Lohan Nicoleta-Monica

Pricop Bogdan

JE AN SCAPLICATION TEHNICI AVANSATE DE ANALIZĂ TERMICĂ 1

Student:	••••	••••	•••••	• • • • • • •
An universitar:.				

Pregătirea specifică a probelor pentru analiza calorimetrică diferentială cu baleiaj (DSC) și analiza mecano-dinamică (DMA) și calibrarea echipamentelor

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu pregătirea specifică a probelor și calibrarea echipamentelor pentru analiza calorimetrica diferențială cu baleiaj (Diferential Scanning Calorimetry - DSC) și analiza mecano-dinamică (Dynamic Mechanical Analysis-DMA). În cadrul laboratorului se vor pregăti probe din diferite materiale pentru cele două tipuri de analize și se vor calibra aparatele DSC și DMA. 24112

2. Considerații teoretice

Aparatele și instalațiile de măsură utilizate în industrie și cercetare trebuie să prezinte un grad ridicat de încredere. Astfel, calibrarea aparatelor poartă un rol extrem de important în obtinerea unor rezultate corecte a măsurătorilor realizate. Activitatea de calibrare a aparatelor și instalațiilor reprezintă în prezent o pondere semnificativă în mentenanța multor instalații. Astfel, normele actuale de funcționare a întreprinderilor din diverse domenii impun inspectarea/verificarea și calibrarea periodică a instrumentației de măsură.

Scopul calibrării este acela de a minimiza erorile de măsurare pe termen lung. Operația de calibrare presupune în prima fază compararea indicatiei instrumentului verificat cu aceea a unui instrument de referință (calibrator), indicații cauzate de aceeași valoare a mărimii măsurate. Faza a doua presupune documentarea rezultatelor comparației (evaluare si înregistrare), urmată eventual de o ajustare a sensibilității instrumentului în cauză.

În analiza termică, senzorii aparatelor de măsură trebuie calibrati la intervale regulate de timp. Procedura de calibrare verifică dacă devierea măsurată sau eroarea de măsurare este încadrată în limitele acceptabile de eroare precizate pentru fiecare aparat. Dacă această eroare are valori mai mari, sistemul de măsurare necesită o ajustare, adică parametrii instrumentului trebuie schimbați așa încât eroarea sa fie diminuată sau chiar eliminată.

Operația de calibrare necesită materiale de referință cu proprietăți cunoscute cu exactitate (de exemplu temperatura de topire sau solidificare a unui element pur) care să fie:

• o proprietate care definește scara respectivă (de exemplu, în funcție de scara internaționala Temperatură, ITS 90, indiu pur se topește la 156.5985 ° C) sau

• o substanță de referință certificată (de exemplu, un standard de masă de 100 mg ± 5 μg).

În cazul în care un astfel de material de referintă nu este disponibil, sunt utilizate alte "standarde", eventual, mai puțin precise recomandate de experți în domeniul respectiv.

2.1. Calibrarea calorimetrului diferențial cu baleiaj (DSC) F3 Maia

Pentru a calibra un instrument de temperatură, sunt necesare materiale de referință care sunt pure, stabile la descompunere și oxidare, de preferință, cu volatilitate scăzută și care au tranziții ce prezintă maxime și minime proeminente, reproductibile care au fost măsurate cu exactitate anterior. Astfel, este esențial să avem etaloane care au fost testate independent, și care au fost complet investigate ca standarde pentru metode termice.

Foarte puține materiale care au fost studiate cu suficientă precizie sunt disponibile. Există dificultăți la calibrarea la temperaturi foarte scăzute și la temperaturi foarte ridicate.

Pentru fiecare element utilizat la calibrarea aparatului operatorul trebuie să:

- se utilizeze eșantioane cu masa maximă de 50 mg;
- experimentele să se realizeze în mediu protector de gaze;
- regimul de temperatură să fie ales așa încât să fie mai mari/mici cu aprox. 30 de grade decât temperaturile de transformare;
- viteza de încălzire și răcire utilizată trebuie să fie de aprox. 10 K/min; •
- după înregistrarea curbelor vor fi evaluate temperaturile de început și sfârșit de transformare;
- înregistrarea valorilor obținute.

Tabel 1

În laborator, calibrarea calorimetrului DSC F3 Maia se va face utilizând cinci esantioane din elemente pure cu temperatura de topire și solidificare cunoscute. Acestea sunt introduse în creuzete capsulate, primite împreună cu calorimetrul de la firma producătoare.

Creuzetele care conțin fiecare din elementele precizate, vor fi introduse în cuptorul calorimetrului și supuse la trei cicluri de încălzire-răcire respectând programul sugerat în tabelul nr. 1:

140011.		
Material utilizat pentru calibrare	Temperatura de topire °C	Program de temperatură
		-60 la -15°C (segment de încălzire)
		-15 la -60°C (segment de răcire)
Mercur (Hg)	-38,5	-60 la -15°C (segment de încălzire)
		-15 la -60°C (segment de răcire)
		-60 la 25°C (segment de încălzire)
Indium (In)	156,6	20 la 210°C (segment de încălzire)

2

		210 la 50°C (segment de răcire)
		50 la 210°C (segment de încălzire)
		210 la 50°C (segment de răcire)
		50 la 210°C (segment de încălzire)
		20 la 280°C (segment de încălzire)
		280 la 130°C (segment de răcire)
Staniu	231,9	130 la 280°C (segment de încălzire)
		280 la 130°C (segment de răcire)
		130 la 280°C (segment de încălzire)
		20 la 320°C (segment de încălzire)
		320 la 170°C (segment de răcire)
Bismut	271,4	170 la 320°C (segment de încălzire)
		320 la 170°C (segment de răcire)
		170 la 320°C (segment de încălzire)
		20 la 470°C (segment de încălzire)
		470 la 320°C (segment de răcire)
Zinc	419,6	320 la 470°C (segment de încălzire)
		470 la 320°C (segment de răcire)
		320 la 470°C (segment de încălzire)

Datele obținute se vor centraliza în tabelul următor.

Probă	Aria KW/Kg	Temperatura de topire °C	Temperatura de solidificare °C	Domer tempe Încălzire °C	niul de ratură Răcire °C	Viteza de încălzire
Bismut		Q^{\vee}				
Indium		2				
Staniu	R					
Zinc	0					
Mercur						

Este important ca operația de calibrare să se realizeze periodic sau ori de câte ori intervin factori externi ce pot influența rezultatele obținute (de exemplu, este necesară calibrarea aparatului atunci când este schimbată butelia cu agent de răcire sau când aparatul este mutat într-o altă locație).

