi separat: (grafit + diamant). Se agită ușor pentru umectarea particulelor iar apoi se lasă să se separe. Grafitul având densitate mai mică decât a topiturii se ridică la suprafață, iar diamantul se depune la partea de jos a vasului. După răcirea și solidificarea topiturii, stratul solid se taie la mijloc după un plan orizontal și din cele două porțiuni rezultate se separă fracțiunile amplasate după valoarea densității.

Clorura stanoasă se îndepărtează prin solubilizare în apă, iar fracțiunile obținute se spală repetat, se filtrează și se supun uscării. Analiza microscopica arată că fracțiunea grea conține extrem de puțin grafit, în schimb, fracțiunea ușoară conține cca 8-10 % din componenta mai densă ca urmare a procesului de flotație. Pentru umectarea cât mai completă a particulelor și creșterea randamentului de separare este necesară amestecarea fazei lichide.

Utilizarea bromului ca mediu pentru separarea densimetrică, prezintă avantajul densității ($\rho = 3140 \text{ kg/m}^3$), uniform distribuită între diamant și grafit, are capacitate de umectare mai bună datorită polarității scăzute, însă prezintă dezavantajul unei toxicități și agresivități chimice pronunțate.

În principiu, în fiola de separare prevăzută cu dop rodat și gătuitoră în zona de mijloc, se introduce amestecul de separat și bromul lichid. După agitare, pentru realizarea umectării se lasă în stare de repaus pentru separarea particulelor solide, după care se asigură răcirea cu aer lichid pentru solidificarea bromului, iar prin tăierea fiolei în zona gătuitorii se separă cele două straturi. Prin evaporarea bromului se obțin fracțiunile cu densități diferite. În faza ușoară conținutul de grafit este de 95-97 %. În faza densă (diamant sau mineralul pirop ca înlocuitor), conținutul de grafit este de 5-10 %.

III-2. UTILIZAREA FLUIDELOR MAGNETICE ÎN PROCESE DE SEPARARE DENSIMETRICĂ.

Fluidele magnetice având în constituția lor componente magnetice, pot fi supuse interacțiunii câmpului magnetic exterior realizat prin intermediul unor magneți permanenți sau electromagneți; astfel că la stabilirea echilibrului de forțe trebuie luată în considerare și componenta magnetică, fapt ce conduce la realizarea unei greutatei specifice aparente ce poate fi dirijată în așa fel încât să determine plutirea unor componente și sedimentarea altora.

III-2.1. Obținerea fluidelor magnetice .

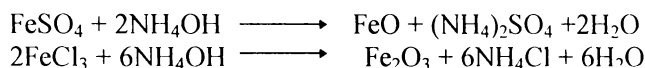
Fluidele magnetice reprezintă suspensii coloidale de particule magnetice (metale, aliaje, oxizi, etc.) stabilizate fizico-chimic (pentru evitarea atracției și aglomerării) și dispersate într-un lichid de bază (apă, hidrocarburi, esteri, derivați organici, halogenați, etc.). Lichidul în care se realizează dispersia conferă principalele proprietăți hidraulice și stabilitatea fizico-chimică iar particulele magnetice stabilizate determină principalele caracteristici magnetice; acestea

fiind influențate direct de natura chimică a particulelor, de forma, dimensiunea, concentrația acestora în lichid, etc.

Cele mai uzuale fluide magnetice conțin magnetită stabilizată cu acid oleic, dispersarea fiind realizată în petrol.

Obținerea fluidelor magnetice se poate realiza prin procedee de măcinare a componentei magnetice în prezența agentului de stabilizare, prin procedee chimice, (precipitare urmată de descompunerea precursorilor magnetici), prin electrocondensare, etc. [18;19;20;91;125].

Fluidele magnetice utilizate pentru separări și pentru studiul unor proprietăți hidraulice au fost obținute prin precipitarea unui amestec de săruri ale fierului bi- și trivalent în soluții apoase (sulfat și clorură) cu soluții alcaline (hidroxid de sodiu sau potasiu, amoniac) și stabilizare cu acid oleic, la cald. Prin încălzire se produce descompunerea hidroxiizilor și oleatului alcalin format, obținându-se magnetită stabilizată cu acid oleic.



Procesul de precipitare are loc la cald sub agitare intensă; în funcție de condițiile de precipitare și stabilizare se pot obține particule cu dimensiuni mai mici (8-12 nm) ce conferă proprietăți magnetice superioare. Precipitatul magnetic brut se purifică prin spălare repetată cu apă pentru îndepărtarea ionilor de clor, sulfat, amoniu, etc. înglobați în microgranulele stabilizate, respectiv se efectuează extracția excesului de acid oleic prin spălare cu acetonă. Magnetita astfel purificată este dispersată la cald, sub agitare, în petrol.

Fluidul magnetic brut este purificat prin sedimentare în câmp gravitațional și magnetic, iar ulterior prin filtrare urmărindu-se îndepărtarea formațiunilor sau aglomerările de particule grosiere. Procesul tehnologic de obținere cuprinde fazele ilustrate în fig. III-2.1 [18; 57; 59; 91; 165]

Obținerea fluidelor magnetice a fost efectuată pe aceste principii în laborator iar pe baza analizei parametrilor tehnologici, bilanțurilor de materiale întocmite și verificate experimental, s-a realizat o instalație pilot în care reactorul de precipitare a avut capacitatea de 120 litri, permițând obținerea a 20 litri fluid magnetic cu magnetizația de saturație standard de 100 Gs (FM-100) într-o șarjă.

Schema instalației pilot este redată în fig. III-2.2 a,b.

Prin intermediul vasului de dozare soluțiile de sulfat feros și clorură ferică se introduc în reactorul R_1 prevăzut cu manta de încălzire și sistem de agitare. Se realizează încălzirea soluției până la temperatura de cca. 80°C, după care sub agitare puternică se introduce soluția amoniacală pentru precipitare. Componentele volatile se condensează în condensatorul C_1 și se reintroduc parțial în sistem. După terminarea precipitării se adaugă acidul oleic diluat în petrol și preîncălzit, pentru stabilizarea magnetitei formate și se continuă încălzirea până ce se produce separarea precipitatului magnetic stabilizat (102-105°C). Precipitatul magnetic se separă în filtru unde are loc și spălarea, iar apoi se introduce în reactorul R_2 pentru dispersare în petrol sub agitare și încălzire.

Fluidul magnetic obținut se purifică prin filtrare și se tipizează la concentrația dorită.

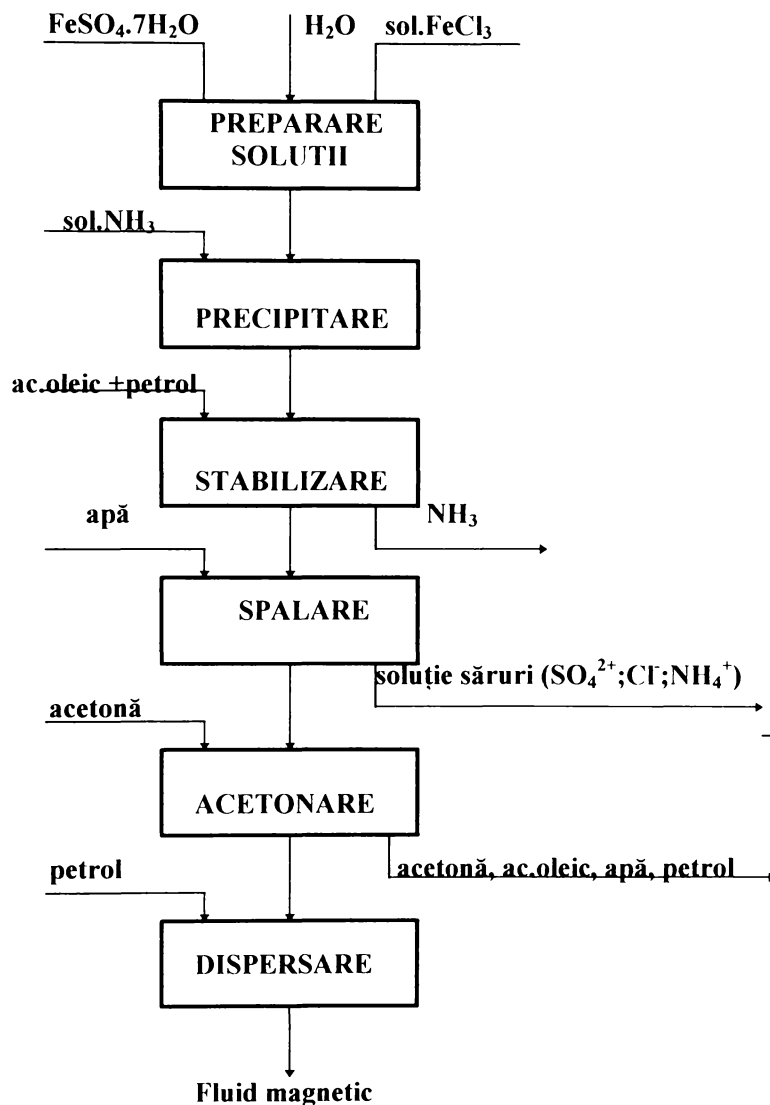


Fig.III-2.1. Fazele procesului de obținere a fluidelor magnetice.

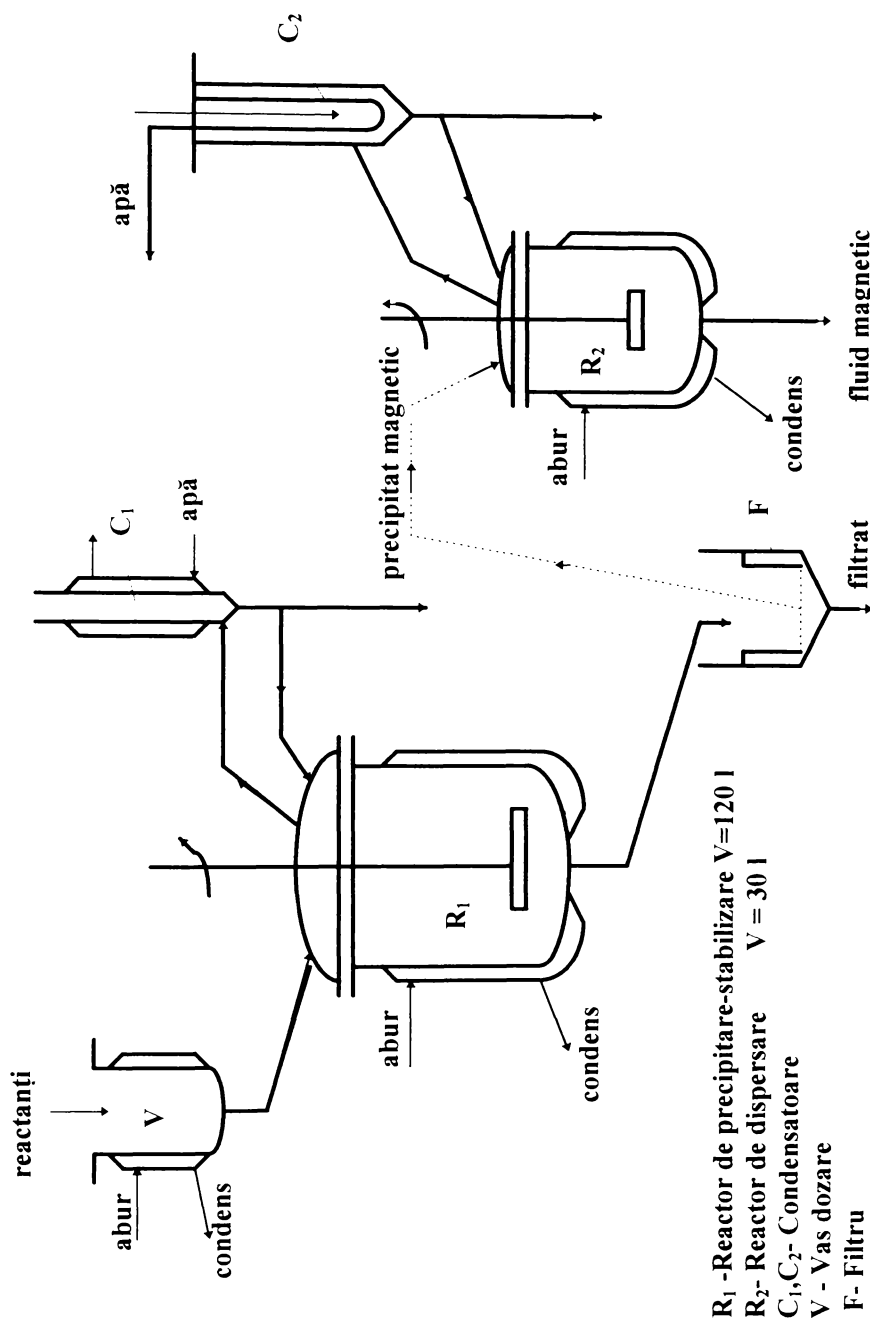


Fig.III-2.2a. Schema instalației pilot pentru obținerea fluidelor magnetice.

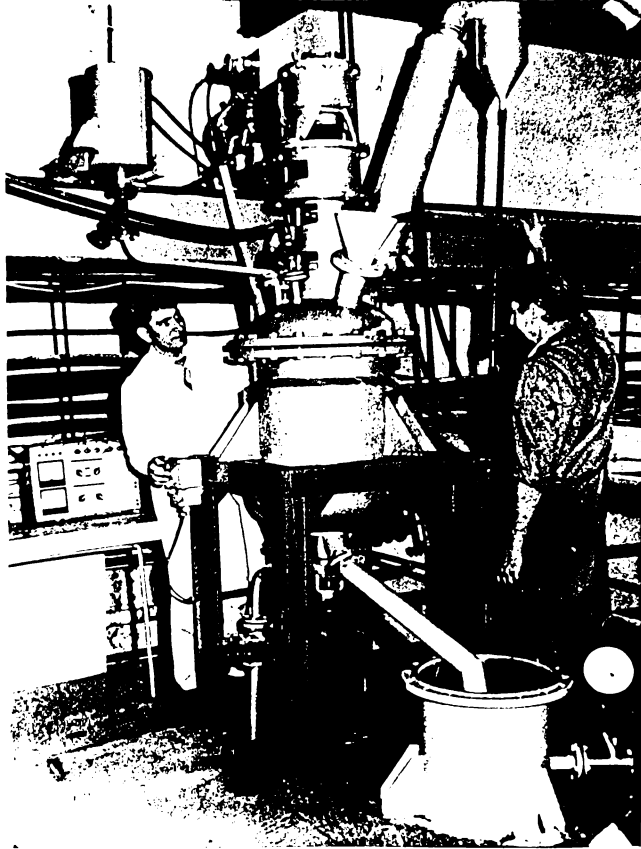


Fig. III-2.2b. Instalația pilot pentru obținerea fluidelor magnetice.

III-2.1.1. Influența agitării asupra procesului de precipitare.

În procesul de obținere a ferrofluidelor magnetice a fost efectuat un studiu sistematic asupra operației de agitare ce are rol determinant în faza de precipitare, pentru obținerea unor particule de magnetită cu dimensiuni cât mai mici.

A fost studiată evoluția puterii consumate la agitare în condițiile reacției de precipitare a soluției de sulfat feros cu soluție de hidroxid de sodiu, prin măsurarea și înregistrarea momentului de torsiune al arborelui agitatorului pe durata desfășurării procesului precipitare-stabilizare-dispersare.[101;104].

Puterea consumată la agitare, P se calculează cu ajutorul momentului de torsiune, M_t , și turația, n :

$$P = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M_t$$

Momentul de torsiune a fost determinat utilizând ca sistem de agitare-măsurare, vâscozimetrul rotațional Rheotest-2, montând în locul ansamblului cuvă-cilindru rotativ, vasul de reacție cu agitatorul respectiv, (fig.III-2.3) și folosind astfel

sistemul de etalonare al vâscozimetrului. A fost posibilă și înregistrarea, cu un înregistrator X-Y a momentului de torsiune în funcție de durata desfășurării procesului de sinteză.[162]

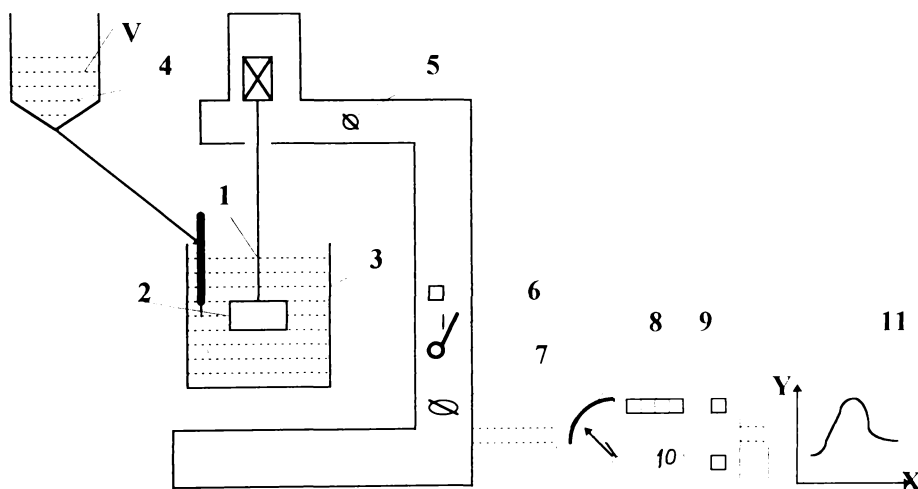


Fig.III-2.3. Schema instalației pentru studiul precipitării

1-arborele sistemului de agitare; 2-agitator; 3-vas de reacție; 4-vas cu agent de precipitare;5-buton pentru selectarea sensibilității (poz.I-II);6-manetă pentru modificarea mecanică a turației (poz.1-12);7-comutator pentru modificarea electrică a turației (poz.a,b); 8-instrument de măsură (0-100 μ A);9-indicator de frecvență; 10-butoane pentru conectare (motor, instrument); 11-inregistrator X-Y.

