



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA “VALAHIA” DIN TÂRGOVIȘTE
IOSUD – ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL INGINERIA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT:

“PULBERI MINERALE CU POTENTIAL DE UTILIZARE ÎN INDUSTRIA METALURGICĂ”

REZUMAT

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:
Prof. univ. dr. ing. Nicolae ANGELESCU

DOCTORAND:
Ing. Florin - Marian R. TOMA

TÂRGOVIȘTE
Anul 2023



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA “VALAHIA” DIN TÂRGOVIȘTE
IOSUD – ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL INGINERIA MATERIALELOR

“PULBERI MINERALE CU POTENTIAL DE UTILIZARE IN INDUSTRIA METALURGICĂ”

REZUMAT

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:
Prof. univ. dr. ing. Nicolae ANGELESCU

DOCTORAND:
Ing. Florin - Marian R. TOMA

TÂRGOVIȘTE
Anul 2023

Multumiri

Doresc sa multumesc conducatorului stiintific, Domnul Prof. Univ. Dr. Nicolae ANGELESCU pentru indrumarea deosebit de meticuloasa, atenta si de un profesionalism desavarsit, pentru incurajarile si suportul continuu oferit de-a lungul intregii perioade de pregatire a acestei teze de doctorat.

Domnului S.L.dr. CATANGIU Adrian - pentru suportul moral si profesional.

Domnului S.L.dr. UNGUREANU Dan - pentru implicare si rabdare.

Doamnei S.L.dr. Elena STOIAN pentru colaborarea fructuoasa si ajutorul oferit pe intregul parcurs al acestei teze.

Multumesc de asemenea colectivului din cadrul Universitatii Valahia din Targoviste, Facultatea de Ingineria Materialelor si Mecanica, pentru suportul moral si profesional oferit pe parcursul realizarii acestei teze.

Nu in ultimul rand, multumesc familiei si prietenilor pentru suportul moral, rabdarea si incurajarile pe care mi le-au acordat in aceasta perioada.

Toma R. Florin Marian

CUPRINS

1. INTRODUCERE.....	6
2. CARACTERISTICILE CALITATIVE ALE PULBERILOR DE CRISTALIZOR IN STARE SOLIDA	10
2.1. Interdependenta dintre proprietatile fizico-chimice ale pulberii de turnare si gradul de protectie la oxidare a suprafetei metalului lichid	10
2.2. Concordante intre proprietatile fizico-chimice ale pulberii de turnare si aptitudinea sa de izolare termica	11
3. INTERDEPENDENTE INTRE COMPORTAMENTUL SI CARACTERISTICILE PULBERILOR IN STARE TOPITA IN PROCESUL DE TURNARE CONTINUA A OTELULUI	14
3.1. Raporturi intre caracteristicile pulberilor topite si rolul sau de lubrifiant intre peretele cristalizorului si crusta de otel.....	14
3.1.2. Determinarea cadrului compozitional de amplasare a pulberilor de turnare continua.....	15
3.2. Fenomene la interfata dintre metalul topit si zgura	17
3.2.2. Procese chimice la contactul dintre metal, zgura si incluziuni. Aptitudinea oxidanta a zgurii topite.....	17
4. MATERII PRIME SI METODOLOGIA DE LUCRU	18
4.1.1. Materii prime purtatoare de SiO ₂	18
4.1.2. Materii prime purtatoare de CaO.....	19
4.1.3. Materii prime purtatoare de CaO si SiO ₂	19
4.1.4. Adaosuri cu actiune fondant – fluidificatoare.....	20
4.1.5. Materii prime purtatoare de carbon.....	21
5. STUDIUL MASELOR COMPOZITIONALE CU ADAOSURI FONDANT - FLUIDIFICATOARE SI CARBON LIBER.....	22
5.1. Investigatii asupra maselor compositionale din sistemul CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ cu adaosuri de CaF ₂ , Na ₂ O si C liber	22

5.1.1. Efectul adaosurilor fluidifiant-fondante si a substanelor aducatoare de C la incalzirea pulberilor oxidice.....	22
5.1.1.1. <i>Influenta singulara a CaF₂ si Na₂O la ridicarea temperaturii</i>	22
5.1.1.3. <i>Efectul carbonului asupra pulberilor oxidice la incalzire.....</i>	25
5.2. Efectul adaosurilor fondant-fluidificatoare CaF ₂ si Na ₂ O asupra vascozitatii topiturilor rezultate din pulberile de turnare a otelului	25
6. EFECTUL CARBONULUI ASUPRA PROPRIETATILOR PULBERILOR IN STARE TOPITA.....	26
6.1. Efectul carbonului asupra vascozitatii.....	26
6.2. Influente asupra tensiunii superficiale si densitatii topiturilor.....	26
7. LUCRARI EXPERIMENTALE PRIVIND UTILIZAREA PULBERILOR PENTRU TURNAREA CONTINUA A OTELULUI.....	27
7.1. Selectionarea pulberilor pentru lucrările experimentale de turnare continua a otelului.....	27
7.3. Cadrul tehnologic de fabricare a pulberilor de turnare continua a otelului.....	29
7.3.1. Stabilirea cadrului tehnologic de obtinere a pulberilor experimentale si fluxul tehnologic specific	29
7.4. Utilizarea pulberilor selectate pentru turnarea continua a otelului.....	32
7.4.1. Experimentarea pulberilor selectate.....	33
8. CONCLUZII SI PERSPECTIVE DE CERCETARE.....	37
8.1. Concluzii.....	37
8.2. Perspective de cercetare.....	40
BIBLIOGRAFIE.....	42
LISTA DE LUCRARII.....	47
ANEXE.....	49

1. INTRODUCERE

De la introducerea pe scara larga in procesul industrial a turnarii continue a otelului, incepand din anii 1950, s-a demonstrat, prin comparatie cu turnarea clasica, realizarea unor randamente de productie imbunatatite, obtinerea unor produse de calitate superioara, productivitate marita, cresterea eficientei costurilor etc /1/. Principalele castiguri pe care le prezinta turnarea continua a otelului comparativ cu tehnologia clasica, anterioara sunt urmatoarele: coeficientul ridicat de scoatere a metalului (94 - 98%), puritatea superioara a otelului, consum de energie mai redus in procesul de productie, un necesar diminuat al fortei de munca (cu efect benefic asupra pretului de cost si, in consecinta, asupra cresterii productivitatii), precum si spatiu de lucru si mijloace de transport – de asemenea, reduse. Toate acestea au determinat cresterea ponderii turnarii continue, atat pe plan mondial cat si in Romania; importanta turnarii continue in productia de otel pe plan mondiala, sporind de la an la an /2 - 4/. In prezent turnarea continuă a oțelului este utilizată pentru aproximativ 55% din producția mondiala totala de oțel lichid /5/.

In Romania turnarea continua a otelului a fost introdusa in anul 1975 cand s-a turnat 0,040% din productia totala de otel a tarii de la acel timp. A existat, in continuare, o tendinta de crestere permanenta a ponderii cantitative de turnare continua a otelului, astfel ca in anul 1984 proportia turnarii continue a fost de 36% din productia de otel a Romaniei. Tendinta de crestere a continuat si in urmatorii cativa ani, pana in 1988.

Utilizarea turnarii continue presupune tehnologii avansate din punct de vedere tehnic care expune materialele refractare aferente - inclusiv pulberile utilize in cristalizatorul instalatiilor de turnare, unor conditii de functionare drastice si care, astfel, acestea necesita a fi de inalta calitate care sa raspunda cu succes conditiilor de exploatare impuse de procesul tehnologic.

In ceea ce priveste pulberile de turnare continua, ele au fost pentru prima data utilizate in Japonia in 1965 si se aplica cu scopul obtinerii unui

semifabricat fara defecte de suprafata si fara incluziuni /6/. Acestea s-au numit pulberi de turnare (powder casting) si de atunci se folosesc la turnarea oricarui tip de otel.

În figura 1.1 se prezinta schița unei instalatii de turnare continua a otelului, in care se arata locul de aplicare al pulberii in distribuitor si cristalizor /8, 10/.

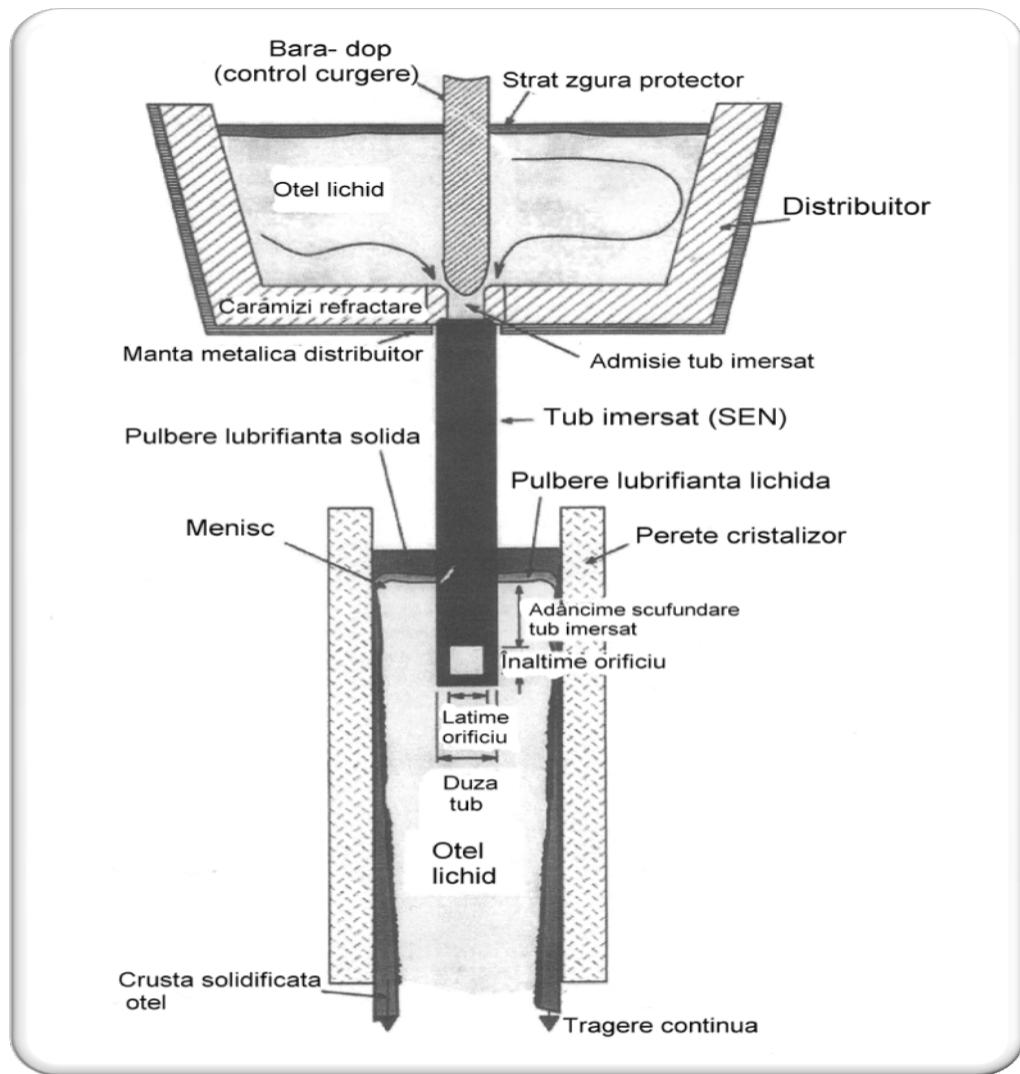


Fig. 1.1. Secțiunea unei instalații de turnare a oțelului (schita)

Turnarea continua a otelului se poate realiza pe instalatii tehnologice cu functionare pe verticala, fig. 1.2 /8, 10, 14 – 16/.

