Lohan Nicoleta-Monica

Pricop Bogdan

LE AN S -APLICATII-TEHNICI AVANSATE DE ANALIZĂ TERMICĂ 2

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

Obținerea și interpretarea curbelor DSC obținute în cazul încălzirii și răcirii unui polimer amorf

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu transformările ce apar în timpul încălzirii și răcirii unui polimer amorf. În cadrul laboratorului se vor realiza măsurători DSC pe un ABS (Acrilonitril Butadien Stiren, acesta fiind supus unui regim complex de încălzire/răcire. La finalul experimentelor se vor trage concluzii ținând cont de datele în timpul analizei termice a ABS-ului analizat. JDEN

2. Considerații teoretice

Acrilonitril Butadien Stiren (ABS) este un polimer amorf produs prin emulsie sau prin polimerizarea în masă a acrilonitrilului cu stirenul în prezența polibutadienei. Cele mai importante proprietăți ale ABS-ului sunt rezistenta la impact și duritatea.

Primul ABS a fost produs în 1940 de către US RUBBER și a fost dezvoltat în SUA în timpul celui de al doilea război mondial. După 1950 a fost dezvoltată marea familie a ABS. Acesta rezultă din copolimerizarea a trei monomeri: acrilonitril, butadiena, stiren. Variația proporțiilor din fiecare monomer conduce la obținerea unor tipuri de ABS cu diferite proprietăți.și o pantă diferită.

Se prezintă sub formă de granule colorate. Culoarea natur a granulelor este gălbuie, opacă. Obiectele injectate se pot folosi pana la maximum 80-120°C.

Utilizarea ABS este limitată de lipsa de transparență. ABS se produce și în varianta armată cu fibră de sticlă.

Temperatura maximă de utilizare, în absența solicitărilor mecanice, este de 80 - 120°C iar temperatura minimă de utilizare continuă este de 60 - 80°C.

Rezistă până la temperaturi minime de -25 ... - 40 °C. ABS dispune de rigiditate ridicată, rezistență la abraziune excelentă, proprietăți excelente electrice, umiditate, și rezistență la fluaj. ABS este rezistent la săruri anorganice, alcaline și multi acizi. Are o rezistentă la impact bună, o foarte bună rezistență structurală și o suprafață strălucitoare (lucioasă impermeabilă).

Este turnat cel mai adesea în vacuum prin formare sau extrudare. Gama de temperaturi de lucru: $-25^{\circ}C \div +60^{\circ}C$.

2.1 Proprietăți fizice

ABS prezintă proprietăți acustice bune. Principalele proprietăți fizice sunt prezentate în tabelul de mai jos.

Densitatea ABS crește în varianta colorată datorită densității pigmenților (bioxid de titan, negru de fum etc.). Există un mare număr de polimeri de ABS care conțin cantități mici de siliconi care influentează în bine aspectul de suprafată ca urmare a lubrifierii interne și care împiedică apariția defectelor de suprafață ca urmare a curgerii necorespunzătoare. ABS-ul este sensibil la radiațiile ultraviolete din cauza dublei legături a butadienei.

În general, polimerii ABS sunt stabili până la temperaturi de (80÷115)°C și, în plus, rezistă până la (-30°C).

2.2. Proprietăți chimice

Materialele ABS au proprietăți diverse în funcție de materialele auxiliare adăugate, JOEN astfel încât pot fi:

- materiale care se demulează ușor;
- materialele antistatizante;
- materialele rezistente la foc;
- materiale rezistente la razele ultraviolete (UV):
- materiale pentru galvanoplastie etc.

ABS-ul se poate arma cu fibră de sticlă până la 30%. Se poate colora în masă fără probleme.

2.3 Proprietăți mecanice

Proprietățile mecanice ale ABS-ului sunt reprezentate printr-o tenacitate ridicată, o bună rigiditate, o mare duritate a suprafeței și o foarte bună stabilitate dimensională. ABS prezintă o bună rezistentă la căldură.

Dupa injectare, piesele din ABS acuză apariția sarcinilor electrostatice, care însă se disipă rapid; din acest motiv prăfuirea pieselor în atmosferă este neglijabilă.

Datorită actiunii concomitente a oxigenului din aer și a razelor ultraviolete, procesul de îmbătrânire a pieselor din ABS la exterior se caracterizează prin îngălbenire și scăderea drastică a proprietăților mecanice. Folosirea pieselor injectate la interior asigură o mare durată de functionare ca urmare a stabilității sale fată de oxigen.

Reciclare. Materialele ABS sunt reciclate în cantități importante. În vederea reciclării materialul ABS impune următoarele restricții:

- materialul să nu fie degradat termic;

- materialul să fie curat;

- să se realizeze o preuscare.

Pentru a păstra calități ridicate pentru piesele injectate, materialul recuperat introdus în amestec cu materialul pur trebuie să fie în cantități mici (până la 30%).

2.4. Proprietățile termice

ABS-ul este un "terpolimer", constând din 1,3 butadienă și stiren. Cantitatea de componente individuale poate varia. Producția se face prin copolimerizare sau polimerizare prin grefare [1].



Figura 1 Proprietățile termice ale ABS – ului

2.4.1. Tranziția vitroasă

Temperatura de tranziție vitroasă Tg corespunde trecerii unui material amorf din fază sticloasă în fază înalt-elastică. Sub această temperatură macromoleculele sunt "înghețate" nefiind posibilă nici măcar mișcarea segmentelor de catenă. Peste această temperatură, deși macromolecula în ansamblul său nu are libertate de mișcare, segmentele de catenă pot participa la mișcări conformaționale datorate mișcării termice. Se mai poate spune că Tg reprezintă temperatura la care se învinge bariera energetică a rotației libere.



Figura 2 Ilustrare schematică a tranziției vitroase pe o termogramă DSC

Odată cu schimbarea de fază (trecerea de temperatura de tranziție vitroasă Tg, sau de intervalul de câteva grade din jurul acestei valori) se modifică și căldura specifică, coeficientul de dilatare, volumul liber, constanta dielectrică (în cazul polimerilor polari).

În cazul standard, pentru o probă ce a fost supusă la un program de temperatură ce a constat în 2 cicluri de răcire (-140° C), urmată de încălzire până la temperatura de 200° C (conform figurii 3.3), cu o viteză de 10 K/min, comportamentul unui copolimer ABS este identic cu cel din figura 3.



Figura 3 Tranzițiile vitroase ale ABS

Cele trei tranziții vitroase sunt tipice pentru copolimerul acrilonitril-butadien-stiren. Uneori, doar tranziția vitroasă cuprinsă între 100 și 105°C poate fi observată.

