

NICANOR CIMPOEȘU

RAMONA CIMPOEȘU

# **Materiale Nemetalice**

*Îndrumar de laborator*

**Editura PIM**

Iași, 2015

Referenți științifici:

Prof.dr.ing.

Prof.dr.ing. Sergiu Stanciu

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iași

## CUPRINS

Noțiuni de protecția muncii și măsuri de prim ajutor.....	3
<i>Laboratorul nr. 1</i>	
Analiza proprietăților mecanice ale materialelor ceramice....	5
<i>Laboratorul nr. 2</i>	
Analiza proprietăților termice ale materialelor ceramice.....	20
<i>Laboratorul nr. 3.</i>	
Analiza termică a materialelor ceramice pentru aplicații la temperaturi foarte înalte (UHTC).....	31
<i>Laborator nr.4</i>	
Analiza microstructurală a materialelor ceramice compozite TiB <sub>2</sub> -SiC.....	45
<i>Laborator 5</i>	
Analiza efectului de memoria formei a materialelor polimerice.....	53
<i>Laboratorul nr. 6</i>	
Analiza chimică a materialelor compozite dentare cu matrice polimerică și elemente de ranforsare anorganice.....	76

## **Laboratorul 1.**

### **Analiza proprietăților mecanice ale materialelor ceramice**

#### **1. Scopul lucrării**

Lucrarea analizează proprietățile mecanice ale materialelor ceramice prin determinarea durității, a rezistenței la compresiune și la solicitări mecano-dinamice.

#### **2. Considerații generale**

##### **2.1 Considerații teoretice despre materiale ceramice**

Materialele ceramice utilizate pentru aplicații tehnice sunt cunoscute de mai mult de 200 ani dar ceramicele sintetice proiectate special au fost dezvoltate de aproximativ 40-50 ani. Chiar dacă ceramicele cu silicați și materialele refractare sunt, la bază, derivate din minerale naturale și obținute și prelucrate prin pași simpli de procesare, noua clasă de materiale, “avansate”, de înaltă tehnologie sau în termeni japonezi ceramice „fine” necesită trasee de fabricare diferite pornind de la o compoziție chimică foarte bine stabilită, fină și înalt purificată până la materiale obținute artificial. Aceste materiale au fost create pentru aplicații distincte în care materialele convenționale cum ar fi metalele și polimerii nu au avut rezultatele scontate. Datorită variației foarte mari de proprietăți chimice, electrice, biologice și mecanice pe care materialele ceramice le prezintă aproape că nu există nici o aplicație socială sau industrială fără aportul elementelor ceramice (tabelul 1) [1-3]. În cadrul industriilor electronicii și de producție, cât și în tehnologiile ce presupun materiale rezistente la temperaturi extrem de mari și la medii extrem de corozive, ceramicele pentru tehnologii înalte joacă un rol

foarte important de materiale cheie. Tehnologiile și procesele noi au putut apărea și evolua doar datorită ceramicilor prelucrate special.

Surprinzător această dezvoltare a fost inițiată de cercetătorii materialelor metalice sau mai precis de metalurgiștii pulberilor mai înalt decât de ceramiștii tradiționali. Motivul pentru acest lucru este faptul că acest procedeu de obținere folosit pentru realizarea de părți metalice prin topirea pulberilor și sintetizare a fost investigat la nivel fundamental încă din anul 1920 pentru materialele refractoare sau oțeluri și pentru materialele foarte dure care nu pot fi turnate sau prelucrate pe altă cale.

Tabelul 1. Clase de materiale ceramice și domenii de aplicativitate

Grup de materiale	Proprietăți	Aplicații cărămizi
Ceramide tradiționale	Rezistență la compresiune	Articole ceramice Hollow
	Densitate + rezistență	Produse structurale de lipire
	Densitate + rezistență la uzură	Produse refractare
	Rezistență la coroziune și căldură	Discuri și elemente de măcinare
	Duritate	Ceramici ingineresti
	Rezistență și reziliență	-
Ceramide structurale	Biocompatibilitate	Bioceramide
	Proprietăți nucleare	Ceramice pentru aplicații nucleare
	Rezistență la coroziune	Ceramice pentru chimie
	Proprietăți catalitice	-
	Rezistivitate electrică	-
Ceramide funcționale	Proprietăți dielectrice	Ceramice electrice
	Susceptibilitate magnetica	-
	Anizotropie	Ceramice magnetice
	Proprietăți optice	Ceramice optice

Dezvoltarea simultană a ceramicilor de mare reziliență pe bază de nitruri de zirconia și acelor foarte rezistente la uzură pe bază de nitruri de siliciu s-a observat o modalitate promițătoare de a depăși cele mai mari dezavantaje ale ceramicilor tradiționale și anume fragilitatea lor.

Un domeniu de aplicații în continuă creștere, este legat de comportamentul excepțional al materialelor ceramice la uzură: în aplicații ca scule de tăiat și elemente de sablare. În ultimele decenii sablarea cu elemente ceramice și sculele de tăiat au avut un impact

ridicat asupra tehnologiilor de producție a materialelor metalice. Noile mașini de strunjit și de frezat ce au fost cerute pe piața prin dezvoltarea prelucrării materialelor necesită materiale cu o duritate și o rigiditate crescută care să fie capabile să lucreze la viteze mari de prelucrare, temperaturi ridicate și realizarea de suprafețe libere foarte fine. Tehnicile numerice de control pentru prelucrarea materialelor metalice au apărut în primul rând datorită dezvoltării ceramicilor pe bază de aluminiu și nitruri de siliciu prin reproductibilitatea proceselor tehnologice pe baza calității reproducerii proceselor pe baza caracteristicilor materialelor ceramice.

Unul dintre cele mai mari progrese în domeniul materialelor ceramice este înțelegerea de bază a mecanismelor de inițiere a fisurilor și a strategiilor de minimizare a fragilității materialelor ceramice.

Ceramicele funcționale utilizate în cadrul componentelor dispozitivelor electrice sau electronice cum ar fi: condensatoarele piezo-ceramice, traseele pentru microcipuri, prize pentru scânteiere etc., sunt obținute prin tehnicile de creștere a filmelor subțiri sau procesele de extruziune în pregătirea unei rugozități potrivite a suprafeței [4-7].

## **2.2 Mecanismele de uzură a materialelor ceramice**

Datorită legăturilor parțial covalente, parțial ionice materialele ceramice sunt extrem de dure și de rezistente la coroziune fapt ce conduce la o rezistență foarte bună atât la temperatura camerei cât și la temperaturi înalte. Un factor de limitare important rămâne însă rigiditatea și susceptibilitatea la fisurare. Rigiditatea ridicată, duritatea ridicată și automat fragilitatea ridicată au la bază capacitatea redusă de deformare a rețelei cristaline față de proprietățile metalelor și a polimerilor. La temperaturi joase energia eforturilor în apropierea unei fisuri nu poate fi amortizată prin mișcarea dislocațiilor sau prin fluaj. În comparație cu materialele metalice energia de activare pentru deplasarea dislocațiilor este atât de mare astfel încât rezistența maximă la fisurare este cu mult depășită. Deoarece structura cristalină

a ceramicilor are o simetrie scăzută față de materialele metalice chiar și o creștere a temperaturii în apropierea punctului de topire nu duce la activarea cu alunecare a mai mult de 2 sau 3 sisteme de dislocații. De aceea deformabilitatea plastică rămâne slabă ceea ce conduce încă la o fragilitate ridicată și o densitate ridicată chiar și la temperaturi mari. Discutând în termeni de relații între tensiune și de deformare, domeniul linear de deformare elastică este urmat imediat de o distrugere totală și instantă a materialului cu o eliberare a întregii cantități de energie elastică a tensiunii (figura 1). Acesta este în particular cazul în care energia înmagazinată a energiei tensiunilor depășește lucrul mecanic la fisurare necesar formării unei noi fisuri la suprafață sau la vârful unei fisuri preexistente sau a unor zone de neomogenitate microstructurală o dată cu acumularea tensiunilor de întindere.

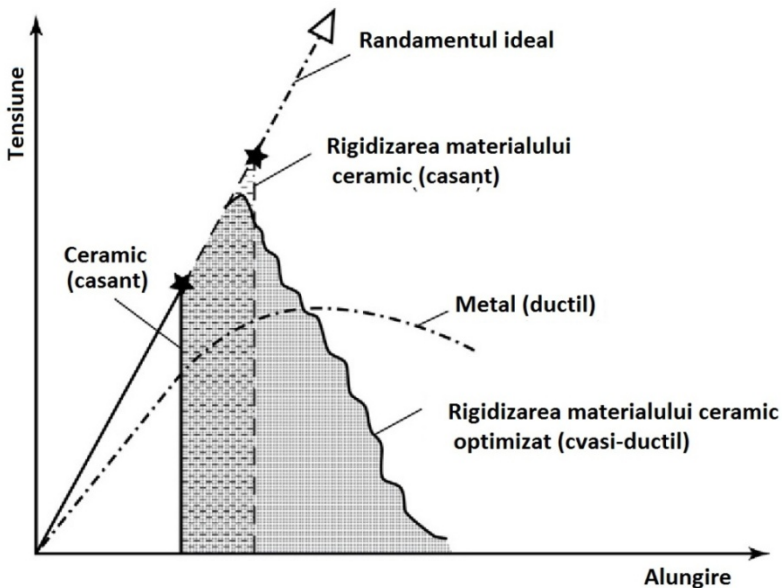


Figura 1. Curba tensiune-deformație pentru materialele ceramice și materialele metalice

O mărime ce caracterizează lucrul mecanic pentru fisurare este legată de factorul intensității critice a tensiunii  $k_{ic}$  denumit și rezistența

la fisurare. Factorul critic al intensității tensiunii, descrie o instabilitate particulară a tensiunii aplicată la vârful unei fisuri, care este necesară pentru ca fisura să se propage în continuare. Rezistența maximă la fisurare  $\sigma_c$  reprezintă un parametru mecanic important care descrie tensiunea critică la întindere sau încovoiere care este necesară pentru inițierea unei fisuri. Pentru materialele casante cum ar fi sticlele și majoritatea ceramicilor ne-ranforsate rezistența la fisurare și reziliența la fracturare sunt corectate prin așa numita ecuație a lui Griffith:

$$\sigma_c = Y \frac{k_{ie}}{\sqrt{a}} \quad (1)$$

În această ecuație  $Y$  reprezintă un factor geometric care descrie forma și poziția unei neomogenități microstructurale, de exemplu o fisură sau un por iar  $a$  este alungirea maximă a acestei neomogenități particulare, lungimea fisurii sau diametrul porului. Această ecuație a fisurării mecanice nu doar corelează parametrii mecanicii de bază dar prezintă și direcția unei viitoare îmbunătățiri a proprietăților și conține și înțelegerea de bază a statisticilor fisurării. Datorită faptului că parametrii geometrici sunt implicați în descrierea inițierii unei fisuri rezistența materialelor nu poate fi descrisă ca o singură constantă valabilă pentru un anumit produs dar este, de fapt, o funcție a probabilității distribuției spațiale a defectelor microstructurale supercritice [8, 9].

Deoarece modulul lui Young este dat de relația dintre tensiune și alungire, o altă proprietate foarte importantă pentru uneltele de tăiere și pentru prelucrarea mecanică a suprafețelor este duritatea. Duritatea unui material este definită ca fiind rezistența unui material împotriva penetrării cu un dispozitiv de testare. Din punct de vedere al fizicii duritatea este legată de proprietățile de matrice a cristalelor și poate fi determinată doar din forțele interatomice. În practică însă, duritatea este o proprietate combinată ce implică caracteristici microstructurale cum ar fi porozitatea, dimensiunea grăunților, limite între grăunți, deplasarea dislocațiilor, fisurarea prin clivaj și alte proprietăți de



material dependente de geometrie sau temperatură. În cazul aplicațiilor complexe cum ar fi sculele de tăiat nu se poate discuta despre aceste proprietăți mecanice doar la temperatura camerei. Datorită suprafeței de contact foarte reduse dintre scula tăietoare și materialul prelucrat se poate ajunge la temperaturi foarte mari la interfața dintre materialul de lucru și materialul (de obicei metalic) de tăiat. În aceste cazuri este necesar să se analizeze dependența rezistenței, a rezilienței, a durtății și a modulului lui Young în funcție de temperatură cât și a altor proprietăți termo - fizice cum ar fi expansiunea termică și comportamentul la șoc termic. În afară de aceste modificări la contactul dintre materialul ceramic și materialele metalice se poate iniția o reacție chimică în condițiile de presiune și temperatură foarte ridicate în punctul de contact.

Chiar dacă există numeroase teorii despre mecanismele de fisurare dezvoltate pentru a descrie comportamentul în lucru al materialelor casante predicția proprietăților de uzură din proprietățile mecanice este greu de realizat deoarece interacțiunile dintre diferite cuple sunt foarte diverse.

În mod general sculele, din materiale ceramice, și materialele de prelucrat, metalele, nu se găsesc într-un contact simplu și un al treilea mediu cum ar fi agenții de răcire, materialele de lubrifiere, aditivii abrazivi, bucăți din piesele de lucru, materiale dure și o parte din atmosfera de lucru (sub formă gazoasă, lichidă sau solidă) pot alcătui un mediu care contribuie mult la particularitatea mecanismelor de uzură. Ținând cont de acest al treilea mediu se pot distinge 4 efecte de bază în urma prelucrării suprafețelor:

- oboseala suprafeței;
- modificarea suprafeței;
- aderarea suprafeței;
- reacțiile tribochimice.

Figura 2 prezintă schematic interacțiunile de bază, mecanismele și efectele, ce pot fi observate în fenomenele de frecare. Cazul de uzură prin alunecare conduce la îndepărtarea materialului prin creșterea de formațiuni de punte între materialul sculei prelucrătoare și

materialul de prelucrat, formarea fisurilor prin delaminare și deschiderea limitelor dintre grăunți ce pot fi vizualizați în figura 3.

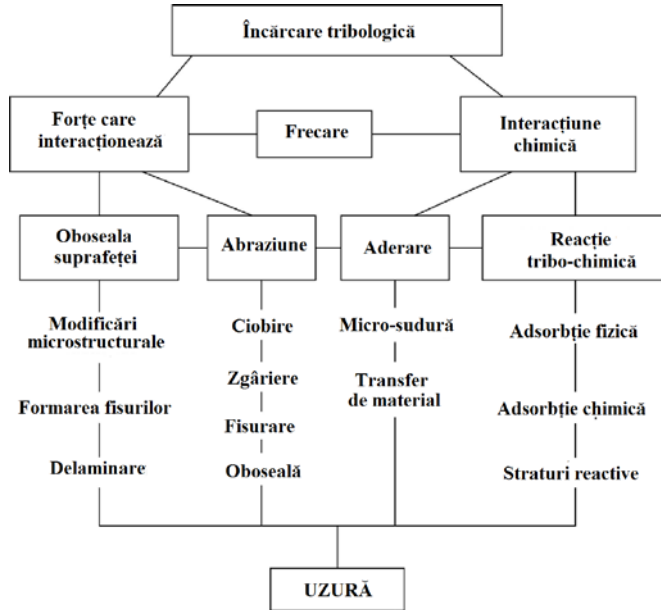


Figura 2. Principalele mecanisme și efecte ale uzurii

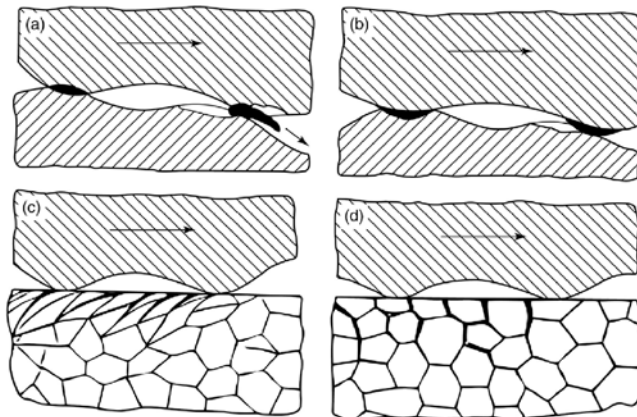


Figura 3 Efectele la suprafață ale uzurii prin alunecare (Zum Gahr) (a-b) îndepărtarea de material prin ciobirea materiei; c) formarea fisurilor prin delaminare (limitelor dintre grăunți alunecă și se scindează); d) formarea fisurilor prin deschiderea limitelor dintre grăunți

### 2.3 Duritatea materialelor ceramice

S-a menționat faptul că pe lângă rezistența la fisurare duritatea este proprietatea care determină rezistența la uzura abrazivă. În figura 4 este prezentată dependența durității de temperatură pentru câteva materiale ceramice importante în funcție și de variația durității diamantului sau a nitrurii cubice de bor (CBN). Datorită legăturilor sale perfecte de tip covalent diamantul este cel mai dur material natural sau sintetic cunoscut. Teoretic și alte materiale sunt foarte dure, chiar mai dure decât diamantul, dar acest lucru a fost determinat doar prin calculul forțelor inter-atomice. Compuși precum  $C_3N_4$  sunt stabili la presiuni disponibile tehnic și sunt doar ipotetic condiționați pentru materiale foarte dure și au fost analizate sub forma unor acoperiri în substraturi de nitruri de siliciu. Chiar dacă diamantul este un produs cu un cost de obținere ridicat, echipamentele de tăiere realizate din diamant policristalin sunt excesiv folosite în diverse procese de prelucrare mecanică. Datorită meta-stabilității în condiții normale de presiune diamantul are dezavantajul de a se transforma la temperaturi mai mari de  $500 \div 600$  °C. După transformarea din sistemul cubic în hexagonal, care are o structură mai slab legată, diamantul suferă o înmuiere a materiei fapt ce cauzează o descreștere a durității [10].