Diagrama înregistrată (fig. III-2.4) pune în evidență următoarele porțiuni:

- A - B desfășurarea reacției de precipitare;
- B - C dispersarea precipitatului format;
- C - D stabilizarea precipitatului magnetic;
- D - E separarea (aglomerarea) precipitatului magnetic stabilizat

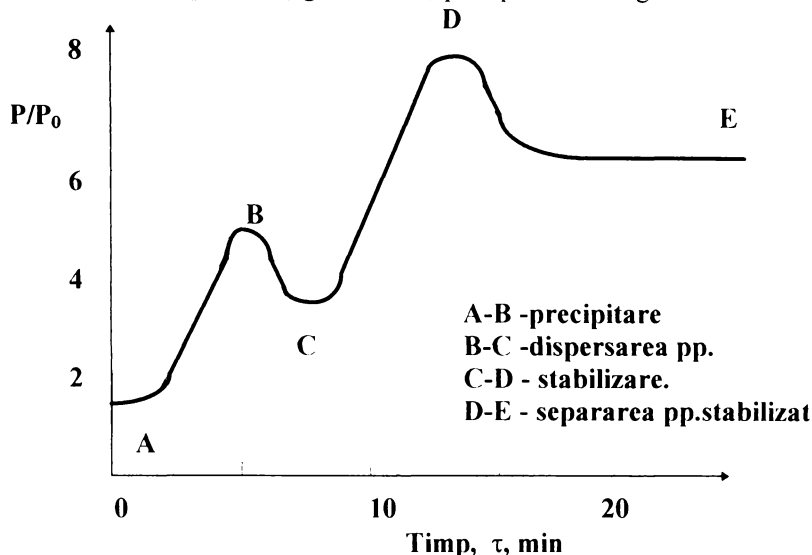


Fig. III -2.4. Variația relativă a puterii necesare pentru agitarea reactanților, P/P_0 în funcție de durata procesului τ .

A fost studiată influența concentrației reactanților, viteza de adăugare a precipitantului și turația agitatorului asupra puterii consumate de agitator, respectiv modificarea acesteia față de situația agitării soluției inițiale. Rezultatele sunt prezentate în fig.III-2.5 ; III-2.6 ; III-2.7 , pentru faza de precipitare (ΔB) [101,104]

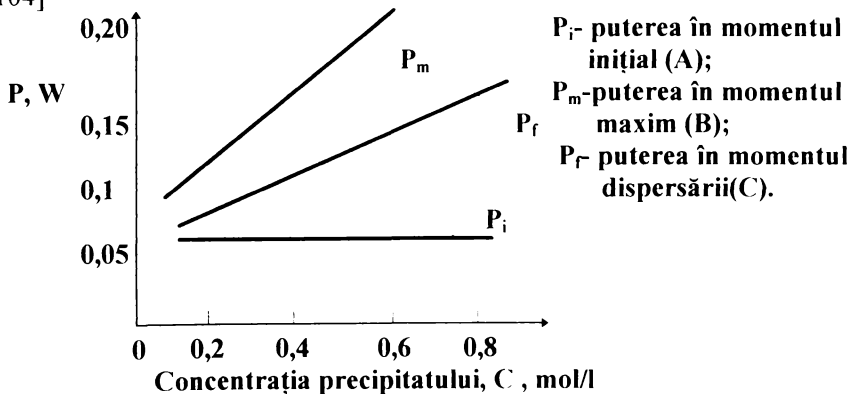


Fig.III-2. 5 . Influența concentrației precipitantului asupra puterii consumate, P, (turația $4,05 \text{ s}^{-1}$; debitul precipitantului $5 \text{ cm}^3/\text{s}$).

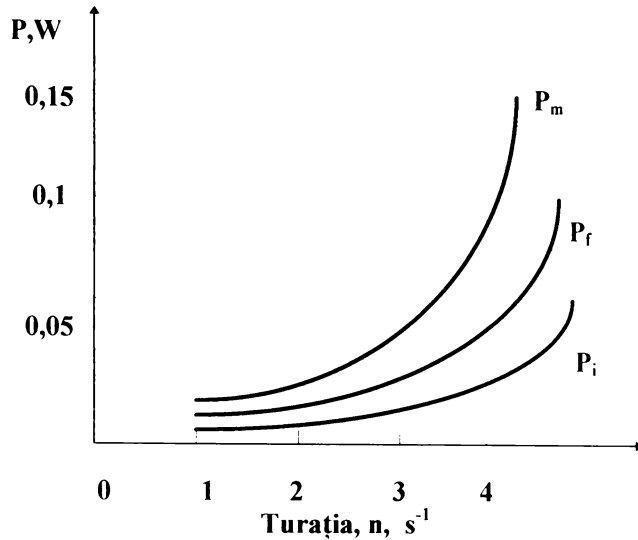


Fig.III-2. 6 .Influența turației agitatorului, n , asupra puterii consumate, P (debitul precipitantului, $5 \text{ cm}^3/\text{s}$; concentrația $0,3 \text{ mol/l}$).

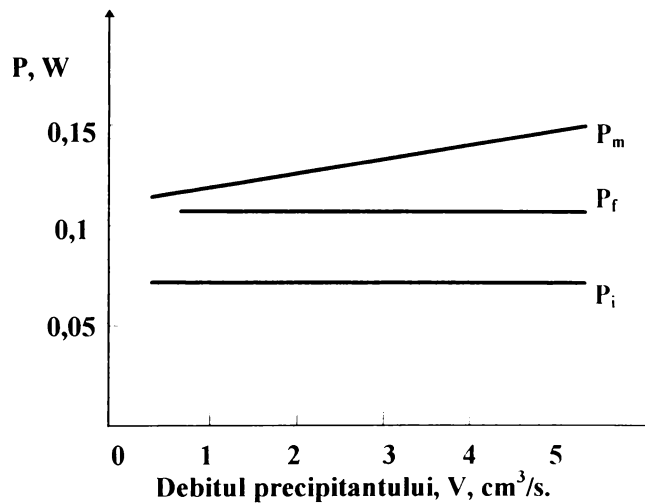


Fig.III-2. 7 .Influența debitului de precipitant, V , asupra puterii consumate, P (turația $4,05 \text{ s}^{-1}$; concentrația precipitantului $0,3 \text{ mol/l}$).

In toate cazurile volumul de reactant inițial a fost 200 cm^3

III-2.1.2. Proprietățile fluidelor magnetice

Principalele proprietăți fizice ale fluidelor magnetice sunt determinate de lichidul de bază în care s-a făcut dispersarea particulelor stabilizate, dar sunt influențate și de concentrația acestora.[91; 141]

Tensiunea superficială este funcție de natura solventului și stabilizantului utilizat; crește liniar, lent, cu concentrația particulelor magnetice. A fost determinată experimental prin metoda picăturilor (stalagmometrului). Pentru fluide magnetice pe bază de petrol (FM-P) și ulei mineral (FM-U), dependența de concentrație este redată în fig.III-2.8 a.

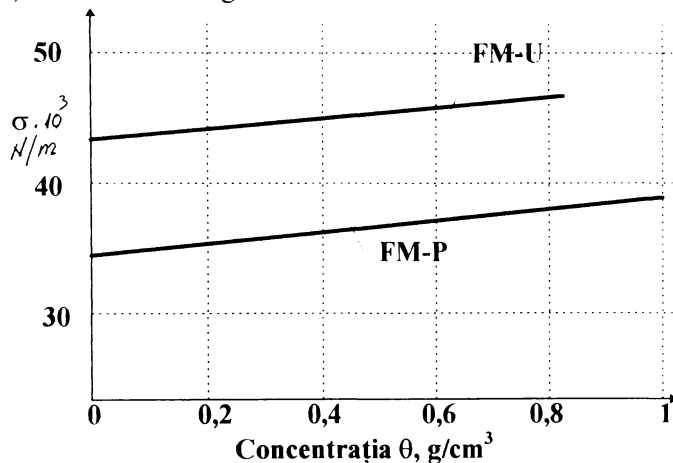


Fig.III-2.8 a. Dependența tensiunii superficiale a fluidelor magnetice, σ , în funcție de natura lichidului de bază și concentrație, θ .

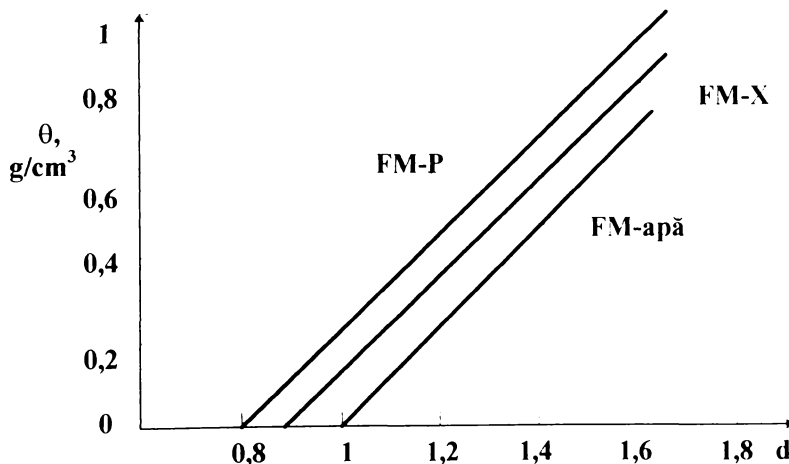


Fig.III-2.8 b. Corelarea dintre concentrația θ (g/cm^3) și densitatea relativă a fluidelor magnetice, d

- Densitatea fluidelor magnetice este într-o strânsă corelare cu densitatea lichidului de bază și concentrația particulelor magnetice dispersate (fig.III-2.8 b).

- Distribuția dimensională efectuată prin micrografie electronică a condus la valori cuprinse între 7-11 nm, în multe cazuri particulele fiind sub formă de agregate. Asocierea este mai pronunțată la fluidele pe bază de apă din cauza interacțiunilor mai pregnante în mediul de dispersie polar.

- Magnetizația fluidelor magnetice depinde de concentrația particulelor magnetizabile, dependența fiind lineară până la concentrații ridicate, ceea ce probează absența interacțiunilor magnetice dipol-dipol .

- Comportarea reologică a fluidelor magnetice atestă caracterul newtonian al acestora, iar vâscozitatea dinamică este puternic influențată de concentrația particulelor magnetice, de temperatură, natura lichidului de bază și a stabilizantului. Studii experimentale sistematice sunt prezentate în cap.III-3.

- Constanta dielectrică prezintă în general caracteristicile lichidelor organice nepolare și crește liniar cu concentrația masică a particulelor de magnetită.

- Proprietățile termice (conductivitatea termică, căldura specifică, coeficientul de dilatare) au valori apropiate de ale lichidului de bază, concentrația particulelor magnetice influențând moderat aceste valori.

- Magnetovâscozitatea ferofluidelor. Măsurătorile efectuate cu un magnetovâscozimetru rotativ au arătat că vâscozitatea fluidelor magnetice crește liniar cu intensitatea câmpului magnetic aplicat perpendicular la gradientul de viteză și de asemenea crește cu mărirea magnetizației de saturație a fluidului, deci cu concentrația particulelor.

- Inflamabilitatea fluidelor magnetice trebuie corelată cu tensiunea de vapori a lichidului de bază. Ferofluidele pe bază de lichide cu tensiune de vapori mai scăzută au puncte de inflamabilitate mult mai ridicate : cele pe bază de uleiuri minerale 150÷180°C , cele pe bază de diesteri 165÷190°C, iar fluidele pe bază de fluorocarburi au punctul de inflamabilitate peste 200°C. Se constată creșterea punctului de inflamabilitate cu creșterea concentrației particulelor magnetice (ex. pentru fluidul magnetic pe bază de petrol cu concentrația volumică $\theta = 0,21$, se produce o creștere de la 42°C la 87°C.

III-2.2. Separarea magnetodensimetrică.

Fluidele magnetice deși sunt medii bifazice , pot fi asemănată cu lichidele omogene, având susceptivitate magnetică de ordinul unităților, deoarece particulele magnetice aflate în suspensie, pot fi considerate punctiforme, integrate în structura lichidului de bază, datorită dimensiunilor foarte reduse și acțiunii stratului de stabilizant. În aceste condiții forța magnetică de volum (F) are forma:

$$\vec{F} = \mu_0 \cdot M \cdot \nabla H \quad (\text{III-2.1})$$

în care:

M - magnetizarea fluidului magnetic;

H - intensitatea câmpului magnetic;

∇H - gradientul câmpului magnetic;

μ_0 - susceptivitatea magnetică.

Un corp nemagnetic cu densitatea ρ_s și volumul V_s , imersat într-un fluid magnetic cu densitatea ρ_l , supus acțiunii unui câmp magnetic neuniform cu gradientul orientat în același sens cu accelerația gravitațională ($\nabla H/g$) va avea o greutate specifică aparentă, $\gamma_{ap} = \rho_{ap} \cdot g$ corespunzător relației:

$$\gamma_{ap} = \gamma_l - \frac{\mu_0}{V_s} \int_{V_s} M(H) \frac{\partial H}{\partial Z} dV \quad (\text{III-2.2})$$

În acest fel pentru un fluid magnetic dat, prin modificarea intensității câmpului magnetic, respectiv a gradientului acestuia se poate realiza o valoare a greutății specifice aparente care să conducă la separarea densimetrică a unui amestec de particule cu densități diferite ρ_1 și ρ_2 dacă este satisfăcută relația:

$$\rho_1 < \rho_{ap} < \rho_2 \quad (\text{III-2.3})$$

III-2.2.1. Separatoare magnetodensimetrice [89; 96; 129]

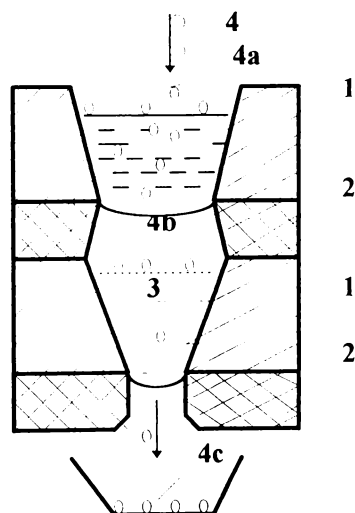


Fig.III-2.9. Separator magnetic vertical în trepte

1-piese polare magnetice; 2- piesă din material nemagnetic; 3- fluid magnetic;
4-granule de material nemagnetic (4a -fracțiune ușoară; 4b-fracțiune medie;
4c- fracțiune grea).

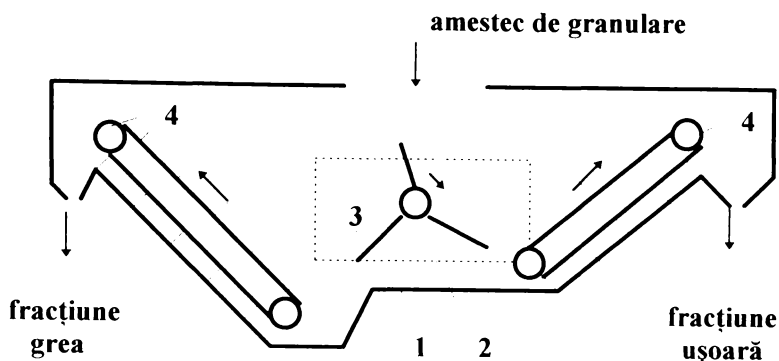


Fig.III-2.10. Separator magnetofluidic cu 2 benzi.
 1-cuvă separatoare; 2- zona pieselor polare; 3- palete pentru amestecare-deplasare; 4- benzi transportoare.

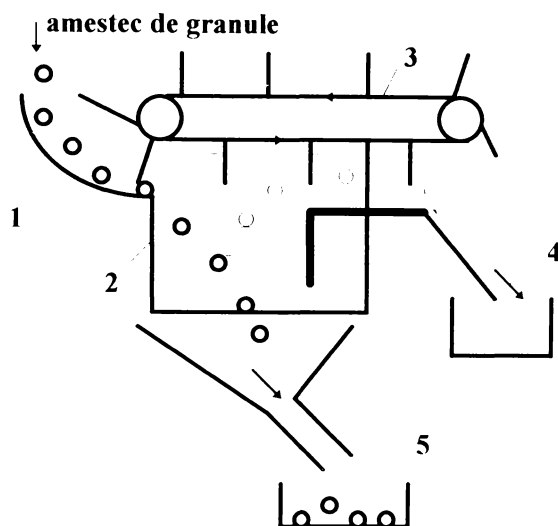


Fig.III-2.11. Separator magnetofluidic cu o bandă.
 1-alimentare cu amestec de granule; 2- cuvă separatoare plasată între piesele polare; 3- bandă transportoare; 4- colectare granule ușoare; 5-colectare granule grele.