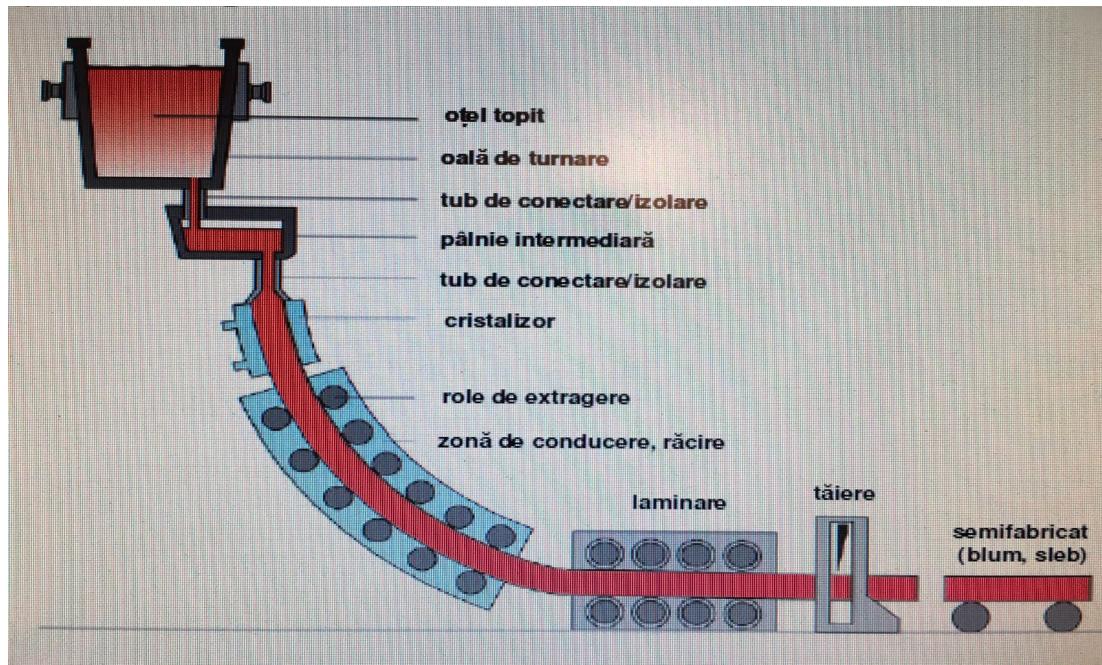


Fig. 1.2. Schita instalatiei de turnare continua pe verticala

Insa in lume se practica, pe scara larga, si turnarea continua pe orizontala, atat pentru aliaje neferoase cat si pentru otel, folosindu-se in acest scop, instalatii specifice cu unul sau mai multe fire. In figura 1.7 se prezinta o astfel de instalatie cu trei fire pentru turnarea continua pe orizontala a otelului /29/.

Principalele roluri pe care trebuie sa le indeplineasca pulberile in stare solida constau in evitarea oxidarii suprafetei otelului din cristalizor si micsorarea pierderilor de caldura in mediul ambiant. Pe de alta parte, una dintre multiplele functii pe care pulberile de turnare, aflate in stare topita, trebuie sa le indeplineasca in procesul de turnare continua consta in lubrifierea suprafetei de contact dintre otelul topit si peretele cristalizorului prin mentinerea unui strat de zgura lichida la contactul dintre acestea, fig. 1.8 /28/.



Fig. 1.7. Instalatia de turnare continua a otelului pe orizontala cu trei fire

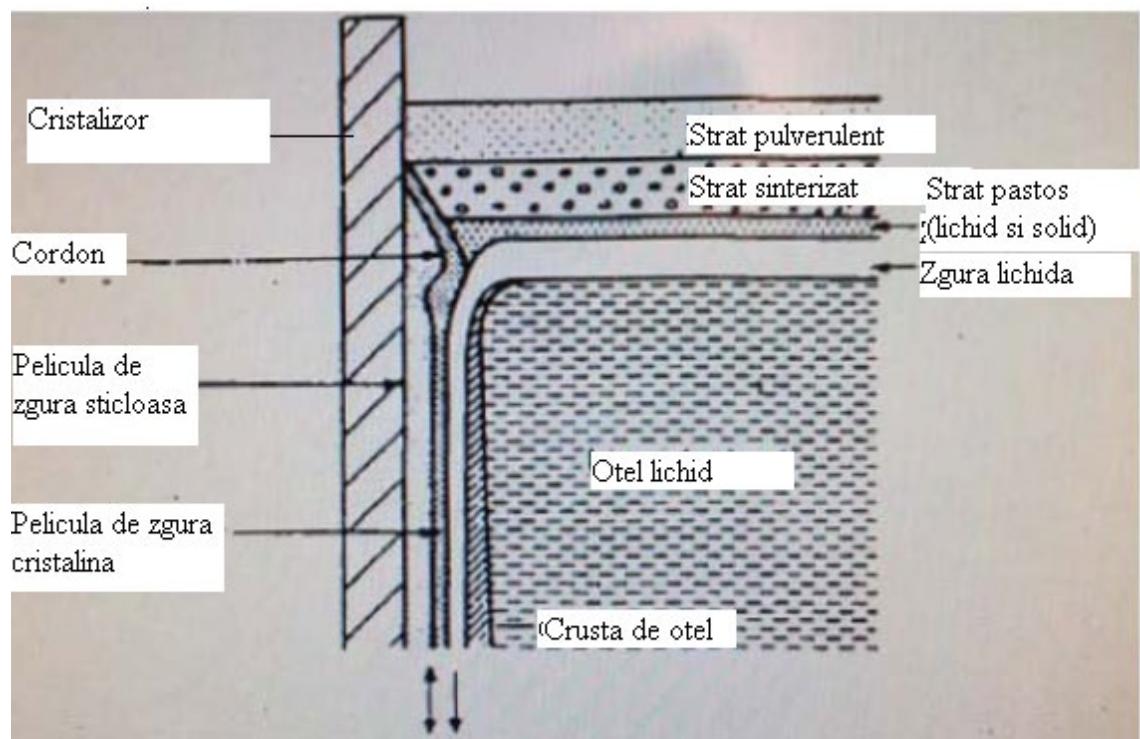


Fig. 1.8. Contactul dintre otelul topit si peretele cristalizorului

2. CARACTERISTICILE CALITATIVE ALE PULBERILOR DE CRISTALIZOR IN STARE SOLIDA

Prezenta pulberii de turnare pe suprafata otelului lichid din cristalizor este necesara in vederea indeplinirii a mai multor functii dintre care doua sunt amintite in continuare, datorita importantei lor exceptionale asupra defasurarii procesului tehnologic, si anume: prevenirea oxidarii suprafetei otelului din cristalizor si diminuarea pierderilor de caldura in mediul ambiant.

2.1. Interdependenta dintre proprietatile fizico-chimice ale pulberii de turnare si gradul de protectie la oxidare a suprafetei metalului lichid

Trebuie total evitata oxidarea suprafetei topiturii de otel, atat datorita pierderilor de metal care au loc prin acest proces, cat si datorita efectelor negative ale oxidarii asupra proprietatilor otelului.

Preintampinarea totala a oxidarii suprafetei topiturii de otel se poate infaptui prin adaugarea, in pulberea de turnare, a unor adaosuri educatoare de carbon liber care, prin ardere, creaza o atmosfera reducatoare si astfel sigura, care rezulta in acest context, prezinta o capacitate oxidanta mult mai redusa.

Compozitia chimica a materialelor purtatoare de carbon folosite in cadrul lucrarilor experimentale efectuate in cadrul prezentei lucrari se prezinta in tabelul 2.2.

Tabelul 2.2

Materiale purtatoare de carbon	Analiza chimica, %								
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P.C.
Negru de fum	99,6	0,21	0,12	-	-	-	-	-	99,7
Cocs	84,90	11,57	2,36	-	1,03	0,14	-	-	84,90
Grafit microcristalin	68	20,22	4,58	2,20	-	2,86	1,33	0,81	68,02

2.2. Concordante intre proprietatile fizico-chimice ale pulberii de turnare si aptitudinea sa de izolare termica

Izolare termica a suprafetei otelului in cristalizor si mentinerea acestuia in stare lichida sunt cerinte absolut necesare in scopul obtinerii unui sleb de buna calitate, neimpurificat cu incluziuni oxidice /43/. Prin prevenirea scaderii temperaturii otelului se evita aparitia inceputului de solidificare a acestuia, cand poate avea loc captarea incluziunilor nemetalice, cu consecinte asupra tensionarii crusei slebului. Predispozitia de formare a unor astfel de cristale este mai accentuata in zonele limitrofe ale peretelui cristalizorului (unde temperatura peretelui este de aproximativ 200°C), cu predilectie la viteze mici de turnare a otelului si la agitatii reduse a metalului in cristalizator.

Reducerea pierderilor de caldura de la suprafata topitului de otel se poate realiza prin folosirea unei pulberi cu topire controlata care are capacitatea de formare atat a unui strat de zgura topita, pe suprafata otelului, cat si a unui alt strat afanat si cu structura poroasa, asezat peste zgura topita, care acesta determina diminuarea transferului termic prin conductie si radiatie de la otel lichid catre mediul exterior.

Din acest punct de vedere este unanim acceptat principiul necesitatii de utilizare a unor pulberi cu capacitate termica de izolare ridicata /43/. In acest context este evidentiat efectul benefic al prezentei carbonului asupra acestei proprietati /43 – 45/).

In studiul procesului de izolare termica realizat prin utilizarea pulberilor de turnare continua, trebuie luate in consideratie atat mecanismul de transmitere a caldurii prin conductie (datorat vibratiei particulelor elementare), cat si mecanismul transmiterii caldurii prin radiatie (datorat radiatiilor electromagnetice din gama infrarosu). In scopul diminuarii transferului termic prin conductie se prefera utilizarea unor materii prime cu grad de cristalizare cat mai redus, deoarece, intr-un corp cu structura dezordonata (amorfa) fononii se misca mai incet decat intr-un corp cu grad de cristalizare avansat, cea ce are drept consecinta scaderea valorii coeficientului de conductivitate termica (λ) /50/.

In acelasi context trebuie avut in vedere si faptul ca materialele cu aceeasi componozitie, structura si porozitate totala, la temperaturi mari, se caracterizeaza prin valori ale conductivitatii termice mai mari atunci cand porii structurali au dimensiuni mari - tabelul 2.5, de unde se constata rolul marimii porilor asupra dimensiunii conductivitatii gazelor din porii materialului /51/.

In acelasi context trebuie avut in vedere si faptul ca materialele cu aceeasi componozitie, structura si porozitate totala, la temperaturi mari, se caracterizeaza prin valori ale conductivitatii termice mai mari atunci cand porii structurali au dimensiuni mari, de unde rezulta influenta dimensiunii porilor asupra valorii conductivitatii gazelor din porii materialului /51/. Implicit, din aceste informatii reiese rolul important al modului de asezare a granulelor in stratul pulverulent in ceea ce priveste comportamentul pulberii in conditii termice.

In aceasta privinta un rol foarte important il are, totodata, si granulometria pulberilor, care depinde atat de natura materiile prime folosite in acest scop, cat si de procedeul tehnologic de obtinere a pulberilor respective care, la randul lor, influenteaza forma si dimensiunea porilor.

La pulberile cu granulometrie continua capacitatea de izolare termica a stratului pulverulent creste la temperaturi inalte in functie directa cu dimensiunea plajei granulometrice. Densitatea aparenta a stratului pulverulent care se afla in corelatie cu porozitatea acestuia si este, de asemenea, in functie directa, de marimea plajei granulometrice a pulberii respective si, in consecinta, cu capacitatea sa de izolare termica. Conturul neregulat al granulelor din straturile pulverulente, are efect asupra cresterii porozitatii acestora. La astfel de pulberi, distantele intergranulare capata dimensiuni diferite, unele particule se ating intr-un singur punct, iar altele sunt lipite pe cate o fata intre ele /52/.

Gradul de omogenizare al pulberilor preparate din mai multi constituenti pulverulenti se reflecta asupra densitatii aparente a pulberii finale si astfel influenteaza direct aptitudinea de izolatie termica /53, 54/.

Folosirea adaosurilor purtatoare de carbon la prepararea pulberilor de turnare continua, conditionata de un bun comportament in procesul de topire

al acestora /55, 56/, inclusiv de necesitatea realizarii protectiei otelului impotriva oxidarii, are influenta si asupra aptitudinii de izolare termica a pulberilor in vrac. Astfel, conductivitatea termica a materialelor purtatoare de carbon liber are importanta valorica foarte diferita in functie de natura acestor materiale si de starea lor de cristalizare. Aceasta este foarte mica pentru negru de fum (amorf) si foarte mare pentru grafitul cristalizat (datorita capacitatii mari de vibratie a retelei cristaline). In acelasi context, conductivitatea termica a negrului de fum este valoric mai mica comparativ cu cea a coasului metalurgic, datorita gradului de cristalizare mai bun al acestuia din urma.

3. INTERDEPENDENTE INTRE COMPORTAMENTUL SI CARACTERISTICILE PULBERILOR IN STARE TOPITA IN PROCESUL DE TURNARE CONTINUA A OTELULUI

Pulberile folosite la turnarea otelului trebuie sa genereze, odata cu starea si functia sa de izolator termic pulverulent, un strat de zgura lichida, care sa asigure lubrificarea suprafetei de contact dintre otelul topit si peretele cristalizorului, sa faciliteze existenta unui transfer termic omogen intre metalul lichid si peretele cristalizorului /59, 60/, precum si sa asigure absorbția inclusiunilor oxidice existente pe suprafata baii de otel lichid.