Prima tranziție vitroasă, trasată cu linia verde în cea de-a doua încălzire, cu o temperatură de aproximativ -84°C poate fi atribuită componentei butadien. A doua tranziție vitroasă la 106°C (a doua încălzire) poate fi atribuită componentei stiren. În contrast cu prima încălzire (trasată cu linia albastră), tranziția vitroasă din a doua încălzire prezintă un vârf de relaxare, vârf ce indică faptul că procesul de răcire din instrument (răcirea controlată dintre două încălziri) a fost mai lent decât răcirea din timpul producției granulei.

Ultima și cea mai înaltă tranziție vitroasă este la 118°C și este dependentă de componenta acrilonitril, și se suprapune cu un vârf în acest caz.

2.4.2. Cristalizarea

Odată cu trecerea (parțială) în fază cristalină, polimerul va degaja căldură (cristalizarea fiind un proces exoterm). În aceste condiții, sistemul de încălzire a creuzetului cu polimer va furniza mai puțină căldură decât anterior, căldura degajată prin cristalizare fiind utilizată și ea pentru creșterea constantă a temperaturii cu viteza impusă, ceea ce are drept rezultat apariția pe grafic a unui pic exoterm [2].

2.4.2. Topirea

Încălzirea polimerului poate permite macromoleculelor să se organizeze în zone cristaline, dar prea multă căldură poate duce la distrugerea acestora. Astfel, încălzirea în continuare a polimerului deasupra temperaturii T_c duce la topirea zonelor cristaline (macromoleculele nu mai sunt organizate și se pot mișca liber). Pentru ca zonele cristaline ale polimerului să se topească este nevoie de un aport de căldură din exterior (topirea fiind un proces endoterm). În aceste condiții, sistemul de încălzire situat sub creuzetul cu probă va trebui să furnizeze mai multă căldură decât anterior, pe de o parte pentru topirea zonelor cristaline, pe de altă parte pentru a menține creșterea de temperatură impusă, similar cu creuzetul de referință.

Acest aport suplimentar de căldură duce la apariția unui pic endoterm pe curba DSC.

3. Mod de lucru

În cadrul laboratorului va fi realizat un experiment ce constă în încălzirea și răcirea unui polimer ABS pentru a pune în evidență tranzițiile vitroase ce le suferă acesta în timpul analizei termice. Temperatura de tranziție vitroasă se determină uzual prin Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC) sau Analiză mecanică în regim dinamic (DMA).

Pentru determinarea tranziției vitroase, proba care mai întâi a fost debitată, curățată și cântărită va fi introdusă în creuzet.



Figura 4 Probă din ABS pregătită pentru experimentele DSC

Creuzetul va fi introdus în interiorul cuptorului și supus la un program de temperatură ce va conține:

- răcire de la temperatura camerei până la temperatura de -130 °C cu o viteză de 10 K/min;
- > încălzire de la -130° C până la 130° C cu o viteză de 10 K/min;
- \blacktriangleright răcire de la 130^oC până la temperatura camerei cu o viteză de 10 K/min.

Creuzetul cu proba de analizat și creuzet gol (etalonul), sunt introduse în interiorul celulei de măsurare (cuptorului) a sistemului DSC. Diferența de temperatură dintre probă și referință este măsurată și înregistrată ca flux de căldură.

Evaluarea termogramelor DSC se vor realiza cu programul PROTEUS. Determinarea tranziției vitroase va constat în identificarea:

- temperaturii de început de transformare (onset);
- temperaturii unde 50% din transformare a avut loc (inflection point);
- temperaturii de sfârșit de transformare (end);
- căldura specifică (Delta Cp).

Acestea vor fi centralizate în Tabelul 1.

Tabel 1 Centralizarea datelor obținute în urma evaluării termogramei înregistrată în timpul răcirii / încălzirii probei ABS

Transformarea	Onset ⁰ C	Inflection ⁰ C	End ⁰ C	Delta C _p J/(g x K)
1				
2			(),
3				
DON	2 PENTRI	JULULS	UDEA	

Bibliografie

G. Kaiser et al, Handbook DSC, 2015

H. A. Barnes, *Handbook of elementary rheology*, Cambrian Printers (2000), ISBN 0-9538032-0-1, p. 55

C. D. Han, *Rheology and Processing of Polymeric Materials*, Volume 1, **Polymer Rheology**, Ed. Oxford University Press, (2007) ISBN: 978-0-19-518782-3.

Z. Dobkowski, Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials **Polymer Degradation and Stability** 91 (2006) p. 488

H. Blom, R. Yeh, R. Wojnarowski, M. Ling, *Detection of degradation of ABS materials via DSC*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 83-1 (2006), p.113

J.B. Adeniyi, *Clarification and discussion of chemical transformations involved in thermal and photo-oxidative degradation of ABS*, **European Polymer Journal** 20 (3) (1984) p.291

L. W. McKeen, *Styrenic Plastics* in Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers, 2010, ISBN: 9780080964508

E. Bartolomé, B. Bozzo, P. Sevilla, O. Martínez-Pasarell, T. Puig, X. Granados, *ABS* 3D printed solutions for cryogenic applications, **Cryogenics** 82 (2017) p.30

7

Evidențierea factorilor de influență asupra curbelor DSC. Studiul efectelor vitezei de încălzire/răcire

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu Evidențierea factorilor de influență asupra curbelor DSC. În cadrul laboratorului se realiza măsurători DSC pe un material ce prezintă transformări în stare solidă în timpul încălzirii/răcirii cu diverse viteze de încălzire/răcire. La finalul experimentelor se vor trage concluzii utilizând curbele DSC obținute. JLSTUD

2. Considerații teoretice

Efectul calorimetric poate fi evidențiat prin variația fluxului de căldură cu temperatura și/sau timpul precum și prin variația derivatei de ordinul I (viteza cu care are loc transformarea). În cazul analizei calorimetrice cu baleiaj, aceste două variații sunt notate în mod convențional cu DSC și respectiv DDSC.

Evaluarea efectului calorimetric are sens atunci când se produc variații particulare ale fluxului de căldură caracteristice transformării în stare solidă la variația temperaturii. Concret, este vorba despre apariția unor maxime exoterme, marcând creșteri ale cantității de căldură disipată și a unor minime endoterme, marcând absorbția unei cantități de căldură care însoțesc transformările ce au loc (de exemplu, în cazul unor materiale metalice). În cazul polimerilor, efectul calorimetric se poate referi și la o treaptă endotermă care marchează tranziția vitroasă (un fenomen de cristalizare a unei faze amorfe). Și alte transformări în fază solidă, ca de exemplu transformarea ordine-dezordine sau transformarea feromagnetic-paramagnetic pot avea efecte calorimetrice specifice sub formă de minim endoterm, respectiv treaptă exotermă.