Instalația experimentală a fost astfel concepută (fig.III-2.12) ca piesele polare magnetice (1) să constituie pereții laterali ai unei cuve având formă de prismă trapezoidală cu baza mică în partea de jos. În această cuva se plasează fluidul magnetic (4) care este reținut datorită echilibrului între forțele magnetice și gravitaționale ce acționează asupra acestuia. La exteriorul pieselor polare sunt amplasate bobinele electromagnetice (2); întregul sistem fiind susținut de cadrul metalic (3).[105]

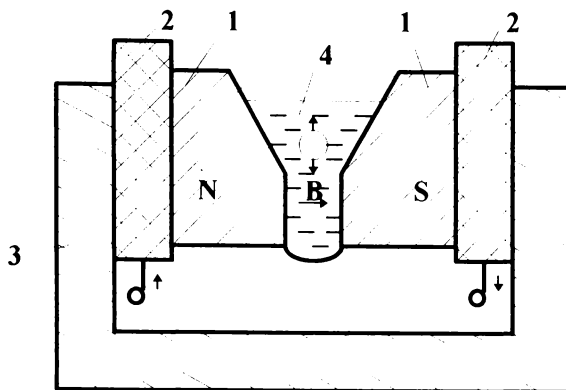


Fig.III-2.12.Separator magnetic.

1-piese polare; 2-bobine; 3-cadru metalic de susținere; 4-fluid magnetic.

Prin reglarea curentului electric ce alimentează bobinele electromagnetului se poate asigura un câmp magnetic variabil, respectiv densitatea aparentă dorită a fluidului magnetic.

Spațiul destinat fluidului magnetic din cuvă este deschis atât la partea superioară pentru a permite introducerea materialului ce urmează a fi supus separării, cât și la partea inferioară pentru îndepărtarea granulelor ce străbat stratul de fluid magnetic.

S-au efectuat experimentări utilizând fluide magnetice pe bază de magnetită stabilizată cu acid oleic și dispersată în petrol, (FM-P) având concentrații diferite și proprietăți corespunzătoare, după cum rezultă din tabelul III-2.1.

Tabelul III-2.1. Caracteristicile fluidelor magnetice utilizate în procesul de separare densimetrică.

Caracteristicile	FM-P-72	FM-P-110	FM-P-145
Concentrația, g/cm ³	0,085	0,830	0,173
Densitatea, kg/m ³	880	920	960
Magnetizația de saturație, Gs	72	110	145
Raportul magnetizațiilor	1	1,5	2

Pentru separare au fost utilizate granule din materiale nemagnetice având dimensiuni cuprinse între 1÷5 mm și forma sferică.

- sticlă $\rho = 2500 \text{ kg/m}^3$
- grafit $\rho = 2250 \text{ kg/m}^3$
- zinc $\rho = 7130 \text{ kg/m}^3$
- cupru $\rho = 8920 \text{ kg/m}^3$
- plumb $\rho = 11345 \text{ kg/m}^3$

Granulele au fost introduse la partea superioară a celulei la densitatea aparentă a ferofluidului mai mare decât a granulei, astfel ca aceasta să leviteze. Prin reducerea treptată a intensității curentului se ajunge la situația în care $\rho_{ap} < \rho_p$ și astfel granula străbate stratul și se colectează din strat la partea inferioară.

În fig.III-2.13...III-2.15 sunt redată dependențele între densitatea aparentă a fluidului magnetic, intensitatea curentului electric, distanța dintre poli și gradul de separare magnetodisimetrică cu fluide de concentrații diferite.

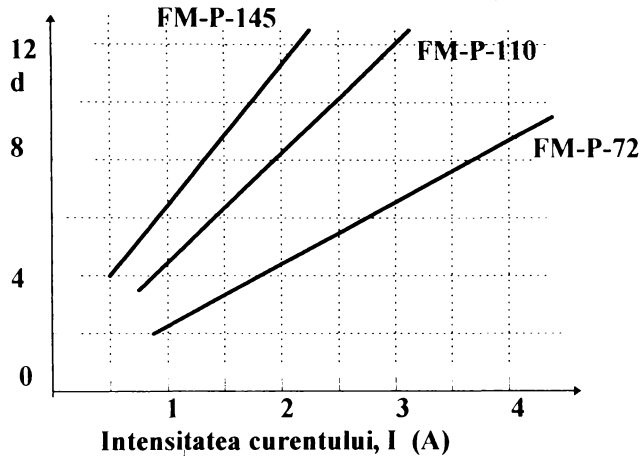


Fig.III.2.13. Dependența densității aparente a fluidului magnetic, d , în funcție de intensitatea curentului din bobine, I .

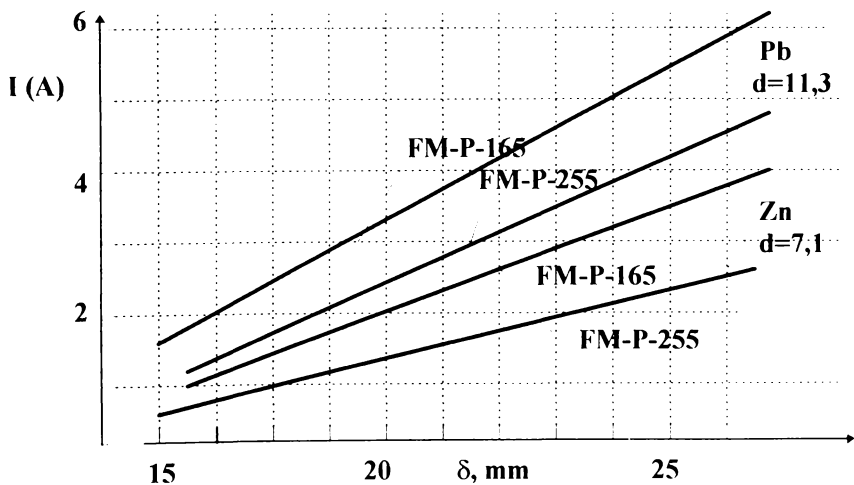


Fig.III-2.14. Dependența intensității curentului din bobine, I , pentru levitarea unor granule nemagnetice, în funcție de distanța dintre poli separatorului, (δ).

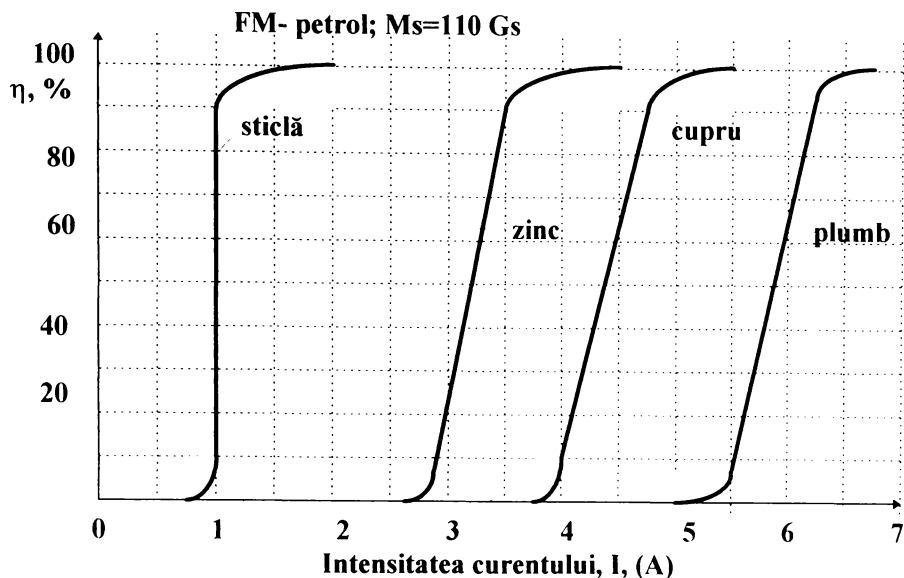


Fig.III-2.15. Dependența gradului de separare a granulelor dintr-un amestec complex, η , în funcție de intensitatea curentului din bobinele electromagnetului, I.

III-2.2.2. Influența dimensiunilor și formei particulelor asupra procesului de separare magnetogravimetrică

Condițiile teoretice și determinările experimentale preliminare referitoare la levitarea materialelor solide nemagnetice cu ajutorul fluidelor magnetice aflate sub acțiunea câmpului magnetic, au avut la bază granule de formă sferică sau asimilabilă acesteia.

Pornind de la premiza că amestecurile cu importanța tehnică supuse procesului de separare conțin particule de diferite forme și dimensiuni, s-au efectuat determinări experimentale care să poată preciza influența formei și dimensiunilor asupra parametrilor funcționali ai celulei de separare.

În acest sens s-au supus separării probe din cupru, aluminiu, etc., sub formă de cilindrii, plăcuțe, inele cilindrice cu dimensiuni cuprinse între $2 \div 9$ mm pentru a studia comparativ comportarea acestora în procesul de levitare magnetofluidică în celula de separare prevăzută cu posibilitatea de modificare a câmpului magnetic prin reglarea curentului electric de alimentare a bobinelor electromagnetice.

Mediul de separare a fost constituit din fluid magnetic pe bază de petrol (FM-P) cu diferite valori ale magnetizației de saturație (tabelul III-2.2)

Tabelul III-2.2 . Caracteristicile particulelor supuse procesului de separare și valorile curentului electric de alimentare.

Materialul	Forma	Dimensiuni, mm	Intensitatea curentului electric la care are loc separarea, A	
			FM-P, $\rho=1086 \text{ kg/m}^3$	FM-P, $\rho=1010 \text{ kg/m}^3$
cupru	cilindru $d \times l$	6x3	2,875	5,10
		6x6	2,93	5,53
		6x9	2,975	5,56
aluminiiu	cilindru $d \times l$	6x3	-	0,77
		6x6	-	0,825
		6x9	-	0,866
cupru	cilindru $d \times l$	3x3	2,65	4,59
		3x6	2,85	5,25
		3x9	2,96	5,48
aluminiiu	cilindru $d \times l$	3x3	-	0,78
		3x6	-	0.823
		3x9	-	0,86
cupru	tub cilindric $d_c \times d_i \times l$	6x4x3	2,85	4,90
		6x4x6	2,96	5,35
		6x4x9	3,03	5,72
cupru	plăcuțe dreptunghiulare $L \times l \times \delta$	9x3x2	3,01	5,61
		4x4x2	2,94	5,47

Determinările au constat în levitarea granulelor, urmată de reducerea treptată a curentului electric din bobinele electromagneților, astfel încât greutatea specifică aparentă a fluidului magnetic să devină mai mică decât greutatea specifică a particulelor și în acest fel, particulele să străpungă stratul de fluid magnetic.

În timpul determinărilor volumul fluidului magnetic din celulă s-a păstrat constant, prin completare, corespunzător cantităților antrenate cu particulele.

Distanța minimă între piesele polare a fost 22,5 mm.

Se observă variații ale curentului electric de alimentare în limita de max. 80 %, în funcție de abaterea formei de la sfericitate.

III-2.2.3. Antrenarea ferrofluidului cu materialele evacuate din celula de separare.

La ieșirea din stratul de ferrofluid a materialelor ce au fost supuse procesului de separare magnetofluidică, pe suprafața lor va rămâne o peliculă de ferrofluid a cărei grosime rezultă din echilibrul ce se stabilește între efectul magnetic de atragere a ferrofluidului spre zona de intensitate maximă a câmpului

magnetic și efectul de capilaritate, respectiv, efectul forțelor superficiale, determinat de proprietățile de umectare a ferrofluidului, corelate cu vâscozitatea acestuia.

Cunoașterea cantității de ferrofluid ce se îndepărtează în acest fel din celula de separare este necesară pentru menținerea nivelului constant, pentru a nu modifica caracteristicile de separare, precum și implicațiile economice ce decurg din pierderea unor cantități de ferrofluid, respectiv, găsirea modalităților de a recupera o proporție cât mai mare din produsul antrenat.

Experimențările preliminare au fost efectuate asupra unor suprafețe netede constituite din plăcuțe de sticlă și au constat în determinarea reținerii specifice de ferrofluid în condițiile modificării câmpului magnetic al celei (reglarea intensității curentului electric de alimentare).

În paralel s-a urmărit influența naturii materialelor prin utilizarea plăcuțelor de aluminiu și alamă.

Menținând constant nivelul ferrofluidului în celula de separare, plăcuțele imersate în ferrofluid au fost scoase din celulă și prin cântărire s-a determinat cantitatea de ferrofluid antrenată. Prin raportare la suprafața totală a plăcuțelor a fost determinată antrenarea specifică de ferrofluid.

Determinările au fost efectuate la valori ale curentului electric de 1A, 3A, 5A, la nivel constant de ferrofluid $h=50$ mm, ceea ce corespunde unor intensități ale câmpului magnetic de 0,1 Te; 0,29 Te, respectiv 0,37 Te. Pentru comparare s-au făcut determinări și în absența câmpului magnetic. A fost utilizat ferrofluid pe bază de petrol (FM-P, $\rho = 1010 \text{ kg/m}^3$).

Rezultatele experimentale sunt redate în tabelul III- 2.3.

Tabelul III-2.3 . Antrenarea ferrofluidului pe suprafața materialelor supuse separării.

Natura materia- lului	Supraf laterală cm ²	Ferrofluid antrenat, g				Antrenarea specifică, g/cm ²			
		-	0,1 Te	0,29Te	0,37Te	-	0,1Te	0,29Te	0,37Te
Sticlă	57,6	0,957	0,0417	0,0387	0,0292	16,6	7,23	6,71	5,06
Alamă	58,7	0,1224	0,0644	0,0442	0,0326	21	11,05	7,6	5,6
Auminiu	62,5	0,1271	0,0704	0,0550	0,0356	20,3	11,3	8,8	5,7

Se constată că în cazul tuturor materialelor utilizate există o scădere pregnantă a antrenării specifice de ferrofluid atunci când crește intensitatea câmpului magnetic. Gradul de reducere a cantității antrenate este de cca.70 %, mai mare la suprafețele cu o anumită rugozitate, în raport cu cele netede (sticlă). Datele obținute pot sta la baza elaborării unor metode de recuperare a ferrofluidelor antrenate.

III-3. COMPORTAREA REOLOGICA A FLUIDELOR MAGNETICE.

În procesele de separare magnetofluidică, una dintre proprietățile ce influențează eficacitatea separării este vâscozitatea acestora, η ; valorile mici ale vâscozității favorizând mărirea vitezei de sedimentare, w_{sed} , după cum rezultă din relația Stokes (III-3.1) aplicabilă pentru regimul laminar de sedimentare $Re < 0,2$, precum și din relațiile Arhimede (III-3-2) și Liascenko (III-3-3), respectiv dependența acestora $Li = f(Ar)$. Dependența este redată în fig.(III-3-1).

$$w_{sed} = \frac{d^2(\rho_p - \rho_f)g}{18 \cdot \eta} \quad (III-3-1)$$

$$Ar = \frac{d^3 \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot \rho_f \cdot g}{\eta^2} \quad (III-3-2)$$

$$Li = \frac{w_{sed}^3 \cdot \rho_f^2}{\eta \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g} \quad (III-3-3)$$

În aceste relații d reprezintă diametrul particulei separate iar ρ_p și ρ_f sunt densitățile particulei, respectiv fluidului.

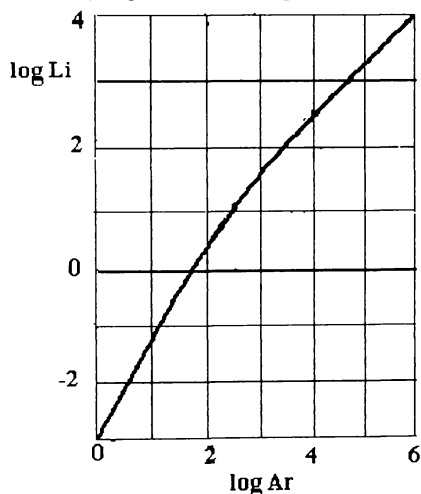


Fig.III-3.1.Dependența logaritmică a criteriilor, Li și Ar

Vâscozitatea ferrofluidelor este influențată cu preponderență de lichidul de bază, dar și de concentrație, dimensiunile particulelor magnetice, de natura și proporția stabilizantului, de intensitatea și orientarea câmpului magnetic, etc.[55; 91; 102; 125]

În absența câmpului magnetic, fluidele magnetice de concentrații mici și medii au comportare apropiată de a lichidului de bază, de obicei newtoniană. Dependența de temperatură poate fi redată printr-o relație tip Arrhenius:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (III-3-4)$$

în care E_a reprezintă energia de activare a curgerii vâscoase (J/mol) iar R este constanta gazelor (J/mol.K). Energia de activare E_a și factorul preexponențial A oferă elemente de comparație pentru calitatea ferrofluidelor [114].