3.1. Raporturi intre caracteristicile pulberilor topite si rolul sau de lubrifiant intre peretele cristalizorului si crusta de otel

Odata cu adaugarea pulberii de turnare pe suprafata metalului lichid din cristalizor, aceasta necesita obligatoriu sa dezvolte imediat faza lichida, care sa se imprastie uniform pe suprafata otelului topit. Astfel ca zgura va acoperi meniscul de otel pornind chiar de la zona adiacenta a peretelui cristalizorului.

Daca filmul de zgura lichida nu se formeaza intre peretele cristalizorului si otelul care se trage, in astfel de conditii poate avea loc un contact violent si nedorit intre otelului lichid si peretele cristalizorului, ceeace poate determina chiar lipirea acestora /61/.

Din acest motiv se impune o cunoastere detaliata a modului in care pulberea de turnare se comporta in cristalizor unde, succesiv, sinterizeaza, iar apoi se topeste pentru a forma un rezervor de zgura lichida, dupa care aceasta se infiltreaza intre peretele cristalizorului si metalul topit pentru a forma pelicule lubrifiante de zgura /62/.

Presiunea ferostatica, indusa de topitura metalica asupra zburii lichide din zona meniscului, provoaca admisia acesteia intre cele doua suprafete /63/, care se comporta ca un capilar.

3.1.2. Determinarea cadrului compozitional de amplasare a pulberilor de turnare continua

Pentru determinarea cadrului compozitional de amplasare a pulberilor de turnare continua, care sa corespunda functiilor tehnologice prevazute, s-a luat in consideratie faptul ca aceste materiale trebuie sa fie usor fuzibile (cu valoarea temperaturii de topire mai mica de 1350°C) si fara sa existe afinitati de miscibilitate intre zgura respectiva in stare topita si otelul lichid. Asemenea prevederi sunt indeplinite de masele compozitionale corespunzatoare sistemului oxidic $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (fig. 3.9), care include implicit si zgurile metalurgice /83/.

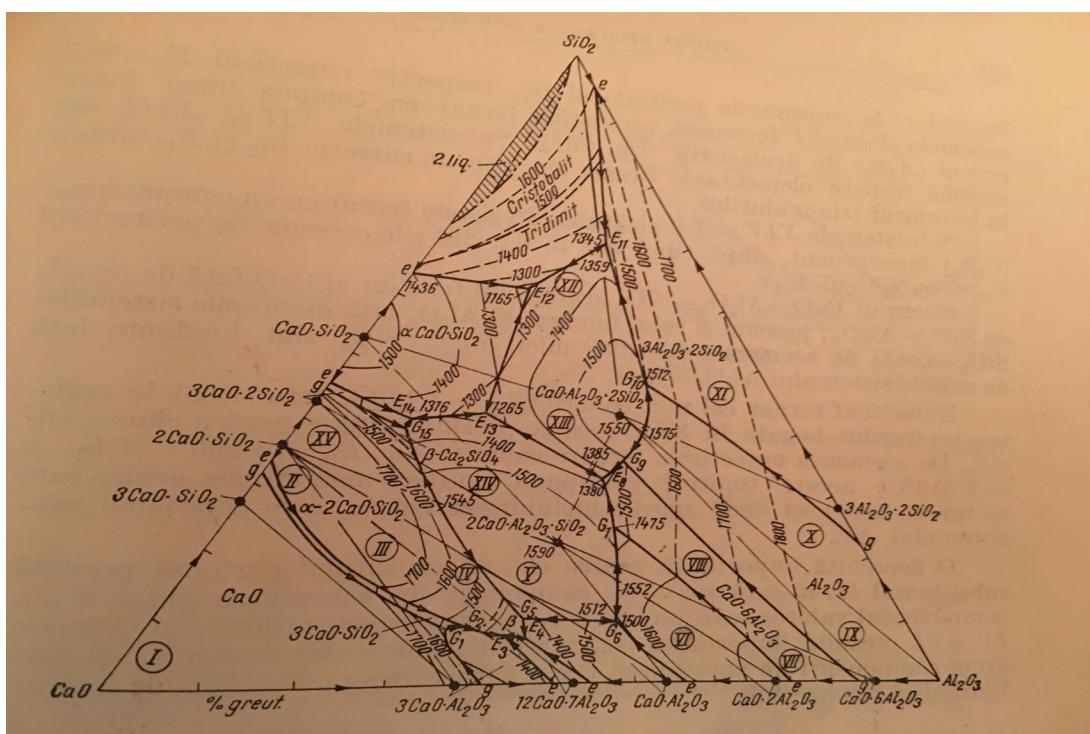


Fig. 3.9. Diagrama de stare a sistemului $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Din examinarea acestui sistem ternar rezulta existenta unor mase compozitionale usor fuzibile, corespunzatoare eutecticilor ternari: E12, E13, E14 si, respectiv, peritecticului G15 /84, 85/.

In sistemul ternar $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (fig. 3.9), s-a stabilit domeniul compozitional corespunzator procesului de obtinere a pulberilor de turnare continua a otelului, zona delimitata de valori ale raportului CaO/SiO_2 cuprinse intre 0,5 - 1,5 si o prezenta de max. 15% Al_2O_3 , fig. 3.11.

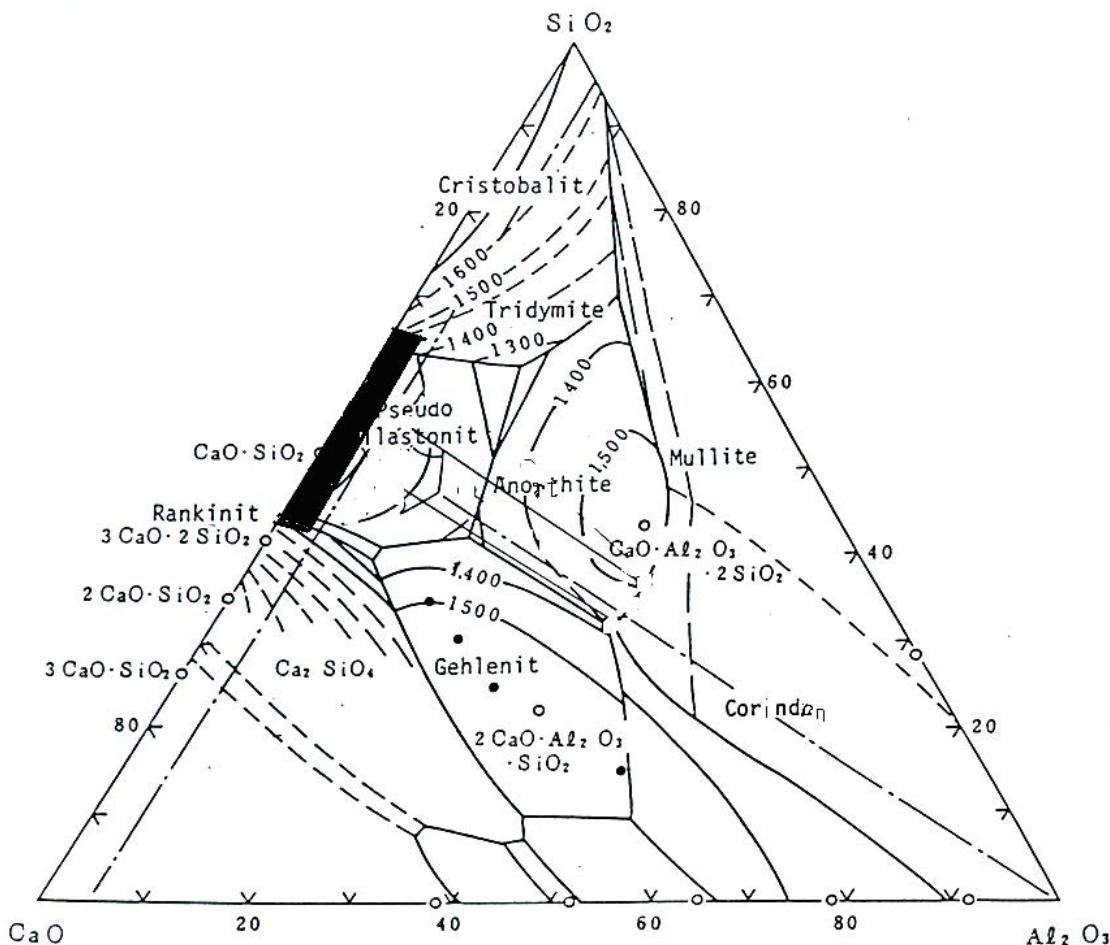


Fig. 3.11. Domeniu de incadrare a pulberilor lubrifianti in sistemul $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Masele compozitionale propuse a fi cercetate, din domeniul de existenta aratat mai sus, au fost organizate in 3 grupe, functie de trei proportii preconizate ale continutului de Al_2O_3 (5%, 10% si 15%). Masele corespunzatoare fiecareia dintre cele trei grupe s-au definit prin proportii de SiO_2 cuprinse intre limitele 34% si 63% si, respectiv, proportii de CaO cuprinse in plaja valorica 28% - 57%, asa incat respectivele mase sa se caracterizeze prin valori ale raportului CaO/SiO_2 plasate in intervalul 0,5 – 1,5.

Investigatiile preliminare, privind atat valorile temperaturilor de sinterizare, topire si curgere, cat si asupra datelor de vascozitate la temperaturi inalte, au aratat ca aceste mase compozitionale corespund, in privinta cerintelor impuse pulberilor destinate a fi folosite la turnarea continua a otelului.

3.2. Fenomene la interfata dintre metalul topit si zgura

Prin adaugarea masei pulverulente in cristalizor, imediat apare un strat de zgura topita distribuit uniform pe suprafata otelului topit. In urma acestui proces, la suprafata de contact dintre cele doua faze, sunt create conditii de dezvoltare atat a unor diverse fenomene, cum ar fi, chemosorbtia si solubilizarea in zgura lichida a incluziunilor din metalul topit, decantate la suprafata baii de otel, cum si de interreactionarea pe cale chimica intre constituentii zgurii si cei ai otelului. Desfasurarea acestor procese fizico-chimice au ca efect schimbarea compozitiei zgurii insotita de modificarea comportamentului sau in cristalizor.

3.2.2. Procese chimice la contactul dintre metal, zgura si incluziuni. Aptitudinea oxidanta a zgurii topite

Starea existenta dintre cele doua faze lichide (otel si zgura) este influentata de reactiile care se desfasoara la interfata zgura-otel lichid. Aceasta stare este influentata, de asemenea, si de rapiditatea cu care sunt indepartati produsii de reactie care rezulta. Transferul de masa care are loc la zona de contact dintre topitura de metal si zgura lichida, este asociat de diverse aspecte interfaciale /101/, cand se pot intalni urmatoarele procese:

- a. Fenomene hidrodinamice /26/.
- b. Scaderea tensiunii interfaciale.
- c. Emulsionarea datorata procesului de difuzie – cristalizare.

Cele trei fenomene se pot afla impreuna sau pot exista independent.

4. MATERII PRIME SI METODOLOGIA DE LUCRU

Pentru obtinerea pulberilor utilizate la turnarea otelului au fost utilizate materii prime naturale si/sau sintetice, unele cu finete avansata, altele cu granulometrie impusa de tehnologia elaborata.

Alaturi de investigatii specifice materialelor pulverulente, urmarirea calitatii acestor materiale s-a facut atat prin folosirea metodelor de analiza clasica cat si prin metode moderne, cum ar fi analiza cu raze X (spectrometrie de fluorescenta cu raze X precum si difractie de raze X - analize roentgenografice). In acelasi scop, s-au efectuat investigatii termogravimetrice, microscopie de temperatura inalta, microscopie electronica etc.

Pentru punerea in practica a realizarii compozitiilor preconizate, s-au luat in considerare materii prime diverse, preponderent naturale, care pot fi grupate in patru categorii principale: materii prime purtatoare de silice, materii prime aducatoare de oxid de aluminiu si oxid de calciu, materii prime cu continut de carbon liber si fondanti-fluidificatori.

4.1.1. Materii prime purtatoare de SiO₂

Diatomitele, care se formeaza prin sedimentarea scheletelor de diatomee, fig. 4.1, sunt constituite din silice amorfa - in proportie covarsitoare si in conditiile unei impurificari foarte reduse. Se livreaza in stare de pulbere de mare finete.

Tufurile vulcanice sunt roci sedimentare de origine vulcanica care contin preponderent faze necristaline ce coexista in situ /115/ cu cele cristaline.

Cenusu zburatoare introduce in compozitia pulberii de turnare urmatorii oxizi principali: SiO₂, CaO, Al₂O₃. Principalele caracteristici fizice si chimice variaza in anumite limite, dar pentru utilizarea cenusii in pulberile de turnare sunt foarte importante urmatoarele caracteristici fizice: umiditate, masa volumetrica si suprafata de imprastiere.