Este cunoscut faptul că efectul calorimetric este puternic influențat de viteza de variație a temperaturii. Cu toate acestea, aspectul general al termogramelor DSC își păstrează forma caracteristică transformării în stare solidă analizată.

Pentru a analiza efectele cauzate de variatia diferitilor parametri, câteva termograme sunt prezentate în figurile următoare. Pentru început, în figura 1 este prezentat efectul vitezei de încălzire asupra temperaturii de topire a Indiumului. Termograma prezentată arată că modificarea vitezei de încălzire cauzează un efect puternic asupra rezultatelor furnizate de calorimetria cu diferențială cu baleiaj. Cu toți ceilalți parametri rămânând constanți, înălțimea și lățimea minimului endoterm crește odată cu creșterea vitezei de încălzire. De asemenea, temperatura de topire se deplasează la valori mai ridicate iar aria minimului endoterm crește.



Figura 1. Efectul vitezei de încălzire asupra temperaturii de topire a Indiumului

Trebuie precizat că există tranziții de fază ce apar sau pot fi separate de procesul de topire, doar dacă sunt utilizate viteze de încălzire mai mici. Pentru viteze de încălzire ridicate, ele nu pot fi observate.

Variația vitezei de răcire este de asemenea importantă. În figura 2 este prezentat efectul variației vitezei de răcire asupra transformării martensitice într-un aliaj cu memoria formei.



Figura 2. Efectul vitezei de răcire asupra temperaturii de solidificare a polipropilenei

În termograma din fig. 2. este evident faptul că odată cu descreșterea vitezei de răcire, temperatura de cristalizare se deplasează la valori mai ridicate. De asemenea, înălțimea absolută a vârfului exoterm (implicit și variația entalpiei masice) scade odată cu scăderea vitezei de răcire.

Prin urmare, alegerea unei viteze de încălzire și răcire corecte este foarte importantă în cazul analizei DSC.

3. Modul de lucru

În cadrul laboratorului vor fi realizate experimente ce constau în încălzirea și răcirea cu diferite viteze de încălzire și răcire a unui aliaj martensitic pe bază de CuZnAl.

3.1. Pentru evidențierea influenței vitezei de încălzire aplicată probelor și modificările cauzate de aceasta, un aliaj cu memoria formei CuZnAl va fi supus încălzirii până la temperatura de 180°C cu 5 viteze de încălzire. Cinci probe din acest aliaj vor fi debitate, curățate și cântărire cu ajutorul balanței analitice.

Fiecare probă va fi supusă unui program complex ce cuprinde două cicluri de încălzire menținere-răcire, după cum urmează:

- > primul ciclu:
 - a. încălzire până la temperatura de 180 °C, cu o viteză de 10 K/min;
 - b. menținere la 180 °C, timp de 3 min;
 - c. răcire cu 10 K/min, până la 30 °C.
- cel de-al doilea ciclu:
 - a. încălzire până la temperatura de 180 K, cu 5 viteze diferite: 1, 4, 8, 10 şi 20 K/min;
 - b. menținere la 180 °C, timp de 3 min;
 - c. răcire cu 10 K/min, până la 30 °C.

3.2. Evidențierea influenței vitezei de răcire aplicată probelor și modificările cauzate de aceasta se va realiza pe același aliaj din CuZnAl. Și în acest caz, cinci probe vor fi debitate, curățate și cântărire cu ajutorul balanței analitice și supuse unui program complex de temperatură, după cum urmează:

➢ primul ciclu:

a. încălzire până la temperatura de 180 °C, cu o viteză de 10 K/min;

- b. răcire până la -50 °C cu 5 viteze diferite: 1, 3, 5, 10 și 20 K/min;
- ➢ cel de-al doilea ciclu:
 - a. încălzire până la temperatura de 180 °C, cu o viteză de 10 K/min,;
 - b. răcire până la 20 °C cu 5 viteze diferite: 1, 3, 5, 10 și 20 K/min.

După înregistrarea celor 10 termograme, vor fi determinate punctele critice ale transformării martensitice directe și inverse (temperatura de început de transformare – T_s , temperaturta unde 50% din transformare a avut loc – T_{50} , temperatura de sfârșit de transformare – T_f) și cantitatea de căldură disipată și absorbită (ΔH).

Evaluarea termogramelor se va face prin metoda tangentei. Temperaturile critice vor fi centralizate în tabelele 1 și 2.

După evaluarea curbelor vor fi trase concluzii privind influența vitezelor de încălzire și răcire diferite asupra aspectului termogramelor DSC.

Tabelul 1. Centralizarea datelor obținute utilizând metoda tangentei pentru
evaluarea temperaturilor de transformare martensitică inversă în cazul utilizării
vitezelor de încălzire diferite

Proba	Viteza de încălzire [K/min]	As [°C]	A50 [°C]	Af [ºC]	Δ <i>H/m</i> [kJ/kg]
1	1				
2	4				
3	8				
4	10				S -
5	20				U.
				R	

Tabelul 2. Centralizarea datelor obținute utilizând metoda tangentei pentru evaluarea temperaturilor de transformare martensitică în cazul utilizării vitezelor de răcire diferite

Proba	Viteza de răcire [K/min]	Ms [°C]	M50 [°C]	<i>М</i> f [°С]	Δ <i>H/m</i> [kJ/kg]
1	1	K K			
2	3				
3	5				
4	10				
5	20				
0					

Bibliografie

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** 102-11 (2011) p. 1345

N. M. Lohan, M.-G. Suru, B. Pricop, L.-G. Bujoreanu, *Cooling rate effects on the structure and transformation behavior of Cu-Zn-Al shape memory alloys*, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 21-1 (2014), p. 1109

T. Tadaki, in: K. Otsuka C.M. Wayman (Eds.), Shape Memory Materials. Cambridge University Press (1998) p.97

N.M., Lohan *Efecte calorimetrice și structurale ale ciclării complexe asupra memoriei termice a aliajelor CuZnAl*-Teza de doctorat, Iași, 2012

L.G., Bujoreanu On the influence of austenitization on the morphology of α -phase in tempered Cu–Zn–Al shape memory alloys, Materials Science and Engineering A 481–482 (2008) p. 395

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. 9 (1998) Elsevier Science

K.V., Kodre Attarde S.R., Yendhe P.R., Patil R.Y., Barge V.U., *Differential Scanning Calorimetry: A Review*, Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis, 3, 3, (2014) p.11

D. Lega, A. Antonini, A. Ciccioli, S. Brutti, P. Lenzuni, *Low scan rate DSC study of the monoclinic-tetragonal transition in zirconia*, **Thermochimica Acta** 524 (2011) p.18

Ge Wang, Ian R. Harrison, Polymer melting: heating rate effects on DSC melting peaks, **Thermochimica Acta**, 231 (1994) p.203

Lucrarea de laborator nr. 3

Obținerea și interpretarea curbelor DSC și DMA obținute în cazul încălzirii și răcirii ''lemnului lichid''

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu materialele avansate de tip "lemn lichid". În cadrul laboratorului se realiza măsurători DSC și DMA pe probe de "lemn lichid" ce sunt supuse încălzirii/răcirii controlate. Termogramele DSC și DMA înregistrate vor fi analizate și vor fi trase concluzii cu privire la transformările ce au loc în acest tip de materiale.