Vâscozitatea relativă η_r , definită ca raport între vâscozitatea ferrofluidelor η și vâscozitatea lichidului de bază η_0 ,

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (\text{III-3-5})$$

este în dependență directă cu concentrația volumică ϕ a particulelor magnetice.

S-au propus diferite relații de corelare, unele valabile pentru cazul general al suspensiilor (rel.III-3-6), iar altele particularizate pentru fluidele magnetice (rel.III-3-7, III-3-8, III-3-9, III-3-10), [55; 61; 103;125]

- relația Einstein:

$$\eta_r = 1 + 2,5\alpha \cdot \phi \quad (\text{III-3-6})$$

în care α este factor de forma; $\alpha = 1$ pentru particule sferice.

- relația Roscoe :

$$\eta_r = (1 - \alpha \cdot \phi)^{-2,5} \quad (\text{III-3-7})$$

- relația propusă de Guth și Simha:

$$\eta_r = 1 + a \phi + b\phi^2 + c \phi^3 + \dots \quad (\text{III-3-8})$$

în care a, b, c sunt valori ce depind de forma particulelor și gradul lor de agregare: pentru particule sferice: $a = 2,5$; $b = 2,5$; $c = 0$.

- relația propusă de A.F.Pshenichnicov și V.G.Gilyov [119]:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2,25 \cdot \phi \cdot \phi_m}{\phi_m \cdot \phi} \right)^2 \quad (\text{III-3-9})$$

în care $\phi_m = 0,64$ corespunde împachetării sferelor polidisperse.

- relația propusă de Thomas conține termeni în care concentrația volumică are influență exponențială:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \phi + 10,05 \phi^2 + 0,00273 \cdot \exp(16,6 \phi) \quad (\text{III-3-10})$$

- relația propusă de Rosensweig, Nestor și Timmins [125].

$$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} = 2,5 \left(1 + \frac{\delta}{r} \right)^3 - \frac{2,5\phi_c - 1}{\phi_c^2} \left(1 + \frac{\delta}{r} \right)^6 \phi \quad (\text{III-3-11})$$

în care: δ este grosimea stratului de stabilizant;

r este raza particulei magnetice;

ϕ_c este concentrația volumică corespunzătoare împachetării maxime.

Această relație permite și determinarea dimensiunilor particulelor magnetice prin reprezentarea grafică a dependenței $\eta - \eta_0 / \phi \cdot \eta = f(\phi)$ când se obține o dreaptă care are ordonata la origine:

$$y_0 = 2,5 \left(1 + \frac{\delta}{r} \right)^3$$

Pentru o valoare acceptată a grosimii stratului de stabilizant δ , rezultă raza particulei magnetice.

III-3-1. Determinarea experimentală a vâscozității fluidelor magnetice.

Pentru studii experimentale a fost utilizat vâscozimetrul rotațional Rheotest-2. Aparatul este bazat pe utilizarea unei cuve cilindrice verticale în care se rotește un cilindru cu turație modificabilă într-un domeniu larg, spațiul dintre cele două piese fiind ocupat de fluidul supus testării. În funcție de distanța y dintre cuvă și cilindru, de turația n imprimată cilindrului, de diametrul d , este stabilită viteza de deformare ($\dot{\gamma}$) a straturilor de fluid. Viteza variază pe distanța $y = \delta$ între $w_{\min} = 0$ (la peretele cuvei) și $w_{\max} = \pi \cdot d \cdot n$ (în contact cu peretele cilindrului rotativ).[162].

$$\dot{\gamma} = \frac{dw}{dy} \quad (\text{s}^{-1})$$

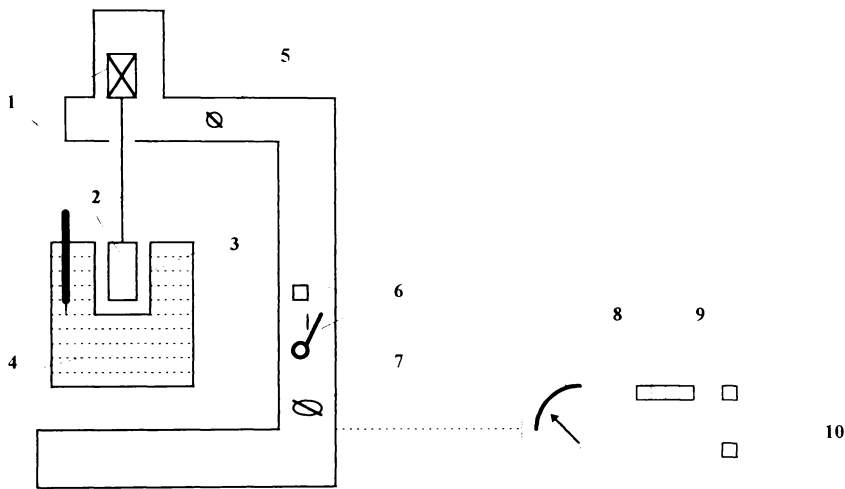


Fig.III-3.2. Schema vâscozimetrului rotațional Rheotest-2

1-arborele sistemului de acționare;2-cilindru rotativ;3-cuva fixă;4-spațiu termostatat;5-buton pentru selectarea sensibilității (poz.I, II);6-manetă pentru modificarea mecanică a turației (poz.1-12);7-comutator pentru modificarea electrică a turației (poz.a,b);8-instrument de măsură (0-100 μA);9-indicator de frecvență;10-butoane pentru conectare (motor, instrument).

Din momentul de torsiune M_t , corespunzător forței de frecare vâscoasă, se determină tensiunea de forfecare în stratul de fluid, τ_f :

$$\tau_f = \frac{2 \cdot M_t}{\pi \cdot l \cdot d^2} = z \cdot \alpha \quad (\text{III-3-12})$$

în care l este lungimea cilindrului, iar α este indicația traductorului de moment exprimată în unități relative, funcție de constanta de etalonare a traductorului z .

Construcția aparatului permite realizarea unui domeniu larg de turații (0,3 ÷ 240 rot/min) ceea ce asigură viteze de deformare între 1 și 10^3 s^{-1} .

Din reprezentarea grafică $\tau_r = f(\dot{\gamma})$ rezultă caracterul curgerii. Pentru lichidele newtoniene această dependență corespunde unei drepte ce trece prin origine, iar panta acesteia indică vâscozitatea dinamică, conform relației:

$$\tau_r = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{III-3-13})$$

Determinările experimentale se efectuează în regim de termostatare, fiind posibil studiul influenței temperaturii asupra vâscozității și stabilirea ecuațiilor tip Arrhenius (III-3-4).

Fluidele magnetice studiate au fost obținute utilizând diferite lichide de bază:

- hidrocarburi: petrol, toluen, o-xilen;
- uleiuri: ulei mineral, ulei de parafină;
- diesteri: dioctiladipat (DOA), dioctil sebacat (DOS).

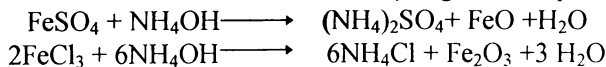
Aceste lichide vor imprima, cu preponderență, proprietățile de curgere, deci vâscozitatea dinamică.

Componenta magnetică din aceste fluide a fost magnetita stabilizată cu acid oleic, iar în cazul fluidelor magnetice pe bază de diesteri s-a utilizat dubla stabilizare cu acid oleic și stabilizanți polimerici.

III-3.1.1. Vâscozitatea fluidelor magnetice pe bază de hidrocarburi.

Fluidele magnetice pe bază de hidrocarburi au fost obținute prin precipitarea chimică a magnetitei, urmată de stabilizarea cu acid oleic și dispersarea în lichidul de bază (petrol, toluen, xileni, etc.). [18; 57; 61; 91].

În amestecul soluțiilor apoase de sulfat feros și clorură ferică, încălzit la 60-80°C s-a realizat precipitarea cu soluții apoase de amoniac, sub agitare intensă. Pentru a limita creșterea particulelor, stabilizarea a fost realizată imediat cu amestec acid oleic-petrol preîncălzit la 80± 90 °C. Se formează oleat de amoniu, care prin încălzire ($t \approx 102^\circ\text{C}$) se descompune și astfel magnetita stabilizată se separă de faza apoasă sub forma unui aglomerat lipicios ("gumă magnetică"). Acesta este spălat repetat cu apă la cald, iar ulterior cu apă distilată pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu formate și înglobate în precipitat.



Excesul de acid oleic se îndepărtează prin spălare-extracție cu acetonă. Magnetita stabilizată și purificată este dispersată în petrol (sau altă hidrocarbură) prin agitare și încălzire. Are loc și îndepărtarea apei înglobate. Purificarea ferofluidului obținut se realizează prin sedimentare magnetică și filtrare, când se îndepărtează particulele grosiere sau aglomerate datorită stabilizării parțiale. Fluidul magnetic purificat se tipizează la concentrația dorită. Corelarea între densitatea fluidului magnetic (ρ), concentrația particulelor (ϕ) și magnetizația de saturație (M_s) este redată în fig. III-3-3.

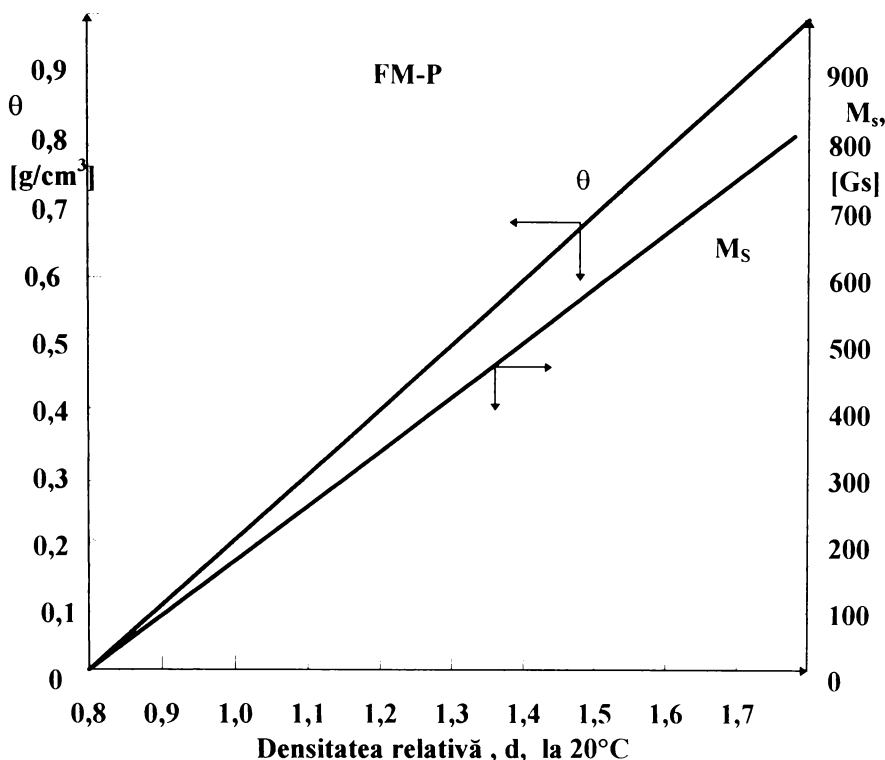


Fig. III-3-3. Dependența concentrației fluidului magnetic (θ) și magnetizației de saturație (M_s) în funcție de densitate.

Dintr-un fluid magnetic purificat, prin tratare cu acetonă, se poate realiza flocularea și separarea magnetitei stabilizate, respectiv se poate efectua redispersarea acesteia într-un alt lichid de bază la concentrație dorită.

S-au obținut astfel diferite fluide magnetice asupra cărora au fost efectuate determinări reologice.

Datele primare ale acestor determinări experimentale sunt prezentate în tabelul III-3-1 pentru fluidul magnetic pe bază de petrol cu magnetizația de saturație $M_s = 900$ Gs (FM - P-900). S-a lucrat cu sistemul N/N al vâscozimetruului rotațional Rheotest-2.

În tabelul III-3-2 se prezintă caracteristicile fluidelor magnetice studiate și valorile vâscozității dinamice obținute, precum și ecuațiile tip Arrhenius și energia de activare a curgerii vâscoase (E_a) pentru fluide magnetice pe bază de petrol (P), toluen (T) și o-xilen (X).

Tabelul III-3.1. Măsurători reologice pentru FM-P.900; Vâscozimetrul rotațional Rheotest-2. Sistem N/N

Temperatura, t, °C	Treptele de lucru	Viteza de deformare, $\dot{\gamma}$, 1/s	Constanta traductorului, Z, dyne/cm ² .diviz.	Indicația instrumentului α , diviz.	Tensiunea de forfecare $\tau = z \cdot \alpha$	
					dyne/cm ²	Pa
20	I - 9 a	243		13,7	46	4,6
	I - 11 b	364		20,3	68	6,8
	I - 10 a	437		25,1	84	8,4
	I - 12 b	656	3,35	37,6	126	12,6
	I - 11 a	729		42,4	142	14,2
40	I - 2 a	1312		75,0	251	25,1
	I - 9 a	243		8,4	28	2,8
	I - 11 b	364		13,1	44	4,4
	I - 10 a	437		15,5	52	5,2
	I - 12 b	656	3,35	24,2	81	8,1
60	I - 11 a	729		26,9	90	9,0
	I - 12 a	1312		48,4	162	16,2
	I - 9 a	243		6,0	20,1	2,0
	I - 11 b	364		9,0	30,2	3,0
	I - 10 a	437		11,1	37,2	3,7
80	I - 12 b	656	3,35	16,7	56	5,6
	I - 11 a	729		18,8	63	6,3
	I - 12 a	1312		34,3	115	11,5
	I - 9 a	243		4,2	14	1,4
	I - 11 b	364		6,9	23,1	2,3
80	I - 10 a	437		8,1	27,1	2,7
	I - 12 b	656	3,35	12,5	41,9	4,2
	I - 11 a	729		14,3	47,9	4,8
	I - 12 a	1312		26,0	87,1	8,7

Reprezentarea grafică $\tau_r(\dot{\gamma})$ este redată în fig. III-3.5.

Tabelul III-3-2. Caracteristicile fluidelor magnetice studiate, vâscozitatea dinamică obținută, ecuațiile tip Arrhenius și energia de activare a curgerii vâscoase determinate pentru fluide magnetice pe bază de petrol, toluen, o-xilen.

Proba	Caracteristici		Vâscozitatea dinamică determinată				Ecuația $\eta^* = A \cdot \exp(E_a/RT)$	Energia de activare E_a , kJ/mol
	Densitatea ρ , kg/m ³	Concentrația ϕ , m ³ /m ³	η , mPa.s					
			t=20°C	t=40°C	t=60°C	t=80°C		
P	800	-	1,22	0,91	0,70	0,54	$1,21 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1350/T)$	11,2
FM-P-300**	1085	0,068	5,80	4,23	3,07	2,28	$2,38 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1615/T)$	13,4
FM-P-600	1430	0,138	8,04	5,57	3,93	3,02	$2,57 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1680/T)$	14,0
FM-P-900	1710	0,201	19,1	12,4	8,72	6,33	$3,37 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1850/T)$	15,4
FM-P-1100	1890	0,242	61,5	38,3	25,1	17,4	$3,85 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(2160/T)$	17,9
T	865	-	0,66	0,51	0,40	0,33	$1,38 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1130/T)$	9,40
FM-T-300	1150	0,070	2,64	1,98	1,47	1,20	$2,32 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1385/T)$	11,5
FM-T-600	1490	0,140	4,37	3,16	2,35	1,84	$2,79 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1480/T)$	12,3
X	880	-	0,85	0,64	0,51	0,40	$1,33 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1215/T)$	10,1
FM-X-300	1160	0,070	3,98	2,88	2,14	1,66	$2,46 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1490/T)$	12,4
FM-X-600	1510	0,140	6,50	4,60	3,38	2,57	$2,87 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1590/T)$	13,2
FM-X-750	1640	0,175	9,12	6,32	4,55	3,43	$3,04 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(1670/T)$	13,9

Lichid de bază: P= petrol; T= toluen; X= o-xilen;

* - vâscozitatea este exprimată în mPa.s (cP)

** - magnetizația de saturație este exprimată în Gs.

In fig. III-3-4 și III-3-5 se prezintă dependența tensiunii de forfecare τ_f în funcție de viteza de deformare $\dot{\gamma}$ pentru probele FM-P-300 și FM-P-900, la diferite temperaturi. Se observă dependența liniară și caracterul newtonian, în absența câmpului magnetic. Comportare asemănătoare au avut și celelalte probe studiate.