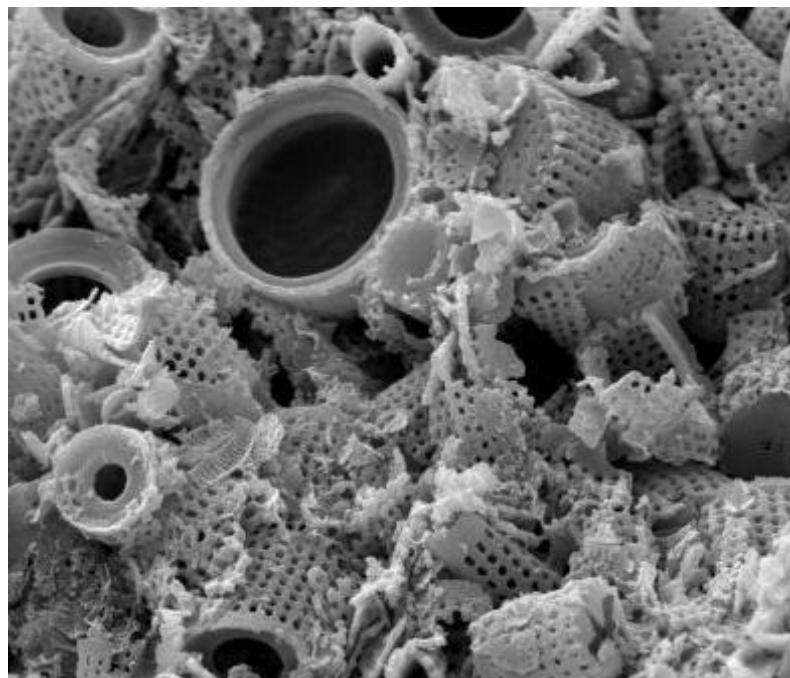


Fig. 4.1. Diatomita - imagine la microscopul electronic (SEM)

4.1.2. Materii prime purtatoare de CaO

Ca materii prime aducatoare de oxid de calciu a fost considerat calcitul - $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, cu un habitus de la incolor, alb lăptos, cenușiu, care după natura impurităților poate fi galben, roz, roșu, verde, albastru, brun, până la negru. Calcitul cristalizează romboedric. Este o varietate cristalina a carbonatului de calciu.

4.1.3. Materii prime aducatoare de SiO_2 si CaO

Materiile prime examineate în scopul introducerii simultane a CaO și SiO_2 - constituente esențiale ai pulberilor de turnare continuă, alături de Al_2O_3 , sunt cimentul Portland și wolastonitul /122 – 124/.

Analiza roentgenografică a wolastonitului a evidențiat prezenta importantă a silicatului de calciu corespunzător formulei $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (wolastonit), alături de rankinit C_3S_2 ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) - picurile de mai mică importanță de la $2,71 \text{ \AA}$ și $3,09 \text{ \AA}$, cum și de silicatul bicalcic C_2S - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (picul de la $2,56 \text{ \AA}$), acesta din urmă aflat în proporție mai mică. Investigațiile Rx efectuate pe cimentul portland au relevat existența în compozitia acestuia a

compusilor mineralogici specifici cimenturilor silicat-calcice: alitul – C_3S , belitul – C_2S , aluminoferitul tetracalciu (celitul) - C_4AF , aluminatul tricalcic - C_3A etc.

4.1.4. Adaosuri cu actiune fondant – fluidificatoare

Materiile prime pretabile a fi utilizate la prepararea prafurilor de turnare continua a otelului si investigate in acest scop sunt cele purtatoare de sodiu (carbonatul de sodiu) si cele purtatoare de fluor (fluorura de calciu), acestea fiind apreciate datorita efectelor fondant-fluidificatoare pe care le induc in topiturile de natura silicatica.

Carbonatul de sodiu s-a testat ca materie prima aportoare de Na_2O , prezentand un continut de 52 - 58% Na_2O .

Comportamente similare se intalnesc la prin folosirea ionului fluor in topiturile silicatice, consecinta a valoarilor apropiate ale razelor ionice ale fluorului si oxigenului: $r_{F^-} = 1,36 \text{ \AA}$ si $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ /121/, ceea ce face posibila inlocuirea lor reciproca in structurile topiturilor respective, atunci cand sunt satisfacute anumite conditii in acest context.

Fluorura de calciu. Fluorura de calciu s-a folosit in vederea introducerii fluorului in compozitiile pulberilor de turnare continua a otelului /125/. Fluorura de calciu naturala (fluorina) se formeaza prin racirea rocilor magmatice si este asociata frecvent cu alte minerale ca: baritina, quart, topaz, calcit, galena si blenda.

4.1.5. Materii prime purtatoare de carbon

Cocsul metalurgic se utilizeaza la fabricarea pulberilor datorita continutului sau in carbon liber, care are rolul de a regla viteza de topire si vascozitatea pulberii, dar si pentru aportul caloric care contribuie la asigurarea izolarii termice.

Grafitul, fulgi sau amorf, este obtinut prin folosirea tehnologiei de preparare prin flotatie a grafitului brut, tehnologie imbunatatita prin folosirea unor noi procedee mecanice.

Negrul de fum este o pulbere compusa din particule fin divizate de carbon amorf, obtinuta prin depunerea, intr-o serie de camere cu pereti reci, a fumului rezultat dintr-o ardere incompleta cu cantitati insuficiente de aer, a gazelor naturale sau a unor materii prime specifice pe baza de hidrocarburi din industria petrochimica, precum si a gudroanelor de huila.

5. STUDIUL MASELOR COMPOZITIONALE CU ADAOSURI FONDANT - FLUIDIFICATOARE SI CARBON LIBER

5.1. Investigatii asupra maselor compozitionale din sistemul CaO – Al₂O₃ – SiO₂ cu adaosuri de CaF₂, Na₂O si C liber

Asa dupa cum s-a constatat in cadrul acesti lucrari, vascozitatea topiturilor creste odata cu cresterea continutului de Al₂O₃ din compozitia pulberilor de turnare. Din acest motiv, in vederea obtinerii pulberilor de turnare continua a otelurilor, din cele 3 grupe - functie de proportiile preconizate ale continutului de Al₂O₃ (5%, 10% si 15%), s-a retinut varianta compozitionala cu 5% Al₂O₃ – serie de comparatie, considerate etalon (Ea).

5.1.1. Efectul adaosurilor fluidifiant-fondante si a substantelor aducatoare de C la incalzirea pulberilor oxidice

5.1.1.1. Influenta singulara a CaF₂ si Na₂O la ridicarea temperaturii

Valorile temperaturilor caracteristice (v./134/) obtinute pentru cele doua serii de compozitii rezultate sunt cuprinse in tabelele 5.5 si 5.6. Pentru usurinta urmaririi efectelor, comparativ cu probele etalon, in cele doua tabele au fost trecute si valorile corespunzatoare compozitiilor etalon - de comparatie.

Analiza datelor prezentate in tabelele 5.5 si 5.6 au aratat ca folosirea, ca fondant-fluidifianti, a fluorurii de calciu - CaF₂, dar mai ales a Na₂O a determinat dezvoltarea unor temperaturi specifice cu valori mai scazute fata de cele ale maselor de comparatie.

Tabelul 5.5.*) Temperatura de sinterizare/topire/curgere a probelor cu proportie constanta de CaF₂

Temperatura de sinterizare (T _S) /topire (T _T) /curgere (T _C)	Simbolul pulberii cu CaF ₂ / Raportul CaO/SiO ₂					
	(B00)	(B30)	(B50)	(B70)	(B80)	(B100)
Raportul CaO/SiO ₂	0,5	0,8	1,0	1,2	1,3	1,5
Probe cu CaF ₂						
T _{SP} , °C	1115	1160	1160	1140	1100	1200
T _{TP} , °C	1220	1200	1220	1210	1180	1300
T _{CP} , °C	1230	1230	1230	1230	1220	1320
T _{TP} – T _{SP} , °C **)	105	40	60	70	80	100
T _{CP} – T _{TP} , °C	10	30	10	20	40	20
T _{CP} – T _{SP} , °C	115	70	70	90	120	120
Probele de comparatie (Etalon)						
	E1a	E4a	E6a	E8a	E9a	E11a
T _{SE} , °C	1350	1250	1230	1280	1210	1300
T _{TE} , °C	1400	1360	1340	1410	1340	1410
T _{CE} , °C	1420	1380	1360	1420	1380	1420
T _{TE} – T _{SE} , °C	50	110	110	130	130	190
T _{CE} – T _{TE} , °C ***)	20	20	20	10	40	10
T _{CE} – T _{SE} , °C	70	130	130	140	170	120
T _{SE} – T _{SP} , °C ****)	235	90	70	140	110	100
T _{TE} – T _{TP} , °C	180	160	120	200	170	105
T _{CE} – T _{CP} , °C	190	150	130	190	190	100

*) v. Tabelul 3.3. Referinta E corespunde compozitiilor etalon. Referinta P corespunde probelor studiate.

) Ex.: T_{TP} – T_{SP} = 1220 – 1115 = 105; *) Ex.: T_{CE} – T_{TE} = 1420 – 1400 = 20;

****) Ex.: T_{SE} – T_{SP} = 1350 – 1115 = 235.

Tabelul 5.6. Temperatura de sinterizare/topire/curgere a probelor cu proprietate constantă de Na_2O

Temperatura de sinterizare (T_s) /topire (T_t) /curgere (T_c)	Simbolul pulberii/ Raportul CaO/SiO_2				
	(C00)	(C30)	(C50)	(C80)	(C100)
Raportul CaO/SiO_2	0,5	0,8	1,0	1,3	1,5
Probele studiate cu Na_2O					
T_{SP} , $^{\circ}\text{C}$	1140	1080	1080	1060	1170
T_{TP} , $^{\circ}\text{C}$	1230	1190	1150	1140	1240
T_{CP} , $^{\circ}\text{C}$	1270	1200	1200	1190	1330
$T_{TP} - T_{SP}$, $^{\circ}\text{C}$	90	110	70	80	70
$T_{CP} - T_{TP}$, $^{\circ}\text{C}$	40	10	50	50	90
$T_{CP} - T_{SP}$, $^{\circ}\text{C}$	130	120	120	130	160
Probele de comparatie (Etalon)					
	E1a	E4a	E6a	E9a	E11a
T_{SE} , $^{\circ}\text{C}$	1350	1250	1230	1210	1300
T_{TE} , $^{\circ}\text{C}$	1400	1360	1340	1340	1410
T_{CE} , $^{\circ}\text{C}$	1420	1380	1360	1380	1420
$T_{TE} - T_{SE}$, $^{\circ}\text{C}$	50	110	110	130	90
$T_{CE} - T_{TE}$, $^{\circ}\text{C}$	20	20	20	40	10
$T_{CE} - T_{SE}$, $^{\circ}\text{C}$	70	130	130	170	120
$T_{SE} - T_{SP}$, $^{\circ}\text{C}$	210	170	150	150	130
$T_{TE} - T_{TP}$	170	170	190	200	170
$T_{CE} - T_{CP}$	150	180	160	190	90

5.1.1.3. Efectul carbonului asupra pulberilor oxidice la incalzire

In urma investigatiilor efectuate in acest context a rezultat ca, uneori, se constata existenta unor amendamente clare in privinta atitudinii la sinterizare si topire a probelor care contin ca adaosuri materiale purtatoare de carbon. Deosebirile sesizate sunt relevante, cu deosebire in privinta Temperaturii de sinterizare, si se afla in corelatie si cu natura materiei prime purtatoare de carbon liber. Negrul de fum provoaca, in general, diminuarea temperaturii de sinterizare, in timp ce coacerea determina, adeseori, marirea valorii acestei temperaturi. Grafitul are in general o actiune de mijloc, de obicei mai apropiata de cea a coacsului.

5.2. Efectul adaosurilor fondant-fluidificatoare CaF_2 si Na_2O asupra vascozitatii topiturilor rezultate din pulberile de turnare a otelului

Investigatiile asupra vascozitatii s-au efectuat la temperaturi de 1500°C , 1400°C , 1300°C , 1200°C pe mase compozitionale cu o plaja larga de valori ale raportului CaO/SiO_2 , pornind de la mase compozitionale cu caracter acid la compositii de natura bazica.