ŝ

2. Considerații teoretice

Nevoia de a găsi noi materiale mai ieftine și mai fiabile utilizate în diverse industrii dar în special cea a construcțiilor, a reprezentat o preocupare majoră pentru oamenii de știință din ultimele decenii. Acest lucru se datorează scăderii drastice a stocurilor de lemn disponibile și a poluării masive cauzate de fabricarea cimentului, cărămizilor, materialelor plastice sau a altor produse similare produse. Cu aproape 40 de ani în urmă, oamenii de știință americani au făcut primii pași în oprirea dependenței de umanitate de produsele din plastic, care, după cum știm toată lumea, sunt făcute din petrol. În prezent, compania germană Tecnaro spune că a reușit să producă un produs care arată ca lemnul, are o structură lemnoasă, poate fi turnat ca plastic și, în plus, este biodegradabil și este cunoscut sub numele de "lemn lichid".

Lemnul lichid este un material care conține un amestec de celuloză, cânepă și lignină, folosit până nu cu mult timp în urmă numai în procesul de fabricare a hârtiei. Datorită proprietăților sale, lemnul lichid poate înlocui toate produsele din plastic actuale din lume. Fiind unul dintre cele mai noi materiale verzi, are o proprietate extrem de importantă: poate fi refolosit de mai multe ori fără a diminua proprietățile sale. În ciuda prețului său, care este mai mare decât cel al polipropilenei, se poate prezice cu siguranță că într-un timp foarte scurt acest lucru va fi cel mai căutat material, deoarece este biodegradabil și nu poluează mediul. Deși este mai greu decât plasticul, care este conținut în aproape toate produsele care sunt vândute în prezent în întreaga lume, lemnul lichid are avantajul că este un produs natural 100%, care nu are reacții adverse asupra sănătății umane.

Deoarece a fost considerat un simplu reziduu rezultat în procesul de fabricare a hârtiei, până acum lignina a fost utilizată doar ca combustibil. Cu toate acestea, activitatea de cercetare

desfășurată în ultimii ani a arătat că este o substanță care conferă rezistența lemnului și ia forma de granule care pot fi topite. Astfel, a fost obținut un material special care poate fi utilizat pentru a produce aproape orice, de la mobilier, accesorii, jucării, cutii de plastic pentru dispozitive electronice și recipiente de orice tip, la caroserii auto. Singurele dezavantaje ale lemnului lichid ar fi greutatea sa, deoarece este mult mai greu decât materialele obișnuite din plastic, iar costurile de fabricare a acestuia, aproape duble față de cele din polipropilenă, cel mai comun material plastic. Pe lângă efectele sale pozitive asupra mediului, spre deosebire de plasticul derivat din petrol, care este considerat cancerigen, lemnul lichid este un produs fabricat din substanțe naturale.

Materialul "lemn lichid" a fost inventat de o echipă de cercetători de la Institutul Fraunhofer pentru Tehnologie Chimică (TIC) din Pfinztal (Germania). Sunt cunoscute trei tipuri de lemn lichid, și anume Arbofill - compus biopolimeric, Arboblend compozit plastic cu lemn și Arboform. Arboformul este biodegradabil 100%, în timp ce Arbofill și Arboblend sunt doar parțial biodegradabile.

"Lemnul lichid" este un material termoplastic de înaltă calitate, care poate fi prelucrat ca orice plastic (formare prin injecție, extrudare, turnare, termoformare sau presare pentru a obține produse semifinite, foi, filme sau profile), care nu poluează aerul și nu afectează sănătatea umană.

Acest material se descompune în apă, humus și dioxid de carbon ca și lemnul natural, ceea ce îl face mai ecologic decât materialele plastice care, prin combustie, eliberează o mulțime de gaze toxice. De asemenea, deoarece lignina este un reziduu - produsul din industria hârtiei poate fi folosit din această sursă și astfel nu este necesar să fie tăiați alți arbori pentru a obține acest material natural.



Figura 1. Obiecte realizate din lemn lichid

Înțelegerea fenomenelor care se produc în timpul încălzirii și încărcării oferă informații valoroase despre proprietățile și caracteristicile de funcționare. Temperaturile mai ridicate de topire măresc consumul de energie, degradează polimerul și prelungesc timpul de răcire necesar pentru a crea o parte stabilă dimensional.

Arboformul prezintă următoarele proprietăți :

- rezistență la tracțiune de 61 MPa;
- modul de elasticitate 6,67 GPa;

• duritate de $8,5 \times 10^3 \text{ J/m}^2$.

Având în vedere interesul crescut al pieței și al industriei, comportamentul termomecanic al lemnului lichid este demn de investigare. Datorită noutății sale, sunt puține date disponibile în literatura de specialitate. Deoarece lignina este componenta principală, multe date se referă la extracția acesteia, dimensiunea pulberii și morfologia (dimensiunea sferică a particulelor sub 300 nm), comportamentul termic și degradarea, ca o componentă independentă.

Pentru a evalua stabilitatea termică a lemnului lichid, s-au efectuat diverse analize calorimetrice diferențiale cu baleiaj (DSC). Modificările specifice în zonele corespunzătoare și pozițiile vârfurilor înregistrate indică comportamentul polimerului.

Pe termogramele DSC înregistrate în timpul încălzirii Arboformului apar trei vârfuri specifice, largi și relativ plane, cu linii de bază ușor inclinate (ceea ce face dificilă definirea energiei de acțiune a reacțiilor corespunzătoare).



Primul vârf se datorează unei reacții endotermice care corespunde la îndepărtarea mediului lichid rezidual în intervalul 65 – 75°C. Al doilea vârf se datorează unei reacții exoterme de evaporarea a conținutului de umiditate al ligninei. Deoarece reacția exotermică începe imediat după finalizarea peak-ului endotermic, se dovedește că aceasta acesta este un răspuns al polimerului care are o structură nouă, un aranjament corespunzător celei mai scăzute energii libere. Al treilea vârf corespunde înmuierii și la topirii finale a polimerului.