Un comportament similar a fost observat la nitrura de bor în sistem cubic care este tot un compus obținut la mare presiune cu o structură similară diamantului. Acest material trece de asemenea la o structură tip grafit de nitrură de bor hexagonală ( $B_4N$ ) și prezintă aceeași descreștere în duritate dar la temperaturi mult mai mici. Al treilea material ca duritate este carbura de bor  $B_4C$  care nu prezintă transformare de fază. Aceasta este urmat de carbura de siliciu  $SiC$ , nitrura de siliciu  $Si_3N_4$  și în final de o serie de boruri și carburi ale metalelor de tranziție care au, totuși, doar  $20 \div 25$  % din duritatea unui diamant și 50% din duritatea unei carburi de bor. Pentru interes industrial, la ora actuală, cel mai cercetat oxid ceramic este  $B_6O$  urmat de  $Al_2O_3$  și  $MgAl_2O_4$ , figura 4.

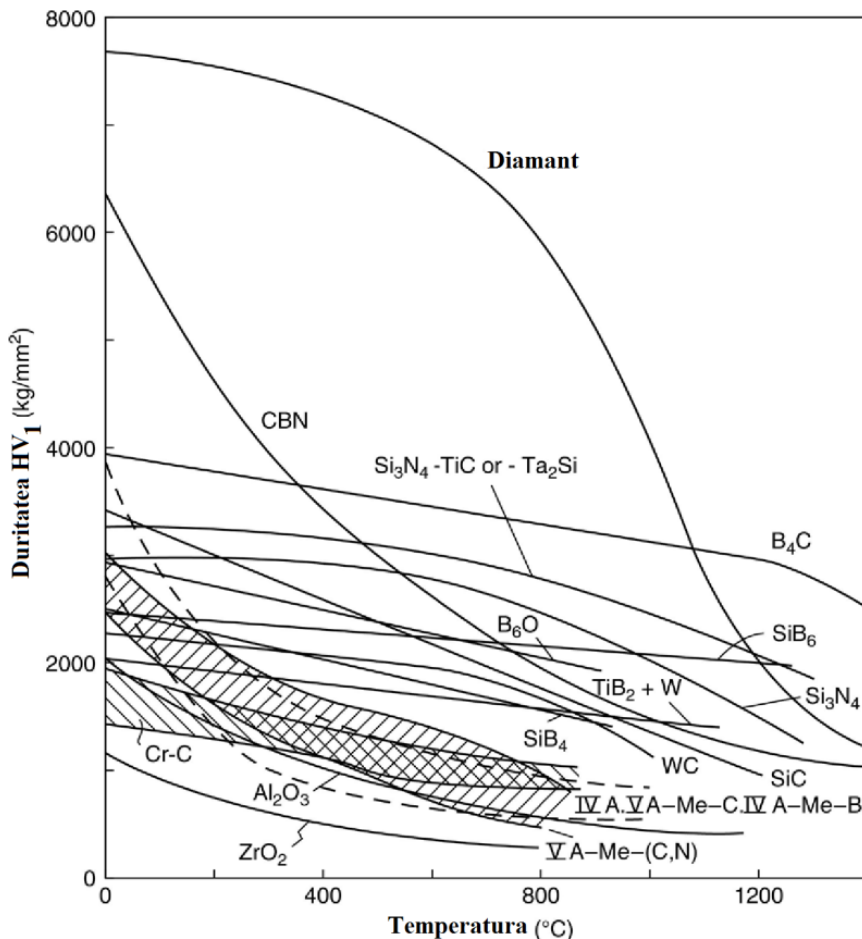


Figura 4. Dependența durității materialelor ceramice cu variația temperaturii

În comparație cu aceste materiale zirconia,  $ZrO_2$ , este mai degrabă moale, cu o duritate de 800 până la 1100  $kg/mm^2$  la temperatura camerei și cu o scădere a rezistenței odată cu creșterea temperaturii. Zirconia este un compus foarte important în compozitele cu oxizi ceramici fiind responsabilă de o creștere semnificativă a rezistenței la rupere a acestor materiale compozite. Un alt material cu aplicații practice este  $SiO_2$  care are o duritate în jurul valorii de 600  $kg/mm^2$  dar care prezintă o creștere bruscă în duritate la 1500  $kg/mm^2$

la temperatura de 573°C pe baza transformării reversibile către o structură caracteristică temperaturilor înalte.

## 2.4 Rigiditatea

Rezistența la rupere a materialelor monofazice în termeni de particule izolate depinde în mare măsură de rețeaua cristalină și de forțele interatomice ce determină legătura dintre planele particulare la clivaj. În mod particular planele rețelei sunt ocupate de o cantitate echivalentă electrostatic de anioni și cationi (tipice rocilor de sare) sau mai slab legate ce separă unități substructurale de energie joasă cu legături saturate intern (tipice pentru cleiuri și mica) pot fi căi preferențiale pentru clivaj.

Alumina, de exemplu, prezintă un clivaj preferențial de-a lungul planelor romboedrice în timp ce celelalte plane prezintă o ruptură conoidală neregulată tipică sticlelor. Acest lucru poate fi observat, uneori, după sablarea unor ceramici de alumina dacă particulele singulare sunt parțial extrase din material.

Carburile de B, carburile de Si,  $ZrO_2$  și nitrurile de Si sub formă de particule prezintă uzual, o ruptură la suprafața conoidală, de exemplu superconductorii la temperatură înaltă prezintă un clivaj pronunțat de-a lungul planului bazal. În cazul sculelor de ascuțire grăunții de diamant cedează, uneori, printr-un clivaj perfect de-a lungul planului piramidal (111) în timp ce fisurile CBN se fracturează de-a lungul planului romboedric (101) [11].

În cazul ceramicilor policristaline rezistența la rupere este puternic afectată de microstructură, de dimensiunea grăunților, forma grăunților, fazele intergranulare și tensiunile reziduale ce influențează propagarea fisurii. Mai mult cuantificarea rezistenței la rupere este foarte dependentă de procedura de testare. În tabelul 2 sunt prezentate câteva date cu privire la factorul intensității tensiunii critice **K<sub>IC</sub>** pentru materiale monofazice.

Tabelul 2. Proprietățile mecanice ale ceramicilor

Materiale	Rezistența la rupere $k_{Ic}$ (MPam <sup>1/2</sup> )	Rezistența la îndoire $\sigma_b$ (MPa)	Duritatea HV (GPa)	Modulul lui Young E (GPa)
Nitrura cubică de B	15÷17	700÷1000	70÷90	700÷720
CBN	4,5÷6	-	-	-
Diamant	9÷10	1000÷2000	80÷100	910÷1050
Carbura de B; B <sub>4</sub> C	2,5÷3,6	250÷450(800)	25÷45	420÷450
B <sub>4</sub> C + SiC	2,5÷4,5	300÷600(1200)	25÷35	420÷450
B <sub>4</sub> C+TiB <sub>2</sub>	3,5÷5,5	450÷800(1100)	25÷35	430÷450
Carbura de Si SiC	2,5÷4,0	300÷450(800)	18÷25	410÷450
SiC+TiC	5,5÷6,5	450÷650(800)	81÷20	-
SiC+TiB <sub>2</sub>	5,5÷8,0	450÷800(900)	18÷25	420÷480
Carbura de W, WC	5,5÷7,7	400÷500	20÷28	700÷720
Carbura de titan, TiC	3,5÷4,5	240÷280(400)	25÷30	450÷470
TiB <sub>2</sub>	4,5÷6,0	450÷600	22÷30	550÷570
Nitrura de siliciu SSN sintetizat	5÷5,5	400÷650(1100)	15÷18	150÷320
HPSN (presare la cald)	5÷8	700÷1000(1300)	15÷20	250÷340
GPSN (presare cu gaz)	6÷9	600÷900(1200)	15÷20	280÷340
Legat prin reacție RBSN	2÷4	250÷300	10÷12	80÷220
SiAlON				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3÷8,5	600÷900	12÷16	200÷320
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +MgO	3÷6	400÷600	12÷16	200÷300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5÷4,5	250÷400(600)	18÷20	300÷330
ZTA:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	4,0÷9(15)	400÷800(1200)	15÷20	200÷250
Zirconia				
ZrO <sub>2</sub> cubic	2,8÷3	240÷260	10÷15	100÷200
Mg PSZ	6÷9	500÷700	9÷11	200÷210
Y-TZP	4,5÷9,0(20)	400÷1200(2000)	8÷12	200÷210

Valori foarte mari ale durtății sunt raportate pentru CBN, diamant, carbura de wolfram și carbura de titan. În cazul materialelor super-dure aceste valori au fost calculate sau măsurate prin metode indirecte deoarece nu s-au putut analiza prin testele clasice cu diamant sau nitrură cubică de bor. În comparație cu metalele dure (Co, Cr, WC) rezistența la ruperea a materialelor dure pure cum ar fi SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt destul de slabe.

După cum a fost menționat se poate obține o creștere a rezistenței la rupere prin proiectarea microstructurală a ceramicilor multi-componente unde este uzuală chiar o dublare a valorii. Acesta este cazul, de exemplu, ceramicelor de alumina ce sunt ranforsate cu zirconia sau în cazul componentelor SiC – TiB<sub>2</sub> (tabelul 2).

## 2.5 Rezistența la rupere

În figura 5 este prezentată dependența de temperatură a rezistenței la rupere pentru câteva materiale dure. Valorile raportate sunt valabile doar pentru unele microstructuri particulare. În general rezistența la temperatura camerei și cea de la o temperatură înaltă depind foarte mult de distribuția neomogenităților microstructurale și de distribuția fazelor intergranulare.

În cazul materialelor ceramice pe bază de nitrură de siliciu (SiN), de exemplu, materialele au fost dezvoltate la temperatura camerei cu o rezistență mai mare de 1000 MPa și își menține această valoare până la 800÷1000°C urmând o scădere a rezistenței la 600÷800 MPa la temperaturi mai mari [12].

Alte materiale bazate pe nitruri de siliciu au o rezistență de 800 MPa la temperatura camerei dar își mențin această valoare pana la aproximativ 1200°C. Acest lucru depinde de mărimea grăunților cât și de volumul, raportului și de temperatura de transformare a fazelor intergranulare. După cum este prezentat în figura 5 rezistența materialelor ceramice rămâne în mod normal constantă până la temperaturi de 600÷800°C urmată de o descreștere mai mare sau mai mică în funcție de materialul ceramic.

Oxidarea materialelor ceramice de-a lungul limitelor dintre grăunți este urmată de propagarea unor fisuri induse prin tensiune pe zonele corodate în timpul funcționării și se realizează o descreștere semnificativă a rezistenței reziduale la temperaturi mai mari de 600°C.

Pe lângă nitrurile de siliciu și nitrurile de aluminiu siliciu carburile de siliciu se comportă foarte bine deoarece prezintă o rezistență ridicată la oxidare și o menținere a rezistenței la temperaturi ce depășesc 1000°C datorită lipsei straturilor intergranulare sticloase și prin formarea unui strat de pasivare de siliciu ce poate chiar sigila fisurile de la suprafață

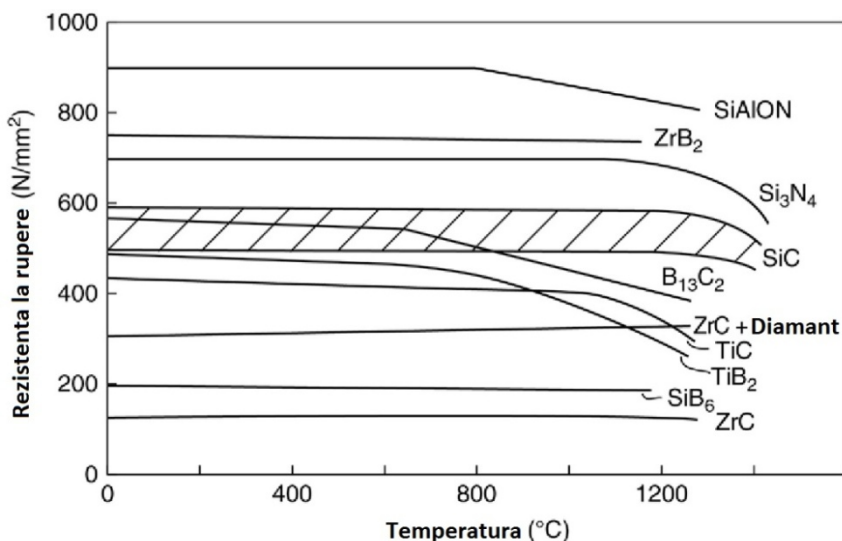


Figura 5. Dependența rezistenței la rupere a materialelor de variația temperaturii

Dezavantajul materialelor care conțin faze sticloase este, tot, deformarea plastică prin fluaj ce reprezintă un risc semnificativ de distrugere totală a materialelor precum sculele din nitruri de siliciu.



### **3. Modul de lucru**

Pentru analiza durității unor materiale ceramice se vor preleva probe pătrate, 25x25x5 mm, prin procedee mecanice de debitare. Se va analiza duritatea unor materiale ceramice experimentale prin utilizarea unui durimetru universal pentru 5 zone diferite de material nemetalic.

Pentru analiza rezistenței la compresiune se vor pregăti probe cilindrice din material ceramic cu diametrul de 3,5 și înălțimea de 7 mm. Experimentele se vor realiza pe un echipament hidraulic Instron cu încărcare mecanică până la distrugerea materialului.

Probe dreptunghiulare, 25x5x1 mm, din materiale ceramice vor fi pregătite pentru analiza caracteristicilor de elasticitate pentru domeniul de temperatură între TC (temperatura camerei) și 200 °C. Se va determina modulul de elasticitate a unor materiale ceramice prin analiză mecano-dinamică pe un echipament DMA Netzsch 402 aflat în dotarea Facultății de Știința și Ingineria Materialelor din Iași.

### **4. Conținutul referatului**

1. Listarea la imprimantă sau copierea manuală a scopului lucrării și a considerațiilor generale din baza de date electronică a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor;

2. Interpretarea rezultatelor experimentale și însoțirea acestora de comentarii în consens cu scopul lucrării și considerațiile generale ale lucrării.

### **Bibliografie**

- [1] Danzer R. Lebensdauerprognose hochfester metallischer Werkstoffe im Bereich hoher Temperaturen, Metallkundlich-Technische Reihe 8. In: Petzow G, Jeglitsch F, editors. Berlin, Stuttgart: Borntrager; 1988.

- [2] Rice RW. Mechanisms of toughening in ceramic matrix composites. In: Proceedings of 9th Annual Conference of Composites and Advanced Ceramic Materials, Cocoa Beach, Florida, 1985; and in *Ceram Eng Sci Proc* 1985; 7, The American Ceramic Society Inc., Columbus, OH, 589 ff.
- [3] Faber KT, Evans AG. Crack deflection processes-I. Theory, II. Experiments. *Acta Met* 1983;31:565–84.
- [4] A. Mukhopadhyay, G.B. Raju, B. Basu, A.K. Suri, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009), 505–516.
- [5] G.B. Raju, B. Basu, N.H. Tak, S.J. Cho, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2119–2128.
- [6] B. Zou, C.Z. Huang, J.P. Song, Z.Y. Liu, L. Liu, Y. Zhao, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 35 (2012) 1–9.
- [7] S. Torizuka, K. Sato, H. Nishio, T. Kishi, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1606–1610.
- [8] T. Kitagawa, A. Kubo, K. Maekawa, *Wear* 202 (1997) 142–148.
- [9] J.J. Melendez-Martinez, A. Dominguez-Rodriguez, F. Monteverde, C. Melandri, G. de Portu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2543–2549.
- [10] P. Hu, Z. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1021–1026.
- [11] J. Zou, G.J. Zhang, C.F. Hu, T. Nishimura, Y. Sakka, H. Tanaka, J. Vleugels, O. Van der Biest, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2519–2527.
- [12] J. Zou, G.J. Zhang, J. Vleugels, O. Van der Biest, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1609–1614.

## **Laboratorul 2.**

### **Analiza proprietăților termice ale materialelor ceramice**

#### **1. Scopul lucrării**

Lucrarea analizează caracteristicile termice de bază ale materialelor ceramice. Se urmărește determinarea conductivității termice a materialelor experimentale și a reactivității chimice a materialelor ceramice la diverse temperaturi.

#### **2. Considerații generale**

##### **2.1 Considerații teoretice privind conductivitatea termică a materialelor ceramice**

Conductivitatea termică are un rol foarte important în special în cazul materialelor ceramice care sunt folosite la temperaturi mari și la mai multe cicluri de încălzire. Diferit de materialele metalice, care posedă o conducție termică excelentă, temperatura în punctul de contact a materialelor ceramice poate crește la mai mult de 1200 °C și poate conduce la formarea unor tensiuni și a riscului de fisurare prin efect termic major. În cazul diamantelor acestea au o conductivitate termică extraordinară.

În cazul sculelor ceramice, tăierea intermitentă, impactul repetat și o acțiune solicitantă continuă a particulelor singulare conduce la o situație critică alcătuită din încărcări termice urmate de șocuri termice și cedarea materialului prin oboseală termică. În cazul materialelor ceramice active, înmagazinarea temperaturii în volume foarte mici de suprafață poate crea creșterea locală a temperaturii până la valori aproape sau peste punctul de topire al materialului ceramic iar împreună cu tensiunile multiaxiale pot conduce la o deformare plastică observată experimental [1]. Conductivitatea termică este unul

din factorii importanți în consolidarea rezistenței la uzură a materialelor ceramice. Din figura 1 se observă că diamantul este materialul cu cea mai bună conductivitate termică datorită legăturii covalente perfecte pe care o posedă. Diamantul este urmat de nitrura de aluminiu de înaltă puritate (AlN), material care este utilizat în obținerea substraturilor electronice dar care se încadrează și ca material dur. Aceste 2 materiale sunt urmate de carbura de siliciu de mare puritate, apoi de carburile metalelor tranzitive și de boruri ce posedă proprietăți de transport asemănătoare metalelor. După cum se observă din diagramă conductivitatea termică nu este o funcție doar de structură cristalină a compușilor particulari dar este, de asemenea, influențată și de impurități iar în cazul materialelor policristaline de limitele dintre grăunți ce acționează ca niște bariere pentru transportul de fotoni. În același mod porii pot intercepta fotonii și pot cauza o scădere mare a conductivității termice [2].