Din examinarea rezultatelor obtinute din investigatiile efectuate in acest context, a reiesit ca amandoua adaosurile fondant-fluidificatoare au actionat foarte puternic asupra diminuarii vascozitatii topiturilor din maselor compozitionale investigate, in comparatie cu valoarea vascozitatii maselor corespunzatoare etalon. Efectul introducerii acestor adaosuri se manifesta la toate masele verificate. Insa rezultate deosebite au fost evidențiate in domeniul acid (la valori reduse ale raportului CaO/SiO_2). Folosirea adaosurilor de CaF_2 si, respectiv, Na_2O a influentat vascozitatea pe tot intervalul de temperaturi analizat, diminuarea cea mai accentuata fiind pusa in evidenta la temperaturi mai reduse, temperaturi la care masele etalon se caracterizeaza printr-un grad de structurare mai inalt, vascozitati mai mari si aptitudine diminuata de curgere.

6. EFECTUL CARBONULUI ASUPRA PROPRIETATILOR PULBERILOR IN STARE TOPITA

6.1. Efectul carbonului asupra vascozitatii

Examinarea datelor experimentale obtinute, privind analiza influentei carbonului asupra vascozitatii, au condus la evidențarea existenței unei mariri clare a vascozitatii topiturilor de pulberi pentru turnarea otelului, comparativ cu cea a pulberilor fără adăos de carbon, creștere care se află în corelație directă cu continutul în carbon (în limita valorilor folosite în cadrul acestei lucrări); comportamentul al vascozitatii constatată la toate temperaturile de lucru în domeniul acid și slab basic. La trecerea în domeniul compozitional mai bazic – pentru pulberile examineate, se observă o reducere a valorii vascozitatii, diminuare determinată de prezența și proporția de carbon în masele investigate din care provin topurile. Scaderea sesizată a vascozitatii este evidențiată la componzițiile al cărui raport $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1,3$. Schimbarea valorilor de vascozitate devine aproape nesenzabilă pentru masele mai bazice.

6.2. Influente asupra tensiunii superficiale și densitatii topiturilor

Se poate spune că, în prezența adaosurilor fondant-fluidificatoare, odată cu ridicarea temperaturii are loc scaderea densitatii. Folosirea grafitului ca aportor de carbon determină schimbarea sensului evoluției dintre densitate și temperatură. Astfel că, în cazul în care prezența carbonului în masele compozitionale se află la cote ridicate densitatea crește odată cu mărirea temperaturii.

În ceea ce privește tensiunea superficială, existența carbonului în pulberile de turnare continua determină, în special la procesul de ridicare a temperaturii (la încalzire), dar și la racire, evidențierea unor valori mai reduse fata de datele corespunzătoare de tensiune superficială demonstate de componzițiile similare fără carbon.

7. LUCRARI EXPERIMENTALE PRIVIND UTILIZAREA PULBERILOR PENTRU TURNAREA CONTINUA A OTELULUI

In acest scop s-a avut in vedere pregatirea a doua pulberi de turnare, corespunzatoare maselor compozitionale proiectate si studiate in sistemul CaO - Al₂O₃ - SiO₂, cu adaosuri de CaF₂, Na₂O si C liber, in vedere urmaririi comportarii acestora la utilizare.

7.1. Selectionarea pulberilor pentru lucrarile experimentale de turnare continua a otelului

In vederea studierii posibilitatilor de testare a maselor investigate, se stie ca pulberile lubrifiante de cristalizor sunt concepute, din punct de vedere compozitional si al proprietatilor care le caracterizeaza, in corelatie cu viteza de turnare continua a otelului, viteza care poate avea valori diferite. In aceasta privinta vitezele de turnare au fost clasificate in trei categorii /144, 145/:

- Viteze reduse (sub 0,7 m/min),
- Viteze medii (0,7 - 1,2 m/min) si,
- Viteze superioare (peste 1,2 m/min).

In acest context, in cadrul prezentei teze, activitatile de realizare si pregatire a experimentarilor se vor focaliza pe mase pulverulente concepute a functiona pe instalatii de turnare a otelului cu viteza mica si, respectiv, viteza medie - tabelul 7.1 si, respectiv, tabelul 7.2. Nu se vor testa pulberi de lubrefiere pentru cristalizor destinate tehnologiei cu viteze mari de turnare a otelului, deoarece nu exista acces facil la asemenea instalatii de turnare continua.

Tabelul 7.1. Pulberi pentru turnarea continua cu viteza mica

Caracteristici fizice		Pulberea			
		E4a	B42-3	B22-3	B32-4
T _s , °C		1250	1050	1050	1020
T _T , °C		1360	1150	1140	1130
T _c , °C		1380	1165	1160	1140
T _T - T _s , °C		110	100	90	110
T _c - T _T , °C		20	15	20	10
η _{1500°C} , Poise		1,087 9	0,1208	0,209 0	0,1576
η _{1400°C} , Poise		2,190 7	0,2175	0,381 4	0,2892
η _{1300°C} , Poise		4,840 4	0,4225	0,788 4	0,5755
η _{1200°C} , Poise		11,96 17	0,9037	1,762 2	1,2628
Tensiune superficiala, mJ/m ² la 1450°C		438,2	406	-	-
Structura Compozitionala, %	Diatomita Patarlagele		24,20	30,14	24,63
	Ciment Portland (CEM I – OPC SR EN 197-1)		45,50	39,50	39,50
	Fluorura de calciu		11,14	11,14	10,40
	Soda calcinata		12,00	12,07	12,13
	Grafit criptocristalin		7,15	7,15)	13,40)
	Calcit (carbonatul de calciu	73			
	Cuartita	24			
Raport CaO/SiO ₂	Alumina	5			
		0,8	0,9	0,9	0,8
Gradul de finete		max. 86% sub 0,06 mm			

Tabelul 7.2. Pulberi pentru turnarea continua cu viteza medie

Caracteristici fizice		Pulberea		
		B52-3	B62-5	C62
T _s , °C		1030	1060	1050
T _T , °C		1150	1130	1120
T _c , °C		1160	1140	1140
T _T - T _s , °C		130	70	70
T _c - T _T , °C		10	10	20
η _{1500°C} , Poise		0,0990	0,0872	0,0677
η _{1400°C} , Poise		0,1758	0,1555	0,1155
η _{1300°C} , Poise		0,3720	0,2996	0,2116
η _{1200°C} , Poise		0,7095	0,6338	0,4227
Tensiune superficiala, mJ/m ² la 1400°C		-	-	-
Participatia Compozitionala, %	Diatomita Patarlagele	22,00	15,94	21,00
	Ciment Portland (CEM I – OPC SR EN 197-1)	47,71	45,00	52,00
	Fluorura de calciu	11,14	9,76	10,00
	Soda calcinata	12,00	10,57	17,00
	Grafit criptocristalin	7,15	18,70	-
	Raport CaO/SiO ₂	1,0	1,1	1,1
Gradul de finete		max. 86% sub 0,06 mm		

Dintre masele caracterizate in tabelele 7.1 si 7.2 au fost alese doua pulberi pentru a fi experimentate pe instalatia de turnare continua a otelului, anume pulberea B42-3, pentru viteze mici de turnare si pulberea B52-3, pentru viteze medii de turnare a otelului.

7.3. Cadrul tehnologic de fabricare a pulberilor de turnare continua a otelului

7.3.1. Stabilirea cadrului tehnologic de obtinere a pulberilor experimentale si fluxul tehnologic specific

Cercetarile experimentale efectuate au parcurs urmatoarele etape:

- Pregatirea materiilor prime, caracterizarea si verificarea caracteristicilor acestora;

- Dozarea, amestecarea, omogenizarea componentilor si obtinerea produselor pulverulente; verificarea parametrilor conform documentatiilor tehnice, apoi dozarea-ambalarea si depozitarea produselor realizate;
- Testarea pulberilor pe o instalatie de turnare continua;

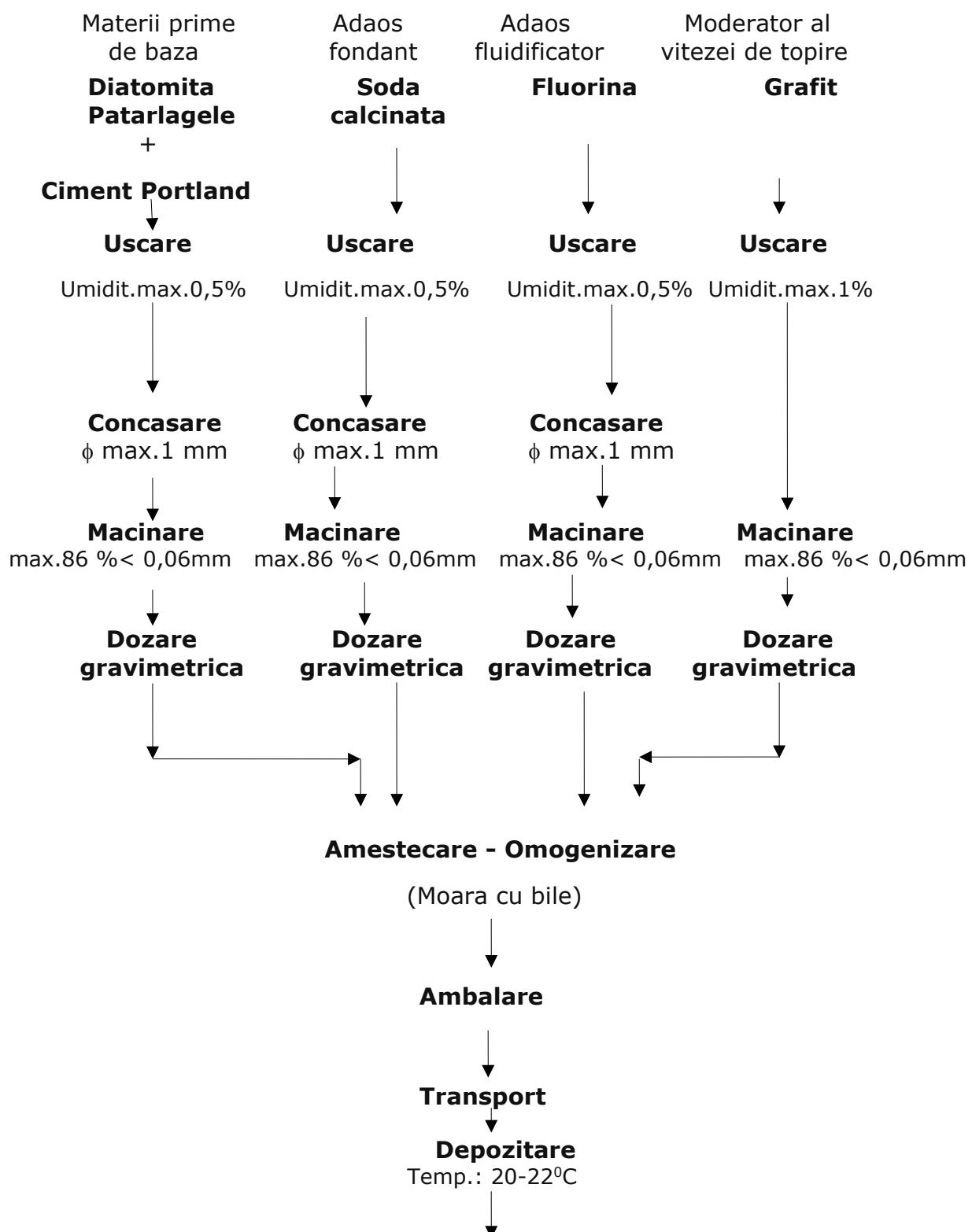
S-au fabricat cca. 20 kg pulbere lubrifianta pentru fiecare sort mentionat pe fluxul de laborator la Facultatea de Ingineria Materialelor si Mecanica, ambalarea facandu-se in pungi de plastic in cantitate de 1 kg, introduse in pungi de hartie stratificata, care s-au capsat individual astfel incat sa nu existe posibilitatea deteriorarii ambalajului si implicit a continutului.

Obtinerea pulberilor a fost fezabila datorita posibilitatii organizarii unei linii tehnologice in Laboratorul de Ceramica de la Facultatea de Ingineria Materialelor si Mecanica a Universitatii Valahia din Targoviste. Principalele utilaje necesare in acest context fiind urmatoarele:

- Etuva - uscator prevazuta cu sistem de ventilatie, cu stelaj mobil pentru incarcarea si descarcarea tavilor cu material;
- moara tubulara cu bile pentru macinarea materialelor;
- cuptoare camera;
- amestecator (moara de portelan cu bile) pentru amestecare-omogenizare;
- cantare manuale pentru dozare;
- accesorii pentru transport materiale: carucioare, tavi, etc.

Fluxul tehnologic pentru obtinerea pulberilor pentru distribuitor, prezentat schematic, a fost stabilit dupa incercarile experimentale de laborator in urma carora s-au testat parametrii de functionare ai utilajelor existente. Se au in vedere, la prepararea maselor selectate pentru fabricatie, retetele prezentate intabelele 7.1 si 7.2.