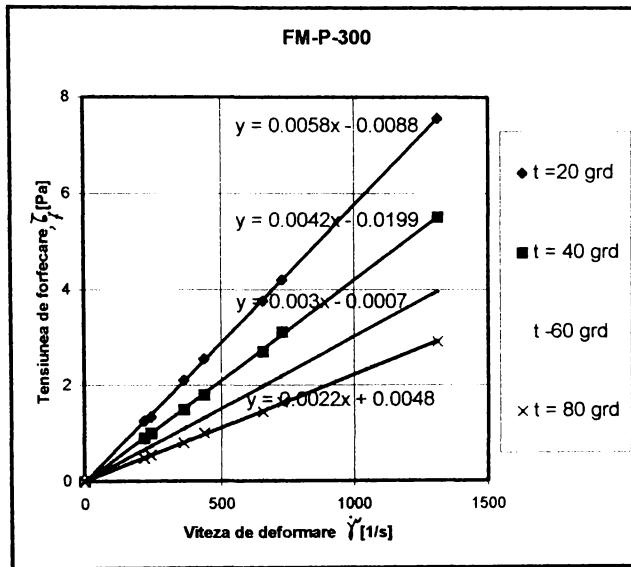


Fig.III.3-4. Dependența $\tau_f = f(\dot{\gamma})$ pentru FM-P-300

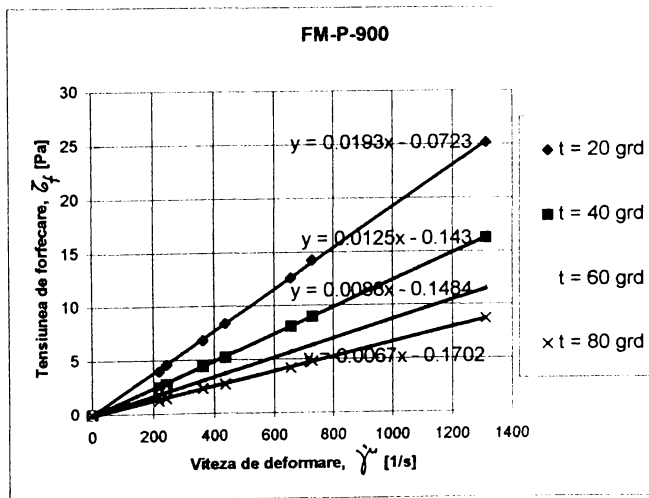


Fig.III.3-5. Dependența $\tau_f = f(\dot{\gamma})$ pentru FM-P-900

In fig. III-3-6 și III-3-7 se prezintă comportarea reologică a fluidelor magnetice pe bază de toluen (FM-T-600) și o-xilen (FM-X-600). Si aceste fluide prezintă comportare newtoniană.

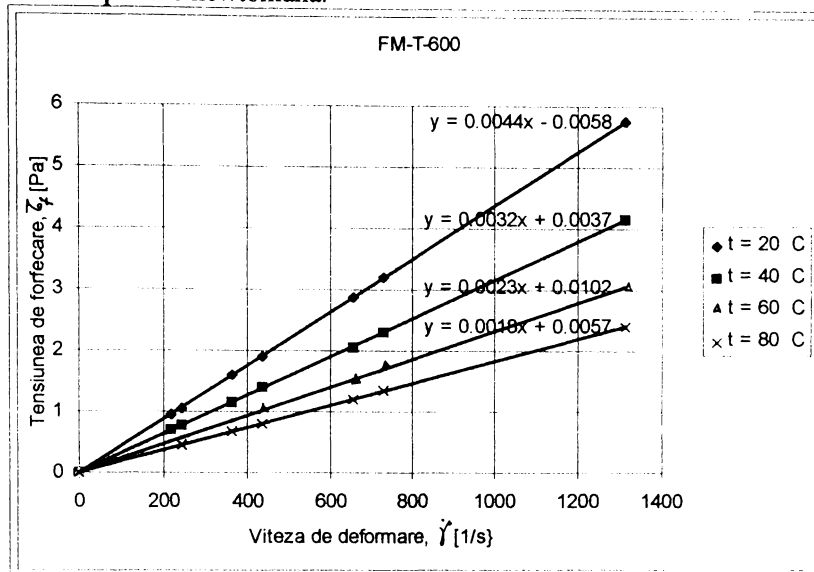


Fig.III.3-6. Dependența $\tau_f = f(\dot{\gamma})$ pentru FM-T-600

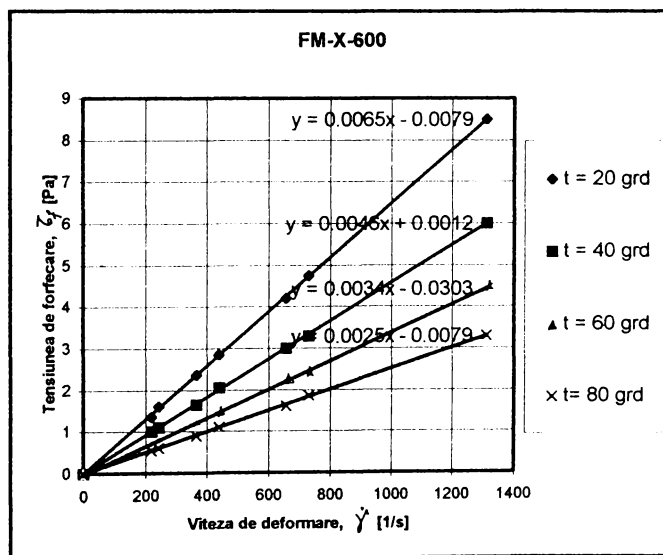


Fig.III.3-7. Dependența $\tau_f = f(\dot{\gamma})$ pentru FM-X-600

Cum era de așteptat, fluidele magnetice de concentrații ridicate au vâscozități dinamice mult mai mari, iar temperatura produce o scădere considerabilă a vâscozității.

Aplicând relațiile lui Einstein (III-3-6) și Roscoe (III-3.7) pentru calculul vâscozității relative a sferocoloizilor în funcție de concentrația volumică ϕ se obțin valori mai mici decât cele experimentale, (tab.III-3.2), pe de o parte din cauză că ϕ reprezintă doar concentrația volumică a particulelor magnetice nestabilizate, deci nu include stratul protector de stabilizant, iar pe de altă parte nu sunt luate în calcul interacțiunile dipol-dipol ale particulelor magnetice, care pot conduce la fenomene de asociere sau aglomerare, rezultând formațiuni cu volum mult mărit.

III-3.1.2. Vâscozitatea fluidelor magnetice pe bază de ulei sau diesteri.

Aceste fluide prezintă vâscozitate mai ridicată, datorită lichidului de bază cât și modului de stabilizare dublă cu acid oleic și stabilizant polimeric. S-a utilizat ulei mineral (UM) și ulei de parafina (UP), iar ca diesteri s-au utilizat dioctiladipatul (DOA) și dioctilsebacatul (DOS). Obținerea s-a făcut pornind de la fluid magnetic pe bază de petrol prin schimbarea lichidului de bază. Astfel, magnetita stabilizată cu acid oleic separată prin tratarea cu acetonă a unui fluid magnetic pe bază de petrol, a fost redispersată prin agitare la cald, în cantitatea de ulei sau diester, calculată conform concentrației dorite.

În cazul ferrofluidelor pe bază de diester, cel de al doilea stabilizant utilizat a fost un derivat al poliizobutenei cu masă moleculară de ordinul 10^3 -polibutenil succinimida.

Stabilizantul polimeric are rol dublu :

- asigură o stabilitate mai mare a particulelor protejate de stratul monomolecular de acid oleic, care singur nu este suficient ținând cont de caracterul polar al moleculelor de diester;
- mărește diametrul aparent al particulelor stabilizate, micșorând astfel interacțiunea magnetică, dar conducând în același timp la creșterea vâscozității dinamice.

Doza minimă de stabilizant polimeric a fost determinată prin aprecierea suprafeței exterioare totale a particulelor magnetice stabilizate și lungimea medie a catenelor stabilizantului polimeric. S-a utilizat și exces de 50 %, respectiv 100 % al agentului de stabilizare.

Fluidele magnetice au fost preparate cu magnetizația de saturație de 350 Gs, realizându-se următoarele sortimente pe bază de dioctiladipat (DOA) și dioctilsebacat (DOS).

- a) cu doză minimă (de referință) din stabilizantul polimeric (FM-DOA-1 și FM-DOS-1).

b) cu exces 50 % față de doza minimă din stabilizantul polimeric (FM-DOA-1,5 și FM-DOS-1,5).

c) cu exces dublu față de doza minimă din stabilizantul polimeric (FM-DOA-2 și FM-DOS-2).

În fig.III-3-8 și III-3-9 se prezintă dependențele tensiunii de forfecare în funcție de viteza de deformare pentru fluide magnetice pe bază de ulei mineral (FM-UM-350) și ulei de parafină (FM-UP-400).

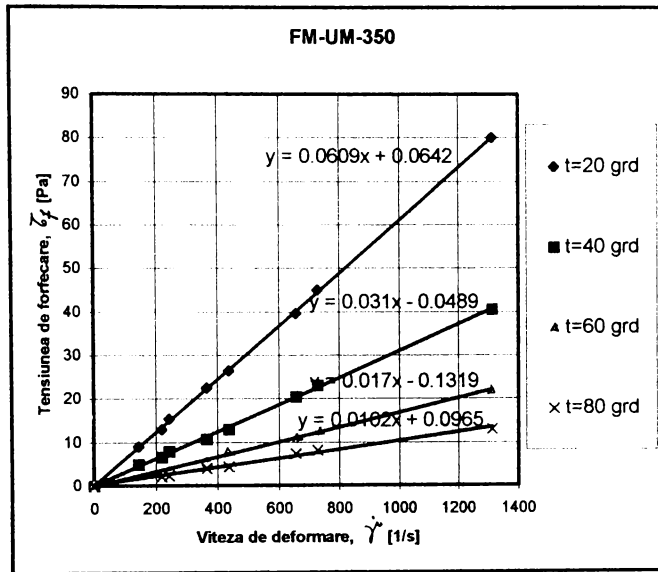


Fig.III.3-8. Dependența $\tau_r = f(\dot{\gamma})$ pentru FM-UM-350

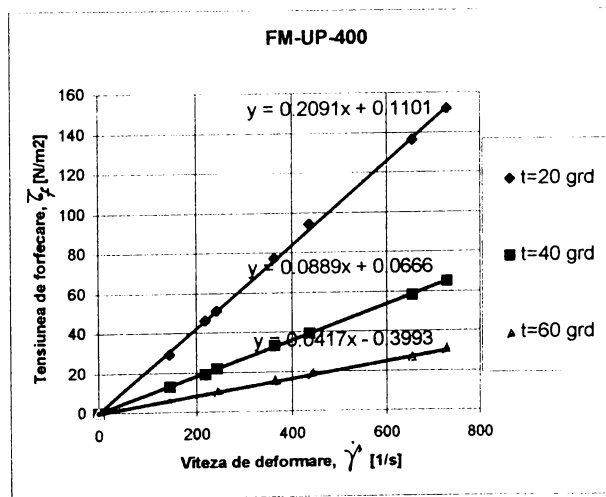


Fig.III.3-9. Dependența $\tau_r = f(\dot{\gamma})$ pentru FM-UP-400

In fig. III-3-10 și III-3-11 se redă aceeași dependență $\tau_f = f(\dot{\gamma})$ pentru fluidul magnetic pe bază de dioctilsebacat cu doză normală de stabilizant polimeric (FM-DOS-1) și pentru proba martor (DOS-1).

Ca probe martor au fost preparate amestecuri de dioctilsebacat și stabilizant polimeric, corespunzător dozei de referință (DOS-1) și excesului de 50 %, respectiv 100 % (DOS-1,5 și DOS-2).

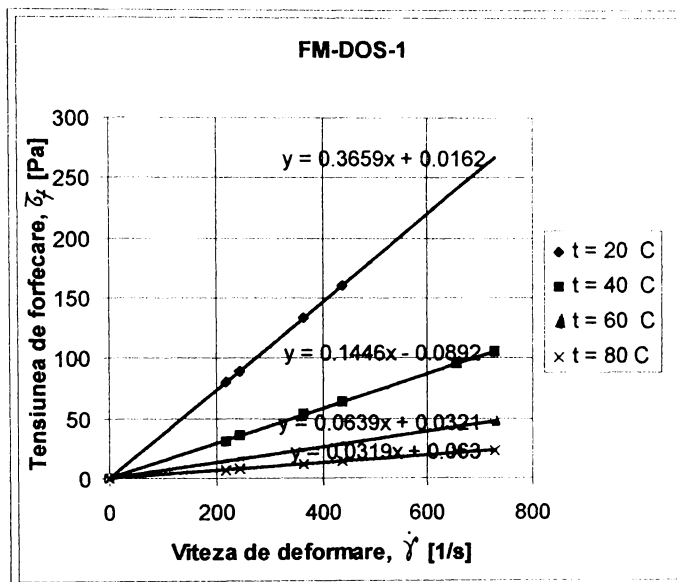


Fig.III.3-10. Dependența $\tau_f = f(\dot{\gamma})$ pentru FM-DOS-1

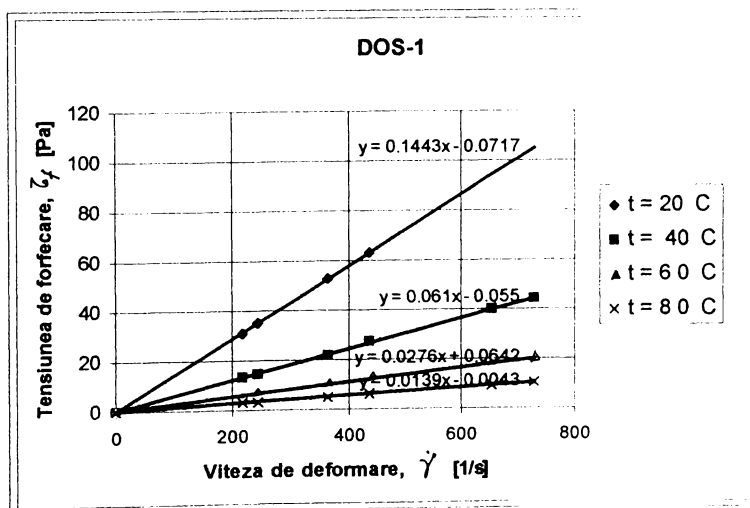


Fig.III.3-11. Dependența $\tau_f = f(\dot{\gamma})$ pentru proba martor DOS-1

În tabelul III-3-3 se redau în sinteză caracteristicile fluidelor magnetice, valorile vâscozității dinamice la diferite temperaturi, ecuațiile tip Arrhenius, energiile de activare a curgerii vâscoase pentru fluidele magnetice pe bază de ulei mineral (FM-UM), ulei de parafină (FM-UP), diesteri (FM-DOA, FM-DOS) și probele martor corespunșătoare (DOS).

Pe baza valorilor vâscozității dinamice la diferite temperaturi s-a reprezentat grafic dependența $\ln \eta = f(1/T)$, obținându-se ecuațiile tip Arrhenius și s-au calculat energiile de activare a curgerii vâscoase, E_a , (fig. III-3-12 ; III-3-13, III-3-14, III-3-15, III-3-16).

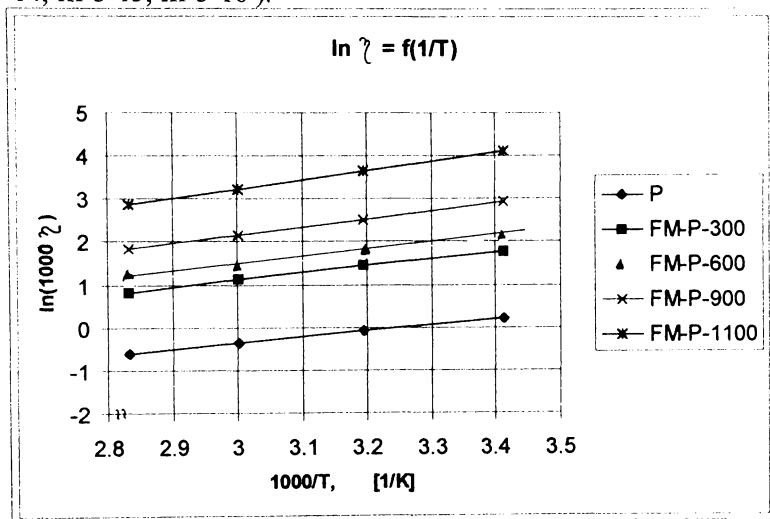


Fig. III-3-12. Dependența $\ln \eta = f(1000/T)$ pentru fluide magnetice pe bază de petrol.

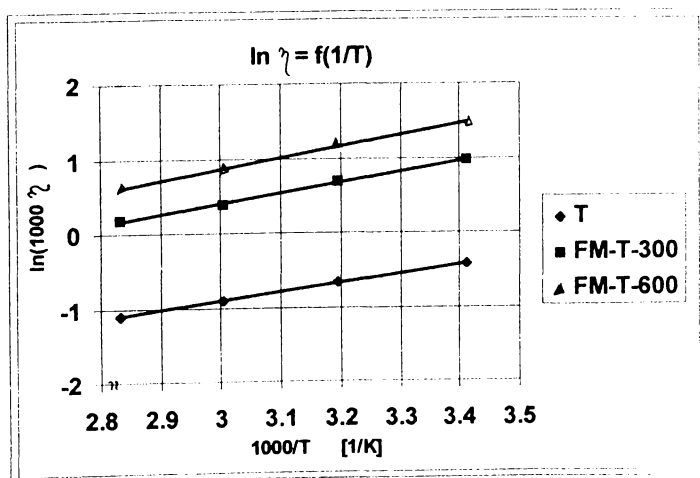


Fig. III-3-13. Dependența $\ln \eta = f(1000/T)$ pentru fluide magnetice pe bază de toluen.