3. Modul de lucru

În cadrul laboratorului vor fi realizate experimente ce constau în încălzirea și răcirea unei probe din Arboblend prin analiză DSC și DMA.

Programul de temperatură utilizat pentru analiza DSC va consta în:

a. încălzire până la temperatura de 200 °C, cu o viteză de 10 K/min;

b. răcire cu 10 K/min, până la 30 °C.

Programul de temperatură utilizat pentru analiza DMA va consta în:

- a. încălzire până la temperatura de 150 °C, cu o viteză de 10 K/min ;
- b. Parametrii dinamici utilizați: Amplitudine 20µm, Frecvență 1Hz, Forță dinamică utilizată 9 N.
- c. răcire cu 10 K/min, până la 30 °C.

Pentru a evita topirea probei în cuptorul DMA-ului, încălzirea se va realiza până la o temperatură inferioară celei de înmuiere;

După înregistrarea termogramei DSC, vor fi determinate punctele critice ale transformărilor (temperatura de început de transformare – T_s , temperatura unde 50% din transformare a avut loc – T_{50} , temperatura de sfârșit de transformare – T_f) și cantitatea de căldură disipată și absorbită (Δ H).

Pe termograma DMA vor fi identificate frecarea internă și modulul de elesticitate pentru proba analizată.

Rezultatele vor fi centralizate în tabelele 1 și 2.

Arboblend	As [°C]	A 50 [°C]	Af [ºC]	Δ <i>H/m</i> [kJ/kg]
Transformarea 1	1	S *		
Transformarea 2	J.	·		
Transformarea 3				

Tabelul 1. Rezultate ale evaluării curbelor DSC

	Ω				
	Onset [°C]	Inflection Point [°C]	End [ºC]		Peak [ºC]
E'				Tan S	
				1 all 0	

Bibliografie

D. Nedelcu, C. Ciofu, N. M. Lohan, *Microindentation and differential scanning calorimetry of 'liquid wood'*, **Composites: Part B**, 55 p. 11 (2013)

http://www.casamea.ro/casa/constructii/materiale/lemnul-lichid-6542

http://www.tecnaro.de/english/willkommen.htm?section=we (accessed 01.08.2017)

D. Mărguță, *Planning experiments for water jet cutting of the parts obtained from "liquid wood"*, **Buletinul institutului politehnic din Iași**, 62 (66), 4, p. 39-45 (2016)

Nagele H., Pfitzer J., Ziegler L., Inone-Kauffmann E.R., Eckl W., Eisenreich N., *Lignin Matrix Composites from Natural Resources - ARBOFORM*®, **Bio-Based Plastics: Materials and Applications**, First Edition. Edited by Stephan Kabasci, John Wiley & Sons. Ltd. Published 2014 by John Wiley & Sons, Ltd. (2014)

Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S., *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*, **Biotechnology Advances**, 26, p. 246 (2008)

Eggins H.O.W., Oxley T.A., Biodeterioration and biodegradation (Reprinted) International Biodeterioration & Biodegradation 48(1), p.12 (2001)

D. Nedelcu, M.N.Lohan, I. Volf, R. Comăneci, *Thermal behaviour and stability of the* Arboform® LV3 nature liquid wood, Composites Part B 103 p. 84 (2016)

S. Plăvălescu, *Biodegradable composite materials – Arboform: a review*, International Journal of Modern Manufacturing Technologies ISSN 2067–3604, VI 2 (2014)

S Sahoo, M. Misra, A. K. Mohanty, Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process, Composites: Part A 42 p. 1710 (2011)

Lucrarea de laborator nr. 4

Obținerea și interpretarea curbelor DMA în cazul unui aliaj feromagnetic

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop însușirea de către studenți, a informațiilor legate de comportamentul unui aliaj feromagnetic supus la deformări ciclice în analizorul mecano-dinamic DMA.

2. Considerente teoretice

Amortizarea vibrațiilor este determinată de disiparea energiei acumulate în timpul vibrațiilor/deformărilor mecanice ale unui corp elastic, asociate cu conversia ireversibilă a acesteia în energie termică sau sunet. Această conversie ireversibilă a energiei mecanice în energie termică este în general numită frecare internă (IF) fiind estimată de un factor de calitate Q reprezentând valoarea sa reciprocă:

$$Q^{-1} = IF$$

Spectrul global al frecării interne (Q^{-1}_{tot}) are diferite forme în funcție de istoricul termomecanic al materialului și a valorilor relative ale mobilității interfețelor.

În literatura de specialitate, în afară de frecare internă, Q^{-1} este desemnat sub diverse denumiri, cum ar fi: factorul de pierdere, tan φ sau tan delta (δ).

Relația dintre frecare internă și amortizare se exprimă prin capacitatea specifică de amortizare (SDC), reprezentând raportul procentual dintre energia disipată (ΔW) și energia totală consumată (W) în timpul ciclului mecanic de încărcare-descărcare și are forma:

$$SDC = \Delta W / W = 2\pi \cdot Q^{-1}$$

Nu există o capacitate unică de amortizare pentru un singur material, deoarece depinde atât de parametrii externi (temperatura, timpul, frecvența, amplitudinea), cât și de cei interni (starea materialului, dimensiunea grăunților, structura defectelor, mobilitatea inter-fazică). Cu toate acestea, în condiții standard, materialele metalice au fost împărțite în materiale cu amortizare scăzută (SDC <1%); medie (SCD = 1-10%) și ridicată (SDC> 10%). Ultima categorie a fost împărțită, la rândul ei, în 4 tipuri: (i) compozite naturale; (ii) materiale feromagnetice; (iii) dislocații și (iv) macle sau limite interfazice.

Analiza mecano-dinamică (DMA) cu ajutorul căreia se poate determina capacitatea de amortizare a unui material va fi efectuată pe un analizor produs de firma Netzsch, analizor ce poartă numele DMA E Artemis. Rezultatele pot fi înregistrate sub forma variațiilor modulului de înmagazinare (E') și ale frecării interne (tan δ) în funcție de temperatură (T) sau sub forma variațiilor frecării interne (tan δ) în funcție de amplitudinea deformației relative. Un exemplu din care se pot observa aceste variații este prezentat în Figura 1, aliajul investigat fiind un aliaj

cu memoria formei binar Fe-Mn.