Schita fluxului tehnologic atat pentru pulberea B42-3 cat si pentru pulberea B52-3:



Pulberea de distribuitor tipul B42-3 sau tipul B52-3

Intocmit,
Drd. Ing. Toma Florin

7.4. Utilizarea pulberilor selectate pentru turnarea continua a otelului

Inainte de efectuarea testarii propriu-zise a pulberilor selectate sunt luate în considerare defectele care pot să apară pe suprafața semifabricatului metalic obținut prin turnare continuă, în scopul diminuării efectelor pe care acestea le pot determina. Aceste defecte constau din: lipirea semifabricatului de peretii cristalizorului, scurgerea otelului lichid din semifabricat în timpul tragerii datorită deprecierii crucei sau, nu în ultimul rand, datorită urmelor imprimate de oscilația cristalizorului (Oscillation Mark – fig. 7.5) /150, 152 - 154/.

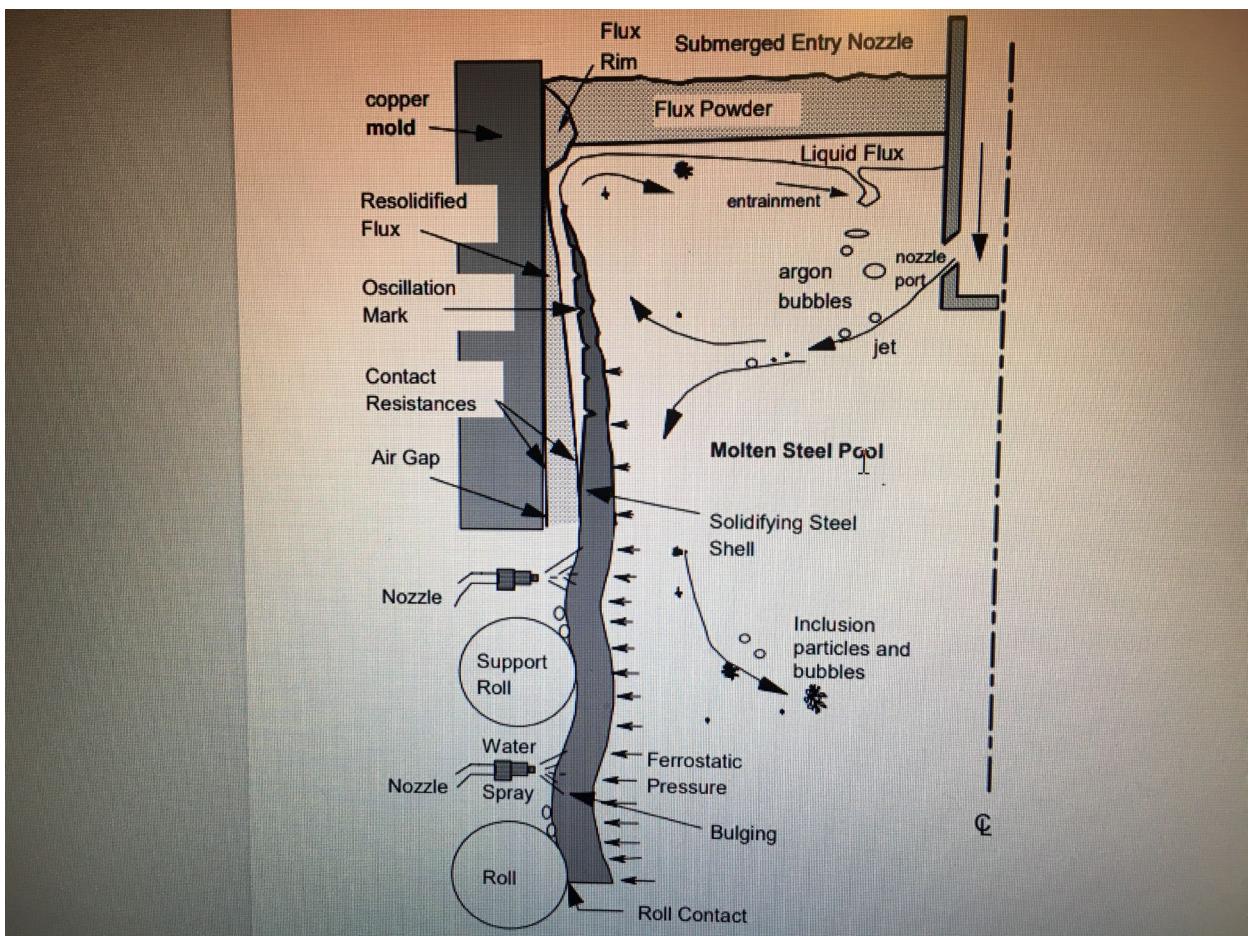


Fig. 7.5. Schema proceselor care au loc în cristalizor

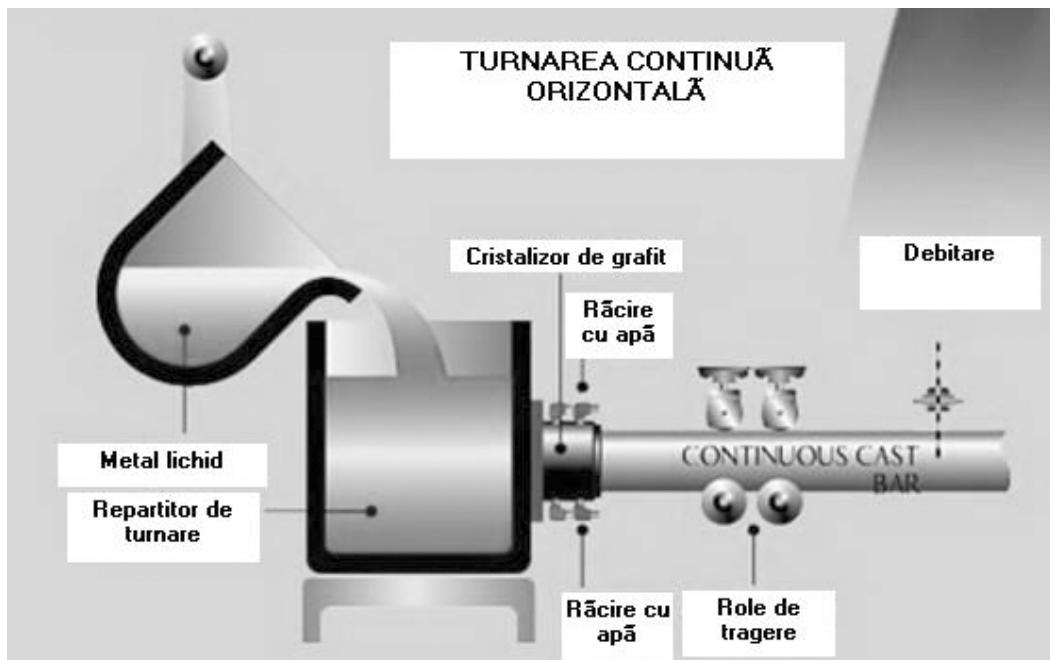
7.4.1. Experimentarea pulberilor selectate

Experimentarea pulberilor s-a facut pe doua secente de turnare continua: prima secenta la viteza mica (0,3 m/min) si a doua secenta la viteza medie (0,85 m/min) pe o instalatie de turnare continua pe orizontala a aliajelor metalice, a carei schema de principiu este prezentata in fig 7.6 /158, 159/. La prima secenta, cu viteza mica, s-a turnat continuu o sarja de 150 Kg otel marca OLC 45 (C 45), iar pentru secenta a doua – cu viteza medie de turnare continua, s-a folosit o sarja de 100 Kg otel OLT 35 - STAS 8183.

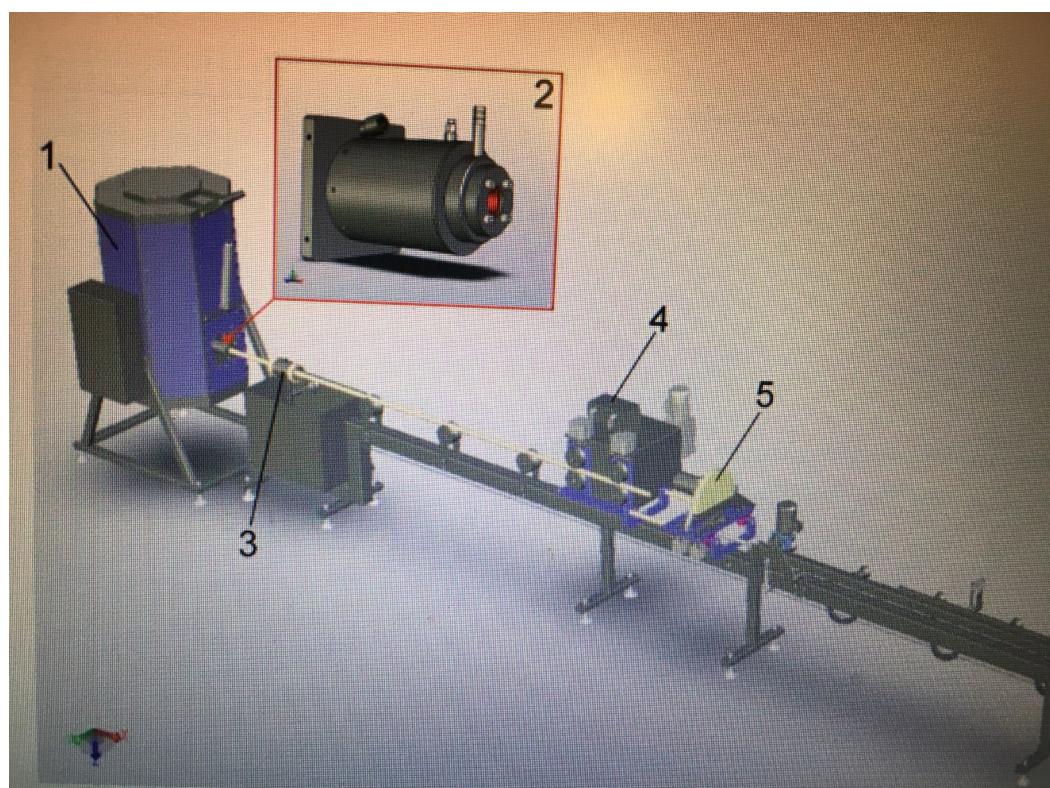
In privinta capacitatii de izolare termica a pulberilor experimentale selectate (B42-3, respectiv B52-3) s-a constatat ca acestea s-au imprastiat usor si uniform pe intregul menisc de otel la turnarea ambelor sarje. Nu s-a constatat tendinta de aglomerare a particulelor foarte fine - datorat fenomenului de atractie intre acestea (v. /96/), intrucat ponderea particulelor sub 0,06 mm a fost limitata la max. 86% - tabelele 7.1 si 7.2.

Intreaga suprafata a otelului lichid din cristalizor a fost acoperita cu un strat uniform de pulbere. Astfel, dezideratul a fost atins, anume acela ca sub influenta reactiilor care au loc intre grafit si SiO_2 , la aceste temperaturi, s-a format, in cele din urma, un strat solidificat, bogat in CaO (v./160/), cu influenta benefica asupra asigurarii unui grad de acoperirea termica corespunzator care determina realizarea unei izolari termice foarte bune si protectie adecvata impotriva oxidarii otelului lichid.

Pentru realizarea acestui obiectiv, doctorandul a confectionat doua tipuri de inele de rupere (sau inele de tagere) din silicat de zirconiu – ZrSiO_4 (fig. 7.8), cu urmatoarea componitie: $\text{ZrO}_2 = 66\%$ si $\text{SiO}_2 = 32\%$ /161/. Unul dintre cele doua tipuri are diametrul interior de 12 cm si inaltimea de 5 cm si este destinat pentru secente de turnare cu viteza mica.



a.



b.

Fig. 7.6. Instalație de turnare continuă pe orizontală: a., b. - diverse scheme de principiu; (b.: 1 – distribuitor, 2 – cristalizor, 3 – sistem de racier cu apa, 4 – sistem de tragere a semifabricatului, 5 – sistem de debitare a semifabricatului)



Fig. 7.8. Inel de rupere din silicat de zirconiu

Celalalt tip de inel de tragere, destinat secentelor pentru turnarea continua a otelului cu viteze medii, are diametrul interior de 10 cm si inaltimea de 3,5 cm.

Inelele de rupere s-au montat in cristalizorul instalatiei de turnare continua pe orizontala a otelului. Inelul de rupere (sau de tragere) joaca un rol multiplu in functionare: participa la initierea procesului de turnare continua prin facilitarea procesului de agatare si tragere a taglei. Inelul de rupere confera, totodata forma rotunda a taglei, precum si, de asemenea, are proprietati corespunzatoare de umectabilitate in contact cu otelul lichid si cu zgura lichida (pentru a facilita procesul de tragere a semifabricatului).