În comparație cu borurile, carburile și nitrurile cu legături metalice și covalente conductivitatea termică a oxizilor este mică. Zirconia ( $ZrO_2$ ) se comportă ca un izolator aproape perfect fapt ce conduce la limitarea aplicațiilor practice ca material rezistent la uzură chiar dacă rezistența sa la rupere este foarte bună. Pentru selecția materialelor ceramice ce urmează a fi utilizate în medii oxidante la temperaturi mari, ca aplicații de materiale dure, pentru elemente active sau doar materiale simple de contact, se ține cont și de rezistența la oxidare a materialelor. Din datele prezentate în literatura de specialitate despre viteza de oxidare, în special despre o viteză constantă de oxidare prezintă un domeniu foarte larg de valori. Această variație poate fi explicată fie prin variația microstructurii materialelor fie prin particularitățile aditivilor și a dopanților ce pot modifica semnificativ comportamentul chimic al materialelor ceramice [3].

Tratamentele utilizate pentru caracterizarea rezistenței la oxidare sunt de cele mai multe ori diferite iar valorile obținute nu pot fi comparate. În acest sens, figura 2, prezintă doar tendințele rezistenței la oxidare a unor materiale ceramice. Cele mai puțin sensibile

materiale sunt compuși pe baza de siliciu, cum ar fi siliciura de bor,  $\text{MoSi}_2$  carbura de Si și nitrura de Si.

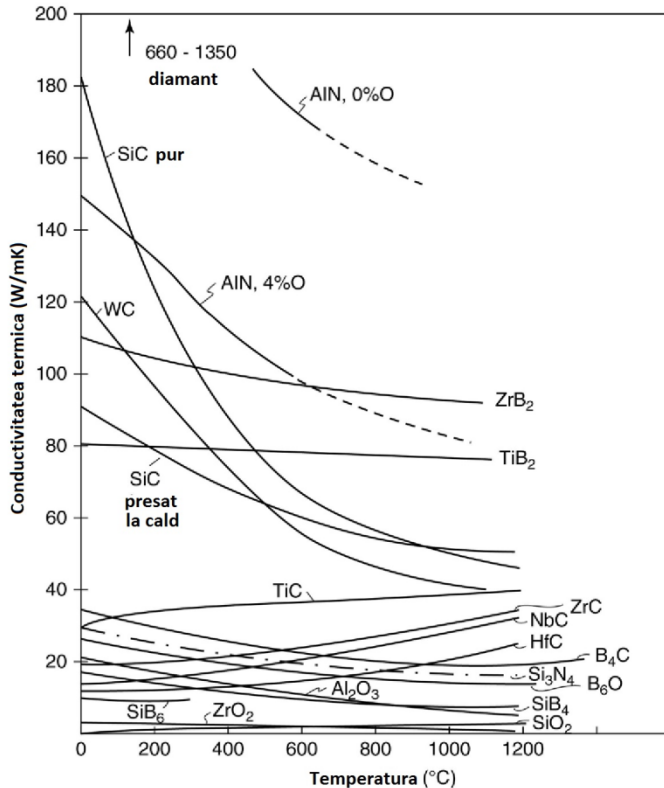


Figura 1. Conductivitatea termică a compușilor ceramici

Aceste materiale formează un strat relativ dens de silica ( $\text{SiO}_2$ ) pe suprafața expusă atmosferic, strat ce previne difuzia oxigenului în interiorul materialului masiv. Stabilitatea acestui strat de oxid a fost demonstrată în laborator prin diverse experimente, devenind discutabilă dacă materialele sunt expuse la medii agresive ce conțin elemente volatile alcaline, soluții alcaline sau dacă poate fi îndepărtat prin uzură abrazivă sau de impact. În acest caz materialul va fi consumat prin oxidare continuă și prin îndepărtarea continuă a straturilor de oxizi nou formate. Carbura de bor, nu este prezentată în

figura 2, nu prezintă nici o variație semnificativă a greutateii în urma expunerii în aer, astfel prin oxidare nici un câștigă și nici nu pierde în greutate.

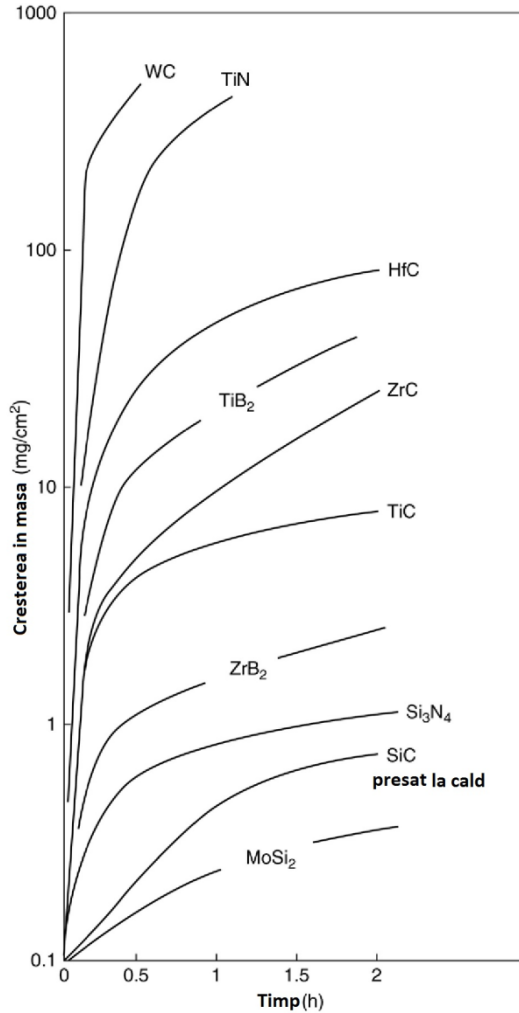


Figura 2. Comportamentul la oxidare în funcție de timpul de expunere a unor materiale neoxidice expuse la 1000°C

În practică creșterea greutateii probei prin formarea straturilor de oxizi de bor și masa pierdută în timpul evaporării oxidului de bor

se balansează și cauzează menținerea unei greutate constante a materialului până la 1000 °C când toate carburile de bor se vor transforma în oxizi de bor. Borurile materialelor de tranziție și toate carburile comportă o oxidare severă în timpul primei perioade de expunere urmată de o variație aproape parabolică în timp [4].

## 2.2 Reactivitatea chimică a materialelor ceramice

Pentru minimizarea uzării chimice la temperaturi înalte reacțiile dintre materialele aflate în contact și materia apărută în urma lucrului mecanic dintre cele 2 trebuie în general excluse sau măcar să fie foarte reduse. Acest fenomen are loc deoarece materialele sunt în echilibru termodinamic în domeniul de temperaturi presupus sau că ambele materiale au o entalpie de formare foarte scăzută, ceea ce reprezintă o măsură a stabilității celor 2 compuși. În figura 3 este prezentată entalpia de formare a unor materiale structurale.

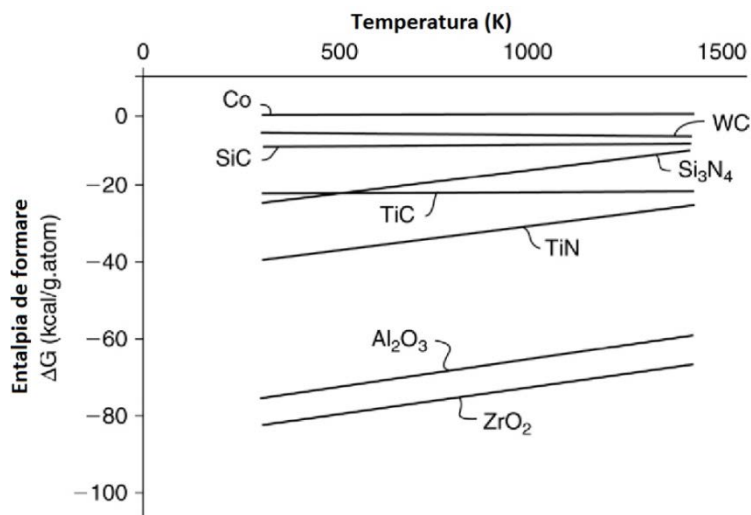


Figura 3. Entalpia de formare a unor materiale ceramice dure

S-au obținut numeroase diagrame de fază prin investigații experimentale și modelare termodinamică pe calculator. De exemplu, în figura 4, este prevăzută diagrama sistemului ternar B-C-Fe. Linia punctată prezintă contactul considerat între scula așchietoare din carbură de bor în timpul operațiunii de prelucrare a oțelului sau pentru comparație, o acoperire a oțelului cu carbură de bor rezistentă la uzură. Această linie parcurge mai mult de 6 multi-componente aflate la echilibru inclusiv borurile de fier și carburile de fier. Acest lucru semnifică faptul că compușii pe bază de BC nu sunt stabili cu fierul și la temperaturi chiar mai mici de  $1000^{\circ}\text{C}$  dar se descompun pentru formarea  $\text{FeB} + \text{C}$ ,  $\text{FeB} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}$  sau alte boruri îmbogățite în fier [5,6].

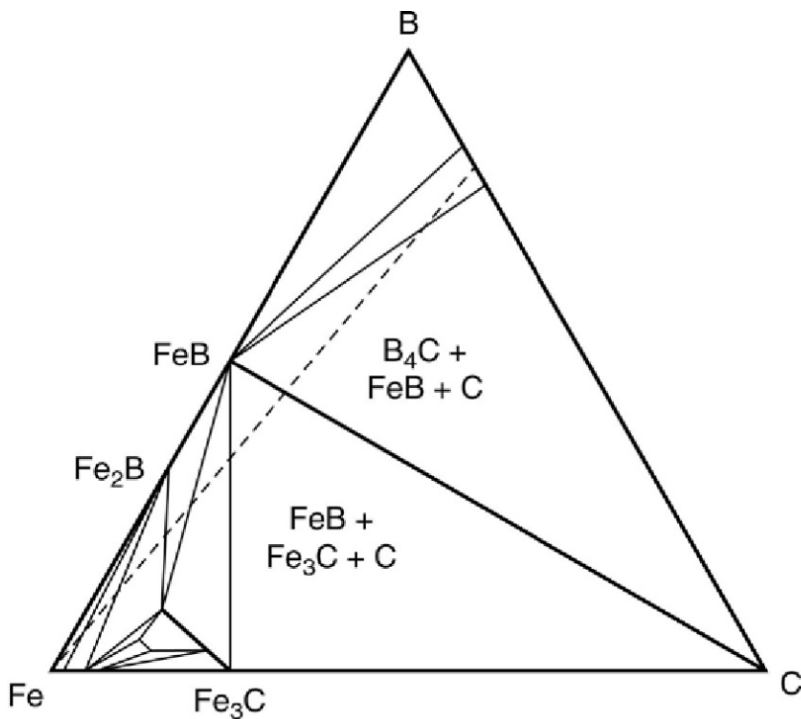


Figura 4. Secțiune izotermă a sistemului B-C-Fe; linia punctată reprezintă contactul dintre carbura de B și oțel de prelucrat



Conform acestei ierarhizări zirconia ( $ZrO_2$ ) și alumina ( $Al_2O_3$ ) sunt cei mai stabili compuși fiind urmați de nitrura de titan (TiN), carbura de titan (TiC), nitrura de siliciu (SiN) atunci când sunt comparate cu materialele dure WC și CO care pe baza elementelor componente au entalpia de formare zero. Conform acestei scheme metalele dure nu sunt potrivite pentru diferite aplicații datorită uzurilor chimice ridicate. Dacă entalpia de formare a materialelor de contact este cunoscută atunci reacțiile chimice posibile pot fi prevăzute prin calcule termodinamice [7].

Din aceeași diagramă, figura 4, se poate observa că sculele diamantate se dizolvă parțial în materialul prelucrat de fier și formează cementita dacă concentrația de carbon este destul de mare. Această acțiune este o problemă binecunoscută de la găurirea cimentului ranforsat cu oțel prin scule diamantate.

Ceramicile pe bază de alumina ( $Al_2O_3$ ), nitruri de siliciu (SiN) nitruri de titan și carburi de titan reacționează foarte puțin cu oțelurile în timp ce zirconia ( $ZrO_2$ ) poate reacționa foarte mult în timpul procesului de prelucrare chiar dacă are o stabilitate chimică ridicată.

Acest fenomen are loc deoarece  $ZrO_2$  conducător ionic foarte bun pentru oxigen și accelerează în acest fel transferul de oxigen în oțel astfel încât zirconia se reduce chimic iar fierul se oxidează. Această reacție poate continua până la un nivel critic de deficiență a oxigenului mai mare de care compusul zirconia se degradează și formează Zr metalic. Un alt risc pentru sculele așchietoare cu zirconia este aderarea interactivă cu sulfura de mangan ce poate conduce la o creștere a marginii de tăiere. În contactul direct cu materialele metalice, în atmosferă de azot, de zirconia ( $ZrO_2$ ) poate capta N în loc de O în rețeaua cristalină și astfel se poate modifica comportamentul de transformare [8].

### **2.3 Rezistența la șoc termic a materialelor ceramice**

Rezistența la șocuri termice este toleranța unui material împotriva tensiunilor induse termic în microstructura materialelor prin

variații mari de temperatură. Dacă materialele sunt încărcate cu gradiente de temperatură atât izotropia expansiunii termice a fazelor cristaline ne-cubice cât și variația expansiunii termice dintre faze diferite pot conduce la încărcarea cu tensiuni a materialului.

Un parametru critic pentru șocurile termice este de obicei dat ca o diferență de temperatură  $\Delta T_c$  la care un material poate fi răcit fără apariția distrugerilor mecanice semnificative, de exemplu descreșterea bruscă a rezistenței la rupere  $\sigma_c$ . Pentru unele materiale există așa numiții factori R. Materialele cu factor R implică proprietățile elastice cum ar fi modulul lui Young (E), coeficientul lui Poisson ( $\nu$ ), coeficientul de expansiune ( $\alpha$ ), conductivitatea termică ( $\lambda$ ) și rezistența la fisurare ( $K_{Ic}$ ). Factorii R pot fi calculați conform următoarelor ecuații [9]:

$$R_1 = \frac{\sigma b (1-\nu)}{\alpha E} \quad (1.1)$$

$$R_2 = \frac{\sigma b (1-\nu) \lambda}{\alpha E} \quad (1.2)$$

$$R_3 = \frac{K_{Ic} \cdot \lambda \cdot \Delta t}{\alpha E} \quad (1.3)$$

Deoarece majoritatea parametrilor sunt dependenți de microstructură reprezintă valori critice mai mult sau mai puțin importante pentru clasificarea materialelor ceramice.

Diferența critică de temperatură  $\Delta T_c$  este măsurată prin experimente de răcire folosind bare pentru încovoieră și teste în timp real ale rezistenței la fisurare. Rezistența la șocuri termice este mai mare cu cât factorii R sunt mai mari sau cu cât este mai mare diferența de temperatură tolerată fără o descreștere a rezistenței materialelor ceramice.

În tabelul 1 sunt prezentate valorile factorilor R calculați pentru o serie de materiale dure sau ceramice iar din tabel se observă ca în

funcție de conductivitatea termica diamantul este din nou cel mai bun material.

Tabelul 1 Proprietățile termice ale materialelor ceramice

Material	Coeficientul de expansiune termică	Conductivitatea termică la temperatura camerei	Parametrii de șoc termic		
			$\alpha_{RT} \cdot 1000 (10^{-6} \cdot k^{-1})$	$\lambda (wm^{-1} \cdot k^{-1})$	$R_1(k)$
Diamant	0,8 – 1,5	1000 – 2000	$10^4$	$10^6$	$10^4$
Carbură de B ( $B_4C$ )	4,2 – 4,5	40 – 45	180	7600	53
Carbură de Si ( $SiC$ )	4,5 – 4,8	60 – 150	195	19500	211
Carbură de W ( $WC$ )	5,2 – 6,0	100 – 120	41	4500	181
Carbură de Ti ( $TiC$ )	7,4 – 7,7	33 – 35	58	2030	39
Dibromură de Ti ( $TiB_2$ )	6,5 – 8,5	65 – 120	95	9500	129
Nitrură de Si ( $Si_3N_4$ )	3,2 – 3,5	32 – 35	500	17000	195
Alumina ( $Al_2O_3$ )	7,2 – 8,6	27	129	3500	43
Zirconia ( $ZrO_2$ )	8 - 10	1,7 – 2,2	220	400	7

Materialele ceramice cu comportament metalic cum ar fi carburile sau bromurile metalelor de tranziție au o rezistență la șoc scăzută pentru valorile ridicate ale conductivității termice și a coeficientului de expansiune termică [10].

### 3. Modul de lucru

Există mai multe metode experimentale pentru determinarea conductivității termice în funcție de starea de agregare a materialului analizat. În cazul materialelor solide, cea mai cunoscută metodă

constă în măsurarea diferenței de temperatură pe fețele unei epruvete paralelipipedice cunoscând valoarea fluxului termic care o traversează. Experimental se pregătesc 3 epruvete din materiale ceramice de formă cilindrică/paralelipipedică cu grosimea de 10 mm pentru analiza conductivității termice pe echipamentul TCi aflat în dotarea Facultății de Știința și Ingineria Materialelor din Iași.

Pentru urmărirea comportamentului chimic al materialelor ceramice la diverse temperaturi se pregătesc probe din materiale ceramice diferite cu dimensiuni de 30x30x2 mm ce sunt supuse la încălzirea la diverse temperaturi experimentale (600, 800, 1000 °C - probele ceramice vor fi încălzite cu 50 °C peste temperatura stabilită pentru a realiza atacul chimic într-o zonă acoperită, o nișă.) într-un cuptor de laborator modelul Vulcan. Vor fi analizate patru probe, una la temperatura camerei și cele trei încălzite după interacțiunea acestora cu două substanțe lichide, de exemplu una acidă și una bazică, pentru a urmări efectele acestor soluții asupra suprafeței probelor experimentale la temperaturile prestabilite. Suprafețele atacate vor fi evaluate prin microscopie optică.