Figura 1. Termograme DMA tipice înregistrate la încălzirea aliajului Fe-17 %m Mn: (a) variația modului de înmagazinare cu temperatura; (b) variația frecării interne cu temperatura

Din Figura 1 se pot observa că materialul prezintă o transformare în stare solidă cu temperaturile critice A_s (început) și A_f (sfârșit), determinate prin metoda tangentei și existența unui maxim (peak) la o temperatură critică A_p , care corespunde mijlocului transformării martensitice precum și un maxim al frecării interne.

La aliajele pe bază de Fe-Mn, prezența maximului frecării interne este însoțit de variații ale modulului de înmagazinare, cum ar fi scăderea locală în timpul încălzirii, când temperatura se apropie de punctul critic A_f . Între temperaturile punctelor de început și de sfârșit al scăderii modulului la încălzire și respectiv cele corespunzătoare începutului și sfârșitului maximului frecării interne (tan δ), va exista mereu o discrepanță.

Scăderea suplimentară a valorii modulului de elasticitate, în timpul unei transformări de fază, este o caracteristică a majorității aliajelor. Un comportament tipic pentru variația frecării interne la încălzirea unui aliaj ce prezintă transformare în stare solidă este cel prezentat în Figura 1 (b). Se poate observa că graficul prezintă un punct de început și unul de sfârșit al transformării iar valoarea variației frecării interne revine, după transformare, la o valoare apropiată cu cea de dinaintea transformării. Există însă și aliaje la care modulul de înmagazinare prezintă o creștere în timpul transformării iar valoarea frecării interne, după transformare, rămâne în continuare la valori apropiate de valoarea maximă din timpul transformării. Această durificare poate fi asociată, în cazul aliajelor Fe-Mn-Si-Cr-Ni, cu tranziția antiferomagnetic \rightarrow paramagnetic, a austenitei γ (cfc), care are loc în timpul încălzirii la temperatura Néel, considerând că prezintă tranziția din stare antiferomagnetică în cea paramagnetică, fiind însoțită de creșterea modulului de înmagazinare cu până la 15GPa, într-un intervalul de 50 K.

Într-un material antiferomagnetic, spre deosebire de unul feromagnetic, există o tendință ca momentele magnetice ale electronilor valenți învecinați să indice în direcții opuse. Când toți atomii sunt aranjați într-o substanță, astfel încât fiecare vecin este "anti-aliniat", substanța este antiferomagnetică. Materialele antiferomagnetice au un moment magnetic net zero, ceea ce înseamnă că nici un câmp nu este produs de ei. În general, ordinea

antiferomagnetică poate exista la temperaturi suficient de scăzute, dispărând peste o anumită temperatură, temperatura Néel (numită după Louis Néel, care a identificat mai întâi acest tip de comandă magnetică). Deasupra temperaturii Néel, materialul este de obicei paramagnetic.

Într-un material paramagnetic există electroni nepereche, adică atomi orbitali sau moleculari ce conțin exact un electron. În timp ce electronii perechi sunt impuși de principiul excluziunii Pauli pentru a avea momentele lor magnetice intrinseci ("spin") îndreptate în direcții opuse, cauzând anularea câmpurilor lor magnetice, un electron neîmperecheat este liber să se alinieze cu momentul magnetic în orice direcție. Când se aplică un câmp magnetic extern, aceste momente magnetice tind să se alinieze în aceeași direcție cu câmpul aplicat, consolidându-l astfel.

3. Mod de lucru

În această lucrare de laborator materialul investigat va fi un aliaj Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni, obținut prin metalurgia 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 urmată de răcire cu aceeași viteză;
- 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 2 este prezentată termograma de variație a solicitărilor mecano-dinamice pentru o probă din aliajul sus-menționat. Proba a fost laminată la 1100°C, pentru a reduce secțiunea cu 30%, urmată de călire de punere în soluție la temperatura de 800°C, cu menținere 10 minute, urmată de călire în apă.



Figura 2. Variația frecării interne și a modulului de înmagazinare cu temperatura pentru o

probă din Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni

Din Figura 2 se poate observa variația frecării interne și a modulului de elasticitate cu temperatura. După cum se poate observa, aliajul prezintă două maxime ale frecării interne. Cel de-al doilea maxim aparține tranziției antiferomagnetic – paramagnetic. Se poate observa același comportament prezentat în literatura de specialitate, și anume durificarea materialului pe încălzire în intervalul de temperatură 304 - 340 °C precum și de menținerea variației frecării interne la valori apropiate celui de-al doilea maxim.

În timpul laboratorului studenții vor supune analizei DMA o probă din aliajul Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni, conform programul menționat. Termograma DMA obținută va fi evaluată cu ajutorul programului PROTEUS, rezultatele fiind înregistrate în tabelul 1.

			Intervalul de tempe	eratură în care s-a
Nr.	Creșterea modulului de	Temperatura	înregistrat ce-a de-	a doua creștere a
crt	înmagazinare, MPa	Néel, °C	frecării	interne
			Început, °C	Sfârșit, °C
1.				
2.				
3.		J.		
	DOARPE	ATRU		

Tabelul 1. Rezultate ale evaluării curbelor DMA_

Bibliografie

- 1. Baik, S. H. *High damping Fe-Mn martensitic alloys for engineering applications*, Materials Science and Engineering A, 438-440, (2006) p. 1101
- 2. Banks H. T., Pinter, G. A., (2001), *Hysteretic dumping, Encyclopaedia on vibration*, Academic Press, p. 6582001
- 3. O. Bouaziz, S. Allain C. P. Scott, P. Cugy D. Barbier, *High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: a review of the microstructure properties relationships*, **Current Opinion in Solid State & Materials Science** 15, p. 141 (2011)
- 4. W. Dejonghe, R. De Batist, L. Delaey *Factors affecting the internal friction peak due to thermoelastic martensitic transformation*, **Scripta Metallurgica** 10, p. 1125 (1976),
- E. Mihalache, B. Pricop, R. I. Comăneci, M. G. Suru, N. M. Lohan, M. Mocanu, B. Özkal, L. G. Bujoreanu, Structural Effects of Thermomechanical Processing on the Static and Dynamic Responses of Powder Metallurgy Fe-Mn-Si Based Shape Memory Alloys, Advances in Science and Technology 97, p. 153 (2016)
- 6. V.G. Gavriljuk, P.G Yakovenko, K. Ullakko, *Influence of nitrogen on vibration damping and mechanical properties of Fe-Mn alloys*, **Scripta Materiallia** 38, p. 931 (1998),
- 7. L. Néel, *Propriétées magnétiques des ferrites; Férrimagnétisme et antiferromagnétisme*, Annales de Physique (Paris) 3 p. 137 (1948).
- Magalas, L. B., Mechanical Spectroscopy Fundamentals, Solid State Phenomena 89, p. 1 (2003)
- 9. Montecinos, S., *Influence of microstructural parameters on damping capacity in CuAlBe shape memory alloys*, **Materias and Design**, 68 p. 215 (2015)
- R. B. Pérez-Sáez, V. Recarte, M. L. Nó, J. San Juan Anelastic contributions and transformed volume fraction during thermoelastic martensitic transformations, Physical Review B 57, p. 5684 (1998)
- J. Van Humbeeck, Y. Liu, *The high damping capacity of shape memory alloys*, In: Yahia L. (eds) Shape Memory Implants. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 46-60 (2000)
- 12. Van Humbeeck, J., *The martensitic transformation*, Materials Science Forum 366-368, p.382 (2001)
- 13. Xiaochun Wu T. Y. Hsu (Xu Zuyao) Effect of the Neel temperature, TN, on martensitic transformation in Fe–Mn–Si-based shape memory alloys, Materials Characterization, 45, p. 137 (2000)