Tabelul III-3-3. Caracteristicile fluidelor magnetice studiate, vâscozitatea dinamică obținută, ecuațiile tip Arrhenius și energia de activare a curgerii vâscoase determinate pentru fluide magnetice pe bază de ulei mineral, ulei de parafină și diesteri.

Proba	Magnetizația M _s , Gs	Vâscozitatea, η, mPa.s				Ecuația η* = A.exp(E _a /RT)	Energia de activare E _a , kJ/mol
		t=20°C	t=40°C	t=60°C	t=80°C		
FM-UM	350	61,5	31	17	10,3	1,56.10 ⁻³ .exp(3100/T)	25,7
FM-UP	400	210	89	42	21	2,33.10 ⁻⁴ .exp(4020/T)	33,4
FM-DOA-1**	350	348	142	63	31	2,46.10 ⁻⁴ .exp(4150/T)	34,5
FM-DOS-1	350	366	145	64	32	2,10.10 ⁻⁴ .exp(4210/T)	35,0
DOS-1	-	144	61	28	14	1,65.10 ⁻⁴ .exp(4010/T)	33,3
FM-DOA-1,5	350	1230	406	153	63	3,4.10 ⁻⁵ .exp(5100/T)	42,4
FM-DOS-1,5	350	1348	456	178	77	6,2.10 ⁻⁵ .exp(4950/T)	41,1
DOS-1,5	-	411	142	55	24	2,1.10 ⁻⁵ .exp(4920/T)	40,9
FM-DOA-2	350	6010	1610	504	180	6,7.10 ⁻⁶ .exp(6040/T)	50,2
FM-DOS-2	350	8850	2250	680	230	4,5.10 ⁻⁶ .exp(6270/T)	52,1
DOS-2	-	3310	850	260	90	1,9.10 ⁻⁶ .exp(6235/T)	51,8

UM - ulei mineral; UP - ulei de parafină; DOA - dioctil adipat; DOS - dioctil sebacat.

* - vâscozitatea este exprimată în mPa.s (cP)

** - proporția stabilizantului polimeric: 1 - doză normală; 1,5 - exces 50 %; 2 -exces 100 %

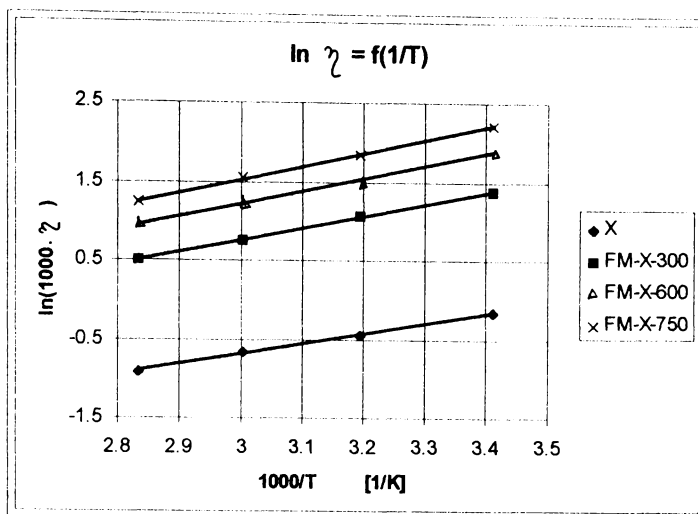


Fig.III-3-14. Dependenta $\ln \eta = f(1000/T)$ pentru fluide magnetice pe bază de o-xilen.

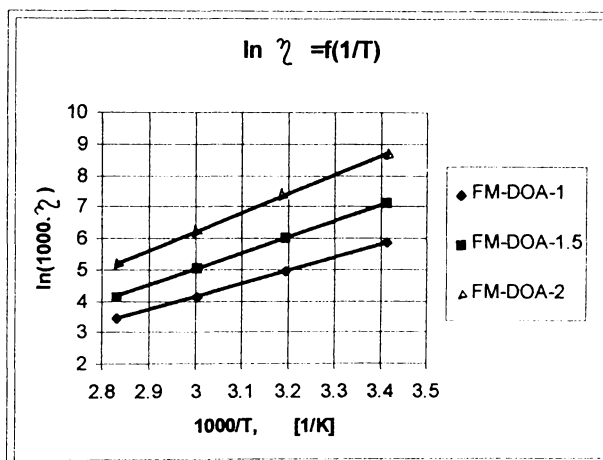


Fig.III-3-15. Dependenta $\ln \eta = f(1000/T)$ pentru fluide magnetice pe bază de dioctiladipat la diferite concentrații ale stabilizantului .

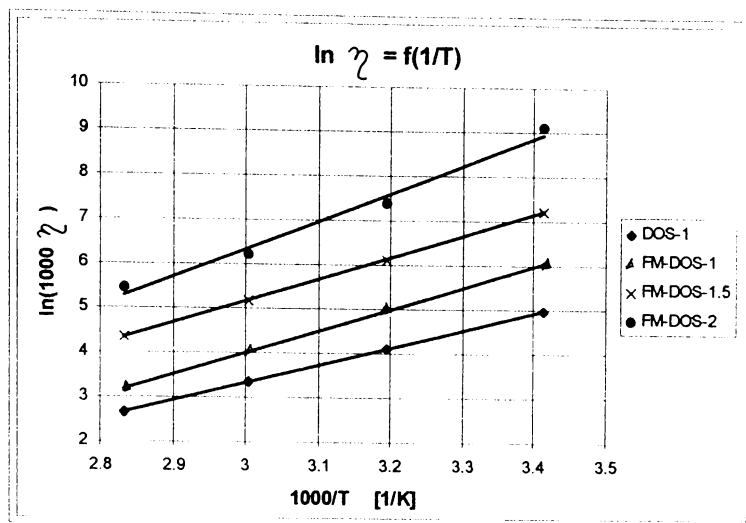


Fig.III-3-16. Dependența $\ln \eta = f(1000/T)$ pentru fluide magnetice pe bază de dioctilsebacat la diferite concentrații ale stabilizantului .

III-3-2. Influența temperaturii asupra vâscozității dinamice a fluidelor magnetice.

Determinările experimentale fiind efectuate în regim de termostatare la diferite temperaturi (20; 40; 60; 80°C), au arătat scăderea considerabilă a vâscozității dinamice și au permis reprezentarea grafică a dependenței vâscozității de temperatură, pentru calculul constantelor ecuației Arrhenius (III-3-4). Forma logaritmică a acestei ecuații:

$$\ln \eta = \ln A + E_a/RT \quad (\text{III-3-14})$$

presupune reprezentarea funcției $\ln \eta = f(1/T)$. Din pantă se determină factorul exponențial E_a/R iar ulterior, prin calcul, energia de activare a curgerii vâscoase E_a .

În fig.III-3-12.... III-3-16 sunt redată dependențele $\ln \eta = f(1000/T)$ pentru unele din fluidele magnetice studiate având ca lichide de bază petrol (P), toluen (T), o-xilen (X) și diesteri (dioctiladipat DOA și dioctilsebacat DOS).

Ecuațiile obținute și energia de activare sunt cuprinse pentru toate fluidele studiate, în tabelele centralizatoare III-3-2 și III-3-3.

Se desprind următoarele concluzii:

- creșterea concentrației de magnetită conduce la creșterea factorului preexponential A și a energiei de activare a curgerii vâscoase E_a pentru toate tipurile de fluide magnetice studiate.

- la concentrații comparabile de magnetită sau magnetizații de saturație similare, energia de activare crește considerabil la fluidele magnetice pe bază de diesteri, ulei mineral sau ulei de parafină în comparație cu fluidele magnetice pe bază de petrol, toluen, o-xilen.

- mărirea dozei de stabilizant polimeric determină creșterea energiei de activare atât pentru fluidele magnetice pe bază de diesteri cât și pentru probele martor conținând diester și stabilizant. Se produce, în schimb, scăderea accentuată a factorului preexponential (de ordinul 10^{-2} la fluidele magnetice pe bază de petrol, toluen, o-xilen și de ordinul 10^{-6} pentru cele pe baza de diesteri cu doză mărită de stabilizant polimeric).

III-3.3. Utilizarea metodei reologice pentru caracterizarea dimensională a fluidelor magnetice.

Pornind de la relația propusă de Rosensweig [125] (III-3.11) pentru corelarea vâscozității dinamice a fluidelor magnetice η cu concentrația volumică a particulelor magnetice ϕ și luarea în considerare a vâscozității lichidului de bază η_0 , respectiv prin acceptarea unei concentrații volumice corespunzătoare împachetării maxime a particulelor magnetice stabilizate ϕ_c (valoare considerat $\phi_c = 0,74$ în condițiile unei comportări elastice a acestora).

$$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} = 2,5 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 - \frac{2,5\phi_c - 1}{\phi_c^2} \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^6 \phi \quad (\text{III-3.11})$$

se poate face extrapolarea pentru diluție infinită ($\phi = 0$) când se poate obține termenul liber (corespunzător ordonatei la origine), dependent de modificarea volumului particulei stabilizate aflat în corelare cu raza particulei r și grosimea stratului de stabilizant δ :

$$y_0 = 2,5 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 \quad (\text{III-3.15})$$

Din valoarea acestei expresii obținută prin reprezentarea grafică a expresiei:

$$y = \frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} \quad (\text{III-3.16})$$

în funcție de concentrația ϕ și luarea în considerare a ordonatei la origine, se calculează raza particulei magnetice.

Astfel, pornind de la fluidul magnetic pe bază de petrol FM-P-900 cu concentrația volumetrică a particulelor $\phi = 0,2$ prin diluții corespunzătoare s-au obținut probe cu concentrațiile volumice 0,15; 0,10 și 0,05 m^3/m^3 , ale căror vâscozități dinamice la temperatura de 20°C au fost determinate experimental și s-au calculat valorile expresiei: $y = \frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta}$ pentru reprezentarea grafică $y = f(\phi)$, (tab. III-3.4 și fig.III-3.17).

Tabelul III-3.4. Vâscozitatea dinamică, η , și cea relativă, η_r , pentru fluide magnetice pe bază de petrol la diferite concentrații.

Nr. crt.	Concentrația volumică ϕ , m^3/m^3	Vâscozitatea dinamică, η , m Pa.s	$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta}$	Vâscozitatea relativă, η_r (experim.)
1	0,20	19	4,68	15,6
2	0,15	6,2	5,35	5,08
3	0,10	2,98	5,90	2,44
4	0,05	1,85	6,811	1,52

S-a considerat vâscozitatea petrolului $\eta_0 = 1,22$ mPa.s (determinată cu ajutorul vâscozimetrului Höppler).

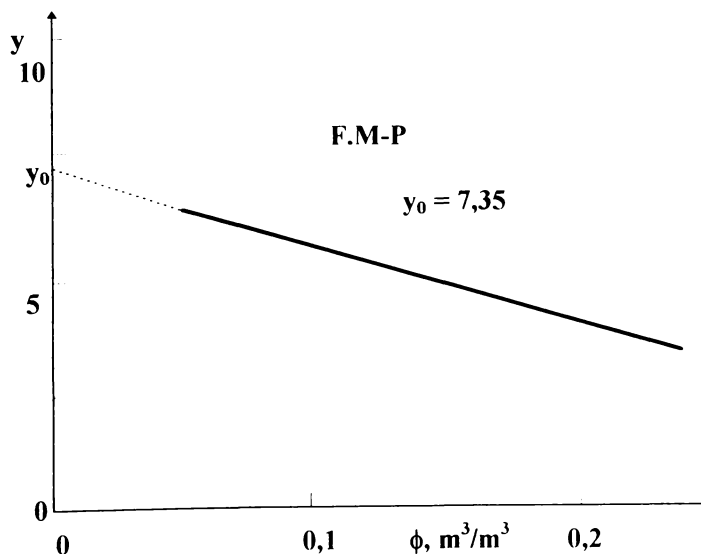


Fig.III-3.17. Dependența $y = \frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} = f(\phi)$.

Din grafic a rezultat ordonata la origine $y_0 = 7,35$.

Din relația $y_0 = 2,5 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 = 7,35$, admitând grosimea stratului de stabilizant $\delta = 2 \text{ nm}$ (20 \AA) rezultă diametrul particulei magnetice :

$$d_p = 2 r = 9,25 \text{ nm} = 92,5 \text{ \AA}.$$

În mod asemănător, pornind de la fluidul magnetic pe bază de o-xilen cu concentrația volumică $\phi = 0,175 \text{ m}^3/\text{m}^3$ s-au obținut, prin diluare, fluide magnetice cu concentrațiile $0,145$; $0,120$ și $0,09 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

În tabelul III-3.5 și fig.III-3-18 se prezintă datele necesare determinării diametrului particulelor magnetice.

Tabelul III-3.5. Vâscozitatea dinamică, η , și cea relativă, η_r , pentru fluide magnetice pe bază de o-xilen la diferite concentrații.

Nr. crt.	Concentrația volumică ϕ , m^3/m^3	Vâscozitatea dinamică, η , m Pa.s	$\frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta}$	Vâscozitatea relativă, η_r (experim.)
1	0,175	9,12	5,2	10,7
2	0,145	4,05	5,45	4,76
3	0,120	2,74	5,75	3,22
4	0,090	1,93	6,22	2,27

S-a considerat vâscozitatea o-xilenului $\eta_0 = 0,85 \text{ mPa.s}$. (determinată cu ajutorul vâscozimetrului Höppler).

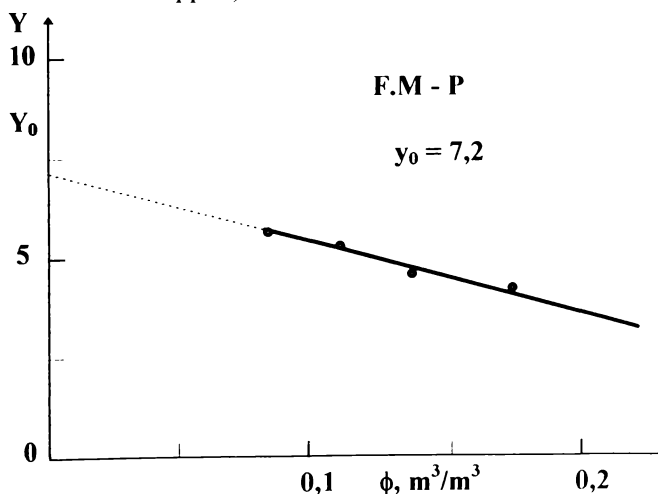


Fig.III-3.18. Dependența $y = \frac{\eta - \eta_0}{\phi \cdot \eta} = f(\phi)$.

Din graficul III-3.18 a rezultat ordonata la origine $y_0 = 7,20$.

Din relația $y_0 = 2,5 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 = 7,2$, rezultă diametrul particulei magnetice $d_p = 2r = 9,46 \text{ nm} = 94,6 \text{ \AA}$.

Datele obținute prin această metodă concordă cu cele obținute prin metoda microscopiei electronice, respectiv a ultracentrifugării [59].

III-3.4. Efectul ultrasunetelor asupra vâscozității fluidelor magnetice.

Vâscozitatea fluidelor magnetice crește lent în timp datorită procesului de aglomerare a particulelor magnetice, efectul fiind accentuat în prezența câmpului magnetic. Acest efect se produce și în celula de separare.

Pentru revenirea la proprietățile inițiale de curgere, s-a expus fluidul magnetic acțiunii ultrasunetelor în vederea redispersării particulelor aglomerate, considerând că acest proces este reversibil. În timpul propagării undelor ultrasonice, au loc variații mari și rapide de presiune însoțite de creșterea locală a temperaturii, ce conduc la redispersarea particulelor.

Expunerea s-a realizat prin plasarea probelor de fluid magnetic în cuva unui generator de ultrasunete tip. TUR-USI-5-, la frecvența de 2,67 MHz și temperatura de 70°C, timp de o oră.

Au fost supuse tratamentului cu ultrasunete, fluide magnetice aglomerate prin păstrare în câmp gravitațional, timp mai îndelungat, sau în câmp magnetic. În tabelul III-3.6 se prezintă comparativ vâscozitatea fluidului magnetic proaspăt, aglomerat (a) și cel supus ultrasunetelor (u).

Tabelul III-3.6. Efectul ultrasunetelor asupra vâscozității unor fluide magnetice. (FM-P-650 și FM-X-690).

Tipul fluidului magnetic	t = 20°C		t = 60°	
	η mPa.s	$\Delta\eta/\eta$ %	η mPa.s	$\Delta\eta/\eta$ %
FM-P-650	9,49	-	4,07	-
FM-P-650 (a)*	10,12	6,8	4,48	10
FM-P-650 (u)	9,56	0,85	4,14	1,75
FM-X-690	8,32	-	3,43	-
FM-X-690 (a)**	9,26	11,3	4,03	17
FM-X-690 (u)	8,41	1,1	3,51	2,3

* aglomerare în câmp gravitațional, 6 luni.