Rezistența la șoc termic a materialelor ceramice se poate realiza cu ajutorul unui cuptor de tratament termic de laborator. Se stabilește temperatura experimentală în funcție de materialul ceramic analizat, de exemplu 1100 °C, și se încălzește materialul o dată cu cuptorul. După menținerea probei în cuptor o perioadă de timp suficientă pentru omogenizarea temperaturii în proba ceramică acesta se scoate din cuptor direct la temperatura camerei, sau apă cu gheață pentru amplificarea efectului, pentru o perioadă de timp suficientă pentru răcirea probei și se introduce din nou în cuptor. Această manevră se repetă de un număr de ori (5, 10 sau 20) în funcție de numărul de cicluri de răcire/încălzire la care se dorește analiza rezistenței la șoc termic a materialului. Rezistența la șoc termic a materialelor experimentale se poate evalua prin analiza optică a suprafețelor (identificarea apariției fisurilor sau a porilor pe suprafață și dimensionarea lor sau a compuşilor pe suprafață de orice fel) sau prin

determinarea diferențelor de masă a materialelor înainte și după un anumit număr de șocuri termice.

#### 4. Conținutul referatului

1. Listarea la imprimantă sau copierea manuală a scopului lucrării și considerațiilor generale din baza de date electronică a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor;

2. Analiza rezultatelor experimentale obținute în urma determinărilor de conductivitate termică și analiza reactivității chimice;

3. Toate rezultatele experimentale trebuie însoțite de comentarii în consens cu scopul lucrării și considerațiile generale ale lucrării.

#### Bibliografie

- [1] M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J.A. Zaykoski, S.J. Causey, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2405–2414.
- [2] W.G. Fahrenheitoltz, G.E. Hilmas, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1347–1364.
- [3] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5887–5904.
- [4] E. Zapata-Solvas, D.D. Jayaseelam, H.T. Lin, P. Brown, W.E. Lee, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 1373–1386.
- [5] J.F. Justin, A. Jankowiak, High Temp. Mater. (2011) 1–11.
- [6] B. Basu, G.B. Raju, A.K. Suri, Int. Mater. Rev. 51 (2006) 352–374.
- [7] S.K. Bhaumik, C. Divakar, A.K. Singh, G.S. Upadhyaya, Mater. Sci. Eng. A 279, (2000) 275–281.
- [8] A. Tampieri, A. Bellosi, J. Mater. Sci. 28 (1993) 649–653.
- [9] M.L. Gu, C.Z. Huang, S. Xiao, H.L. Liu, Mater. Sci. Eng. A 486 (2008) 167–170.
- [10] T.S.R.Ch. Murthy, J.K. Sonber, C. Subramanian, R.C. Hubli, N. Krishnamurthy, A.K. Suri, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 36 (2013) 243–253.

## **Laboratorul nr. 3.**

### **Analiza termică a materialelor ceramice pentru aplicații la temperaturi foarte înalte (UHTC)**

#### **1. Scopul lucrării**

Lucrarea analizează o categorie specială de materiale ceramice și anume cele pentru temperaturi foarte ridicate. Pentru acest lucru se urmărește determinarea rezistenței la șoc termic a materialelor ceramice pentru diferite temperaturi de lucru.

#### **2. Considerații teoretice**

Materialele ceramice pentru temperaturi foarte înalte sunt utilizate la aplicații extreme, precum: protecția termică a aeronavelor spațiale supersonice sau a vehiculelor spațiale reutilizabile pentru revenirea în atmosfera terestră, pentru componentele specifice pentru propulsie, elemente pentru cuptoare, creuzete refractare, etc.

Acest grup de materiale ceramice este alcătuit compuși cu boruri, carburi și nitruri, cum ar fi  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $ZrC$ ,  $TaC$ ,  $HfN$  ce sunt caracterizate de puncte de topire foarte mari (tabelul 1), duritate ridicată, inerție chimică și o rezistență relativ bună la oxidare în mediile severe.

Această familie de materiale ceramice a fost analizată în laboratoarele din SUA și Rusia la începutul anilor 1950 [1] iar studiile recente din domeniul vehiculelor de zbor supersonice au condus la o renaștere a interesului pentru aceste materiale în ultimii ani. Pentru vehiculele supersonice cu suprafețe ascuțite aflate în contact direct cu aerul (marginii de aripi, capace pentru duze, capace pentru

componentele adiționale ale motorului, etc.) există o necesitate ridicată pentru materiale care pot suporta temperaturi de 2000 până la 2400°C, care pot funcționa în aer și care sunt reutilizabile [2].

Tabel 1. Proprietățile unor materiale UHTC

<b>Material</b>	<b>Structură cristalină</b>	<b>Duritate (g/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Temperatura de topire (°C)</b>
HfB <sub>2</sub>	Hexagonal	11,2	3380
HfC	Cub cu fețe centrate	12,76	3900
HfN	Cub cu fețe centrate	13,9	3385
ZrB <sub>2</sub>	Hexagonal	6,1	3245
ZrC	Cub cu fețe centrate	6,59	3400
ZrN	Cub cu fețe centrate	7,29	2950
TiB <sub>2</sub>	Hexagonal	4,52	3225
TiC	Cubic	4,94	3100
TiN	Cub cu fețe centrate	5,39	2950
TiB <sub>2</sub>	Hexagonal	12,54	3040
TaC	Cubic	14,5	3800
TaN	Cubic	14,3	2700
SiC	Polimorf	3,21	Disociază la 2545

În prezent materialele structurale pentru utilizări și în medii puternice oxidante la temperaturi înalte sunt limitate la SiC și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ceramicele oxidice și compozite C/C cu protecție termică. Materialele ceramice pe bază de Si și compozitele protejate de C/C prezintă o rezistență bună la oxidare dar doar până la o temperatură de aproximativ 1600°C iar ciclurile lor de solicitare termică sunt modeste. Devine important din punct de vedere tehnic dezvoltarea de materiale structurale pentru aplicații în medii oxidante și cu variații termice mari (încălziri rapide) la temperaturi peste 1600°C.

Încă din anii 50 analizele au arătat că diborurile materialelor din grupa IVb sunt cele mai rezistente materiale la oxidare, dintre acestea HfB<sub>2</sub> este cel mai bun material urmat de ZrB<sub>2</sub>. Cu toate acestea folosirea materialelor monofazice nu a fost suficientă pentru

aplicațiile structurale la temperaturi înalte. Prin urmare au fost evaluate mai multe elemente de aliere, cum ar fi NB, V,C Si<sub>2</sub> și SiC pentru a îmbunătăți rezistența la oxidare. Dintre aceste elemente carbura de siliciu poate să îndeplinească aceste elemente și un procentaj de 20% a fost considerat optim pentru aeronave de către USA Force. În prezent mai multe grupuri de cercetare din SUA, Japonia, Chima, India sau Europa (în special în Italia) studiază aceste materiale și modalități de îmbunătățire a rezistenței lor la oxidare [3].

În comparație cu carburile și cu nitrurile, diborurile au în plus și o conductivitate termică ridicată ceea ce duce la un comportament bun la șocuri termice și în consecință sunt materiale ideale pentru numeroasele aplicații la temperaturi înalte și foarte înalte. De exemplu pentru muchia unui vârf o conductivitate termică ridicată reduce tensiunile provocate termic în material prin scăderea amplitudinii gradientului termic din interiorul elementului metalic. Mai mult permite energiei să fie transferată din zona vârfului elementului metalic și radiată de pe suprafață prin fluxuri mai mici de temperatură. Ceramicile pentru temperaturi foarte înalte pe bază de diboruri prezintă de asemenea și o conductivitate electrică ridicată, valori prezentate în tabelul 2, care este utilă în cazul sistemelor complexe de manufacturare a pieselor cu o geometrie complexă (de exemplu echimapnete EDM: Electrical Discharge Machining).

Tabel 2. Prezentarea câtorva proprietăți ale materialelor ceramice ZrB<sub>2</sub> și HfB<sub>2</sub> [9]

<b>PROPRIETATE</b>	<b>ZrB<sub>2</sub></b>	<b>HfB<sub>2</sub></b>
Structura sistemului cristalin	Hexagonal	Hexagonal
a (Å)	3,17	3,139
c (Å)	3,53	3,473
Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	6,1	11,2
Temperatura de topire (°C)	3245	3380
Modulul lui Young (GPa)	489	480



Duritatea (GPa)	23	28
Coeficientul de expansiune termică ( $1/^\circ\text{C}$ )	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
Capacitatea de încălzire la $25^\circ\text{C}$ ( $\text{Jmol}^{-1}/^\circ\text{C}$ )	48,2	49,5
Conductivitate termică ( $\text{Wm}^{-1}/^\circ\text{C}$ )	60	104
Conductivitate electrică	$1,0 \cdot 10^7$	$9,1 \cdot 10^6$

În continuarea lucrării sunt prezentate materialele  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$  și  $\text{HfB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ , materiale propuse pentru marginile ascuțite ale vehiculului ATLLAS (viitorul avion civil hipersonic ce va atinge viteza Mach 6).

În anul 2006 Uniunea europeană a lansat un proiect pe 3 ani numit ATLLAS (Aerodynamic and thermal Load Interactions with Lightweight Advanced Materials for High Speed Flight) pentru inițierea cercetărilor materialelor rezistente la temperatură propune pentru susținerea zborului hipersonic (Mach 6).

Proiectul condus de ESA-ESTEC este alcătuit dintr-un consorțiu de 13 parteneri din industrie, institute de cercetare și universități. În cazul vehiculelor supersonice creșterea performanțelor necesită îmbunătățirea formelor aerodinamice cu margini cât mai ascuțite pentru satisfacerea cerințelor de aerodinamică. Cu toate acestea cu cât sunt mai subțiri cu atât se încălzesc mai tare. Proiectele de succes ale avioanelor hipersonice necesită dezvoltarea de noi materiale în proprietăți speciale la temperaturi înalte.

Selectarea materialelor potrivite pentru aplicații subțiri aerodinamice se poate realiza pe baza a patru criterii diferite: cerințele impuse de aceste aplicații ținând cont de parametrii de zbor ai vehiculului (viteză, altitudine, etc.) și de formarea geometrică a piesei (raza vârfului, racordări, etc.) modele de procesare disponibile, rezultatele bibliografice pe aplicații similare și predicțiile de stabilitate termodinamică a materialelor selectate pentru analiză. În acord cu aceste criterii se poate realiza o selecție preliminară a 3

materiale ce sunt potrivite pentru procesare la cald [4] (o temperatură necesară de sinterizare prognozată între 1600 și 2000°C):

- a)  $\text{ZrB}_2(60\% \text{ vol}) + \text{SiC}(20\% \text{ vol}) + \text{TaSi}_2(20\% \text{ vol})$
- b)  $\text{HfB}_2(60\% \text{ vol}) + \text{SiC}(20\% \text{ vol}) + \text{TaSi}_2(20\% \text{ vol})$
- c)  $\text{ZrB}_2(80\% \text{ vol}) + \text{SiC}(20\% \text{ vol})$

În aceste compoziții aditia de carbură de siliciu este folosită în primul rând pentru creșterea rezistenței la oxidare iar în al doilea scop pentru promovarea densificării prin restricționarea creșterii grăunților de bitorură și de asemenea pentru scăderea temperaturii lor de sinterizare. Conform mai multor studii de specializare aditia de 20 vol % a fost considerată optimă pentru aceste aplicații. Pentru aditivii pe bază de disiliciură de tantal obiectivele principale au fost de creștere a rezistenței la oxidare și de reducere a temperaturii de sinterizare a amestecurilor de pulberi [5] (temperatura de topire a  $\text{TaSi}_2$  este de ”doar” 2400 °C). Aditia de Ta la acest sistem reduce concentrația de cacante de oxigen și descrește transportul oxigenului și scade în acest fel viteza de oxidare. Aditia de Ta amplifică mai mult capacitatea de aderare a oxigenului prin stabilizarea fazelor componente.

Pentru realizarea celor trei compoziții prezentate anterior, au fost folosite pulberi disponibile comercial de  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ , SiC și  $\text{TaSi}_2$ , prezentate în tabelul 3, ca precursori. Realizarea amestecurilor implică trei etape succesive. În prima etapă se urmărește reducerea distribuției particulelor pe dimensiuni și promovarea amestecării particulelor prin măcinare cu bile în ciclohexan timp de câteva ore folosind un mediu de sablare de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  într-un rezervor de polietilenă de mare densitate. Pentru extragerea solventului s-a aplicat o tehnică cu evaporare rotativă ce avut rol și de diminuzare a segregării din timpul operației de uscare. În final amestecurile de pulberi au fost cernute pentru evitarea aglomerării.

Pentru îmbunătățirea rezultatelor aceste etape pot fi aplicate o serie de măsuri pentru creșterea calității mixturilor finale cum ar fi descreșterea perioadei de uzare a materialelor, utilizarea altor medii de sablare (YTZ: Zr<sub>2</sub>) sau optimizarea ordinii introducerii constituenților.

Tabelul 3. Dimensiunea, modelul și puritatea pulberilor inițiale

Pulberi inițiale	Dimensiunea particulelor (μm)	Model	Puritate(%)
ZrB <sub>2</sub>	8,17	z-1031/Cerac	99,5
HfB <sub>2</sub>	1,99	H-1002/ Cerac	99,5
SiC	0,6	BF12/HC Stark	> 98,5
TaSi <sub>2</sub>	6,54	T-1016/ Cerac	99,5

A doua etapă a procentului implică sinterizarea amestecurilor de pulberi prin presare la temperatură înaltă. Această metodă standard de procesare a fost folosită cu succes pentru realizarea plăcilor monolitice. Obținerea de materiale UHTC necesită deseori procesări cu costuri mai ridicate datorită presiunii și temperaturii mai ridicate necesare pentru o durificare completă. După realizarea amestecului de pulberi parametrii de densificare aplicați au fost: temperatura de sinterizare: 1700-1800°C, timpul de menținere de 2 ore, presiunea uniaxială de 27 MPa în atmosferă de argon după ce prima parte s-a realizat în vid și matrița de grafit de 36x36mm<sup>2</sup>; 45x45 mm<sup>2</sup> și 68x68mm<sup>2</sup>.

Au fost obținute rapoarte ridicate de densificare pe monoliți. pentru toate cele trei compoziții de materiale sinterizate porozitatea deschisă este mai mică de 1% iar raportul de densificare este de aproximativ 98% din valoarea teoretică (tabelul 4).

Se observă o microstructură foarte fină, figura 1, a materialelor obținute cu o omogenitate bună și o dimensiune redusă a grăunților. Mai mult, chiar dacă există compuși cu duritate mare

### Laboratorul nr. 3

( $\rho_{\text{HfB}_2}=11,2\text{g/cm}^3$  și  $\rho_{\text{TaSi}_2}=9,1\text{g/cm}^3$ ), densitatea materialului  $\text{HfB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2$  are o valoare care nu este departe de valoarea densităților aliajelor cunoscute (de exemplu INCONEL617 are  $\rho=8,4\text{g/cm}^3$ ).

Tabelul 4 Nivelul de densificare a materialelor ceramice

Compoziția materialului	Densitatea aparentă $\text{g/cm}^3$	Porozitate deschisă
$\text{ZrB}_2/\text{SiC}$	$5,36\pm 0,04$	$0,6\pm 0,33$
$\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2$	$5,95\pm 0,1$	$0,3\pm 0,1$
$\text{HfB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2$	$9,09\pm 0,13$	$0,38\pm 0,21$

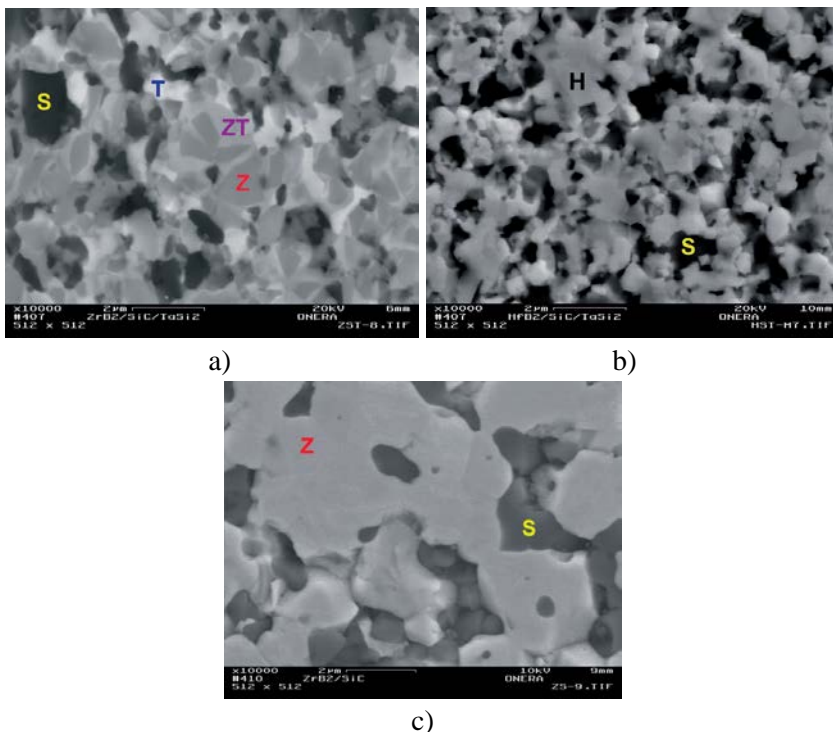


Figura 1. Microstructura SEM a materialelor presate (Z:  $\text{ZrB}_2$ ; H:  $\text{HfB}_2$ ; S:  $\text{SiC}$ ; T:  $\text{TaSi}_2$  și ZT:  $(\text{Zr},\text{Ta})\text{B}_2$ )

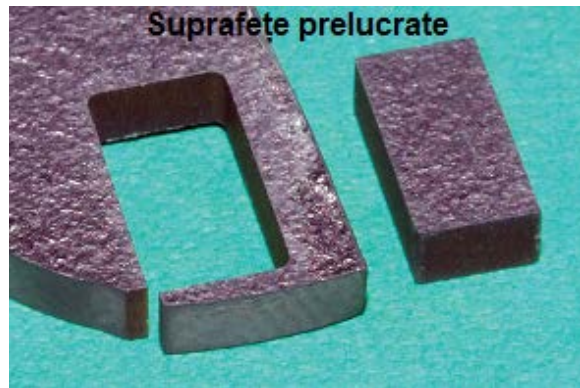
a)  $\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2$     b)  $\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2$     c)  $\text{ZrB}_2/\text{SiC}$

Pentru identificarea fazelor prezente în aceste materiale s-au realizat analize XRD iar rezultatele au arătat pe lângă constituenții principali și prezența unor urme de  $Ta_5Si_3$ ,  $ZrO_2$  și  $SiO_2$ .