2.2. Calibrarea analizorului mecano-dinamic (DMA) 242 Artemis

Înregistrarea unor rezultate corecte în cazul analizei DMA este condiționată de o serie de factori cum ar fi: calibrarea în mod corespunzător a instrumentului folosit, pregătirea corectă

a probei de analizat utilizând o geometrie a acesteia specifică și aplicarea unei viteze de încălzire și/sau răcire precum și o tensiune potrivită.

Nu există standarde care să impună calibrarea aparatelor DMA. În general calibrarea se face ținând cont de recomandările producătorului.

În laborator, calibrarea analizorului DMA 242 Artemis se va face urmând indicațiile producătorului din manualul de utilizare a instrumentului. Acesta recomandă patru calibrări:

- calibrarea aparatului utilizând un cilindru de greutate cunoscută (Dynamic mass calibration);
- calibrarea aparatului la funcționarea în gol (fără sarcină) (Empty system calibration);
- calibrarea aparatului utilizând o probă rigidă (System stiffness calibration);
- calibrarea aparatului pentru erorile introduse de partea electronică (Rotation tuning calibration).



Figura 1. Ordinea corectă a calibrărilor analizorului DMA 242 Artemis

Calibrarea aparatului utilizând un cilindru de greutate cunoscută (fig.2) este realizată cu o frecvență de max. 100 Hz și se realizează odată cu și o dată fără a cupla o greutate cunoscută la sistem. Comparând cele două măsurători se determină constanta dinamică a sistemului. Sensibilitatea traductorului și a oscilatorului este influențată de această constantă.



Figura 2. Cilindru pentru calibrare

Calibrarea aparatului la funcționarea în gol determină constanta elastică a aparatului la temperatura camerei. Această metodă de calibrare este condiționată de realizarea primei

calibrări. Se realizează fără probă dar cu suportul de probe montat, la temperatura camerei și cu un program de frecvențe bine definit.

Calibrarea aparatului utilizând o probă rigidă se realizează pentru a determina complianța sistemului (mărime care indică gradul de elasticitate al unui sistem mecanic) în funcție de tipul de suportului de probe, programul de temperatură, frecvență și forță utilizată.



Figura 3. Probe rigide utilizate pentru calibrarea analizorului 242 Artemis

Calibrarea aparatului pentru erorile introduse de partea electronică – pentru a putea obține o acuratețe mare a frecării interne, în particular cu probe foarte rigide (metalice, compozite), se va ține cont de acest tip de calibrare. Presupunând că frecarea internă are valori mici pentru oțeluri și constante pentru frecvențe cuprinse între 1 și 100 Hz, deviațiile introduse de partea electronică pot fi mai ușor evidențiate. Acest tip de calibrare se realizează utilizând o probă lamelară.



Figura 4. Probă utilizată pentru calibrarea aparatului pentru erorile introduse de partea electronică

2.3. Pregătirea probelor pentru analiza DSC

Pregătirea corectă a probelor și alegerea adecvată a creuzetelor precum și a condițiilor de desfășurare a experimentului este, în mod clar, scopul obținerii celor mai bune rezultate

posibile pentru un experiment. Aceste rezultate ar trebui să fie măsurători precise și reproductibile ale diferitelor temperaturi, entalpiei și capacității calorice pentru experimentele DSC. Contactul termic bun și rezistența termica redusă dintre senzor și proba din creuzet este esențială. Orice factor care afectează contactul trebuie să fie luat în considerare atunci când se pregătește proba.

Probele care pot fi studiate cu ajutorul DSC fac parte din toata gama de materiale naturale, materiale biologice și organice, minerale și produse chimice anorganice, plus numărul foarte mare de materiale sintetice și compozite. Acestea au caracteristici fizice foarte diferite, de la greutate foarte mare cum ar fi ceramica impermeabilă, la pulberi organice, metale, ceruri, la lichide cu o gamă de viscozitate. Multe dintre acestea necesita un regim special și de pregătire, rezultatele analizei termice fiind influențate de aceasta. Astfel, pot fi analizate probe în stare solidă, sub formă de pulbere, fibre, filme subțiri, lichide și soluții, paste și lichide vâscoase.

În cazul probelor solide sunt urmate câteva etape pentru pregătirea eșantioanelor:

1. Proba de analizat va fi tăiată, curățată de impurități și cântărită cu ajutorul unei balanțe analitice. Dimensiunile probei diferă în funcție de materialul analizat. Pentru calorimetrul DSC F3 Maia, masa maximă a acesteia nu trebuie să depășească 50 mg. În cazul probelor cu densitate mică, lățimea și lungimea maximă nu trebuie să depășească 5 mm, pentru a putea face contact cu partea de jos a creuzetului.



Figura 5. Fragmente debitate din lamele de AMF Cu-14,86 Zn-5,81Al pregătite pentru analiza DSC

Trebuie avut grijă ca în cazul materialelor ce au un coeficient mare de dilatare, dimensiunile probele să fie mai mic pentru a evita împingerea capacului creuzetului în timpul experimentului.

- 2. Cu ajutorul unei pensete proba este așezată în interiorul creuzetului.
- 3. Tot cu ajutorul pensetei, creuzetul este introdus în interiorul cuptorului.



Figura 6. Pregătirea creuzetului cu proba de analizat

De asemenea, este important ca creuzetele, senzorul și incinta cuptorului trebuie să fie cât mai curate posibil.

În cadrul laboratorului vor fi pregătite probele pentru analiza DSC din materiale în stare solidă sub formă de fire și lamele. Suprafețele exterioare ale acestora vor fi verificate vizual pentru identificarea oricăror impurități care ar putea influența efectul calorimetric. Probele vor fi debitate la dimensiuni care să nu le depășească pe cele ale creuzetelor în care vor fi supuse încălzirii, acestea având diametrul interior de 5 mm.

Probele debitate vor fi apoi cântărite cu ajutorul balanței electronice de laborator. Rezultatele vor fi apoi centralizate în tabelul următor.

Proba	Masa, mg	
NiTi		
ABS		2

2.4. Pregătirea probelor pentru analiza DMA

Pregătirea corectă a probelor în vederea analizării mecano-dinamice oferă garanția obținerii unor rezultate corecte. Există standarde care impun anumite etape de pregătire a probelor și este recomandat ca utilizatorul să țină cont de acestea. Analiza DMA se poate realiza pe probe în stare solidă, pulberi sau geluri. Probele supuse analizei trebuie curățate de oxizi și degresate pentru a împiedica apariția erorilor. Probele din pulberi necesită un proces mai amplu de pregătire. Pentru aceste tipuri de materiale există dispozitive speciale care asigură compactarea și formarea unor lamele care mai apoi vor putea fi analizate.

În cadrul laboratorului vor fi pregătite probe pentru analiza mecano-dinamică cu analizorul DMA 273 Artemis. Probele utilizate vor fi: un aliaj metalic pe bază de Fe și un polimer ABS (Acrylonitrile butadiene styrene).