Lucrarea de laborator nr. 5

Caracterizarea comportamentului mecano-dinamic a unui aliaj supus la solicitări mecanice cu frecvență variabilă

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop însușirea de către studenți a informațiilor legate de comportamentul unui aliaj metalic ce a fost supus unui ciclu de încălzire, cu frecvență variabilă, în cadrul analizorului mecano-dinamic DMA E Artemis.

2. Considerente teoretice

Una dintre cele mai utilizate metode de studiu DMA al materialelor este testarea acestora utilizând frecvențe multiple. Utilizatorii DMA din domeniul materialelor reologice sau al polimerilor depind de datele furnizate de DMA legate de comportamentul acestor materiale.

Efectele frecvenței pot fi studiate în diferite moduri de variație, cum ar fi: (i) scanări la o anumită frecvență sau într-un domeniu de frecvențe sau (ii) prin aplicarea unui program complex de frecvențe pentru a obține răspunsul materialului în respectivele condiții. Sunt utilizate, de asemenea, și tehnici speciale pentru a obține o colecție de date ce conțin răspunsul materialului în funcție de frecvență și temperatură pentru a putea dezvolta curbe complexe și pentru a studia *efectul frecvenței asupra modificărilor structurale* cauzate de variația temperaturii.

Pentru a putea aduna date despre comportamentul materialului utilizând diferite frecvențe, cea mai simplă și mai comună abordare este menținerea constantă a temperaturii și utilizarea scanării pe un interval de frecvențe de interes. Acest lucru poate fi realizat utilizând o serie de izoterme pentru a obține mai multe curbe ce vor forma apoi o suprafață de variație. Alternativ, se pot utiliza o serie de frecvențe, cum ar fi 1 Hz, 2,5 Hz, 5 Hz și 10 Hz, care vor fi adecvate unui grafic cu scară logaritmică. Utilizarea acestui tip de program este adesea cuplată cu o scanare de temperatură pentru a grăbi achiziția de date. Totuși, din moment ce sunt schimbate 2 variabile în același timp, există întrebări legate de acuratețea acestor date obținute. Astfel, trebuie făcute cel puțin două experimente la diferite viteze de scanare pentru a putea pune în evidență efectele temperaturii la diferite frecvențe. Ideal, scanările de frecvență ar trebui să fie aplicate izoterm.

Pentru a extinde intervalul de frecvențe studiat către frecvențe foarte joase sau foarte ridicate, ce sunt în afara capacității aparatului utilizat, sunt introduse adesea date de la fluaj sau de la experimente de rezonanță. Cu ajutorul fluajului obținem date cu privire la deformarea cu viteze foarte mici iar de la experimentele de rezonanță, deformații cu viteze mari. Datele obținute în urma acestor experimente pot fi adăugate doar dacă materialul se comportă similar

cu comportamentul la o scanare dinamică. Acest lucru nu este tot timpul adevărat, lucru ce poate fi observat în cazul unui poliuretan prezentat în Figura 1 și 2.



Figura 1. Metodele de obținere a informațiilor în urma variației frecvenței includ (a) utilizarea de frecvențe secvențiale, (b) degradarea în urma experimentelor de rezonanță și (c) unde complexe. Toate pot fi utilizate pentru a genera același tip de grafice



Log (af) Frecvență decalată

Figura 2. Comportamentul unui poliuretan utilizat în medicină supus la teste de fluaj și scanare de frecvențe pe DMA. Trebuie notat că rezultatele din testul de fluaj nu se suprapun peste cele obținute pe DMA

Efectul frecvenței asupra materialului investigat

Vâscozitate este principala caracteristică pentru care sunt folosite scanările de frecvențe. Figura 3 prezintă o scanare de frecvență a un material vâsco-elastic. În acest exemplu proba este în starea de tip cauciuc, peste T_g , însă tendințele și principiile ce vor fi discutate vor putea fi aplicate atât solidelor cât și lichidelor. În această figură putem observa variația modulului de înmagazinare și a părții complexe a vâscozității, pe scară logaritmică, cu frecvența. În primul rând trebuie menționat că la analiza scanărilor de frecvență se va urmări modul de variație a datelor și nu apariția de noi maxime sau tranziții.



Figura 3. Tendințe generale ale frecvenței. Este prezentat un exemplu de scanare a frecvenței din care se pot observa modificările comportamentului materialului odată cu variația frecvenței. Frecvențele joase permit materialului să se relaxeze și să răspundă; deci domină curgerea. Frecvențele înalte nu permit acest lucru și astfel domină comportamentul elastic. (2)

La frecvențe joase predomină comportamentul vâscos sau asemănător unui lichid. Dacă un material este deformat de-a lungul unei perioade lungi de timp, materialul va începe să curgă. Cum timpul este inversul frecvenței, asta înseamnă că ne putem aștepta la ca materialele să curgă mai mult la frecvențe joase. Pe măsură ce crește frecvența, materialul va deveni mai elastic. Acest comportament este similar cu ce se întâmplă odată cu modificarea temperaturii. Se știe că un polimer devine mai moale și mai fluid odată cu încălzirea acestuia și astfel trece prin tranziții ce duc la creșterea spațiului disponibil pentru deplasarea moleculelor. De-a lungul unor perioade de timp suficient de mari, sau frecvențe destul de mici, au loc modificări asemănătoare. Astfel, putem trece un polimer printr-o tranziție doar modificând frecvența.

Pe măsură ce se crește frecvența, depășim regiunea Newtoniană și începem să vedem o legătură între viteza de alungire, sau frecvență, cu vâscozitatea materialului.