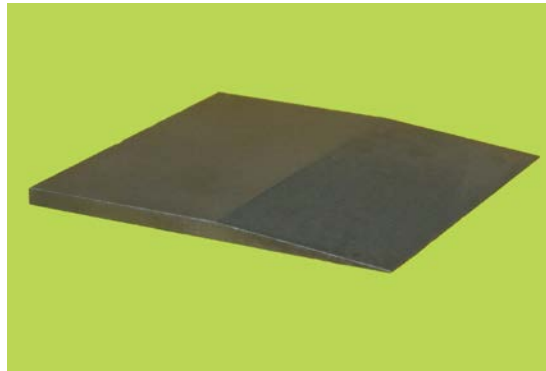
Pentru implementarea acestor materiale în aplicațiile practice pentru viteze hipersonice trebuie corelate corespunzător datele experimentale despre proprietățile de prelucrare, fizice, termice și mecanice rezistența la oxidare, comportamentul la soc și rezistența sub flux hipersonic de entalpie înaltă (teste sub jet).

Materialele care se bazează pe constituenți duri sau casanți (boruri, carburi și siliciuri) implică de obicei procese de prelucrare dificile și cu cost ridicat. În cazul acestor materiale datorită proprietăților reduse de rezistivitate este posibilă folosirea echipamentelor de prelucrare cu descărcare electrică (EDM:  $\rho_{ZrB_2}=6\div 10 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $\rho_{HfB_2}=10\div 16 \mu\Omega\text{cm}$ ,  $\rho_{SiC} \sim 105 \mu\Omega\text{cm}$  și  $\rho_{TaSi_2}=8\div 46 \mu\Omega\text{cm}$  [6, 7]). Toate aceste materiale pot fi ușor prelucrate prin EDM iar suprafețele rezultante sunt curate, egale în plan paralele, figura 2. Acest lucru reprezintă un avantaj foarte util al acestora materiale.

Un avantaj adus de prelucrarea EDM este că pot fi obținute piese cu geometrii complexe. S-a arătat că materialele se comportă bine și la prelucrarea cu tehnici standard (rugozarea suprafeței cu scule diamantate). Obiectivul prelucrării mecanice a acestor materiale este de a realiza muchii foarte subțiri, cu raze foarte mici, figura 2 b. De fapt, raza a fost realizată sub valoarea propusă (lungimea 40 mm, grosime de 1,9 mm și o rază de aproximativ 0,15 mm).



a)



b)

Figura 2. Probe ceramice prelucrate prin metode diferite a) tăiere cu fir cu EDM, b) prelucrare cu diamant

Au fost măsurate pe cele trei materiale nivele foarte înalte de duritate și valori limitate de rigiditate, tabelul 5. Experimental toate materialele au prezentat valori ale durității apropiate de cele ale carburii de tungsten ( $HV=19,66$  GPa) și o rigiditate similară nitruților de siliciu ( $k1c=3,5\div 6\text{MPam}^{1/2}$ ).

Tabelul 5. Duritatea, rigiditatea și modulul lui Young a materialelor ceramice

Compoziția	$Hv10$ / GPa	$K1c$ / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$E$ / GPa
ZrB <sub>2</sub> /SiC	$20,9 \pm 1.9$	$4,3 \pm 0,2$	$465 \pm 15$
ZrB <sub>2</sub> /SiC/TaSi <sub>2</sub>	$18,1 \pm 0.4$	$4,4 \pm 0,3$	$446 \pm 9$

HfB <sub>2</sub> /SiC/TaSi <sub>2</sub>	18,1 ± 0.6	4,6 ± 0,2	498 ± 6
---	------------	-----------	---------

Pentru determinarea proprietăților de rezistență la încovoiere ( $\sigma_f$ ), modulul de elasticitate de încovoiere ( $E_f$ ) și alungirea la încovoiere ( $\epsilon_f$ ) a acestor trei materiale s-au realizat experimentale cu teste în trei puncte. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6 pentru diferite temperaturi: 20, 1000 și 1150°C în aer și presiune atmosferică cu o viteză de testare de 0,3 mm/min.

Tabelul 6. Proprietățile mecanice ale celor trei materiale experimentale la diferite temperaturi de testare

Compoziția	Proprietate	Temperatura de testare		
		20°C	1000°C	1150°C
ZrB <sub>2</sub> /SiC	$\sigma_f$ (MPa)	451 ± 90	331 ± 270	286 ± 177
	$E_f$ (GPa)	194 ± 6	137 ± 48	101 ± 48
	$\epsilon_f$ (%)	0,23 ± 0,04	0,23 ± 0,12	0,28 ± 0,04
ZrB <sub>2</sub> /SiC/TaSi <sub>2</sub>	$\sigma_f$ (MPa)	688 ± 79	801 ± 40	864 ± 96
	$E_f$ (GPa)	211 ± 13	181 ± 14	133 ± 13
	$\epsilon_f$ (%)	0,32 ± 0,02	0,45 ± 0,04	0,65 ± 0,02
HfB <sub>2</sub> /SiC/TaSi <sub>2</sub>	$\sigma_f$ (MPa)	869 ± 170	882 ± 146	1055 ± 189
	$E_f$ (GPa)	245 ± 13	203 ± 24	178 ± 22
	$\epsilon_f$ (%)	0,36 ± 0,09	0,43 ± 0,05	0,56 ± 0,13

Din rezultatele experimentale se observă că la materialele ce conțin TaSi<sub>2</sub> creșterea temperaturii conduce la o creștere a tensiunilor de încovoiere și o descreștere moderată a modulului de încovoiere. Se poate evidenția faptul că prin prisma valorii ridicate a tensiunilor de încovoiere materialul HfB<sub>2</sub>/SiC/TaSi<sub>2</sub> este potrivit pentru obținerea de componente subțiri UHTC de mare rezistență.

Coeficientul de expansiune termică a trei materiale obținute prin presare la cald se poate caracteriza prin analiza dilatometrică pe domeniul de temperaturi de la TC la 1300° C. Temperatura de referință este temperatura camerei iar datele înregistrate sunt

prezentate în figura 3. Legătura dintre coeficienții de expansiune cu temperatura pentru fiecare compoziție chimică este dată de expresiile următoare :

$$\text{ZrB}_2/\text{SiC} - \alpha (T) = 4.654676 \cdot 10^{-10}T + 6.844813 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2 - \alpha (T) = 4.002628 \cdot 10^{-10}T + 7.157354 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{HfB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2 - \alpha (T) = 1.225332 \cdot 10^{-10}T + 7.216565 \cdot 10^{-6}$$

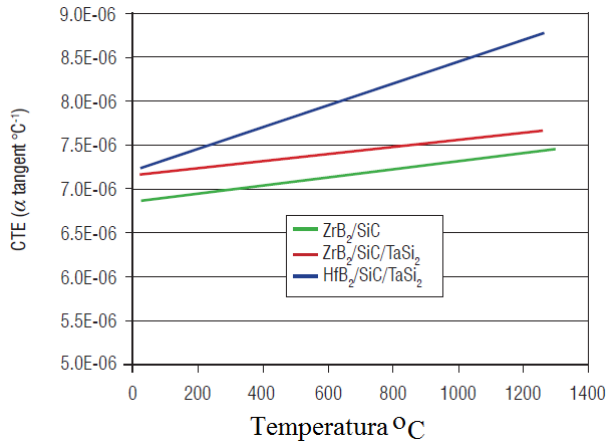


Figura 3. Coeficienții de expansiune termică a celor trei materiale ceramice

Prin urmare valorile medii ale coeficienților de expansiune termică sunt:

$$\text{ZrB}_2/\text{SiC} \sim 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2 \sim 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\text{HfB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2 \sim 8.0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Conductivitatea termică ( $\lambda$ ) poate fi calculată din corelarea funcțiilor de difuzivitate termică (D), capacitatea de încălzire specifică (cp) și duritatea ( $\sigma$ ) conform formulei de calcul:



$$\lambda(T) = D(T) \times \rho$$

Factorul legat de densitatea materialului poate fi obținut prin măsurătorile de coeficienți de expansiune termică iar difuzivitatea și capacitatea de încălzire specifică pot fi determinate prin măsurătorile de conductivitate termică în intervalul de temperatură TC la 1200°C în atmosferă de Ar. Valorile sunt prezentate în figura 4 iar corelațiile pentru  $\lambda$  sunt date de expresiile [8, 9]:

$$\text{ZrB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2 \quad \lambda(T) = 2,66 \cdot 10^{-8} T^3 - 6,01 \cdot 10^{-5} T^2 + 3,09 \cdot 10^{-2} T + 3,61 \cdot 10^1$$

$$\text{HfB}_2/\text{SiC}/\text{TaSi}_2 \quad \lambda(T) = 1,79 \cdot 10^{-8} T^3 - 3,84 \cdot 10^{-5} T^2 + 1,61 \cdot 10^{-2} T + 3,22 \cdot 10^1$$

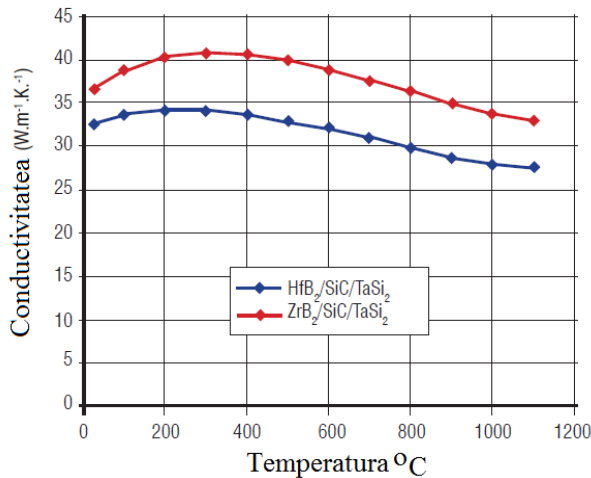


Figura 4. Conductivitatea termică a materialelor experimentale în funcție de temperatură

În domeniul de temperaturi de la 20 la 1200°C conductivitățile termice ale materialelor caracterizate (cele sinterizate fără optimizarea amestecurilor) sunt mai mari de 25 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. În general conductivitățile termice ale UHTC-urilor pe bază de bitoruri sunt destul de mari [10] în comparație cu a multor materiale ceramice, și

sunt ca un rezultat atât a contribuțiilor matricei (vibrații) cât și a contribuțiilor electronice a transportului de fononi.

### **3. Modul de lucru**

Rezistența la șoc termic a materialelor ceramice se poate realiza cu ajutorul unui cuptor de tratament termic de laborator.

Se stabilește temperatura experimentală în funcție de materialul ceramic analizat, de exemplu 1000 sau 1100 °C, și se încălzește materialul o dată cu cuptorul. După menținerea probei în cuptor o perioadă de timp suficientă pentru omogenizarea temperaturii în proba ceramică acesta se scoate din cuptor direct la temperatura camerei, sau apă cu gheață pentru amplificarea efectului, pentru o perioadă de timp suficientă pentru răcirea probei și se introduce din nou în cuptor. Această manevră se repetă de un număr de ori (5, 10 sau 20) în funcție de numărul de cicluri de răcire/încălzire la care se dorește analiza rezistenței la șoc termic a materialului.

Rezistența la șoc termic a materialelor experimentale se poate evalua prin analiza optică a suprafețelor (identificarea apariției fisurilor sau a porilor pe suprafață și dimensionarea lor sau apariția compușilor de orice natură pe suprafața materialului experimental) sau prin determinarea diferențelor de masă a materialelor înainte și după un anumit număr de șocuri termice.

### **4. Conținutul referatului**

1. Listarea la imprimantă sau copierea manuală a scopului lucrării și considerațiilor generale din baza de date electronică a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor;

2. Analiza rezultatelor experimentale obținute în urma determinărilor de rezistență la șoc;

3. Toate rezultatele experimentale trebuie însoțite de comentarii în consens cu scopul lucrării și considerațiile generale ale lucrării.

## **Bibliografie**

- [1] E. Clougherty , D. Kalish and E. Peters - Research and Development of Refractory Oxidation Resistant Diborides. Technical Report AFML-TR-68-190, 1968.
- [2] G. V. Samsonov - Refractory Transition Metal Compounds: High Temperature Cermets. Academic Press, New York, 1964.
- [3] M.M. Opeka, I.G. Talmy and J.A. Zaykoski - Oxidation-Based Materials Selection for 2000°C + Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience. Journal of Materials Science 39, 5887-5904, 2004.
- [4] S.R. Levine, E.J. Opila , M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh and J.A. Salem – Eval. of Ultra-High Temp. Ceramics for Aero propulsion Use. J. Eur. Ceramic Society 22, 2757-2767, 2002.
- [5] J. Han, P. Hu, X. Zhang and S. Meng - Oxidation Behavior of Zirconium Diboride-Silicon Carbide at 1800 °C. Scripta Materialia 57, 825-828, 2007.
- [6] W.G. Fahrenholtz - Thermodynamic Analysis of ZrB<sub>2</sub>-SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region. J. American Ceramic Society 90, 43-148, 2007.
- [7] F. Monteverde and A. Bellosi - Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-Based Ceramics in Dry Air. J. Electroch. S. 150, B552-B559, 2003.
- [8] D.A. Kontinos, K. Gee and D.K. Prabhu - Temperature Constraints at the Sharp Leading Edge of a Crew Transfer Vehicle. American Inst. of Aero. & Astron, 2001-2886, 2001.
- [9] W.G. Fahrenholtz , G.E. Hilmas, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski - Refractory Diborides of Zr and Hf. J. American Ceramic Society 90, 1347-1364, 2007.
- [10] J. Steelant - Atlas: Aero-Thermal Loaded Material Investigations for High-Speed Vehicles. 15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems, and Tech. Conf., Ohio, 2008.

## Laborator nr.4

### Analiza microstructurală a materialelor ceramice compozite TiB<sub>2</sub>-SiC

#### 1. Scopul lucrării

Lucrarea urmărește realizarea analizei microstructurale a unui material ceramic prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) în condiții de vid înaintat și la diferite tensiuni de alimentare a tunului de electroni.

#### 2. Considerații teoretice

Borurile materialelor tranzitive, cunoscute și sub denumirea de ceramice pentru temperaturi foarte mari au numeroase aplicații în care sunt expuse unor medii termice și chimice extreme cum ar fi sistemele de protecție termică sau sistemele de propulsie a vehiculelor hipersonice spațiale. Printre acestea dibromura de titan (TiB<sub>2</sub>) a fost intens analizată datorită densității scăzute, duritate ridicată, punct de topire ridicat, rezistență ridicată la uzură și conductivitate termică și electrică foarte bune. Aceste proprietăți unice fac din acest material unul foarte promițător pentru aplicații la temperaturi mari cum ar fi sculele așchietoare, armuri sau piese supuse la uzură. Cu toate acestea densificarea materialelor ceramice TiB<sub>2</sub> pure este destul de dificilă datorită următoarelor 3 caracteristici: punct de topire ridicat, coeficient scăzut de autodifuzie și o presiune ridicată în stare de vapori a constituenților [1].

Folosind o temperatură de sintetizare de 2750 K și o presiune de 3 GPa s-a reușit prepararea borurii de titan (TiB<sub>2</sub>) cu o compatibilitate de 98% [2] și s-a arătat că temperatura foarte ridicată de sintetizare conduce la o creștere exagerată a grăunților care conduce la o rigiditate redusă (3,2 Mpa m<sup>1/2</sup>). S-a observat că temperatura la care

materialul ceramic monolitic TiB<sub>2</sub> începe să se oxideze este de 400°C și devine severă la temperaturi mai mari de 1000°C. Chiar dacă are numeroase proprietăți utile aplicarea ceramicii monolitice TiB<sub>2</sub> este restricționată de slaba sintetizabilitate, creșterea exagerată a grăunților la temperaturi foarte mari și rezistența scăzută la oxidare la temperaturi mai mari de 1000°C. Pentru a crește proprietățile mecanice s-au analizat mai mulți aditivi metalici sau nemetalici [3].

Carbura de siliciu (SiC) este uzual folosită pentru îmbunătățirea rezistenței la oxidare și proprietăți mecanice ale TiB<sub>2</sub>. S-a realizat un material compozit TiB<sub>2</sub> – 2,5wt% SiC cu o densitate teoretică de 99% [4] folosind o metodă de sintetizare fără presiune combinată cu o metodă de presare izostatică la cald.

Au fost analizate 3 materiale cu 10,15 și 20% SiC în materialul de bază TiB<sub>2</sub>. S-a observat că valoarea procentului de ranforsare, figura 1, influențează semnificativ proprietățile mecanice ale compozitelor. Atunci când creștem proporția de SiC de la 10 la 20% rezistența la fisurare crește în timp ce densitatea scade. Rezistența la încovoiere inițial descrește și apoi crește indicând faptul că materialul cu 15% are cea mai scăzută rezistență la încovoiere (685 ± 59 MPa).

Materialul compozit ce conține 20 wt% SiC prezintă un optim al proprietăților mecanice cu o rezistență la încovoiere de 797 ± 21 MPa, rezistență la rupere de 6,9 ± 0,5 MPa m<sup>1/2</sup> și o duritate Vicker de 19,4 ± 0,6 GPa.

În figura 2 sunt prezentate micrografiile SEM ale suprafeței rupte de TiB<sub>2</sub>-SiC. Se observă din imagini că materialele cu 10 și respectiv 15% SiC prezintă o fisurare predominant transgranulară în timp ce suprafața ruptă a materialului cu 20% SiC a fost caracterizată un mod mixt de rupere intergranulară și transgranulară. Diferența dintre rezistența trans-granulară și cea inter-granulară este un factor foarte important pentru determinarea comportamentului la fisurare a materialelor ceramice compozite.