Etapele de pregătire a probelor în vederea analizei DMA:

1. Debitarea probelor. Analizorul DMA este prevăzut cu un suport de probe pentru încovoiere in 3 puncte. Pentru acest tip de suport dimensiunile probelor trebuie să se încadreze în valorile cuprinse în tabelul următor.

Tin suport de probe	Lungime,	Lățime,	Înălțime,
The supervice probe	mm	mm	mm
	10	14	0,51
	20	412	12
încovoiere in 3 puncte	20	412	23
incovolete in 5 puncte	40	412	23
	40	412	34
	50	412	45

- 2. Curățarea probelor de oxizi prin șlefuirea acestora pe hârtie metalografică;
- 3. Degresarea probelor.

După pregătire, probele vor fi măsurate cu ajutorul șublerului iar dimensiunile acestora vor fi trecute în tabelul următor.

Probă	Lungime, mm	Lățime, mm	Înălțime, mm
FeMnSiCr			
ABS			

bowerer

Bibliografie:

T. Chrostek, Technical aspect of materials quality, (2016), p. 87

P.J. van Ekeren, *Thermodynamic background to thermal analysis and calorimetry*, in **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 1: Principles and Practice**. M.E. Brown, editor. 9 (1998) Elsevier Science

F. Paladi, Termodinamica și fizica statistică, partea I. Termodinamica - curs de fizică teoretică, CEP USM, Chișinău – 2013

S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M. L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J. J. Suñol, ICTAC *Kinetics Committee recommendations for collecting* experimental thermal analysis data for kinetic computations, **Thermochimica Acta** 590 (2014). p. 1

M. Wagner, Thermal Analysis in Practice, Mettler Toledo Collected Applications, 2009

A. Shimkin, *Optimization of DSC calibration procedure*, **Thermochimica Acta** 566 (2013), p. 71

P. Gabbott, *A practical introduction to differential scanning calorimetry*, in: P. Gabbott (Ed.), **Principles and Applications of Thermal Analysis, Wiley-Blackwell**, Oxford-Ames-Carlton, (2007), p. 12

M. G. Lofthouse, P. Burroughs, *Materials testing by Dynamic mechanical analysis*, **Journal of Thermal Analysis**. 13 (1978) p. 439.

J. T. Haponiuk, A. Tercjak, *Dynamic mechanical thermal analysis of polyamide* 6/biopol blends, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60, (2000), p. 313

E. E. Martinez-Flores, Jesus Negrete, Gabriel Torres-Villasenor, *Relationship between loss-modulus and homologous temperature in superplastic alloys*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97 (2009) p. 891

N. Soutari, A. B.M. Buanz, M. Orlu Gul, C. Tuleu, S. Gaisford, *Quantifying* crystallisation rates of amorphous pharmaceuticals with dynamic mechanical analysis (DMA), International Journal of Pharmaceutics, 423-2 (2012) p. 335

*** ISO 11357-1:2009, Plastics–Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General principles, 2009

*** ASTM E 967-08, Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers, 2008

*** ASTM E 968-02, Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters, 2008

*** www.mt.com

*** www.netzsch-thermal-analysis.com

Determinarea punctelor critice de transformare de pe o termogramă DSC utilizând metoda tangentei și metoda integralei. Determinarea ariei utilizând o linie de bază rectilinie și una sigmoidală

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu metodele de determinare a punctelor critice de transformare înregistrate pe termogramele DSC. În cadrul laboratorului se vor realiza măsurători DSC pe un material ce prezintă transformări în stare solidă în timpul încălzirii iar determinarea temperaturilor de transformare se va realiza utilizând metoda tangentei și metoda integralei. Determinarea ariei se va realiza utilizând o linie de bază rectilinie și una sigmoidală. La finalul experimentelor se vor trage concluzii ținând cont de datele obținute prin cele două metode.

2. Considerații teoretice

Rezultatele măsurătorilor calorimetrice sunt în general reprezentate pe o curbă de măsurare (termogramă), notată în mod convențional curbă DSC. Curba de măsurare este reprezentarea grafică continuă a valorilor măsurate în funcție de timp sau temperatură.

Forma și mărimea unei curbe tipice DSC este determinată atât de atmosfera în care se află creuzetul cu proba și referința, cât și de caracteristicile materialului analizat. În figura 1 (a) se arată o curbă de topire teoretică și una reală obținută în timpul analizării unui material. În timpul topirii, reacția ar trebui să se termine când tot materialul a trecut din starea solidă în cea lichidă, iar reacția responsabilă pentru absorbția de căldură a încetat; deci curba ar trebui să se întoarcă brusc la linia de bază, ca în cazul curbei (b) de pe figură. De cele mai multe ori însă, curba va reveni la linia de bază mai lent, așa cum se vede în figură în cazul (a). De aceea putem vorbi despre o valoare teoretică și o valoare reală a temperaturilor critice specifice transformărilor.

Există situații când curba nu se întoarce la linia de bază originală ci la o altă linie, arbitrară, aflată deasupra sau dedesubtul liniei de bază originale, așa cum se poate observa în figura 1(b). Situația poate fi chiar mai complexă, de exemplu, atunci când linia de bază finală nu are numai un nivel diferit, dar poate prezenta și o pantă diferită.





Figura 1. Curbe DSC (a) – curbă reală; (b) – curbă teoretică



Evaluarea termogramelor DSC se realizează cel mai des cu ajutorul soft-urilor comerciale. Soft-urile comerciale determină punctul de început de transformare ca fiind temperatura specifică debutului variației cu punct de maxim sau minim, iar temperatura de sfârșit de transformare ca fiind punctul final al variației cu punct de maxim sau minim.

Determinarea punctelor critice de transformare se poate realiza prin mai multe metode. Dintre acestea menționăm:

- 1. metoda tangentei;
- 2. metoda integralei.

3.1. Determinarea punctelor critice de transformare utilizând metoda tangentei

În acest caz, sunt determinate temperaturile de început de transformare - T_s și temperaturile de sfârșit de transformare - T_f, dar aceste valori corespund temperaturilor de transformare teoretice. Temperaturile reale de transformare (T_s^{real} și T_f^{real}) corespund începutului și sfârșitului geometric al variațiilor fluxului de căldură, așa cum se observă din ilustrarea schematică din Figura 3. T₅₀ marchează punctul unde a avut loc jumătate de transformare (50%).