Experimentarile s-au facut prin tragere continua cu viteza mica (0,3 m/min) a unei tagle rotunde de otel marca OLC 45 (C 45) - STAS 880, elaborat la temperatura de 1570°C, folosind ca praf de turnare 20 Kg de pulbere B42-3. S-a reusit sa se traga un semifabricat continuu de forma rotunda cu $\Phi = 12$ cm si cu o lungime de 1,8 m, pana ce s-a consumat intreaga cantitate de metal lichid (150 kg otel lichid pregatit in acest scop) din distribuitor – repartitorul de turnare.

Pentru experimentarea pulberii B52-3, la viteza medie de tragere, s-a avut in vedere marca de otel OLT 35, elaborat la temperatura de 1595°C. Pentru acest scop s-a pregatit o cantitate de 100 kg otel lichid si 20 Kg de pulbere, iar procesul de tragere a avut loc cu o viteza de 0,85 m/min. S-a putut trage un semifabricat (tagla complet rotunda) cu $\Phi = 10$ cm pe o lungime de aprox. 85 cm.

Obtinerea, prin turnarea continua a otelului, a celor doua semifabricate, unul cu lungimea de 1,8 m si $\Phi = 12$ cm (dintr-o sarja de 150 kg otel lichid) si celalaltul cu lungime de 0,85 m si $\Phi = 10$ cm (din 100 kg otel lichid), demonstreaza ca solutia tehnica prevazuta si urmarita in lucrarile experimentale ale acestei tematici a fost viabila, iar obiectivul tezei a fost realizat si demonstrat cu prisosinta.

8. CONCLUZII SI PERSPECTIVE DE CERCETARE

8.1. Concluzii

Teza intitulata "PULBERI MINERALE CU POTENTIAL DE UTILIZARE IN INDUSTRIA METALURGICA" a avut ca obiectiv principal cercetarea si realizarea unor produse necesare in industria metalurgica si anume pulberi minerale utilizate la turnarea continua a otelului.

Examinarea lucrarilor continue in prezenta teza de doctorat a condus la emiterea unor concluzii generale si evidențierea unor contribuții proprii mai importante privind pulberile destinate a fi utilizate la turnarea continua a otelului:

1. S-a facut o prezentare a procedurilor tehnologice practicate la turnarea otelului, cu referiri atat la turnarea clasica cat si la turnarea continua, in corelatie cu importanta utilizarii pulberilor de turnare in acest context.
2. Au fost scoase in evidenta, dintre alte roluri, principalele doua functii ale pulberilor in stare solida, si anume: evitarea oxidarii suprafetei otelului din cristalizor si micsorarea pierderilor de caldura in mediul ambient
3. Studiul documentar efectuat a reliefat, de asemenea, rolul pulberilor in stare topita cu privire la indeplinirea urmatoarele functii: lubrificarea suprafetei de contact dintre otelul topit si peretele cristalizorului, asigurarea unui transfer termic omogen dinspre otelul topit spre peretele cristalizorului si sorbitia inclusiunilor nemetalice decantate la suprafata otelului lichid.
4. Au fost stabilite domeniile compozitionale ale pulberilor de turnare continua a otelului in sistemul ternar CaO-Al₂O₃-SiO₂.
5. Compozitiile de pulberi stabilite au fost investigate in privinta temperaturilor de sinterizare, topire si curgere, cum si, de asemenea, referitor la vascozitate.

6. Masele compozitionale avute in studiu au fost investigate in trei stari de existent a acestora:
 - solida, cand s-au urmarit capacitatea de izolare termica;
 - etapa de tranzitie din faza solida catre cea lichida (care a evideniat necesitatea de utilizare a adaosurilor fondant-fluidificatoare);
 - starea topita, care a avut ca scop atat studiul proceselor de interfata zgura-metal legate de capacitatea zgurilor topite privind sorbtia si dizolvarea incluziunilor din otel decantate la suprafata baii metalice, precum si studiul caracteristicilor fazei lichide.
7. Au fost stabilite materiile prime si metodologia de lucru folosite la desfasurarea lucrarilor experimentale pentru realizarea pulberilor minerale destinate turnarii continua a otelului.
8. S-au folosit metode clasice si moderne, specifice de investigare a caracteristicilor de calitate, referitoare la investigarea materiilor prime si a produselor obtinute.
9. Asupra seriei etalon s-au efectuat studii sistematice privind influenta adaosurilor de fondanti – fluidificatori si a carbonului asupra topirii maselor investigate si a caracteristicilor topiturilor rezultate.
16. A fost evidenitata influenta naturii si proportiei de carbon, in corelatie cu adaosurile fondant – fluidificatoare, asupra temperaturilor caracteristice ale amestecurilor pulverulente aflate in studiu.
17. A fost reliefat efectul benefic al prezentei adaosurilor fondant – fluidificatoare asupra vascozitatii pulberilor topite.
19. In urma lucrarilor experimentale desfasurate in cadrul prezentei teze de doctorat au rezultat mai multe mase compozitionale de pulberi care corespund din punct de vedere al cerintelor calitative pentru a fi folosite ca prafuri la turnarea continua a otelului.
20. Au fost proiectate structurile compozitionale atat pentru prafurile cu potential de utilizare la turnarea continua cu viteza mica a otelului, cat si pentru prafurile cu destinatie potentiala pentru turnarea continua cu viteza medie a otelului.

22. A fost selectata cate o pulbere, din cele doua categorii de compositii, pentru a fi folosita, fiecare, ca pulbere lubrifianta la turnarea continua cu viteza mica a otelului si, respectiv, ca pulbere lubrifianta la turnarea continua cu viteza medie.
23. A fost elaborat cadrul tehnologic general si fluxul de realizare in faza pilot a produselor respective si, totodata, s-a intocmit tehnologia de obtinere a celor doua pulberi lubrifiante selectate.
24. S-au preparat, loturi pilot pentru fiecare din cele doua pulberi selectate.
25. Cele doua loturi pilot de pulberi au fost aplicate experimental pe o instalatie de turnare continua pe orizontala a otelului cu adaptor pentru un singur fir.
26. Au fost realizate doua tipuri de inele de rupere din silicat de zirconiu ($ZrSiO_4$), pentru a se echipa cristalizorul in vederea efectuarii experimentarilor de turnare continua a otelului.
27. S-au efectuat doua secvente de turnare continua a otelului. Prima secventa s-a realizat cu viteza mica de turnare cand a fost obtinut un semifabricat perfect ca forma si aspect (tagla rotunda) cu $\Phi = 12$ cm. Cea de-a doua secventa s-a executat cu viteza medie cand a fost trasa o tagla perfect rotunda cu $\Phi = 10$ cm.
28. Asadar, rezulta ca au fost desfasurate lucrari de cercetare fundamentala si experimentalala (laborator, pilot si industriala) finalizeate cu stabilirea unor mase componitionale de pulberi cu potential de utilizare la turnarea continua a otelului, precum si cu obtinerea, prin turnarea continua a unor tagle de otel.
29. Din analiza studiilor de cercetare experimentalala si aplicativa, efectuate in cadrul acestei lucrari, se poate afirma, fara rezerve, ca obiectivele tezei au fost indeplinite in totalitate.

8.2. Perspective de cercetare

Se considera oportun ca in viitor sa se acorde atentie deosebita urmatoarelor activitati importante:

1. Introducerea in fabricatie si extinderea utilizarii la nivel industrial a pulberilor experimentate cu succes in cadrul acestei teze.
2. Prepararea unor loturi pilot a pulberilor care raspund calitativ conditiilor de turnare cu viteza mica si viteza medie in vederea extinderii experimentarii lor si pe alte tipuri de instalatii pentru turnare continua a otelului.
3. Diversificarea gamei de materii prime folosite la prepararea pulberilor lubrifianti avand in vedere, in principal, utilizarea acelor materiale care rezulta ca subproduse din procese industriale consacrate, asa cum este, de exemplu, zgura de furnal din industria metalurgica, carbonatul de calciu rezultat ca subprodus in diverse procese industriale etc.
4. Continuarea studiului privind influenta carbonului liber asupra vascozitatii precum si a altor proprietati ale topiturilor de pulberi.

Gradul de noutate. Teza intitulata "PULBERI MINERALE CU POTENTIAL DE UTILIZARE IN INDUSTRIA METALURGICA" a avut ca scop cercetarea si realizarea unor produse necesare in industria metalurgica, anume pulberi minerale cu potential de utilizate la turnarea continua a otelului.

Caracterul de noutate al prezentei teme rezida in:

- produse noi pe piata romaneasca vizand diminuarea importului;
- tehnologia concordanta cu dezvoltarea durabila care propune utilizarea materiilor prime existente in tara;
- folosirea in premiera absoluta a silicatului de zirconiu la realizarea inelelor de rupere necesare a fi montate in cristalizor;
- experimentarea pulberilor rezultate din activitatea de cercetare din prezenta teza, pentru prima data in tara noastra, pe o instalatie de turnare continua pe orizontala a otelului.

BIBLIOGRAFIE

1. Vynnycky, M. - Continuous Casting. Metals, 9, 643, 2019.
2. xxx. - Refractories Journal, nr 2 (martie-aprilie) pag 17-22 (1980).
3. Satyendra, K., S. - Productivity and Product Quality in Continuous Casting Machine. GURU ISPAT LTD Article, June 25, 2015.
4. Francis, R. - An Introduction to the Metallurgy of Steels and its Alloys. Ashburton, Victoria, Australia, 2017.
5. McDonald, L. - Casting for alternatives—researchers explore potential of potassium carbonate as flux in continuous steel casting. The American Ceramic Society, page 23, January 22, 2021.
6. xxx. - Oita Works, Nippon Steel Corporation. Journal of The Iron and Steel Institute of Japan vol. 61, 1985.
8. Thomas, G., B. - Continuous Casting. The AISE Foundation, Pittsburgh, PA, (2003).
9. Qin, X., et al. - A simulation study on the flow behavior of liquid steel in tundish with annular argon blowing in the upper nozzle. Metals, 9, 225, 2019.
10. Ittu, C. - Teza de doctorat. Universitatea Valahia din Targoviste, Targoviste, 2011.
14. Strnad, G. - Curs TEHNOLOGIA MATERIALELOR I. Universitatea Petru Maior, Targu Mures, 2014.
15. Brandaleze, E., Gustavo Di Gresia, G.D., Leandro Santini, L., Martín, A., Benavidez, E - Mould Fluxes in the Steel Continuous Casting Process. IntechOpen — the world's leading publisher of open access books, September 26th 2012.
16. Burlacu, I., Dobrescu C. - Mold powders for continuous casting. Metalurgia International 65(4): 17-23, 2013.
26. Riboud, P. V., et al. - Laitiers de couverture de lingotière de coulée continue. Analyse de leur comportement; résultats industriels. The third international iron and Steel Congress, Chicago, April, 16-20, 1978.