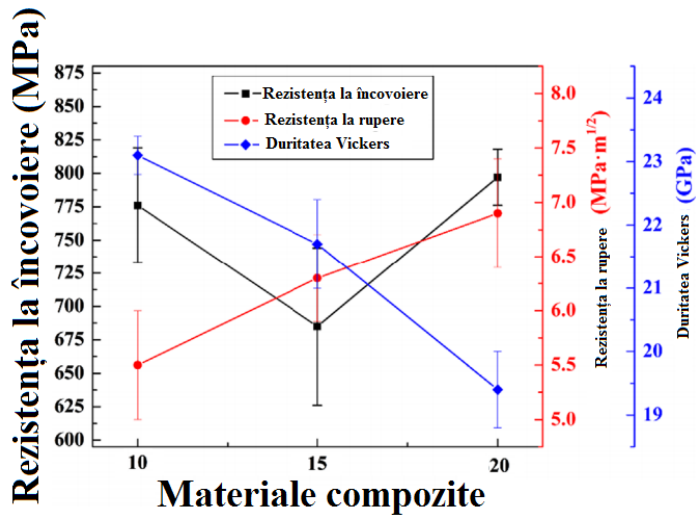


Figura 1 Rezistența la încovoiere a unor materiale ceramice compozite

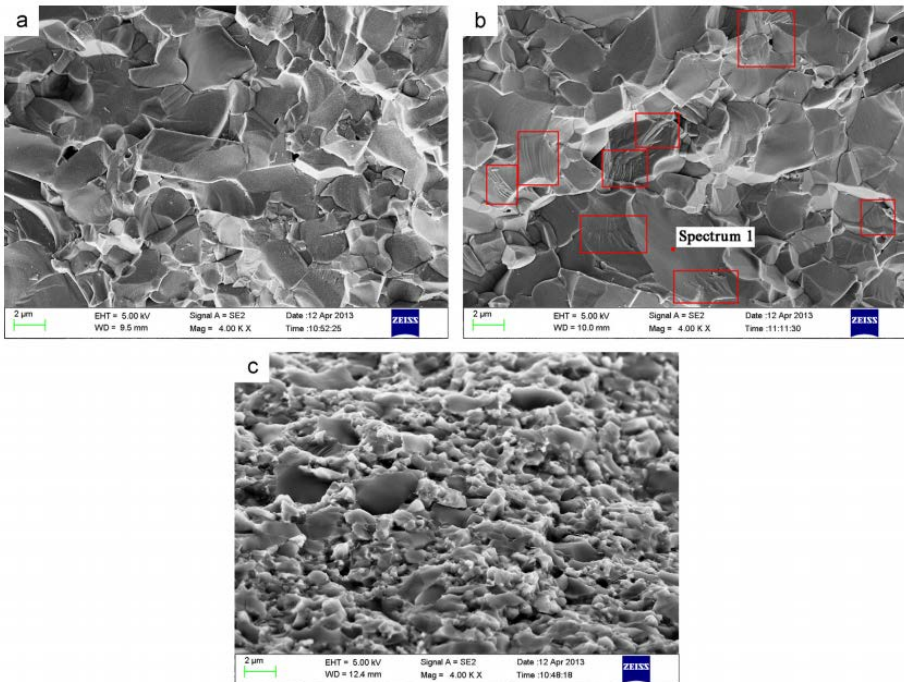


Figura 2. Micrografiile SEM ale suprafeței rupte de TiB<sub>2</sub>-SiC

La temperatura camerei, rezistența intergranulară a fost mai mare decât rezistența transgranulară. Ruperea transgranulară conduce la o creștere a rezistenței la rupere a materialului deoarece se formează două noi suprafețe ce vor disipa energia de fisurare din timpul propagării fisurii. Mai mult, deoarece calea de propagare a fisurii a fost deviată prin fisurare intergranulară și s-a consumat o cantitate mai mare de energie se îmbunătățește și rezistența la rupere a materialului. În concluzie creșterea rezistenței la rupere poate fi atribuită modului combinat de fisurare al probei cu 20% wt SiC. Din figura 2b) se observă mai multe planuri de clivaj (marcate cu roșu) dar și câțiva grăunți fisurați în proba cu 15% dar nu au fost observați și în proba cu 20%. De asemenea se observă că microstructura probei cu 15% nu este omogenă și are grăunți foarte mari ce descrește rezistența flexurală (la încovoiere).

În urma testelor la temperaturi înalte (1000°C) s-a observat că descreșterea dimensiunii grăunților a fost benefică pentru rezistența materialului la temperatura camerei dar nu a fost utilă pentru rezistența la temperaturi înalte. Materialul compozit cu 20% SiC cu grăunți fini s-a rupt într-un mod plastic la temperatură mai joasă (1000°C) în comparație cu celelalte 2 probe cu 10 respectiv 15% SiC. Micrografiile SEM a suprafeței rupte a probei cu 10% SiC după testul la temperatură ridicată sunt prezentate în figura 3.

Comparând cu suprafața ruptă la temperatura camerei, figura 2a) se observă mai mulți grăunți intergranulari ruși la 800°C, figura 3a) iar fisurarea s-a realizat tot într-un mod mixt de fisură transgranulară și intergranulară la 800°C. Cu toate acestea, după cum se observă din figura 3 b) doar câțiva grăunți ruși transgranular au fost observați la 1000°C, iar la 1200°C se observă doar modul intergranular de fisurare, figura 3 c), fapt ce indică că modul de fisurare de fisurare a materialului compozit a fost influențat de temperatura de testare.

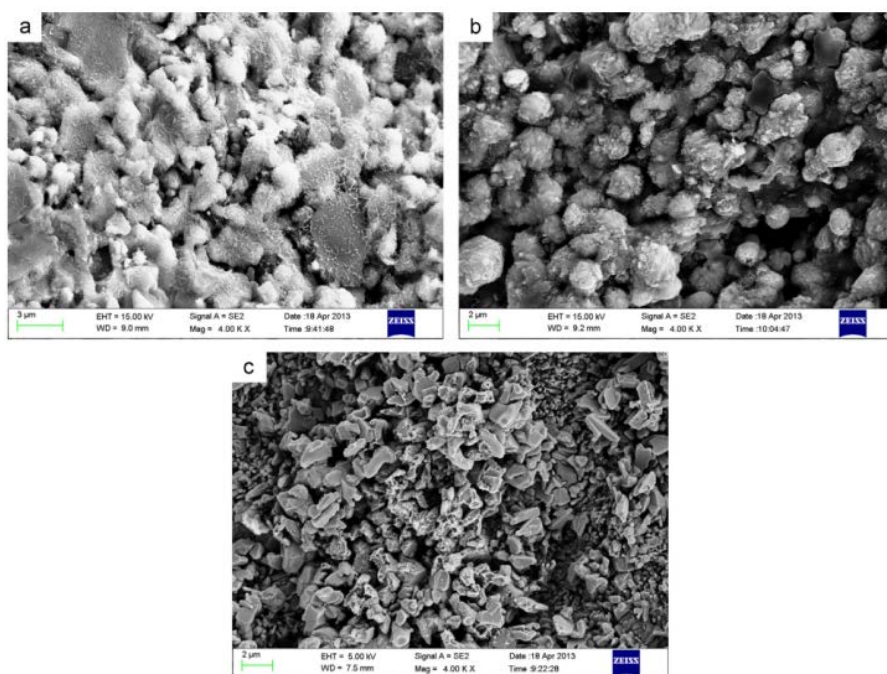


Figura 3. Micrografiile SEM a suprafeței rupte a probei cu 10% SiC după testul la temperatură ridicată

O dată cu creșterea temperaturii atât rezistența transgranulară cât și cea intergranulară au scăzut dar rezistența intergranulară scade mai repede decât cea transgranulară [5, 6]. Acesta este unul din motivele pentru degradarea rezistenței la încovoiere la temperaturi mai mari de 1000°C.

După un ciclu termic la temperaturi înalte pentru mai mult de 1h în aer s-a observat o oxidare evidentă a suprafeței și a subsuprafeței. În figura 4 este prezentată evoluția microstructurii probei cu 10% SiC pe suprafața pregătită mecanic după testul de încovoiere la temperaturi înalte [7, 8].



## Analiza microstructurală a materialelor ceramice compozite TiB<sub>2</sub>-SiC la temperatura camerei și la temperaturi înalte

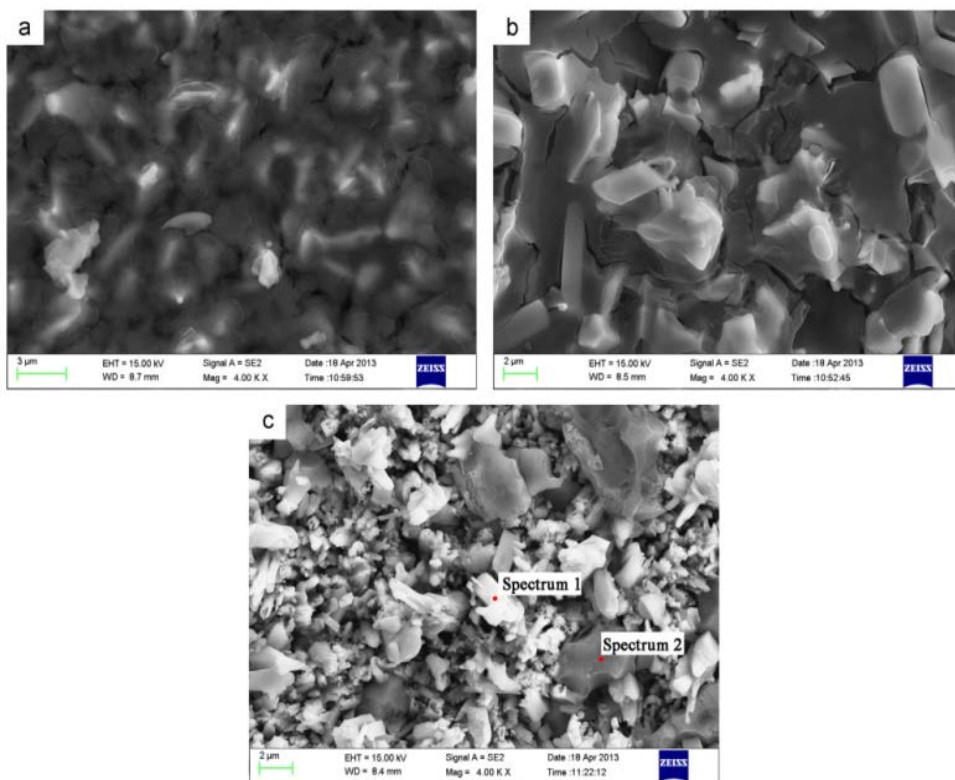


Figura 4. Evoluția microstrucurii probei cu 10% SiC pe suprafața pregătită mecanic după testul de încovoiere la temperaturi înalte

Nu s-au observat distrugerii masive ale grăunților atunci când temperatura de testare a fost mai mică de 800°C cu excepția câtorva fisuri la limitele dintre grăunți. La 1200°C s-a observat, figura 4 c), faptul că grăunții au fost separați unul de altul și nu s-au observat limite între grăunți [9].

### 3. Modul de lucru

Se pregătesc două probe ceramice cu dimensiunea 10x10x1 mm prin procedee mecanice pentru analiza microstructurală. Probele pot fi

analizate direct prin microscopie electronică sau după câteva operații de pregătire în funcție de caz. În general materialele ceramice numanifestă un fenomen de conducție a electronilor dar se pot coroda în mod direct prin mecanisme chimice sau fizice. În cazul atacului chimic al materialelor ceramice compoziția chimică a mediului poate cauza materialului ceramic sau a componentelor ceramice fie solubilizarea elementelor fie apariția produșilor de coroziune solubili. Un exemplu de soluție pentru atacul chimic al unui material ceramic calcaros este utilizarea acidului sulfuric sau sulfuros. Prin prelucrare mecanică directă se realizează, în general, îndepărtarea straturilor superioare protectoare sau chiar dezintegrarea materialului datorită formării unor zone critice influențate de forțele locale foarte intense.

Cele două probe ceramice pregătite pentru analiza microstructurală prin atac chimic și șlefuire mecanică vor fi analizate la microscopul electronic în diferite condiții de investigare (la 10, 20 și 30 keV tensiuni de alimentare a filamentului).

### 4. Conținutul referatului

1. Listarea la imprimantă sau copierea manuală a scopului lucrării și considerațiilor generale din baza de date electronică a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor;

2. Analiza rezultatelor experimentale obținute în urma determinărilor prin microscopie electronică;

3. Toate rezultatele experimentale trebuie însoțite de comentarii în consens cu scopul lucrării și considerațiile generale ale lucrării.

### Bibliografie

[1] M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J.A. Zaykoski, S.J. Jausey, J. Eur. Ceram., Soc. 19 (1999) 2405–2414.

[2] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 1347–1364.

- [3] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887–5904.
- [4] E. Zapata-Solvas, D.D. Jayaseelam, H.T. Lin, P. Brown, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram., Soc.* 33 (2013) 1373–1386.
- [5] P. Hu, Z. Wang, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1021–1026.
- [6] B. Basu, G.B. Raju, A.K. Suri, *Int. Mater. Rev.* 51 (2006) 352–374.
- [7] S.K. Bhaumik, C. Divakar, A.K. Singh, G.S. Upadhyaya, *Mater. Sci. Eng. A* 279, (2000) 275–281.
- [8] A. Tampieri, A. Bellosi, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 649–653.
- [9] J.F. Justin, A. Jankowiak, *High Temp. Mater.* (2011) 1–11.

## **Laborator 5.**

### **Analiza efectului de memoria formei a materialelor polimerice**

#### **1. Scopul lucrării**

Lucrarea analizează o clasă specială de materiale polimerice și anume aceea a polimerilor cu memoria formei. Efectul de memoria formei în cazul polimerilor are la bază una dintre transformările principale ale acestor materiale iar în această lucrare se va urmări tranziția vitroasă a unui polimer prin calorimetrie diferențială.

#### **2. Considerații teoretice privind materialele polimerice**

Toți polimerii utilizați în industria materialelor plastice au la bază aceeași structură de lanțuri lungi de molecule iar singura diferență dintre polimeri este unitatea care se repetă de-a lungul lanțului. De multe ori, cuvintele plastic și polimer sunt folosite pentru același lucru în conversație dar de fapt acești doi termeni se referă la două faze diferite ale unui produs. Termenul de plastic vine de la cuvântul grecesc "plastikos" ce înseamnă "topibil". Cuvântul polimer înseamnă literar "mai multe părți".

Polimerii reprezintă lanțuri lungi de molecule ce au ca unitate o bază, aceeași, ce se repetă în structură. Câteva sute sau chiar mii de astfel de unități se repetă pentru a forma doar un singur lanț polimeric. Materialele plastice sunt realizate în mare parte din polimeri (lanțuri) dar mai conțin și coloranți sau alți aditivi.

Polimerii pot fi clasificați ca fiind fie termoplastici fie termorigizi (figura 1). Polimerii termoplastici sunt compuși din lanțuri individuale de polimeri. Polimerii rigizi sunt alcătuiți prin legăturile încrucișate a două lanțuri de polimeri formându-se și o legătură chimică între acestea.

Polimerii rigizi sunt în general mai rezistenți decât cei termoplastici după procesul de prelucrare dar nu pot fi reutilizați în aceeași formă după deteriorare. Materialele termoplastice sunt mult mai utilizate în industria materialelor plastice datorită costului lor redus și a capacităților facile de prelucrare [1]. De fapt materialele plastice termorigide sunt utilizate în aplicații speciale unde este necesară o rezistență foarte ridicată mecanică și/ sau termică.

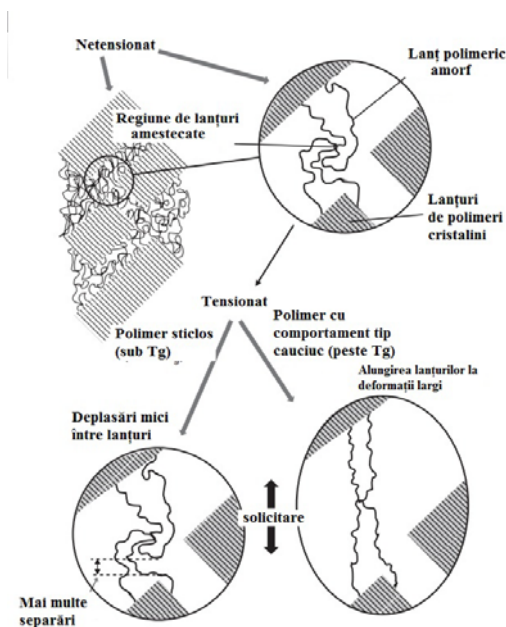


Figura 1. Materiale termoplastice și termorigide

Polimerii mai sunt clasificați și după starea lor semi-cristalină sau amorfă. În cazul polimerilor semi-cristalini există regiuni ordonate cunoscute ca cristale. Lanțurile polimerice se aliniază în lanțuri pe unele secțiuni și rămân amorse (dezordonate) în alte zone. Toți polimerii sunt în fază complet amorfă în stare topită. Cristalele se formează în timpul etapei de răcire a polimerului. La momentul actual nu există polimeri alcătuiți în totalitate din cristale. Polimerii amorfii nu conțin regiuni cristaline. Lanțurile cristaline rămân într-un model

aleator format în timpul procesării. Aproximativ jumătate din polimerii cu aplicații sunt în stare amorfă și cealaltă jumătate semicristalini.

În figura 2 se prezintă faptul că în cazul polimerilor regiunile cristaline sunt asemănătoare regiunilor amorse. În cazul polimerilor există două temperaturi de tranziție caracteristice transformărilor structurale datorate variației temperaturii.

Regiunile amorse caracteristice polimerilor sunt stabile în domeniul mai jos de temperatura de transformare vitrosă ( $T_g$ ). Aceasta este temperatura critică care permite ca regiunile casante, amorse să fluctueze. A doua temperatură foarte importantă pentru polimeri este temperatura de topire ( $T_m$  – melting). Aceasta reprezintă pragul peste care regiunile cristaline pot fluctua într-un polimer.