Figura 3. Ilustrarea schematică a variației fluxului de căldură și temperaturile critice determinate prin metoda tangentei, la transformarea martensitică inversă a martensitei β'_2 în "austenita" β_2 în timpul încălzirii, într-un aliaj Cu-Zn-Al

Determinarea punctelor critice de transformare utilizând metoda integralei

Metoda integralei este o metodă mai elaborată de determinare a temperaturilor critice de transformare. Când se aplică această metodă, temperatura critică convențională de început de transformare (T_s), corespunde unei proporții stabilite convențional (care poate fi 5 sau 10%) din faza transformată, iar temperatura critică convențională de sfârșit de transformare (T_f), corespunde la 90, respectiv 95 % din faza transformată. De exemplu, temperaturile critice convenționale T_{s10} și T_{f90} corespund temperaturilor unde 10%, respectiv 90% din transformare a avut loc și sunt evaluate prin procentajul respectiv al ariei delimitate de minimul endoterm respectiv și linia de bază, așa cum se observă în partea superioara a figurii 4.

Rezultatele analizării curbelor DSC sunt dependente atât de alegerea tehnicii de măsurare cât și de linia de bază utilizată. Astfel, din cauza complexității variației fluxului de căldură la viteze ridicate de baleiere, utilizarea unei linii de bază rectilinii poate fi inadecvată, în acest caz sugerându-se o funcție polinomială. În mod obișnuit este necesar să se corecteze valorile măsurate ale liniei de bază pentru măsurătorile DSC. Programele de analiză oferă posibilitatea utilizării unor linii de bază diferite. Corecția liniei de bază influențează în mare

măsură parametrii cineticii reacției inverse. De asemenea, este indicat ca la alegerea tipului liniei de bază să se ia în considerare și fenomenele fizico-chimice.

Construirea liniei de bază prezintă probleme considerabile, cu excepția cazului în care punctele corespunzătoare liniilor de bază prezente înaintea și după punctul de minim sau de maxim al variației analizate, sunt coliniare. În acest caz poate fi utilizată o linie de bază rectilinie. În cazul în care proprietățile probei analizate se modifică, în special căldura specifică, liniile de bază pot prezenta valori foarte diferite pe ordonată și pot avea pante diferite.



Figura 4. Ilustrarea schematică a variației fluxului de căldură și temperaturile critice determinate prin metoda integralei la transformarea martensitică inversă a martensitei β'_2 în "austenita" β_2 în timpul încălzirii într-un aliaj Cu-Zn-Al

Tipurile de linie de bază folosite pentru evaluarea ariei minimului endoterm sau maximului exoterm ce însoțește o transformare survenită în probă în timp ce aceasta este supusă unui program de temperatură controlat, pot fi diferite. Cele mai utilizate tipuri de linie de bază sunt:

- rectilinie;
- sigmoidală.

Aria dintre variația DSC și linia de bază selectată este proporțională cu modificarea entalpiei, aceasta fiind căldura consumată (endoterm) sau cedată (exoterm) de probă. Relația dintre fluxul de căldură și entalpie atunci când se utilizează metoda integralei, este:

$$\Delta H = \frac{F}{m \cdot K}$$

unde:

H= entalpia (J/g);

F = aria minimului endoterm sau maximului exoterm;

K = factorul de calibrare (sensibilitatea senzorului);

m = masa probei (g).

Determinarea ariei utilizând o linie de bază rectilinie

Linia de bază rectilinie unește valorile de început și sfârșit ale domeniului de măsurare cu o linie continuă. În cazul în care punctele corespunzătoare liniilor de bază prezente înaintea și după variația fluxului de căldură (punctele A și B din figura 5) sunt coliniare, poate fi utilizată o linie de bază rectilinie.



Figura 5 Măsurarea ariei utilizând o linie de bază rectilinie

Determinarea ariei utilizând o linie de bază sigmoidală

În cazul în care punctele corespunzătoarea liniei de bază prezente înaintea și după variația de la linia de bază sunt la diferite nivele, se poate folosi pentru determinarea ariei, o linie de bază sigmoidală, așa cum se vede și în Figura 6.



Figura 6. Măsurarea ariei utilizând o linie de bază sigmoidală

În acest caz:

Deoarece aria CBDC \approx aria ACEA, atunci ACDFA \approx AEBDFA. Utilizarea acestui tip de linie de bază nu dă aria absolută, dar se consideră că dă o valoare mai apropiată decât dacă s-ar utiliza o linie de bază rectilinie.

3. Mod de lucru

În cadrul laboratorului vor fi determinate punctele critice specifice de pe termogramele DSC înregistrate în timpul încălzirii și/sau răcirii unui aliaj pe bază de Cu și a unui aliaj NiTi, prin metoda tangentei și metoda integralei. Determinarea cantității de căldură absorbită se va realiza utilizând atât o linie de bază rectilinie cât și una sigmoidală.

Datele vor fi centralizate în tabelele următoare.

Tabelul 1 Centralizarea	datelor	obținute	utilizând	metoda	tangentei
si o	linie de	e bază rec	ctilinie		

Tip probă	Ts	T 50	$T_{ m f}$	ΔH/m
	[K]	[K]	[K]	[kJ/kg]
CuZnAl				
NiTi				

Tabelul 2 Centralizarea datelor obținute utilizând metoda integralei și o linie de bază sigmoidală

Tin nrohð	Ts10%	T 50	T f90%	ΔH /m
Tip proba	[K]	[K]	[K]	[kJ/kg]
CuZnAl				
NiTi				

our subtrue of the su

Bibliografie

P. J. Haines, M. Reading F. W. Wilburn, *Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry* in **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. Vol. 1: Principles and Practice. M.E. Brown, editor. 1998 Elsevier Science

M. Benke, F. Tranta, P. Barkoczy, V. Mertinger, L. Daroczi, *Effects of heat-flux features* on the differential scanning calorimetry curve of a thermoelastic martensitic transformation, **Materials Science and Engineering A** 481–482 (2008) p. 522

K. L. Troni, D. S. Damaceno, R. Ceriani, *Improving a variation of the DSC technique* for measuring the boiling points of pure compounds at low pressures, **Journal of Chemical Thermodynamics** 100 (2016) p. 191

J. P. Dumas, S. Gibout, P. Cézac, E. Franquet, D. Haillot, *Model for the DSC thermograms of the melting of ideal binary solutions*, **Thermochimica Acta** 571 (2013) p.64

J.L.Pelegrina, V. Torra, Comment on "*Effects of heat-flux features on the differential scanning calorimetry curve of a thermoelastic martensitic transformation*" by Benke et al. [*Mater. Sci. Eng. A 481–482 (2008) 522*], **Materials Science and Engineering: A**, 527-9 (2010), p. 2437

N. M. Lohan, B. Pricop, L.-G. Bujoreanu, N. Cimpoeşu, *Heating rate effects on reverse martensitic transformation in a Cu–Zn–Al shape memory alloy*, **International Journal of Materials Research** (formerly Z. Metallkd.) 102 (2011) p. 11

N. M. Lohan, *Efecte calorimetrice și structurale ale ciclării complexe asupra memoriei termice a aliajelor Cu-Zn-Al*, **Teză de doctorat**, Iași, 2012

DOARPENTRU

Obținerea și interpretarea curbelor DSC înregistrate în cazul încălzirii și răcirii unui aliaj NiTi

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studentilor cu transformările ce au loc într-un aliaj cu memoria formei de tipul NiTi. În cadrul laboratorului se va analiza o probă din acest aliaj, care va fi supusă la o încălzire controlată până la o temperatură superioară transformării martensitice inverse și apoi răcit controlat până la o temperatură mai mică decât cea a transformării STUD martensitice directe.