28. Toma, F. M., Angelescu, N., Stoian, E., V. - Blast furnace slags recovery at continuous steel casting. Polish Polar Research Journal, 42(2), 2021, pp. 20-25.
29. <https://doi.org/10.1002/3527607331.ch48>. Michael Brey - Horizontal Continuous Casting of Copper Alloy Billets. Book Editor(s): Dipl. - Ing. K. Ehrke, Prof. Dr. W. Schneider, 2000.
43. Riboud, P. V., Larrecq, M. - Fundamental Study of the Behavior of Casting Powders, ISIJ International, Vol. 36, pp. 522-525, 1996.
44. Di Gresia, G., et al. - Science and Technology of Casting Processes, pp. 205 -233, 2012.
45. Wyckaert, A. - Control of the parameters in continuous casting practice influencing the surface finish and internal cleanliness of the steel. Ironmaking and Steelmaking, No 6, pp. 340-349, 1977.
50. Teoreanu, I., s.a. - Tehnologia produselor ceramice si refractare", Ed. Tehnica, Vol.1, 147, 278-281, 1985.
51. Strelov K.K., Mamykin P.S. Tekhnologiya ogneuporov. Moskva, "Metallurgiya", 1978g., 376 s., Tverdyy pereplet, Obychnyy format.
52. Becherescu, D., s.a. - Chimia starii solide, vol.1, Editura Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti, 349-355, 1983.
53. Aliprandi, G. - Materiaux refractaires et ceramiques technique, Editions Septima, Paris, 612 p, 1979.
54. Ittu, S., Constantin, N. - Research on vermiculite ore used in tundish powder composition. Metallurgical and Materials Engineering, 2013.
55. Xie, B., Wu, J., Gan, Y. - Study on Amount and Scheme of Carbon Mixed in CC Mold Fluxes. Steelmaking Conference Proceedings, ISS-AIME, pp. 647–651, Washington, 1991.
56. Singh, D., et al. - The Influence of Carbonaceous Material on the Melting Behaviour of Mould Powder. Steel Research International, 81(11), 974 - 979, 2010.
59. Sowa, I., Bokota, A. - Numerical model of thermal and flow phenomena the process growing of the CC slab. Archives of

- metallurgy and materials, Vol 56 (2), 359, 2011.
60. Kromhout, J. A., Schimmel, R. C. - Understanding mould powders for high-speed casting. Ironmaking & Steelmaking - Processes, Products and Applications, Volume 45 (3), 2018.
61. Meng, Y., Thomas, B., G. - Modeling transient slag layer phenomena in the shell/mold gap in continuous casting of steel. Metall. & Materials Trans. B, Vol. 34B, No. 5, pp. 707-725, Oct. 2003.
62. Ken Mills - How Mold Fluxes Work; chapter in the book entitled Treatise on Process Metallurgy. Industrial Processes, ISBN 978-0-08-096986-2, Editor Seshadri Seetharaman, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2014 Elsevier Ltd.
63. Yevteyev, D.P., Sheynfel'd, I.I., Kuznetsov, B.G., Parshin, V.M., Ryabov, V.V., Da-nanusov, V.A. - Issledovaniye mekhanizma postupleniya shlakovogo rasplava v zonu kontakta mezhdju obolochkoy slitka i stenkami kristallizatora, Stal' , 4, s.19-21, 1985.
83. Solacolu, S. - Chimia fizica a silicatilor tehnici. Editura Tehnica, Bucuresti, 1968.
84. Osborn, E. F., Muan, A. – Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, Plate 1. Am. Ceram. Soc, and Edward Orton Ceram. Fundation, 1960.
85. Solacu, S., Paul, F. - Chimia fizica a solidelor silicatice, Ed Dacia, Cluj Napoca, 1984.
96. Teoreanu, I. - Primul Colocviu National Fundamente in stiinta silicatilor, Bucuresti 16 Aprilie 1983.
101. Michelic, S., K. - Modification of Oxide Inclusions due to Steel-Slag Interactions with Special Focus on the Electroslag Remelting Process. Doctorate Thesis, Montanuniversität Leoben, Austria, 2011.
115. Brana, V., Avramescu, C. - Substanțe minerale nemetalifere. Ed. Tehnică, București, 1986.
121. Nenitescu C. D. - Chimie generală. Ed. Didactică și Pedag. 1972.
122. Toma, F., M. - Work of dissertation, Valahia University from Targoviste, 2019.

123. Reka, A. A., et al. - Chemical, mineralogical and structural features of native and expanded perlite from Macedonia. *Geologia Croatica*, 72 (3), 2019.
124. Radulescu, D., et al. - *Istoria Geostintelor in Romania*, Editura Academiei Romane, Bucuresti, 2019.
125. xxx. - Brevet KR20210095896A, South Korea.
134. Carlos-Pinheiro A. M. - Mould thermal response, billet surface quality and mould-flux behaviour in the continuous casting of steel billets with powdered lubricants. Doctorate Thesis, The University of British Columbia, December, 1997.
144. xxx. - 2019. Stollberg Lists, 2019.
145. www.tufgroup.com. 2020 - Casting Fluxes And Covering Compounds - TUF Metallurgical, 2020.
150. Brian G. Thomas, B., G. - Continuous Casting of Steel. Chapter 15 in Modeling for Casting and Solidification Processingx, O. Yu, editor, Marcel Dekker, New York, NY, 2001, pp. 499-540.
152. Toma F. M. - Doctorate Progress Report I, Valahia University from Targoviste, 2019.
153. Toma F. M. - Doctorate Progress Report II, Valahia University from Targoviste, 2019.
154. Toma F. M. - Doctorate Progress Report III, Valahia University from Targoviste, 2020.
158. Tufoi, M., s.a. - Metode de optimizare a instalațiilor de tragere la turnarea continua orizontală a metalelor. A XI Conferinta nationala multidisciplinara – cu participare internatioanala “Profesorul Dorin Pavel – fondatorul hidroenergeticii romanesti”, Sebes, 2011.
159. Wrobel, T., Jan Szajnar, J. - Horizontal continuous casting of al and al-si alloy in semi-industrial conditions. *Metal*, 15. - 17. 5. 2013.
160. White, F. J., et al. Reactions Between Liquid CaO-SiO₂ Slags and Graphite Substrates. *Metallurgical and Materials Transactions B*, Published online, 26 September, 2016.
161. Toma, F. M., Stoian, E. V., Angelescu, N. – Studies regarding the role

of powder used in the continuous molding of alloys. Polish Polar Research Journal, 43(6), pp. 2-9, 2022.

162. Dodd, A. E. – Dictionary of Ceramics. George Newnes Limited, Tower House, Southampton Street, London, W. C.2, 1964.

L I S T A D E L U C R A R I

DOCTORAND ing. TOMA FLORIN MARIAN

Reviste ISI

1. **Toma Florin Marian**, Angelescu Nicolae, Stoian Elena Valentina - *Blast furnace slags recovery at continuous steel casting*. Polish Polar Research Journal, 42(2) 2021, pp. 20 – 25.
2. **Toma, F. M.**, Stoian, E. V., Angelescu, N. – *Studies regarding the role of powder used in the continuous molding of alloys*. Polish Polar Research Journal, 43(6), pp. 2-9, 2022. (v. Anexa 3)

Reviste BDI

1. Elena Valentina STOIAN, Dan Nicolae UNGUREANU, **Florin TOMA**, Alexandru Gabriel COLTA, Daniel ANCULESCU, Vasile BRATU, Nicolae ANGELESCU – *SPECIAL BINDING FOR REFRactory CONCRETES*. The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS, DOI 10.2478/bsmm-2019-0012, Volume 17, Issue 17 (Martie 2020), p.11 – 16.
2. Dan Nicolae UNGUREANU, Elena Valentina STOIAN, **Florin TOMA**, Daniel ANCULESCU, Alexandru Gabriel COLTA, Nicolae ANGELESCU, Vasile BRATU – *PROPERTIES AND STRUCTURE OF LOW-CEMENT CONCRETE ACCORDING TO ITS COMPOSITIONAL PARAMETERS*. . The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS, DOI 10.2478/bsmm-2019-0016, Volume 17, Issue 17 (Martie 2020), p. 33 – 36.
3. Nicolae Angelescu, Dan Ungureanu, Vasile Bratu, **Florin Toma** - *Special refractory concrete for steel ladle equalization layer*. The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS, DOI 10.2478/bsmm-2019-0002, Volume 17, Issue 16 (Jun 2019), p. 13 – 17.
4. Nicolae Angelescu, Dan Ungureanu, **Florin Toma** - *Special refractories resistant to the melt metals and slags attack*. The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS, DOI 10.2478/bsmm-2019-0004, Volume 17, Issue 16 (Jun 2019), p. 28 - 31.

Publicare in volumele unor manifestari stiintifice recunoscute din tara si din strainatate

1. Angelescu, N., Ungureanu, D., Bratu, V., **Toma, F.** - *Special refractory concrete for steel ladle equalization layer*. International Conference: Contemporary Challenges for the Society in the Context of the Recent Economic and Social Changes" - 3rd Edition - JUNE 20 – 22, 2019, Valahia University, Targoviste, Romania

ANEXE

Anexa 1



POLISH POLAR RESEARCH

FORMAL ACCEPTANCE LETTER

ISSN: 0138-0338

Paper ID: tSfQy

Date: Feb 2021

Dear Author(s)

Toma Florin Marian, Angelescu Nicolae, Stoian Elena Valentina

This is to state that the final version of the article entitled 'BLAST FURNACE SLAGS RECOVERY AT CONTINUOUS STEEL CASTING' written by the above authors is accepted to be published in Vol. 42 (no 2, Year 2021) of POLISH POLAR RESEARCH (Impact factor: 1.118) based upon the reviewers positive comments and the editorial decision after a double blind peer review process. May you have any queries, please do not hesitate to contact us.

Editor-in-chief:

Prof. Dr. M. BLAŻEWICZ

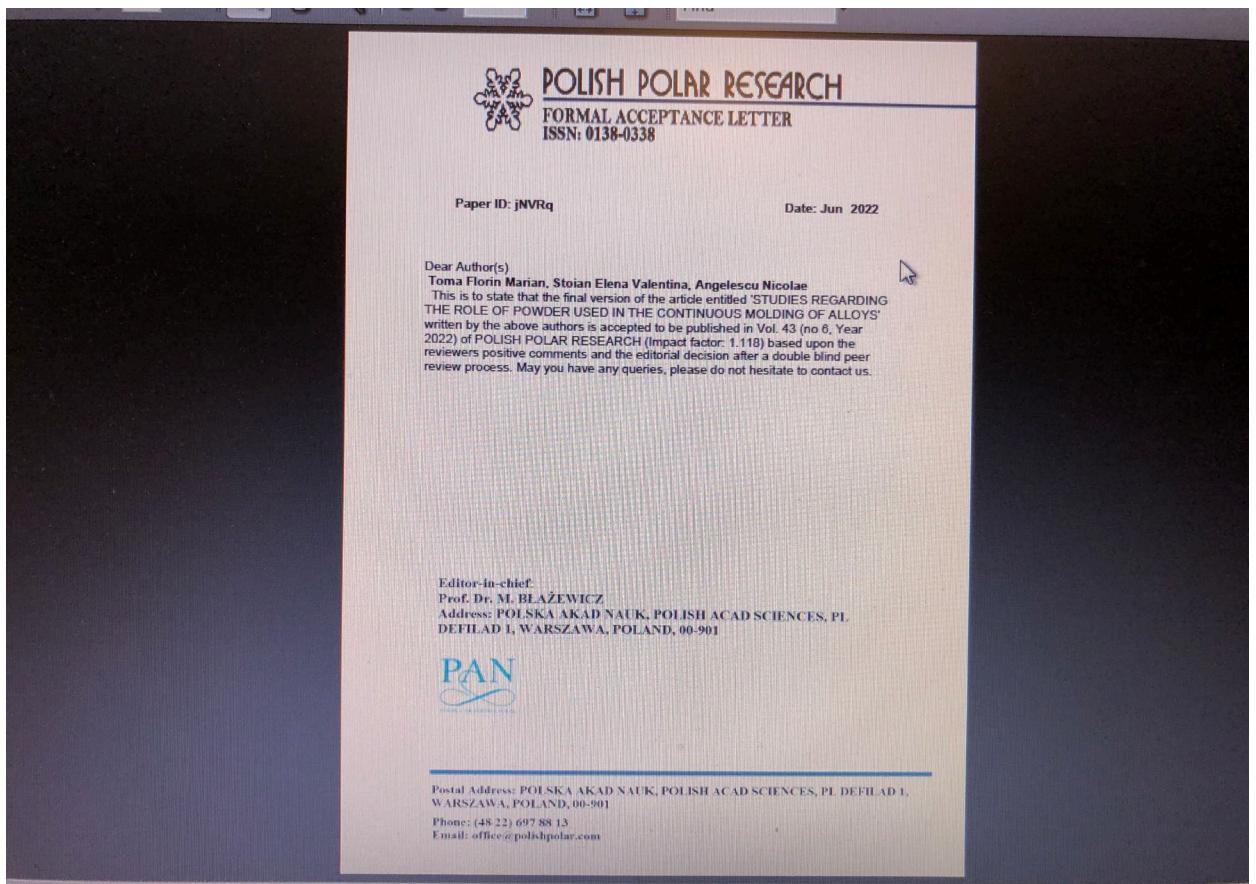
Address: POLSKA AKAD NAUK, POLISH ACAD SCIENCES, PL DEFILAD 1, WARSZAWA, POLAND, 00 901



Postal Address: POLSKA AKAD NAUK, POLISH ACAD SCIENCES, PL DEFILAD 1, WARSZAWA, POLAND, 00-901

Phone: (48 22) 697 88 13

Email: office@polishpolar.com



De la: **POLISH POLAR RESEARCH <office@polishpolar.com>**
Date: mar., 17 mai 2022, 21:04
Subject: Paper Submitted Successfully
To: <elenastoian22@gmail.com>
Cc: <office@polishpolar.com>

Dear Author(s)
Toma Florin Marian, Stoian Elena Valentina, Angelescu Nicolae,
Your manuscript entitled 'STUDIES REGARDING THE ROLE OF POWDER THE CONTINUOUS MOLDING OF ALLOYS' is received safely. Thank you submission to our journal.
The Id code for your manuscript is 'jNVRq'. Please keep it safe for further con We will be back to you once the result of your paper review is complete. The pr usually done within two weeks. We thank you for your patience.