** aglomerare în câmp magnetic (0,1 Te) 2 săptămâni.

Se observă creșterea vâscozității, ca urmare a procesului de aglomerare și revenirea la vâscozitate apropiată de cea inițială, după expunerea în câmp ultrasonic.

CONCLUZII

CONCLUZII

IV-1. În prezenta lucrare a fost făcut un studiu sistematic asupra reactoarelor (camerelor) de presiune ridicată (construcție - funcționare), asupra modificărilor unor proprietăți și caracteristici ale materialelor, transformărilor fizice și chimice ce pot să apară: transformări de fază, modificarea echilibrului și vitezei reacțiilor chimice, asupra posibilității obținerii unor materiale cu proprietăți deosebite.

IV-2. Dintre multiplele forme constructive ale camerelor de presiune ridicată s-a insistat asupra ansamblului cameră cu pistoane tronconice. În acest sens s-a studiat posibilitatea utilizării oțelului de scule C 120 pentru realizarea principalelor repere cu solicitare mecanică maximă.

IV-2.1. A fost studiată corelarea între conicitatea camerelor și pistoanelor, fiind construite diferite tipodimensiuni ($\phi = 25; 20; 16; 12$ mm) și variante cu conicitate $60^\circ \pm 5$. Analizând coeficientul de transmitere a presiunii în interior s-a concluzionat pe baza valorilor minime ale acestuia, că forma adecvată corespunde paralelismului între suprafețe, respectiv unghiului de 60° .

IV-2.2. Pe baza transformărilor de fază ale unor metale (Bi, Ba, Tl) a fost efectuată etalonarea camerelor de presiune ridicată și s-au precizat dependențele între forța preseii și presiunea transmisă în interior. A fost posibilă sesizarea tranziției superioare a bismutului ($Bi_V \rightarrow Bi_{VI}$), la valori ale presiunii interioare de 76 kbar. Prin aceasta s-a dovedit posibilitatea utilizării oțelului C 120, în construcție bine protejată, mult peste valorile indicate.

IV-2.3. A fost studiat și aplicat un sistem de realizare a garniturilor compozite din praf de talc, oxizi de Al și Fe, utilizând lianți organici, astfel că aceste repere asigură susținerea laterală a pistoanelor, etanșarea corespunzătoare a spațiilor dintre pistoane și cameră, izolarea termică și electrică a părților metalice, în condiții de comportare cvazihidrostatică.

IV-2.4. S-a imaginat și realizat un sistem mecano-electric (X-Y) pentru sesizarea și înregistrarea transformărilor de fază ale metalelor în procesul de etalonare a presiunii.

IV-2.5. Pentru încălzirea probelor din interiorul camerelor de presiune s-a folosit metoda electrică, cu dezvoltarea căldurii în interiorul camerei, stabilindu-se dependența între puterea electrică din circuitul de încălzire și temperatura realizată în probă. Aprecierea temperaturii s-a bazat pe utilizarea termocuplelor,

aplicând corecțiile ce apar ca efect al măririi presiunii. De asemenea s-a avut în vedere și sesizarea temperaturii de topire a unor metale (Ni, Co) sub presiune ridicată.

IV-2.6. Efectul combinat al presiunii și temperaturii în camera de presiune înaltă a fost probat prin realizarea condițiilor de transformare a grafitului în diamant ($P = 55 \div 60$ kbar și $T = 1550 \div 1800$ kbar). În probele supuse la presiune și temperatură au fost identificate microscopic și prin analiză cu raze X, microcristale de diamant, fapt ce confirmă realizarea condițiilor de presiune și temperatură în camere construite din oțel C 120.

IV-3.1. Pentru separarea produselor de reacție s-au utilizat metode chimice bazate pe dizolvarea metalelor în mediu puternic acid, descompunerea materialelor silicatică cu acid fluorhidric și oxidarea grafitului în mediu puternic oxidant.

Complementar, s-au propus și procedee densimetrice, bazate pe lichide cu densitatea cuprinsă între densitățile componentelor (clorură stanoasă, brom, etc.) astfel ca acestea să sedimenteze sau să plutească. Randamentele de separare atinse, sunt mai mari de 90 %.

IV-3.2. Constituie contribuție originală abordarea cercetărilor referitoare la utilizarea fluidelor magnetice în procese de separare magnetodensimetrică. Astfel prin realizarea unor greutatea specifice aparente în funcție de câmpul electromagnetic aplicat polilor celulei de separare, se poate obține separarea unui amestec complex din punct de vedere al densității componentelor, inclusiv a amestecului grafit - diamant.

IV-3.3. Într-o instalație de laborator pentru separarea magnetogravimetrică a materialelor solide nemagnetice a fost studiată influența intensității curentului electric, a magnetizației de saturație a fluidelor magnetice asupra gradului de separare a componentelor. S-a studiat influența formei granulelor asupra randamentului de separare și s-a determinat antrenarea specifică a fluidului magnetic.

IV-3.4. Pentru obținerea fluidelor magnetice pentru procesele de separare au fost efectuate studii de laborator și în instalație pilot originală construită în acest scop. S-au studiat fazele procesului de obținere, în mod special influența procesului de agitare și stabilizare pentru obținerea unor fluide magnetice performante, cu costuri reduse bazate pe magnetită stabilizată și dispersată în diverse lichide: hidrocarburi (petrol, toluen, o-xilen); ulei mineral și de parafină; diesteri (dioctiladipat și dioctilsebacat).

IV-3.5. Fluidele magnetice obținute au fost caracterizate complex, în mod special sub aspectul comportării reologice. S-a stabilit influența concentrației

particulelor, natura lichidului de bază, temperaturii asupra vâscozității dinamice. Determinările experimentale complexe au făcut posibilă calcularea mărimilor din ecuația tip Arrhenius ce exprimă vâscozitatea dinamică în funcție de temperatura și calcularea energiei de activare a curgerii vâscoase, mărime ce oferă indicii valoroase asupra calității acestora.

De asemenea, din date reologice s-a determinat dimensiunea particulelor magnetice.

IV-3.6. A fost pus în evidență efectul de îmbătrânire al fluidelor magnetice, manifestat prin apariția aglomerărilor de particule cu efect asupra creșterii vâscozității și efectul undelor ultrasonore asupra refacerii proprietăților inițiale.

IV-4. Pentru extinderea domeniului de presiune și mărirea volumului de lucru a fost concepută și realizată o presă hidraulică cu o forță de 15 MN (1500 tone forță), de cca. 3,5 ori mai mare decât cea utilizată în cercetările inițiale, presă bazată pe utilizarea unui intensificator de presiune ce permite realizarea unor presiuni ale uleiului de acționare de 2000 atm.

BIBLIOGRAFIE

Bibliografie

1. R.W.M.Aben, J.A.Keijsers, J.W.Scheeren; "Spectacular increase in the rate of high pressure Diels-Alder reactions over a nanov pressure range", C.A., 118, 190938 m (1993).
2. S.B.Ainbinder, K.I.Aiksne, E.L.Tiunina, M.G.Laca, "Svoistva polimerov pri vâsokih davleniah." "Izd.Himia", Moscva, 1973.
3. A.A.Akopian, Termodinamică chimică, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1968.
4. F.Alexandrescu, S.Necula; Conducte și armături, Ed.Tehnică, București, 1963.
5. K.Anbukumaran, C.Venkataswaran, N.V.Jaya, S.Natarajan, "Piston-cylinder apparatus for high pressure and high temperature studies", in High-Press Sci.and Tech.-1993, edited by S.C.Schmidt, A.I.P. Press, New York, 1994, p.1581.
6. I.Anton, I. De Sabata, P.Ilie, I.Potencz, St.Renț, R.Minea L. Vekas, "Aspecte fundamentale ale aplicării metodei de separare magnetofluidică la concentrarea amestecurilor neferoase ", Conf..Maș.hidr.Hidrodin., Timișoara 18-19 octombrie 1985, 7, p.71.
7. I.Anton , Z.Groșian, P.Ilie, R.Minea, M.Bivolaru, L.Vekas, St.Renț, Gh.Sarossy, "Procedeu pentru separarea magnetofluidică a metalelor din deșeuri electrotehnice" Brevet de invenție: Ro 103720 (1993).
8. J.P.Bastide, "Simplified use of high-pressure belt-type apparatus", High.Temp-High.press., 19, 281 (1987).
9. V.N.Baculi, Sinteticeskie Almazâ, 67,17 (1971)
10. B.J.Bailey, K.Kellner, "A static high pressure low temperature seal" J.Sci.Instrum. 44, 962 (1967)
11. J.D.Barnett, C.D.Bosco, "Technique for obtaining true hydrostatic pressures to 60 kbar", Rev.Sci.Instrum. 38, 975 (1967).
12. T.Bauer, J.Jurczak, "Stereochemistry of the Diels-Alder reaction at high pressure" C.A., 121, 230110 g (1994).
13. I.Benea, "Obținerea unor materiale extradure și studiul proprietăților fizice ale acestora," Teză de doctorat, Univ."Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca, 1991.
14. I.Benea, M.Dumitru, M.Diaconu, "Diamantele sintetice-sursă de eficiență economică și progres tehnic", Rev.Economică, 38, 15 (1982).
15. I.Benea, V.Copaciu, A.Vasilescu, "Determinarea experimentală a curbei de echilibru Fe_{α} - Fe_{γ} până la 8 GPa", A VII-a Sesiunea de Comunicări ICEFIZ, Iași, 1985.
16. Berman, F.Simon, "On the graphite-diamond equilibrium" Z.Electrochem, 59, 333 (1955).
17. H.P.Bovenkerk, F.P.Bundy, H.T.Hall, H.H.Strong, R.H.Wentorf jr., Nature, 184, 1094 (1959).

18. Doina Bica, R.Minea, "Procesul de obținere a fluidelor magnetice pe bază de petrol", Brevet de invenție Ro-97556, (1988).
19. Doina Bica, R.Minea, "Procesul de obținere a fluidelor magnetice pe bază de ulei hidraulic", Brevet de invenție Ro-93162, (1987).
20. Doina Bica, R.Minea, "Procedul de obținere a fluidelor magnetice pe bază de ulei de parafină sau parafină", Brevet de invenție Ro-93109, (1987).
21. Doina Bica, R.Minea, "Fluide magnetice pe bază de parafină sau ulei de parafină" Conf. Maș.hidr. Hidrodin., Timișoară, 18-19 octombrie 1985, 7, p.5.
22. R.S.Bradley, High pressure physics and chemistry, vol.1, Academic Press, London- New York, 1963
23. I.R.S.Bradley, High pressure physics and chemistry, vol.2, Academic Press, London- New York, 1963.
24. R.S.Bradley, Advances in high pressure research, vol.I, Academic Press, London - New York, 1966.
25. R.S.Bradley, Advances in high pressure research, vol.II Academic Press, London - New York, 1969
26. R.S.Bradley, D.C. Munro, High pressure chemistry, Pergamon Press, Oxford , London, Edinburg, New -York , Paris, Frankfurt, 1965.
27. P.W.Bridgman, The physics of high pressure, G.Bell and Sons, London, 1958.
28. P.W.Bridgman, Effects of pressure on binary alloys. Miscellaneous effects of pressure an miscellaneous substances, Cambridge, 1955.
29. F.P.Bundy, R.H.Wentorf jr., Modern very high pressure techniques, Butterworths, London, 1962.
30. F.P.Bundy, "Research at very high pressures and high temperatures". Physics Teacher, 15, 461 (1977).
31. F.P.Bundy; "A history of the science and technology of diamond synthesis", in High-Press.Sci.and Tech. 1993, edited by S.C. Schmidt, A.I.P.-Press, New York, 1994, p. 495.
32. F.P.Bundy, "Synthesis of diamond and superhard materials", in High pressure technology, vol.II, edited by I.L.Spain, Harcu Dekker, Inc.New York, 1977.
33. F.P.Bundy, I.S.Kasper, J.Chem.Phys., 46, 3437 (1967)
34. F.P.Bundy, G.M.Strong, Povedenie metallov pri vâsokih temperaturah i davleniah, Izd.Metalurgia, Moskva, 1965
35. V.R.Butuzov, "Phase transformations at very high pressure", Kristallografiya, 2, 536 (1957).
36. P.Cannon, E.T.Conlin, "Formation of diamond. IV. The behavior of the diamond-forming. J.Phys.Chem., 75, 2158 (1971).
37. N.Chindler, M.Bența, Analiză rapidă a fontelor și oțelurilor, Ed.Tehnică, București, 1968.
38. D.Cioclov, Recipiente sub presiune, Ed.Acad. RSR, București, 1983.

39. N.L.Coleburn, "Irreversible transformation of hexagonal boron nitride by shock compression", *J.Chem.Phys*, **48**, 555 (1968).
40. I.F.Cros, "The measurement of high pressures", *Mesures (Fr)*, **52**, 27 (1987).
41. R.Dassler; " Kinetics of pressure-induced nucleation and growth processes in a diamond anvil cell", *High Temp.-High Press*, **22**, 599 (1990).
42. Al.Domşa, A.Palfalvi, V.Nicolae, L.Botha, H. Colan, P.Buzoianu, *Tehnologia fabricării pieselor din pulberi metalice*, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1966.
43. D.J. Dunstan, "Theory of the gasket in diamond anvil high-pressure cells", *Rev.Sci.Instrum*, **60**, 3789 (1989).
44. S.Elizer, R.A.Ricci, *High-pressure equation of state: Theory and applications*, Italian Physical Society, Amsterdam,Oxford, New-York, Tokyo, 1991.
45. T.P.Erşova, E.G.Poniatovschii, "O vlianii davlenia na fazovâe ravnovesie grafit-ţementit v sisteme jelezo-uglerod", *Dokl.Acad.Nauk, SSSR, Fiz.-Him.*, **151**, 1364 (1963).
46. O.Floarea, R.Dima, *Procese de transfer de masă și utilaje specifice*, Ed.Didactică și Pedagogică, Bucureşti, 1984.
47. O.Floarea, Gheorghiuța Jinescu, Cornelia Balaban, P.Vasilescu, R.Dima, *Operații și utilaje în industria chimică*, Probleme, Ed.Didactică și Pedagogică, Bucureşti, 1980.
48. O.Floarea, O.Smigelschi, *Calcul de operații și utilaje în industria chimică*, Ed.Tehnică, 1966.
49. O.Fukunaga, M.Iizuka, T.Sugano, "Formation pressure temperature region of diamond using alloy solvent catalysts", in *High-Press.Sci and Tech.-1993*, edited by S.C.Schmidt, A.I.P.Press, New York, 531, (1994).
50. S.H.Gelles, " Solidification of n-pentane at high hydrostatic pressure", *J.Chem.Phys*, **48**, 526 (1968).
51. A.A.Giardini, *High pressure measurement*, Butterworths, London, 1963.
52. Z.Groșșian, V.Birdeanu, R.Cipău, Ludmila Iovi, R.Minea, "Studii în tehnica presiunilor înalte", *Conferința republicană de Chimie fizică, generală și aplicată*, Bucureşti, 1968, p.81.
53. Z.Groșșian, Ludmila Iovi, R.Minea , "Contribuții în domeniul presiunilor foarte înalte", *Conferința II-a de Chimie fizică, generală și aplicată*, Bucureşti, 1970, p.214.
54. Z.Groșșian, Ludmila Iovi, V.Jâșcanu, R.Minea,"Aspecte privind măsurarea presiunilor foarte înalte cu ajutorul transformărilor de fază" *Rev.Chim*.**25**. 453 (1974)
55. Z.Groșșian, R.Minea, I.Temmer, *Comportarea reologică a unor ferrofluide*, *Bul.St.Tehn.Inst.polit.Timișoara, Seria Chimie*, **25**, 83 (1980).
56. Z.Groșșian, Ludmila Iovi, R.Minea, "Studii în domeniul presiunilor înalte", *Memoriile secțiilor științifice, Academia RSR, Seria IV, Tom.III*, **2**, 79 (1980).