2. Considerații teoretice

Aliajele cu Memoria Formei (AMF) sunt o clasă unică de materiale cu memoria formei ce au abilitatea de a reveni la forma intială după cresterea temperaturii. AMF au apărut încă din deceniul al IV-lea (1932), când Olander a descoperit aliajul Au-Cd care prezenta o elasticitate de aproximativ 8 % la temperatura camerei, cu un comportament numit de Olander "tip cauciuc". Ulterior, după anul 1951, acestuia i s-au adăugat și alte aliaje neferoase, cum ar fi: Ni-Ti, Cu-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, precum și aliaje feroase: Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Cr și Fe-Ni-C. Studiul acestor aliaje a dus la o dezvoltare a cercetărilor în numeroase domenii pentru găsirea unor aplicații industriale. Astfel, în prezent, aceste aliaje se utilizează în industria aeronautică, mecanică, electrotehnică, medicină și în domeniul artistic.

De la descoperirea proprietăților lor unice, AMF au fost folosite pentru o gamă largă de aplicatii. NiTi (numite si Nitinol) sunt AMF ce prezintă în prezent un interes notabil în inginerie cu aplicabilitate în diverse domenii atât tehnice cât și medicale. Combinația buna de biocompatibilitate, ductilitate și duritate, cu proprietăți funcționale specifice, cum ar fi efectul de memorie a formei și superelasticitate creează un material exceptional pentru diverse aplicatii din diferite domenii: industria aerospațială, biomecatronică, sau biomedical. Dintre aplicațiile existente în prezent se menționează: implanturi biomedicale sau dispozitive medicale, aplicații orto și endodontice, elemente de acționare, brațe robotizate sau micro-controlere. În prezent sunt intens studiate și filmele subțiri din NiTi ce sunt depuse pe diverse substraturi, fiind materiale noi care pot fi utilizate în construirea unor microdispozitive.



Figura 1. Aplicații ale aliajelor NiTi: a) stent, b) fire ortodontice; c) actuator

Compoziția chimică a nitinolului variază între valori apropiate de concentrația echiatomică (50% at Ni și 50% Ti). Proprietățile funcționale ale aliajelor NiTi se datorează unei transformări de fază martensitică reversibilă. În general, în timpul încălzirii, transformarea martensitică inversă rezultată între structura cristalină de tip monoclinic sau ortorombic numită martensită -M și structura cristalină de tip cubic cu fețe centrate (cfc), numită austenită - A. Compoziția chimică influențează puternic temperaturile critice de transformare. În unele cazuri, după răcirea NiTi este posibil să se observe formarea unei faze romboedrice intermediară, între A și M, numită faza R. Apariția fazei R a fost explicată prin prezența precipitatelor, în principal Ti₃Ni₄. Tranziția fazei R a fost descrisă ca un fel de transformare a martensitei (de fapt, de premartensitic) cu histerezis termic mic. Variații ale conținutului de Ni sau Ti, condițiile de obținere, temperaturile de tratament diferite pot duce la stabilizarea faza R. Aliajele NiTi prezinta un comportament mecanic complex, care depinde de compoziția chimică, temperaturile de tratament termic și procesul de producție.

Cel mai eficient mod de a pune în evidență transformările de fază într-un aliaj NiTi este prin intermediul Calorimetriei Diferențiale de Baleiaj (DSC).

În fig. 2 este prezentată termograma DSC a unui aliaj NiTi încălzit și răcit controlat în domeniul de temperatură 10 ... 120 °C. În timpul încălzirii, în intervalul de temperatură de 80 -120 °C apare o transformare endotermă ce este atribută transformării martensitei în faza mamă, austenită (transformarea martensitică inversă). În timpul răcirii, în domeniul de temperatură 60 ... 20 °C, apar două transformări exoterme: prima este atribuită fazei R iar ce-a de-a doua, transformării austenitei în martensită (transformarea martensită (transformarea martensită (transformări exoterme: prima este atribuită fazei R iar ce-a de-a doua, transformării austenitei în martensită (transformarea martensită directă).



Figura 2. Termogramă DSC înregistrată în timpul încălzirii/răcirii unui aliaj NiTi

3. Mod de lucru

În cadrul laboratorului va fi realizat un experiment ce constă în încălzirea și răcirea unui aliaj cu memoria formei dintr-un aliaj NiTi pentru a pune în evidență transformarea martensitică directă și inversă. Pentru aceasta, proba care mai întâi a fost debitată, curățată și cântărită va fi introdusă în creuzet. Creuzetul va fi introdus în interiorul cuptorului și supus la un program de temperatură ce va conține:

- ➢ încălzire de la temperatura camerei până la 100 ⁰C cu o viteză de 10 K/min;
- ➢ răcire până la temperatura de 20 ⁰C cu o viteză de 10 K/min.

După înregistrarea termogramei DSC, vor fi determinate punctele critice ale transformării martensitice inverse:

- A_s temperatura de început de transformare austenitică;
- A_{50} temperaturta unde 50% din transformare a avut loc;
- A_f temperatura de sfârșit de transformare austenitică)

și directe

- M_s temperatura de început de transformare martensitică;
- M_{50} temperatura unde 50% din transformare a avut loc;
- M_f temperatura de sfârșit de transformare martensitică.
- precum și cantitatea de căldură disipată și absorbită (Δ H).

Temperaturile critice vor fi centralizate în tebelele 1 și 2.