Prin urmare polimerii amorfii au doar  $T_g$  iar polimerii semicristalini au ambele temperaturi critice  $T_g$  și  $T_m$ . Este important de știut faptul că temperatura de topire  $T_m$  pentru polimerii semicristalini este mai mare decât temperatura sa  $T_g$ . Prin urmare este posibil să existe mișcare (flux) în regiunile amorse fără să existe mișcare printre cristale.

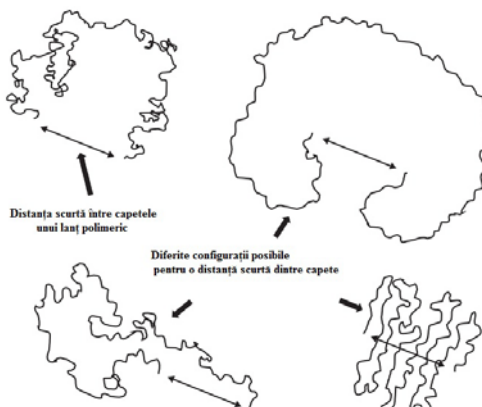


Figura 2. Prezentarea schematică a structurilor amorse și semicristaline caracteristice materialelor polimerice

---

Toate tipurile de molecule pot fi caracterizate prin masa lor molară. Deoarece polimerii sunt molecule aceștia pot fi caracterizați prin masa lor molară. Polimerii sunt formați prin adăugarea (multiplicarea) unor unități repetate. Acest lucru ajută la calculele lungimii lanțului polimeric cunoscând masa moleculară a unității și masa moleculară totală a lanțului polimeric. Acest lucru este important pentru procesul de polimerizare caracteristic materialelor plastice. Lanțurile polimerice obținute prin repetarea unei unități de bază au câteva proprietăți foarte importante. Moleculele ce creează lanțuri lungi creează diverse rețele între ele. Acest fenomen asigură rezistența necesară materialelor plastice dar dau și un grad de elasticitate pentru revenirea materialului la forma inițială. Aceste rețele promovează și o vâscozitate mai mare la turnare. Lanțurile polimerice pot fi aliniat pe o direcție sau orientate pentru obținerea unor caracteristici dorite. Orientarea hială, în mod egal, permite obținerea unor straturi cu o rezistență foarte bună [2]. Orientarea este importantă pentru crearea de fibre iar marea majoritate a moleculelor din fibre se orientează în aceeași direcție creând astfel o rezistență ridicată la întindere pe o anumită direcție. Lanțurile lungi au și rol de promovare a cristalizării în polimeri semicristalini. Regiunile cristaline aduc un plus de rigiditate și cresc reziliența materialului în forma finită. Cu toate acestea cristalizarea mare reduce claritatea unui polimer.

## **2.1 Chimia polimerilor**

În general totul este caracterizat de o structură moleculară. În cazul polimerilor această structură este formată de o serie de repetiții ale unei anumite unități. Înainte de a deveni unități repetitive într-un lanț polimeric aceste mici molecule au fost cunoscute sub denumirea de monomeri. O mare parte dintre acești monomeri includ o legătură dublă dintre 2 atomi de carbon și 4 grupări suspendate atașate acestor 2 atomi de carbon. Termenul de polimerizare se referă la procesul de combinare a acestor monomeri în lanțuri foarte lungi pe care noi le

numim polimeri. În majoritatea cazurilor acest lucru se realizează folosind căldura și presiunea (figura 3). Principalele procese abordate în obținerea polimerilor sunt polimerizarea prin adiție și polimerizarea prin condensare. Polimerizarea prin adiție are loc printr-o simplă unire a monomerilor fără utilizarea de produși suplimentari. În mod similar sunt uniți monomerii și prin condensare dar la această metodă sunt folosiți și produși suplimentari cum ar fi  $H_2O$  sau  $HCl$ .

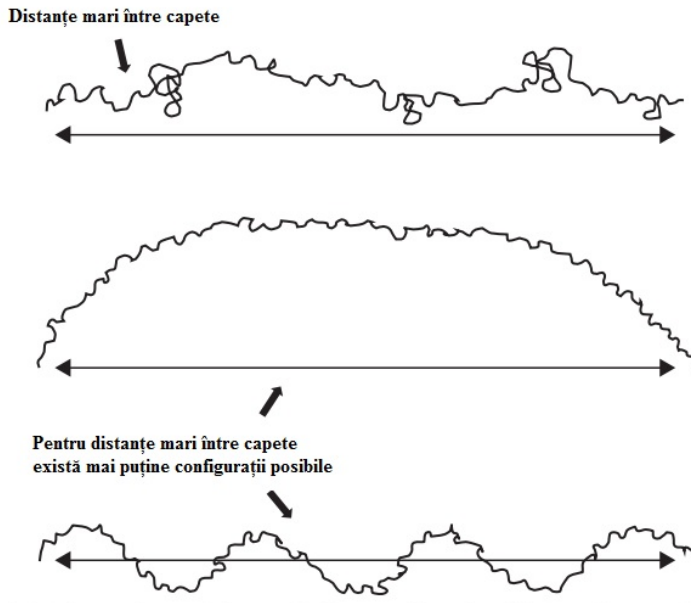


Figura 3. Procesul de polimerizare

Există 3 etape ale procesului de polimerizare prin adiție. În prima etapă lanțul polimeric este inițiat cu ajutorul unui catalizator iar lanțul începe să crească. A doua etapă este cea de propagare a lanțului, fază în care monomerii continuă să se atașeze unul de altul până la faza finală. La final etapa de finalizare închide lanțul polimeric. Acest lucru se realizează de obicei prin combinarea a 2 lanțuri în creștere ce se combină și formează în singur lanț. Polimerizarea prin condensare are loc o dată cu realizarea reacțiilor



din grupurile funcționale finale. Un produs suplimentar de reacție este condensat și eliberat în timpul reacțiilor iar acestea se termină prin consumul tuturor monomerilor disponibili.

Dintre cei mai întâlniți și utilizați polimeri, polietilena (PE) este una dintre cele mai cunoscute și mai utilizate materiale polimerice. Este formată prin procesul de polimerizare prin adiție a monomerului de etilenă (figura 4) [3]. Polimerul PE are o gamă largă de proprietăți care depind de greutatea molară a unității. Polimerul polietilenă este un material ce se poate procesa prin extrudare iar în funcție de duritate există polietilenă de densitate redusă și polietilenă de densitate mare. Polietilena este un polimer semicristalin și se utilizează la majoritatea sacoșelor de cumpărături.

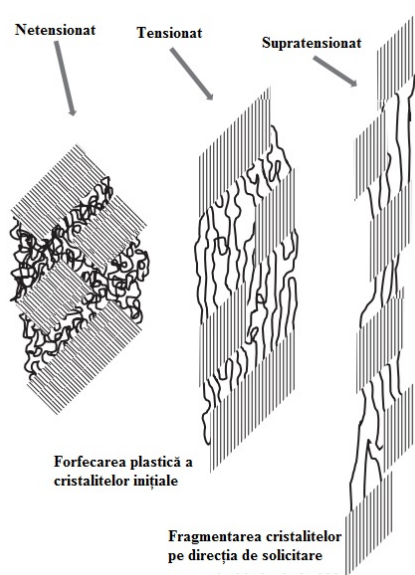


Figura 4. Procesul de polimerizare prin adiție a monomerului de etilenă

Polipropilena este un alt polimer relativ ieftin și utilizat în numeroase aplicații. Se formează tot prin polimerizare de adiție iar monomerul unitate este propilena. Polipropilena are în general un procentaj mai redus de cristalinitate față de polietilenă dar are

caracteristici de rezistență și rigiditate mai bune, de asemenea se prelucrează prin extruziune.

## 2.2 Analiza efectului de memoria formei a materialelor polimerice

Există mai multe tipuri de materiale metalice sau nemetalice care răspund la stimuli externi. Varietatea de stimuli externi existenți este foarte mare, figura 5, și pot fi aplicați pentru diferite cazuri experimentale. Materialele, uneori cele polimerice, ca răspuns la stimulii externi vor realiza modificări dimensionale fără să apară, sub nici o formă, deteriorarea materialului activ. O categorie importantă de materiale care răspunde la stimuli externi este cea a materialelor cu memoria formei. Materialele cu memoria formei pot fi metalice, polimerice, ceramice sau compozite formate prin diferite combinații între cele trei categorii principale.

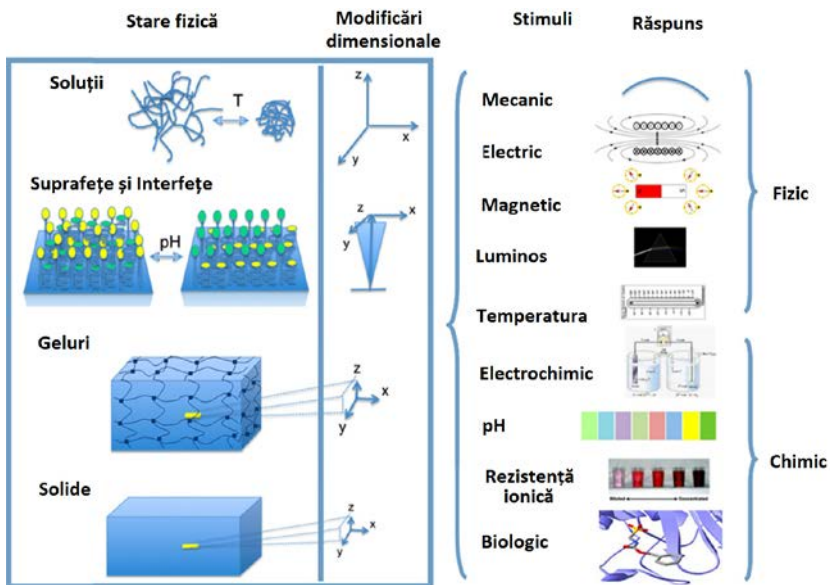


Figura 5. Reprezentarea schematică a modificărilor dimensionale caracteristice sistemelor polimerice sub influența unor stimuli externi

Materialele cu memoria formei sunt elemente care răspund stimulilor externi specifici prin modificarea formei lor geometrice dintr-o formă temporară într-o formă permanentă. Stimulii externi pot fi: temperatura, presiunea, atmosfera sau lumina. Polimerii cu memoria formei (PMF) au fost intensiv investigați în ultimii ani și introduși cu succes în numeroase aplicații la nivel industrial și în testele academice. Polimerii cu memoria formei sunt considerați materiale plastice capabile să “memoreze” o formă permanentă și care pot fi prelucrate, în general mecanic, pentru obținerea unei forme temporare. În continuare sub influența unui fenomen de declanșare (variația temperaturii sau a intensității luminoase) se va realiza transformarea formei temporare în formă permanentă memorată după un mecanism prezentat în figura 6 [4].

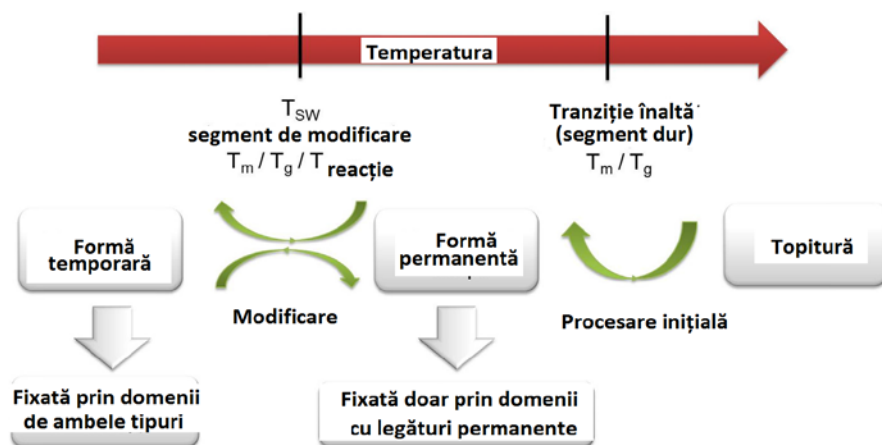


Figura 6. Reprezentarea schematică a principiului de bază al efectului de memoria formei manifestat de materialele polimerice

Implementarea polimerilor cu memoria formei în orice tip constructiv de dispozitiv include o etapă de procesare inițială necesară pentru stabilirea formei permanente a materialului. Etapa de procesare

se poate realiza prin extrudare, filare sau presare și se realizează la o temperatură mai mare de temperatura de transformare  $T_{sw}$ .

Obținerea formei temporare necesită o forță mecanică externă care se aplică materialului sub temperatura  $T_{sw}$ . Experimental în momentul în care dispozitivul ce conține polimerul cu memoria formei este expus unei temperaturi mai mare de  $T_{sw}$  în timpul utilizării polimerul va trece la forma dimensională permanentă. Operația de implementare a formei temporare se poate numi etapa de programare și acest ciclu se poate repeta de un număr foarte mare de ori.

Pentru aplicațiile practice ale polimerilor cu memoria formei impedimentul principal este dat de faptul că efectul de memoria formei este, în marea majoritate a cazurilor, într-un singur sens și nu există reversibilitatea modificării de formă iar o dată cu recuperarea formei permanente este necesară o nouă etapă de programare pentru refacerea formei temporare, efecte prezentate schematic în figura 7.

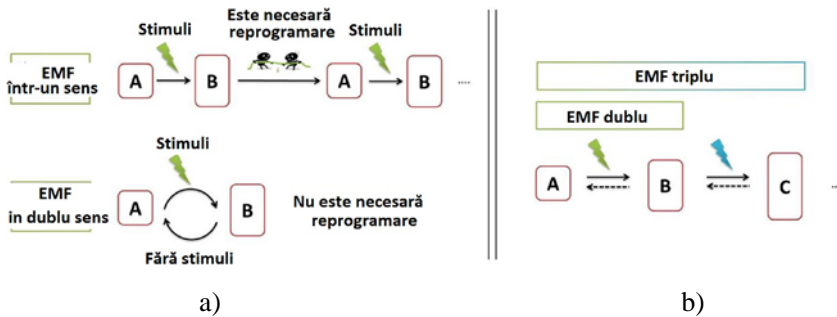


Figura 7. Definiția schematică a efectului de memoria formei a) efect într-un singur sens și efect în dublu sens și b) efect dublu sau triplu de memoria formei

Deoarece această acțiune de resetare a formei temporare trebuie realizată de client (utilizator) dispozitivele pe bază de PMF-uri sunt mai dificil de transformat în produse comerciale iar în concluzie se cercetează tot mai mult clasa de materiale polimerice cu efect de memoria formei în dublu sens.

---

Efectul de memoria formei descris în figura 7 b) este unul dual în care o formă temporară se transformă sub influența unui stimul extern într-o formă permanentă iar pentru cazul polimerilor cu memoria formei triplă aceștia prezintă două forme temporare (A și B) în afară de forma permanentă C [5]. Inițial se programează forma temporară B urmată de introducerea formei temporare A. Prin aplicarea unui stimul extern potrivit se va realiza transformarea din cea de a doua formă temporară, A, în prima formă B ( $A \rightarrow B$ ) și în continuare printr-o a doua stimulare se va realiza refacerea formei permanente C. În principiu, teoretic, se pot programa multiple forme dimensionale intermediare (n-1) ale polimerilor cu memoria formei și o singură formă permanentă. Analiza polimerilor cu memoria formei a atins un nivel foarte ridicat în ultimele două decenii dar identificarea acestor proprietăți la aceste materiale s-a realizat în anul 1940 de către grupul de cercetare condus de chimistul B. Vernon care a prezentat într-un brevet înregistrat în USA proprietățile unui material dentar pe baza unei rășini a unui ester metacrilic. Următoarea realizare în domeniu a fost în 1960 când s-a introdus utilizarea polietilenei termocontractile (PE) sub forma de tuburi izolatoare. În continuare acest domeniu s-a dezvoltat în țările puternice financiar cum sunt SUA și Japonia iar aplicativitatea acestor materiale în industrie a fost completată de cercetarea academică cu intervenții în special în mecanismele de funcționare și principiile de proiectare și implementare a acestor materiale.

În general polimerii cu memoria formei au cel puțin două faze diferite: o rețea stabilă caracteristică formei permanente și o a doua fază, cea temporară, care poate fi influențată de un stimul extern (factorul declanșator). Starea inițială are rol de stabilizare a materialului cu memoria formei și este responsabilă pentru reținerea formei originale iar prin deformarea acestei faze se formează forța motoare pentru recuperarea formei. Faza stabilă se obține prin utilizarea fazei cristaline cu întrepătrunderi chimice sau prin rețele

interpenetrante după cum se poate observa schematic din figura 8 [24].

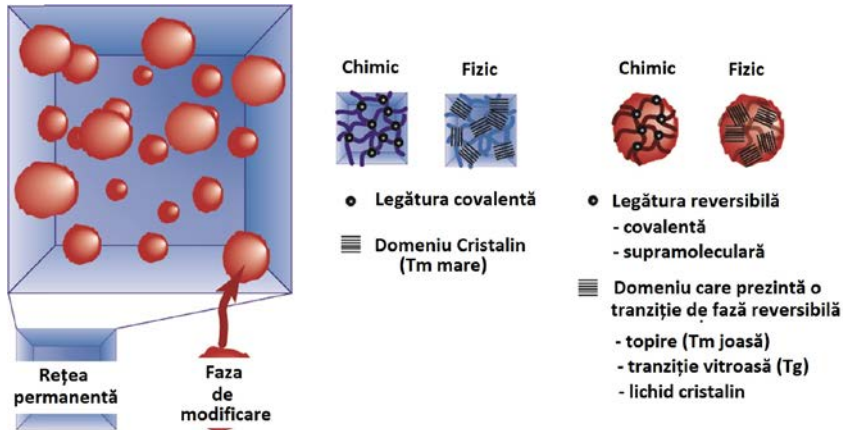


Figura 8. Structura generală a unui polimer cu memoria formei alcătuită dintr-o fază dură care este determinantă pentru formă și o fază moale care poate fi activată de stimuli externi

A doua fază are rol de fixare temporară a fazei stimulante și se poate realiza prin cristalizare (tranziția la topitură va conduce la recuperarea formei), tranziția vitroasă, tranziția dintre diferite faze cristaline în stare lichidă sau legături reversibile covalente sau non-covalente (de exemplu fotodimerizarea polimerului comarin, reacțiile Diels Alder sau chiar interacțiunile supramoleculare). De asemenea pot fi implicate și alte domenii capabile să răspundă la stimuli externi pentru a obține o re-aranjare segmentară cum ar fi înlocuirile realizate prin reacții redox [6].