După cum se poate observa din Figura 3 și modulul variază odată cu frecvența. Un material prezintă o creștere a comportamentului de tip elastic odată cu creșterea frecvenței de

testare iar curba modulul de înmagazinare tinde să crească odată cu frecvența. Variația modulului cu frecvența depinde de tranzițiile implicate. Peste T_g , curba modulul de înmagazinare tinde să fie plată și să prezintă o mică creștere odată cu creșterea frecvenței deoarece ne aflăm pe platoul cu comportament de tip cauciuc. Dacă se poate realiza o scanare a modulului pe un interval destul de larg al frecvenței (Figura 4) atunci graficul modul vs. frecvență va apărea ca inversul unei scanări de temperatură.

O altă utilizare a acestui tip de scanare este de a observa răspunsul materialului la diverse viteze de forfecare. Acest lucru este important deoarece multe dintre materiale sunt utilizate în diferite condiții. De exemplu, adezivii, bandajele sau lichidele fierbinți sunt folosite de obicei la frecvențe scăzute iar această proprietate este denumită tack (așezare) (Figura 5a). Atunci când sunt îndepărtate, acest proces are loc adesea la frecvență ridicată denumită peel (exfoliere)(Figura 5b).



Figura 4. Scanări de temperatură și frecvență. Este prezentată o comparație între modulele obținute variind frecvența si cele obținute variind temperatura. Această dependență este denumită echivalență timp-temperatură. (2)

Un exemplu de aplicație este banda adezivă de la care se cere o curge suficientă sub presiune la frecvențe joase pentru a putea umple porii materialului și astfel obține o bună legătură mecanică. Când banda este supusă apoi la exfoliere vrem ca materialul să fie foarte elastic astfel încât să nu se desprindă din porii materialului (1). Scanările cu frecvență variabilă ne permit să măsurăm aceste proprietăți pentru a putea ști dacă îmbunătățirea unei proprietăți nu o va afecta negativ pe cealaltă.

Un alt exemplu de utilizare al acestui tip de scanare este în cazul straturilor compozite pe bază de epoxi-grafit. Compozitele sunt adesea așezate manual și prin lipire mecanică a straturilor în aceeași probă. Materialul obținut este prevăzut să îndeplinească cerințele impuse pentru ambele procese (așezare și exfoliere). Totuși, pe măsură ce materialul îmbătrânește acesta devine nepotrivit fie pentru un proces fie pentru celălalt, depinde dacă a fost expus perioade lungi de timp fie la temperatura camerei fie a fost ținut în frigidere.



Figura 5. Tack și peel sunt două proprietăți care depind de intervale opuse de frecvență.
(a) Tack este răspunsul materialului la frecvențe joase ce implică așezarea materialului pe poziție. (b) Peel este răspunsul materialului la frecvențe ridicate. (2)

Mai trebuie menționat că odată cu scanarea unui interval mare de frecvențe, se întâmplă ca uneori fie materialul investigat fie instrumentul să se poarte ca o coardă de chitară și să intre în rezonanță atunci când sunt utilizate anumite frecvențe (Figura 6).



rezonanță. (2)

3. Modul de lucru

În această lucrare de laborator materialul investigat va fi un aliaj Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni, obținut prin metalurgia 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 urmată de răcire cu aceeași viteză;

- Parametrii dinamici utilizați: Amplitudine 200µm, Frecvențe 1, 5, 10 și 20 Hz, Forță dinamică utilizată 9 N.

După realizarea experimentului curbele obținute vor fi analizate cu ajutorului softwareului specializat Proteus.

În Figura 7 este prezentată termograma de variație a solicitărilor mecano-dinamice pentru o probă, din aliajul sus-menționat, ce a fost laminată la 1100°C, pentru a reduce secțiunea cu 30% după care a fost aplicat un tratament de călire de punere în soluție la temperatura de 800°C, cu menținere 10 minute, urmată de călire în apă.



Figura 7. Variația frecării interne și a modulului de înmagazinare cu temperatura și frecvența pentru o probă din Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni

Proba a fost supusă unui ciclu de încălzire la 4 frecvențe diferite: 1, 5, 10 și 20 Hz. Se poate observa că valoarea modulului de înmagazinare, în timpul încălzirii, nu este influențată semnificativ de variația frecvenței, variația fiind de 100 MPa, Figura 8. Și valoarea frecării interne este influențată de variația frecvenței, rezultatul putând fi observat din Figura 9 de unde se poate vedea ca diferența dintre prima frecvență, 1 Hz, si ultima de 20 Hz este de 0,021. Temperatura aleasă pentru punerea în evidență a variațiilor cauzate de frecvență este aleatorie, deoarece comportamentul prezentat în Figurile 8 și 9 se menține pe toată durata experimentului.

tan d *10-3



Figura 8. Variația modulului de înmagazinare la temperatura de 63 °C cu frecvența



Figura 9. Variația frecării interne la temperatura de 202 °C cu frecvența

În timpul laboratorului studenții vor supune analizei DMA o probă din aliajul Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni, conform programul menționat. Termograma DMA obținută va fi evaluată cu ajutorul programului PROTEUS, rezultatele fiind înregistrate în tabelul 1.

Frecvența	Variația modulului de înmagazinare		Variația medie a	Variația fre	cării interne	Variația medie a frecării interne
	T1	T2	modululul	T1	T2	
					0	
					<u>о</u> с	

Tabelul 1. Rezultate ale evaluării curbelor DMA

Jour PERMIRU

Bibliografie

- M. Popa, M. N. Lohan, Bogdan Pricop, L. G. Bujoreanu, Using DMA processing under dynamic regime and correlating internal friction variations with structural transitions in shape memory alloys, Poster PS1.141 on 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12) (2018)
- M. Popa, N.-M. Lohan, F. Popa, B. Pricop, L.-G. Bujoreanu, *Holding-temperature effects* on thermally and stress induced martensitic transformations in an FeMnSiCr SMA, Materials Today: Proceedings, DOI: 10.1016/j.matpr.2019.08.007 (2019)
- 3. Q.Z. Wang, D.M. Lu, C.X. Cui, M. Xu, J. Yang, *Internal friction of a CuAlMn shape memory alloy studied as a function of frequency*, **Materials Science and Engineering A**, 627 p. 277 (2015)
- 4. L-H. Lee, Ed., *Adhesive Bonding*, Ed., **Fundamentals of Adhesion**, Plenum Press, New York (1991)
- 5. Kevin P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, CRC Press, Boca Raton, London (1999)
- 6. Chu S.G. Dynamic Mechanical Properties of Pressure-Sensitive Adhesives in: Lee LH. (eds) Adhesive Bonding. Springer, Boston, MA (1991)

John Barren John MA (1