Tabelul 1. Centralizarea datelor obținute pentru evaluarea temperaturilor de transformare martensitică inversă

Proba	Viteza de încălzire [K/min]	As [°C]	A50 [°C]	Af [ºC]	Δ <i>H/m</i> [kJ/kg]
	\mathcal{Q}^{\vee}				

Tabelul 2. Centralizarea datelor obținute pentru evaluarea temperaturilor detransformare martensitică directă

Proba	Viteza de răcire [K/min]	<i>М</i> s [°С]	<i>М</i> 50 [°С]	<i>М</i> f [°С]	Δ <i>H/m</i> [kJ/kg]

Bibliografie

L.-G. Bujoreanu, *Materiale inteligente*, Ed. Junimea, Iași, (2002)

N. M. Lohan, E. Mihalache, B. Pricop, M.G. Suru, L.G. Bujoreanu, A study of R-phase transition and temperature memory effect in a commercial Nitinol wire, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 17(9-10), 2015, p. 1431

N. Van Caenegema, L. Duprez, K. Verbeken, D. Segers, Y. Houbaert, *Stresses related* to the shape memory effect in Fe–Mn–Si-basedshape memory alloys, Materials Science and Engineering A 481–482 (2008) p.183

M. Mirjalili, M. Momeni, N. Ebrahimi, M.H. Moayed, *Comparative study on corrosion* behaviour of Nitinol and stainless steel orthodontic wires in simulated saliva solution in presence of fluoride ions. Materials Science and Engineering C, 33(2013) p. 2084

S.K. Wu, H.C. Lin, *Damping characteristics of TiNi binary and ternary shape memory alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 355 (2003) p.72

K. Otsuka, X. Ren, *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*, **Progress** in Materials Science 50 (2005) p. 511

J. Van Humbeeck, *Shape Memory Alloys: A Material and a Technology*, Advanced Engineering Materials, 3-11 (2001) p. 837

A.R. Pelton, G.H. Huang, P. Moine, R. Sinclair, *Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol*, Materials Science and Engineering A 532 (2012) p. 130

T.W. Duerig, D.E. Tolomeo, M. Wholey, *Overview of Superelastic Stent Design*, Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies, 9, 3-4 (2000) p. 235

A. Biesiekierski, J. Wang, M. A-H. Gepreel, C. Wena, *A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys*, Acta Biomaterialia, 8-5 (2012) p. 1661

J. Mohd Jani, M. Leary, Al. Subic, M. A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Mater Design 56 (2014) p. 1078

H. Mohamad, A. S. Mahmud, Muhammad Naqib Nashrudin, M. F. Razali, *Effect of ageing temperatures on pseudoelasticity of Ni-rich NiTi shape memory alloy*, **AIP Conference Proceedings** 1958, 020008 (2018); <u>https://doi.org/10.1063/1.5034539</u>

W. Predki, A. Knopik, B. Bauer, *Engineering applications of NiTi shape memory alloys*, **Materials Science and Engineering A**, 481–482 (2008) p. 598

J. Olbricht, A. Yawny, J.L. Pelegrina, G. Eggeler, V.A. Yardley, *Characteristics of the stress-induced formation of R-phase in ultrafine-grained NiTi shape memory wire*, **Journal of Alloys and Compounds** 579 (2013) p. 249

K. Otsuka, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, T. W. Duerig, K. N. Melton, 14. D. Stökel, C. M. Wayman (Eds.), **Butterworth-Heinemann**, (1990) p. 36.

T. Fukuda, A. Deguchi, T. Kakeshita, T. Saburi, *Two-Way Shape Memory Properties of* a Ni-Rich Ti–Ni Alloy Aged under Tensile-Stress, Materials Transactions, JIM, 38-6 (1997) p. 514

Y. Zhou, G. Fan, J. Zhang, X. Ding, X. Ren, J. Sun, K. Otsuka, *Understanding of multi-stage R-phase transformation in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys*, Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) p. 602

*** www.hzdr.de, Accesat 2018

*** www.totalmateria.com, Accesat 2018

DOARPENTRUUTUL

Obținerea și interpretarea curbelor DMA obținute în cazul încălzirii și răcirii unui aliaj metalic cu transformări de fază în stare solidă

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop însușirea, de către studenți, de informații legate de modul de obținere și de interpretare a rezultatelor obținute în cazul încălzirii și răcirii unui material metalic ce prezintă transformări în fază solidă cu ajutorul analizorului dinamo-mecanic DMA E Artemis.

2. Considerente teoretice

Analiza mecanică în regim dinamic este o tehnică utilizată pe scară largă pentru a caracteriza proprietățile materialelor în funcție de temperatură, timp, frecvență, tensiunea aplicată, atmosfera de lucru sau o combinație ale acestor factori.

TEN

Testele sunt realizate cu ajutorul unui dispozitiv DMA E Artemis a cărui funcționarea constă în aplicarea unei deformații sinusoidale probei analizate ce prezintă o geometrie cunoscută. Proba poate fi supusă unei deformări controlate sau alungiri controlate.

La aplicarea unei tensiuni cunoscute, proba se va deforma un anumit procent ce depinde de rigiditatea probei. Deformarea are loc sinusoidal și este aplicată cu ajutorul unui motor ce generează această mișcare oscilatorie ce este transmisă probei prin intermediul unui arbore de acționare.

Astfel, cu ajutorul DMA-ul se poate determina rigiditatea și capacitatea de amortizare a materialelor ce sunt desemnate ca fiind modulul de elasticitate și tan delta (frecarea internă). Deoarece este aplicată o forță sinusoidală, putem exprima modulul, denumit modul de înmagazinare, ca fiind componenta de fază inițială și tan delta, modulul de pierdere, ca fiind componenta defazată, fig 1.

Modulul de înmagazinare notat fie cu E' sau G' este o măsură a comportamentului elastic al probei. Raportul dintre modulul de pierderi și cel de înmagazinare este numit tan delta și este denumit capacitate de amortizare sau frecare internă și este o măsură de disipare a energiei din material.

Atunci când se vorbește de modulul de înmagazinare determinat de DMA trebuie subliniat faptul că acesta este diferit de modulul lui Young al acelui material. Modulul lui Young este calculat din partea inițială a curbei tensiune-deformare și este similar conceptual cu modulul de înmagazinare însă nu este același lucru.



Figura 1. Relația dintre forța sinusoidală aplicată și reacția materialului din care rezultă diferența dintre faze notată cu tan d

Tan d sau modulul de pierdere reprezintă modul de disipare a energie dintr-un material supus unei deformări ciclice. Aceasta este o proprietate a materialului ce constă în capacitatea de a disipa cât mai eficient energia acumulată de material în urma unei deformări.

Pentru a putea obține rezultate bune prin intermediul analizei mecanice în regim dinamic trebuie îndeplinite următoarele condiții: dispozitivul utilizat trebuie să fie calibrat, proba utilizată trebuie și ea să fie pregătită cu atenție ținându-se cont de geometria necesară impusă de tipul suportului de probe utilizat, trebuie utilizate alungiri adecvate tipului de material precum și viteze de încălzire/răcire cuprinse între 2-5 °C, în funcție de sensibilitatea transformării.

3. Mod de lucru

În această lucrare de laborator materialul investigat va fi un aliaj cu memoria formei Fe14Mn6Si9Cr5Ni obținut prin tehnologia pulberilor. Parametrii utilizați în cadrul experimentului sunt:

- Atmosfera protectoare: argon;
- Tipul suportului de probe: suport pentru deformarea în trei puncte;
- Programul de temperatură utilizat: încălzire până la 400 °C cu 5 K/min menținere 10 minute – răcire până la temperatura camerei cu 5 K/min.
- Parametrii dinamici utilizați: Amplitudine 20µm, Frecvență 1Hz, Forță dinamică utilizată 9 N.