57. Z.Gropșian, L.Gabor, R.Minea, Doina Gabor, Contribuții la perfecționarea procesului de obținere a lichidelor magnetice, Rev.Chim., 43, 586 (1992).
58. Z.Gropșian, R. Minea , Andra Tămaș, “Organic compounds extraction from impure waters by magnetic fluids”, Eighth Int. Conf. on Magn. Fluids, Timișoara, June 29-July 3, 1998, p.163.
59. Z.Gropșian, L.Gabor, R.Minea, Doina Gabor, “Contribuții la caracterizarea dimensională a lichidelor magnetice”, Rev.Chim., 43, 723 (1992).
60. Z.Gropșian, R.Minea, Doina Bica, V.Pode, “ Influența stabilizantului asupra vâscozității fluidelor magnetice pe bază de diesteri”. Conf.Maș.hidr. Hidrodin., Timișoara, 18-19 octombrie 1985, 7, p.13.
61. Z.Gropșian, R.Minea, V.Pode, D.Bica, “ Comportarea reologică a fluidelor magnetice pe bază de hidrocarburi”, Conf.Maș.hidr.Hidrodin., Timișoara, 18-19 octombrie 1985, 7, p.9
62. Z.Gropșian, Elisabeta Ivan, Ludmila Iovi, R.Minea, “Studii privind comportarea unor silicați ca medii de transmitere a presiunilor înalte” Materiale de construcții, 4, vol X, 217 (1980).
63. Z.Gropșian, Doina Bica, R.Minea, “Stabilitatea lichidelor magnetice pe bază de apă”, Conf.Maș.hidr.Hidrodin., Timișoara, 18-19 octombrie 1985, 7, p.1.
64. R.J.Gummow, I.Sigalas, “The thermal conductivity of talc as a function of pressure and temperature”, Int.J.Thermophys, 9,1111 (1988).
65. T.H.Hall, “The synthesis of diamond”, J Chem.Educ., 38, 484 (1961).
66. S.D.Hamann, Physico - chemical effects of pressure, Butterworths, London, 1957.
67. R.E.Hanneman, H.H.Strong, “Pressure dependence of the e.m.f. of thermocouples”. J.Appl.Phys. 37, 612- (1966).
68. T.Hilczar, Z.Przanowski, “Effect of high hydrostatic pressure on the dielectric behaviour of nitrobenzene” Phys.Abst., 71, 211713 (1968)
69. W.S.Hummers jr., R.E.Offeman, J.Am.Chem.Soc., 80, 1339 (1958)
70. Elizabeta Ivan, Ludmila Iovi, R.Minea, “Considerații privind comportarea unor silicați hidratați ca medii de transmitere a presiunii”, Prima sesiune a tinerilor ingineri și cercetători studenți din Timișoara, Secția Chim.Ind., decembrie 1971, p.63.
71. Ludmila Iovi, “Studii privind reactoarele de presiune înaltă cu pistoane cilindrice”, Teză de doctorat, I.P.Timișoara, 1979.
72. V.Jâșcanu, G.Turtoi, “Particularitățile transferului de substanță în fluide supercritice”, Științe și tehnologii alimentare, vol.II, 3, 64 (1994).
73. G.Jenner, “High pressure kinetic effects as mechanistic probes in organic chemistry.”, C.A., 120, 106313 r (1994).
74. G.Jida, T.Uehida, K.Matsumoto, “Recent progress in organic synthesis under high pressure”. C.A. 120, 7860 k (1994).

75. Gheorghiuța Jinescu, Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1983.
76. V.V.Jinescu, Aparate tip coloană, Ed.Tehnică, București, 1978.
77. V.V.Jinescu, Proprietăți fizice și termomecanica materialelor plastice, vol.I. Ed.Tehnică, București, 1979.
78. V.V.Jinescu, Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, Vol.I., Ed.Tehnică, București, 1983.
79. V.V.Jinescu, Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, Vol.II, Ed.Tehnică, București, 1984
80. V.V.Jinescu, Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, Vol.4, Ed.Tehnică, București, 1989.
81. V.V.Jinescu, Calculul și construcția utilajului chimic, petrochimic și de rafinării, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1983.
82. D.P.Johnson, P.L.Heydemann, "Dead weight piston gauge for pressures to 26 kbar" Rev.Sci.Instrum. 38 , 1294 (1967).
83. M.H.Karapetiant, Termodinamică chimică, Ed.Tehnică, București, 1956.
84. H.P.Klug, L.E.Alexander, X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley and Sons.Inc., New-York , London, 1966
85. I.Kamarad, "Pressure distribution in gaskets of high pressure devices". Rev.Sci Instrum., 51, 848 (1980).
86. S.Kamiyama, K.Koike, "Reological characteristics of magnetic fluids", I.S.M.E. International, 30, 761 (1987).
87. N.Kawai, A.Sawaoka, "Magnetic measurements under hydrostatic pressure: intensity of magnetization and anisotropy", Rev.Sci.Instrum., 38, 1770 (1967).
88. S.Kazama, H.Abe, I.Satoh, T.Ikeguchi, S.Nogita, M.Kubota, K.Muramori, "Apparatus for separating non-magnetic materials of different densities" , U.S.Patent. 4 113 608 (1978).
89. G.C.Kennedy, "Apparatus and method for converting graphite to diamond". Patent germ.:2137742 (1970).
90. A.K.Kuriakose, "Phase diagram of ammonium fluoride to 22 kbar" J.Chem.Phys., 48, 20025 (1968).
91. E.Luca, Gh.Călugăru, R.Bădescu, C.Cotae, V.Bădescu, Ferofluidele și aplicațiile lor în industrie, București, Ed.Tehnică, 1978..
92. Lundblad, "High pressure synthesis of diamond in Sweden in 1953" in High-Press.Sci and Tech. 1993, edited S.C.Schmidt, A.I.P.-Press, New York, 1994, p.503-506.
93. R.W.Lynch, H.G.Drickamer, "Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite and hexagonal boron nitride", J.Chem.Phys., 44, 181 (1966).
94. I.D.Marinescu, Diamantul și aplicațiile lui, Ed.Tehnică, București, 1985.
95. S.Massimo, The extreme conditions of temperature and pressure in the chemical industry, Pergamon Press, Oxford - London, 1966.

96. A.Magyari, Utilaje de preparare a substanțelor minerale utile, Ed.Tehnică, București, 1983.
97. R.G. Mc. Queen, Laboratory Techniques for Very High Pressures and their Behavior of Metals Under Dynamic Loading, Academic Press, New York, 1958.
98. H.P.Mattischek, R.Sobczak, "A new cell for measurement of viscosity under high pressure", Measurement Science and Technology, 5, 782 (1994).
99. V.Micloși, N.Popescu, N.Stere, Indrumător pentru alegerea oțelurilor. Proprietăți. Utilizări. Corespondențe. Ed.Tehnică, București, 1966,
100. R.Minea, L.Gabor, Mihaela Toader, Emanuela Iamandei, "Utilizarea lichidelor magnetice în procese de extracție" Seminarul național de Inginerie Chimică, Timișoara 10-11 octombrie 1996, p.41.
101. R.Minea, Alina Rotărescu, Mihaela Bunea, "Determinarea experimentală a puterii la agitarea sistemelor cu formare de precipitate", Seminarul național de inginerie chimică, Timișoara, 10-11 octombrie 1996, p.29.
102. R.Minea, Doina Gabor, L.Gabor, "Studiul reologic al unor lichide magnetice pe bază de ferite mixte", Seminarul national de inginerie chimică, Timișoara, 10-11 octombrie 1996, p.37.
103. R.Minea, V.Pode, "Reology of magnetic fluids" Bul.St.Tehn. I.P.Timișoara, 33, 47 (1988)
104. R.Minea, "Puterea agitatoarelor la sisteme cu formare de precipitat", Zilele Acad.Timișene, 25-27 mai 1995, vol.II, p.31.
105. R.Minea, I.Potencz, L.Vekas, Separator cu fluide magnetice, în "Aplicațiile ferrofluidelor", I.P.Timișoara, 1980, p.155.
106. Cornelia Moțoc, Fizica solidului, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1968
107. B.Nachbar, Memorator de metalurgie, Ed.II-a. Ed.Tehnică, București, 1965.
108. G.B. Naumov, Spravocinik termodinamikih velicin, Atomizdat, Moskva, 1971.
109. G.Niac, Chimie fizică, Ed.Didactică și Pedagogică București, 1966.
110. N.V.Novikov, S.A.Ivakhnenko, G.V.Chipenko, I.S.Belausov, "Measurement of high quasihydrostatic pressures up to 7 GPa by the differential method at temperatures up to 1400°C" Dokl. Akad. Nauk SSSR, 311, 1368 (1971).
111. H.W.Offen, R.L.Tanguary, "High pressure apparatus for optical studies at 77 K", J Appl. Phys. 38, 5245 (1967).
112. A.Pavel, Materiale și rezistențe admisibile folosite în construcția de utilaje pentru industria petrolieră prelucrătoare și petrochimică, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1967.
113. T.Penescu, V.Petrescu, Măsurarea presiunii în tehnică, Ed.tehnică, București, 1968.
114. I.C.Petrea, Livia Maria Ionescu, Fizica elastomerilor. Reologie Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1981.
115. C.W.Pistorius, "Phase diagrams of H₂O and D₂O at high pressures" J.Chem.Phys, 48, 5509 (1968) .

116. C.W.Pistorius, "Melting curves and phase transitions of the ammonium halides to 40 kbar," *J.Chem.Phys.*, 50, 1436 (1969)
117. C.W.Pistorius, "Polymorphism and melting of sodium cyanide and thiocyanate to 40 kbar", *J.Chem.Phys.*, 48, 1018 (1968).
118. I.Potencz, P.Ilie, R.Minea, St.Renț, E.Suciu, A.Iosif, Gh.Sarossy, G.Giula, "Separarea magnetofluidică a unor amestecuri neferoase", Conf. Maș. hidr. Hidrodin., Timișoara, 18-19 octombrie 1985, 7, p.111.
119. A.F.Pshenichnicov, V.G.Gilyov, "Physical properties of highly concentrated magnetic fluids" Eighth Int.Conf.on Magn.Fluids, Timișoara, June 19-July 3, 1998, p.77.
120. M.Renert, *Calculul și construcția utilajului chimic*, vol.I, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1971.
121. M.Renert, *Calculul și construcția utilajului chimic*, vol.II, Ed.Didactică și Pedagogică., București, 1971.
122. N.Rezlescu, V.Bădescu, Elena Brândușa Bradu, Gh.Iacob, *Principiile separării magnetice a materialelor*, Ed. Acad. RSR, București, 1984.
123. N.Romanova, P.Chekulaev, V.Dusev, T. Lifshitz, M.Kurdov; *Sintered metal carbides*, "Mir."Publishers, Moscow, 1972.
124. E.Rombi, R.Manaci, M.Muscas, "High pressure conversion of sec-butylbenzene on synthetic zeolites." *C.A.* 124, 8119 v (1996).
125. R.E.Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge Univ.Press, 1985
126. N.Sasaki, Y.Yamamoto, "Application of high pressures to organic synthesis", *C.A.*, 120, 7859 s (1994).
127. N.G.Savill, W.F.Wall, "Differential thermal analysis at high pressure ", *Phys.Abstr.*, 71, 9684 (1968).
128. S.C.Schmidt, J.W.Shaner, G.A.Samara, M.Ross, *High-pressure science and technology-1993*, American Institute of Physics, New York, 1994.
129. I.Shimoizaka, K. Nakatsuka, T.Fujita, A.Kounosu, *IEEE Transaction on Magnetics*, vol. Mag.16, 368 (1980)
130. N.N.Sirota, *Mehanizm i kinetika kristallizatii*, Izd. "Nauka i Tehnika", Minsk, 1969.
131. M.Sorohan, *Introducere în fizică și tehnica presiunilor înalte*, Ed.Tehnică, București, 1977.
132. M.Sorohan, *Proprietățile fizice ale metalelor sub presiune hidrostatică*, Editura Tehnică, București, 1988.
133. M.Sorohan, "The effect of hydrostatic pressure on the magnetization processes in nickel", *Analele st.univ. "Al.I.Cuza" Iași, Sect.Fizică.*,XXI, 13 (1975).
134. I.L.Spain, J.Paauwe, *High pressure technology*, vol.I., Equipment design, materials and properties., Marcel Dekker Inc., New-York, Basel, 1977.
135. L.L.Sperry, I.D.Mackenzie, "High pressure, high temperature viscometer", *Rev.Sci.Instrum.*, 38, 1646 (1967).
136. H.H.Strong, R.E.Hanneman, "Anomalous behavior in the crystallization of diamond and graphite" *J.Chem. Phys.* , 39, 2057 (1963).

137. H.H.Strong, R.E.Hanneman, "Crystallization of diamond and graphite", *J.Chem.Phys.*, 46, 3668 (1967).
138. H.H.Strong, R.E.Hanneman, "The growth of large diamond crystals", *Naturwissenschaften*, 59, 1, (1972).
139. H.H.Strong, R.E.Hanneman, *J.Chem. Phys*, 46, 3668 (1976).
140. C.A.Swenson, *Physics at high pressure. Solid state Physics*, vol.11, Academic Press, New-York - London ,1960.
141. I.Temmer, R.Minea, I.Potencz, L.Vékás, Doina Bica," Proprietățile fizice ale unor fluide magnetice pentru aplicații tehnice", *Progrese în fizică*, Timișoara, 1981, IV, p.73.
142. D.S.Tiklis, *Tehnica fisico-himiceskih isledovanii pri vâsokih i sverhvâsokih davlenieh*, Izd."Himia", Moskva, 1965.
143. H.B.Trost, R.J.Parquette, L.A.Marquart, "Effect of high pressure and transitionmetal-catalyzed cycloaddition", *J.Am.Chem.Soc.*, 117, 3284 (1995).
144. M.Truşculescu, A.Ieremie, *Oțeluri inoxidabile și refractare*, Ed.Facla, Timișoara, 1983.
145. Gh.Turtoi, " Studii privind solubilitatea și extractibilitatea unor antioxidanți alimentari și vitamine cu dioxid de carbon supercritic din materii prime vegetale", Univ."L.Blaga" Sibiu, 1997.
146. A.R.Ubbelohde, F.A.Lewis, *Grafit i ego kristallicheskie soedinenia*, Izd. "Mir", Moskva, 1965.
147. R.W.Vaughan, H.G.Drickamer, "Effect of pressure on the Mossbauer resonance in ferrocene and pyrits" *J.Chem.Phys*, 47, 468 (1967).
148. L.Vékás, I.Potencz, Doina Bica, R.Minea, M.Liță, "Comportarea fluidelor magnetice în câmp magnetic neuniform intens. Metode de control a calității fluidelor magntice", *Conf.Mas.hidr.Hidrocin*, Timișoara 18-19 octombrie 1985, 7, pg.37.
149. L.Vékás, I.Potencz, Doina Bica, R.Minea, On the behaviour of magnetic fluids in strong nonuniform magnetic fields, *J.Magn. Magn.Mater.* 65 223 (1987).
150. L.F.Veresciaghin, A.A.Semercian, N.N.Kuzin, Iu.A.Sadcov, "Necotorâe dannâe o rabote trehctupenciatovo apparata vâsocovo davlenia s rabocim obiemoom ~ 100 cm³" *Dokl.Acad.Nauk. SSSR, Tehn.Fiz.*, 202, 74 (1972).
151. L.P.Veresciaghin, A.A.Semercian, *Dokl Acad.Nauk. - SSSR*,136, 320 (1961).
152. L.F.Veresciaghin, S.S.Kabalkina, *Rentgenostructurnâe issledovania pri vâsocom davlenii*, Izd."Nauca", Moscva, 1979.
153. P.Vezeanu, St. Pătrascu, *Măsurarea temperaturii în tehnică*, Ed.Tehnică București, 1968.
154. R.W.Waughan, C.F.Lai, "An apparatus for magnetic measurement at high pressure, *Rev.Sci.Instrum.*, 42, 626 (1971).
155. K.E.Weale, *Chemical reactions at high pressure*, E and F.N. Spon Ltd, London, 1967.

156. R.H.Wentorf jr., J.Phys. Chem., 63, 1934 (1959)
157. R.H.Wentorf jr., Advances in high-pressure researce, vol .4, London, New-York, 1974.
158. W.Wlodarsky, "Possibility of use of the planar transistor as a highly sensitive temperature transduce at high hydrostatic pressure", Rev.Sci.Instrum., 42, 260 (1971),
159. A.Zeitlin, Annotated Bibliography on high-pressure technology, The american society of mechanical engineers, New York, 1964.
160. *** Catalog "Pompe de injectie cu distributie" Intr. Mecanică Fină, Sinaia, 1972.
161. *** Catalog "Superpressure", American Instrument Company, Silver Spring, 1970.
162. *** Prospect, Vâscozimetru "Rheotest-2" VEB Kombinat Medizin und Labortechnik, Medingen, R.D.Germană, 1978.
163. *** Prospect, Vâscozimetru "Höppler", VEB Kombinat Medizin und Labortechnik, Medingen, R.D.Germană, 1977.
164. *** Catalog "Romanian synthetic superabrasives", Intr. de diamante sintetice, "Dacia" București.
165. *** Catalog de ferrofluide, Inst.Politehnic "Traian Vuia" -Timișoara, 1982.
166. Z.Groșșian, R.Minea, Ludmila Iovi, V.Jâșcanu, Gh.Petca, Studii și cercetări în tehnica presiunilor înalte -Contract de cercetare științifică - Beneficiar CNST - București , 1972-1974.
167. I.Anton, Z.Groșșian..., R.Minea, I.Potencz, I.Temmer, L.Vekas, Cercetări privind obținerea și utilizarea fluidelor magnetice în procese de prelucrare a minereurilor neferoase - contract de certcetare științifică, Beneficiar ICPMN - Baia Mare,1980.
168. I.Anton, Z.Groșșian, R.Minea, I.Potencz, I.Temmer, L.Vekas, Utilizarea ferrofluidelor la concentrarea minereurilor și deșeurilor neferoase - Contract de cercetare științifică, Beneficiar ICPMN - Baia Mare, 1981-1982.