După realizarea experimentului curbele obținute vor fi analizate cu ajutorului softwareului specializat Proteus. Pentru a putea realiza o comparație între temperaturile utilizate în cadrul tratamentului termic aplicat probelor înainte de a fi supuse deformării în DMA au fost desemnate 4 probe ce au fost călite la diverse temperaturi: 700, 800, 900 și 1000 °C. Curbele frecării interne precum și a modulului de elasticitate corespunzătoare celor 4 probe sunt prezentate în figurile 2,3,4 și 5.



Figura 2. Variația modulului de elasticitate și a frecării interne cu temperatura în proba călită la 700 $^{\circ}C$



Figura 3. Variația modulului de elasticitate și a frecării interne cu temperatura în proba călită la 800 °C



Figura 4. Variația modulului de elasticitate și a frecării interne cu temperatura în proba călită la 900 °C



Figura 5. Variația modulului de elasticitate și a frecării interne cu temperatura în proba călită la 1000 °C

Pe baza acestor curbe studenții vor identifica transformările ce au loc în cele patru probe și cu ajutorul programului Proteus vor identifica valorile punctelor de început, sfârșit precum și maximul fiecărei transformări.

Datele obținute vor fi trecute în tabelul 1 care împreună cu figura 6 și 7 vor constitui subiect de analiză și discuții. În figurile 6 și 7 se vor reprezenta grafic toate modulele de elasticitate și frecare internă caracteristice probelor analizate.



Figura 6. Dependența modulului de elasticitate cu temperatura pentru cele patru probe



Figura 7. Dependența frecării interne, tan d, cu temperatura pentru cele patru probe

Tabelul 1. Valorile punctelor critice de transformare obținute în cadrul experimentelor

Tipul probei			Modul de elasticitate, E' [MPa]	Frecarea internă, tan d
700	Prima transformare	Început		
		Sfârșit		
		Valoare maximă		
	A doua transformare	Început		
		Sfârșit		
		Valoare maximă		
800	Prima transformare	Început		
		Sfârșit	Ő	
		Valoare maximă		
	A doua transformare	Început	1	
		Sfârșit		
		Valoare maximă	\sim	
900	Prima transformare	Început	2	
		Sfârșit		
		Valoare maximă		
	A doua transformare	Început		
		Sfârșit		
		Valoare maximă		
1000	Prima transformare	Început		
		Sfârșit		
		Valoare maximă		
	A doua transformare	Început		
		Sfârșit		
		Valoare maximă		

Bibliografie:

S., Ebnesajjad 4 - *Surface and Material Characterization Techniques*, Editor(s): Sina Ebnesajjad, **Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding**, William Andrew Publishing, (2006) p. 43

M., Jawaid, H.P.S. Abdul Khalil, A. Hassan, R. Dungani, A. Hadiyane, *Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites*, **Composite Part B Eng**. 45 (2013) p.619

N., Jawaid, M., Othman Y. Alothman, M.T. Paridah, A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites, Construction and Building Materials 106 (2016) p.149

K.P. Menard, Dynamic *Mechanical Analysis*. A Practical Introduction, CRC Press, (1999) ISBN 0-8493-8688-8,

E. Mihalache, Teză de doctorat: *Factori ce influențează transformările martensitice în aliajele cu memoria formei pe bază de fier*, Iași, 2017

N. Saba, M. Jawaid, Othman Y. Alothman, M.T. Paridah, A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites, Construction and Building Materials 106 (2016) p.149

R. E., Wetton, *Thermomechanical methods*, in **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. Vol. 1: Principles and Practice. M.E. Brown, editor. 9 (1998) Elsevier Science

*** <u>www.netzsch.com</u> accesat in 2018

*** <u>www.tainstruments.com</u> accesat in 2018

Obținerea și interpretarea curbelor DMA obținute în cazul încălzirii unui polimer

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop însușirea, de către studenți, a informațiilor legate de modul de obținere și interpretare a rezultatelor obținute în cazul încălzirii unui polimer cu ajutorul analizorului dinamo-mecanic DMA E Artemis. În a doua parte vor fi analizate scanările de frecvență și de amplitudine.

TUDER

2. Considerente teoretice

Polimerii sunt alcătuiți dintr-o multitudine de macromolecule. Uneori, aceste macromolecule sunt bine ordonate, caz în care spunem că polimerul este cristalin. În alte cazuri, macromoleculele nu respectă nicio ordine, caz în care vorbim de un polimer amorf. Trecerea din faza amorfă în cea cristalină poarte numele de tranziție vitroasă. Tranziție vitroasă este tranziția reversibilă în materiale amorfe (sau în regiunile amorfe în materiale semicristaline) dintr-o stare dură și relativ fragilă într-o stare de tip "cauciuc". Temperatura de tranziție vitroasă corespunde trecerii unui material amorf din faza sticloasă în fază înalt-elastică.

În ciuda modificării proprietăților fizice ale unui material prin tranziție vitroasă, tranziția nu este ea însăși o tranziție de fază; mai degrabă acesta este un fenomen de laborator ce se extinde într-un interval de temperatură și este definit prin mai multe convenții.

Astfel de convenții includ o viteză de răcire constantă (20 K / min) și un prag de vâscozitate de 10-12 Pa \cdot s.

După răcire sau încălzire prin acest interval de tranziție, materialul prezintă, de asemenea, o treaptă în coeficientul termic de dilatare și căldura specifică, aceste efecte fiind din nou dependente de istoria materialului.

Temperatura la care are loc tranziția vitroasă se notează cu Tg și este întotdeauna mai mică decât temperatura de topire, T_m , a stării cristaline a materialului.

Temperatura de tranziție vitroasă se determină uzual prin Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC) sau Analiză mecanică în regim dinamic (DMA).



Figura 1. Măsurarea Tg cu calorimetrul cu scanare diferențială. Temperatura de tranziție Tg este temperatura corespunzătoare punctului A pe curba.

Tranziția vitroasă (Tg) poate fi observată prin analiză mecanică în regim dinamic ca o scădere bruscă a modulului de elasticitate atunci când se utilizează o scară logaritmică pentru modul și o scară liniară pentru temperatură, după cum se poate observa din Figura 2. Valoarea raportată ca fiind Tg variază cu începutul scăderii modulului de elasticitate - E'-, maximul frecării interne - tan delta - și maximul curbei E'.



Figura 2. Tranziția vitroasă observată cu ajutorul analizei mecanice în regim dinamic

În continuare, în Figura 3, sunt prezentate regiunile comportamentului vâsco-elastic pe care îl prezintă un material cu tranziție vitroasă, și anume:

- Glassy plateau proba este dură, elastică sau tare ca o "piatră". În această regiune au loc încovoieri și alungiri ale legăturilor din material iar frecarea internă este, de obicei, mai mică de 0,01;
- Glass transition region proba devine din ce în ce mai moale pe măsură ce scade modulul de elasticitate iar frecarea internă atinge o valoare maximă. Înălțimea

maximului frecării interne este, de obicei, de 0,1 sau 0,2. Începutul acestui maxim poate fi considerat valoarea lui Tg;

- Leathery region proba este dură dar flexibilă. Frecarea internă este mai mică de 0,1;
- Rubbery plateau proba este elastică, precum o pastă. Legăturile principale din material suferă alunecări graduale. Frecarea internă este aproape de 1,0;
- Viscous region proba este curgătoare, fluidă pe măsură ce temperatura creşte. Legăturile din material capătă o mobilitate din ce în ce mai mare. Frecarea internă are valori ce depăşesc 1,0;
- Fluid region proba este curgătoare, precum apa. Legăturile din material au mobilitate maximă, frecarea internă are valori mai mari de 1,0. În această regiune depăşim temperatura de topire a materialelor cristaline.



Figura 3. Regiunile caracteristice comportamentului vâsco-elastic ale unui material

DMA E Artemis permite realizarea și scanarea de frecvență și amplitudine. Utilizând o scanare cu mai multe frecvențe ne va permite să calculăm energia de activare a tranziției care, la rândul său, ne ajută să determinăm cu precizie dacă respectiva tranziție este sau nu tranziție vitroasă. Astfel, pentru a fi siguri de această tranziție, valoarea energiei de activare va trebui să aibă între 300-400 kJ mol⁻¹.

Cele mai multe materiale vor fi utilizate, ca produs final, la mai multe frecvențe. Un astfel de exemplu este cauciucul folosit la ștergătoarele parbrizelor care vor fi utilizate la diverse temperaturi și frecvențe. Astfel, graficele modulului de elasticitate-frecvență vor putea furniza informații legate de comportamentul materialului pe măsura creșterii frecvenței. Pentru materialele vâscoase, utilizând un astfel de grafic vom putea afla informații importante legate de curgerea acestuia.

Deseori se consideră a fi necesar nu doar să urmărim variația modulului cu frecvența la

o anumită temperatură ci să utilizăm o scanare cu mai multe frecvențe pe măsură ce încălzim materialul. Acest lucru va permite observarea modului de deplasare a temperaturii Tg a materialului. De exemplu, în unii polimeri, o trecere de la 1 la 100 de Hz poate deplasa temperatura Tg cu 14 grade. Acest lucru poate duce la distrugerea materialului dacă, la construcția acestuia, nu a fost luată în considerare și posibilitatea ca respectivul material să ajungă să funcționeze la frecvențe atât de ridicate.

În figura 4 este realizată o comparație între două tehnici de analiză termică, DMA și DSC. Cu toate că DSC-ul este capabil să înregistreze variația fluxului termic obținut în cazul tranziției vitroase, există totuși mici diferențe între valorile obținute cu cele două dispozitive. Aceste diferențe există deoarece determinarea Tg cu ajutorul DMA-ului este considerată a fi o metodă mai directă de determinare decât utilizarea DSC-ului, lucru ce este confirmat și de literatura de specialitate.



Figura 4. Variația modulului de elasticitate, a frecării interne și a fluxului de căldură pentru o probă din polietilenă tereftalată

Cu toate acestea, deoarece majoritatea materialelor utilizate în diverse aplicații sunt supuse la vibrații, care nu sunt altceva decât mici deformări ciclice, ce-a mai sigură metodă de a determina Tg constă în analizarea materialului în regim dinamic utilizând o gamă de frecvențe la care materialul ar putea fi supus în funcționare.

3. Mod de lucru

În această lucrare de laborator materialul investigat va fi polietilenă tereftalată (PET). Proba a provenit de la o sticlă de apă. Parametrii utilizați în cadrul experimentului sunt:

- Atmosfera protectoare: argon;

- Tipul suportului de probe: suport pentru deformarea în trei puncte;
- Programul de temperatură utilizat: încălzire până la 150 °C cu 5 K/min;
- Parametrii dinamici utilizați: Amplitudine 20μm, Frecvență 1Hz, Forță dinamică utilizată 9 N.

După realizarea experimentului curbele obținute vor fi analizate cu ajutorului softwareului specializat Proteus. În figura 5 se poate observa variația frecării interne și a modulului de elasticitate cu temperatura pentru proba din polietilenă tereftalată ce a fost supusă programului mai sus menționat.



Fig. 5. Variația frecării interne și a modulului de elasticitate cu temperatura pentru o probă din polietilenă tereftalată

După cum se poate observa, proba prezintă o transformare în jurul temperaturii de 100°C iar scăderea modulului de elasticitate aproape de valoarea 0 înseamnă că DMA-ul a pierdut contactul cu proba. Această transformare este atribuită tranziției vitroase. Diferența dintre valoarea frecării interne înregistrată la începutul transformării și cea obținută după aceasta certifică faptul că după transformare materialul se regăsește în altă fază ce prezintă o altă valoare a frecării interne.

În timpul laboratorului studenții vor supunea analizei DMA o probă din PET după programul menționat. Termograma DMA obținută va fi evaluată cu ajutorul programului PROTEUS, rezultatele fiind înregistrate în tabelul următor.

	Onset [°C]	Inflection Point [°C]	End [°C]		Peak [ºC]
E'				Tan δ	

Bibliografie

E. Sina, 4 - *Surface and Material Characterization Techniques*, Editor(s): Sina Ebnesajjad, **Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding**, William Andrew Publishing, 2006, p. 43

K.P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction, CRC Press, (1999) ISBN 0-8493-8688-8,

S. S. Ray, 9 - Dynamic mechanical properties of environmentally friendly polymer nanocomposites using biodegradable polymer matrices and clay/carbon nanotube (CNT) reinforcements, Editor(s): Suprakas Sinha Ray, In Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites, Woodhead Publishing (2013) p. 269

N. Saba, M. Jawaid, A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 67 (2018) p.1

N. Saba, M. Jawaid, Othman Y. Alothman, M.T. Paridah, A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites, Construction and Building Materials 106 (2016) p.149

B.J. Kawak, B.H. Cabon, G.S. Aglietti, Innovative viscoelastic material selection strategy based on dma and mini-shaker tests for spacecraft applications, Acta Astronautica, 131 (2017), p. 18

G. Li, P. Lee-Sullivan, R. W. Thring, *Determination of activation energy forglass transition of an epoxy adhesive usingdynamic mechanical analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60 (2000) p. 377

*** Dynamic Mechanical Analysis (DMA). A Beginner's Guide <u>www.perkinelmer.com/</u>

*** www.netzsch-thermal-analysis.com