Cele mai importante fenomene de tranziție care sunt folosite în cazul polimerilor cu memoria formei sunt cele două tranziții termice: temperatura de topire și temperatura de tranziție vitroasă după cum este prezentat în figura 9.

Tranziția materialului la topire poate fi utilizată în cazul cauciucurilor cu interconexiuni chimice, al rețelelor polimerice semicristaline și pentru polimerii cu interconexiuni fizice. Similar

domeniul de tranziție vitroasă poate fi folosit în cazul polimerilor termostabili cu interconexiuni chimice și la polimerii termoplastici reticulați (încrușiți).

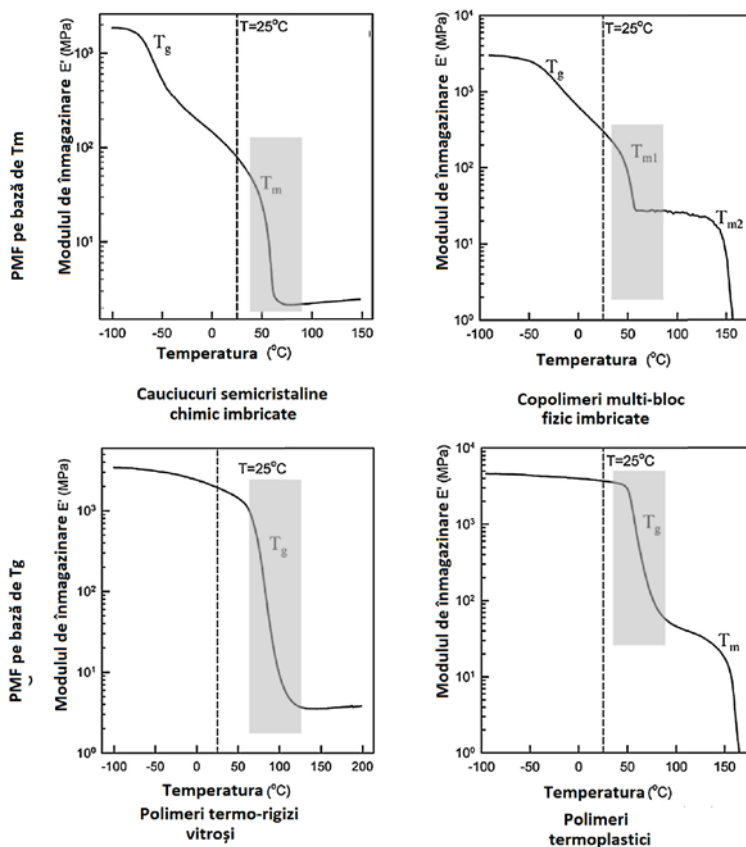


Figura 9. Temperaturile  $T_m$  (topire) și  $T_g$  (tranziție vitroasă) ale polimerilor cu memoria formei [13]

Materialele polimerice cu o temperatură de tranziție vitroasă  $T_g$  mai mare decât temperatura camerei ( $T_c$ ) pot fi utilizați pentru setarea polimerilor cu memoria formei. În acest context a fost analizată o varietate mare de materiale. În comparație cu polimerii cu memoria formei ce se bazează pe tranziția la topire a materialului cei ce beneficiază de domeniul de temperaturi de tranziție vitroasă prezintă

o recuperare a formei mai lentă datorită tranziției mai largi care are loc, aceasta fiind o tranziție de fază de ordinul doi [7].

Prin urmare aceștia nu se pretează pentru aplicații cu recuperare bruscă a formei dar sunt foarte interesați pentru aplicațiile biomedicale în care o revenire lentă la forma memorată este foarte necesară.

Polimerii epoxidici, care sunt polimeri termostabili, sunt aplicați ca polimeri cu memoria formei iar domeniul de temperaturi caracteristice tranziției vitroase a putut fi stabilit între 31 și 93°C prin adiția unui eter oligodiglicid. Recuperarea formei la aceste materiale poate fi controlată prin densitatea de zone reticulate existente în polimer.

Majoritatea polimerilor cu memoria formei care se bazează pe domeniul de temperaturi de tranziție vitroasă au temperaturile de tranziție sub 100°C. Pentru temperaturi mai înalte există un număr mai redus de materiale polimerice. Un astfel de material este polimerul poliimida cu o densitate redusă de interconexiuni structurale care prezintă temperaturi de modificare a formei în jurul valorii de 220°C. [8] și o recuperare foarte rapidă a formei, timp de câteva secunde, cât și o revenire foarte bună la forma memorată de peste 99%.

Datorită valorii foarte ridicate a temperaturii de transformare, la temperatura camerei acest material prezintă un modul de elasticitate ridicat (2000 GPa) combinat cu o rezistență foarte bună la fluaj. Polimerul PEEK (polieter-eter-ketona) poate fi modificat pentru a prezenta proprietăți de memoria formei [9]. În tabelul 1 sunt prezentate câteva exemple de polimeri cu memoria formei pe baza domeniului de temperaturi caracteristice tranziției vitroase.

Există două strategii principale pentru proiectarea polimerilor cu 3 forme memorate, 2 temporare și una finală, permanentă:

- a) Folosirea unui domeniu cu o tranziție termică mare, de exemplu domeniu de temperaturi caracteristic tranziției vitroase și



- b) Proiectarea multifazică în care fiecare fază să aducă o tranziție separată și care să fie responsabilă pentru o etapă a efectului de memoria formei.

Tabelul 1. Materiale polimerice cu memoria formei pe baza domeniului temperaturilor de tranziție vitroasă

<b>Material</b>	<b>Faza dură</b>	<b>Faza moale</b>	<b>Temperatura de modificare a formei <math>T_{sw}</math>, °C</b>	<b>Comentarii</b>
Cauciuc natural reticulat	Reticulat	Polizopropena	30 – 50	+ silica
Material epoxidic	Epoxi	Amina Jeff	31 - 93	
Poliuretan (PU)	PU	Copoliester	70	Biodegradabil
Poliuretan	PU cristalin	PU amorf	30	Biodegradabil
Poliuretan	PU	Poliester reticulat	0- 60	Biodegradabil
Poliuretan	Reticulat	Poliuretan	55	Nanocompozite
Poliester	Nanocristale	Poliester	45	
Rețea de polimetacrilat	Reticulat	Metacrilat cu $T_g$ joasă	-	
Rețea de polimetacrilat	Reticulat	PEGDMA	56 - 92	Biocompatibil
Rețea de polimetacrilat	Reticulat	PEGDA	Sub TC	Biocompatibil
Rețea de polimetacrilat	Reticulat	Poliester	70	Biodegradabil
Rețea de polimetacrilat	Reticulat	Metacrilat cu $T_g$ joasă	65	Hidrogel
Polimida	Reticulat	Polimida	220	
PEEK	Domenii cristaline	Domenii amorfe	>180	
PEEK sulfonat	Clustere ionice	Domenii amorfe	200	Include și memorie triplă
Polimer cu sinat	Reticulat	Domenii amorfe	290	

Se menționează faptul că a doua strategie este destul de complicată deoarece presupune o proiectare complexă a materialului polimeric. Deoarece presupune doar un domeniu mai larg de tranziție

termică mai mulți polimeri potriviți au fost analizați pentru acest tip de aplicație.

Efectul multiplu de memoria formei se poate obține doar pentru un domeniu mare de temperaturi de transformare caracteristic tranziției vitroase, exemplificat în figura 10.

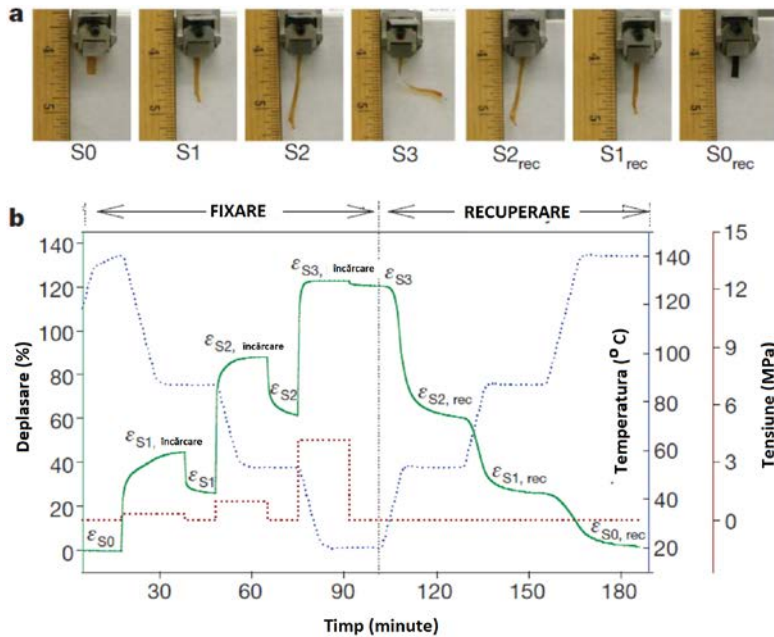


Figura 10. Proprietățile de memoria formei cvadruple a unui material polimeric a) demonstrație vizuală cu  $S_0$  forma permanentă,  $S_1$  : prima formă temporară ( $T_{d1}$ :  $140^{\circ}\text{C}$ ),  $S_2$ : a doua formă temporară ( $T_{d2}$ :  $107^{\circ}\text{C}$ ),  $S_3$ : a treia formă temporară ( $T_{d3}$ :  $68^{\circ}\text{C}$ ),  $S_{2rec}$ : a doua formă temporară recuperată ( $T_{r1}$ :  $68^{\circ}\text{C}$ ),  $S_{1rec}$ : prima formă temporară recuperată ( $T_{r2}$ :  $107^{\circ}\text{C}$ ),  $S_{0rec}$ : forma permanentă recuperată ( $T_{r3}$ :  $140^{\circ}\text{C}$ ) și b) valoarea cantitativă a ciclului termomecanic ( $T_{d1}=T_{r3}=140^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{d2}=T_{r2}=90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{d3}=T_{r1}=53^{\circ}\text{C}$ )

### 2.3. Principalele aplicații ale polimerilor cu memoria formei

Efectul de memoria formei poate fi folosit pentru modificarea formei suprafeței polimerului. De asemenea un interes crescut îl

---

reprezintă și materialele polimerice compacte ce își pot modifica forma generală.

Polimerii contractibili sub formă de tuburi sau filme subțiri pot fi considerați polimeri simpli cu memoria formei și sunt la ora actuală utilizați la scară mondială. Dezvoltarea timpurie a polimerilor cu memoria formei comerciali includ polinorbornenele (Compania Zeon, Japonia) și copolimerii de stiren butadien (Compania Ashai, Japonia) din anii 1980 [10]. O realizare deosebită a fost descoperirea polimerului termoplast cu memoria formei poliuretan care a depășit dificultățile de procesare a primelor variante de polimeri. Ca o consecință aceste materiale s-au potrivit într-o gamă largă de aplicații cum sunt auto-protecțiile scaunelor automobilelor sau diferite elemente de protecție. Mai mult recent, cei de la Cornerstone au lansat un material termorigid de polistiren cu aplicații interesante pentru sistemele de metamorfizare. De asemenea acești polimeri sunt considerați soluțiile de viitor pentru protecție și reparare rapidă [11].

Efectul de memoria formei este potrivit pentru numeroase aplicații în domeniul biomedical. Pentru a funcționa în acest domeniu trebuie îndeplinite câteva cerințe de bază și rezolvată o gamă largă de probleme. De exemplu o problemă de bază este încălzirea polimerului cu memoria formei pentru a realiza transformarea dimensională. Pentru realizarea acestei etape au fost dezvoltate diferite strategii ce permit încălzirea materialului polimeric în interiorul corpului uman. O posibilitate ar fi încălzirea cu lasere cu infraroșu. Prin această metodă se poate încălzi un polimer aflat în interiorul corpului uman și în orice poziție. O alternativă este dată de folosirea nanoparticulelor magnetice [12] și aplicarea unui câmp magnetic extern pentru o încălzire selectivă a polimerului cu memoria formei. De asemenea o soluție viabilă poate fi considerată folosirea unor polimeri cu memoria formei care răspund la stimuli luminoși. Pentru aplicații în domeniul medical este necesar ca polimerii să fie biocompatibili și non-toxici. Există mai multe structuri polimerice ce îndeplinesc aceste condiții de bază, o parte prezentate în tabelul 1, și care au fost

analizate pentru aplicații biomedicale directe. Pe lângă materialele analizate în mediul academic un polimer comercializat de firma DiAPLEX a prezentat un comportament bun de biocompatibilitate printr-o citotoxicitate scăzută, o activitate scăzută a plateletelor, o activitate redusă a citoxinelor, o trombogenitate scăzută și un răspuns inflamator scăzut în cazul testelor “in vivo”. Odată îndeplinite aceste cerințe polimerii cu memoria formei pot fi aplicați în diferite situații medicale cum ar fi pentru repararea valvelor cardiac [13].

Polimerii cu memoria formei sunt folosiți pentru îndepărtarea cheagurilor de sânge în cadrul tratamentelor aplicate pentru cazurile de atac endovascular. Un grup de cercetători coordonați de Maitland [14] au introdus un polimer cu memoria formei cu ajutorul unui cateter și l-au activat foto-termic pentru ușurarea îndepărtării unui cheag anihilând astfel ischemia unui pacient. Etapele intervenției sunt prezentate în figura 11.

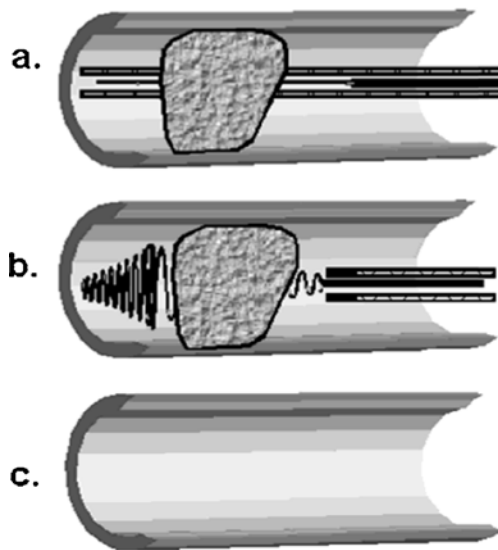


Figura 11. Principiile de funcționare ale unui polimer cu memoria formei implementat ca micro-actuator pentru tratarea atacurilor ischemice a) un cateter cu ghidare este introdus în cheag, b) se eliberează polimerul cu memoria formei și c) se îndepărtează cheagul

---

Pentru accentuarea efectului de memoria formei s-a încapsulat în matricea polimerică un aliaj cu memoria formei pe bază de NiTi (nitinol). Același principiu de lucru poate fi aplicat și pentru realizarea stenturilor din materiale polimerice cu memoria formei. La momentul actual acest domeniu este ocupat în mare măsură de materialele metalice (oțeluri inox, aliaje de NiTi) dar care prezintă o rigiditate ridicată ce conduce la o implementare greoaie în locurile cu probleme medicale [15]. Această problemă poate fi rezolvată prin înlocuirea stenturilor metalice cu stenturi din material plastic cu memoria formei ce pot ajuta și la eluarea medicamentelor pentru accelerarea vindecării țesuturilor umane. Pe lângă aceste direcții principale de aplicații polimerii cu memoria formei pot fi utilizați și în câteva domenii speciale cum ar fi ortopedia, chirurgia endoscopică, ortodonția, dializa rinichilor, terapia cu lumină fotodinamică sau terapia anevrismelor sau în domeniul neuro-protezelor [16].

Abilitatea de a repara un prejudiciu mecanic reprezintă o proprietate spectaculoasă a materialelor regenerative iar polimerii cu astfel de proprietăți pot fi proiectați în diferite modalități. Există două modalități de obținere a polimerilor cu capacitate de regenerare: implementarea de agenți de vindecare (de exemplu capsule sau sisteme vasculare) și introducerea de interacțiuni reversibile (de exemplu legăturile reversibile covalente). În cazul primei abordări un agent de reparare este introdus în polimer în micro-capsule sau rețele vasculare [17]. După deteriorarea mecanică a capsule se eliberează agentul de regenerare (de exemplu un monomer) și urmează o reacție (de exemplu de polimerizare) iar fisura va fi completată și închisă. Prin altă metodă comportamentul de auto vindecare poate fi bazat pe proprietățile materialului polimeric și pe abordarea unor funcționalități special ale polimerilor. Pentru realizarea acestui lucru pot fi utilizate: legăturile covalente dinamice, reacții Diels Alder, reacții Dier Alder la nivel celular, interacțiuni ne-covalente, legături ale hidrogenului, interacțiuni ionice sau interacțiuni metalice. Efectul de memoria formei are rol de creștere a abilității de recuperare a

materialelor polimerice prin apropierea marginilor fisurilor apărute din cauze mecanice și această colaborare de proprietăți este cunoscută sub numele de regenerare asistată de memoria formei (shape memory assisted self healing - SMASH). În acest caz efectul de memoria formei contribuie la procesul de regenerare prin apropierea suprafețelor fisurii cât mai aproape posibil. Pentru a realiza acest proces se poate combina un sistem cu memoria formei cu un material regenerativ. În acest fel se pot regenera fisuri mai mari prin apropierea marginilor datorită efectului de memoria formei sau se pot obține timpi de regenerare mai buni. Pe acest principiu au fost obținute materiale cu matrice polimerică și elemente cu memoria formei metalice sau polimerice împreună cu microcapsule de material pentru regenerare prin polimerizare.

Un sistem în întregime polimeric cu efect de memoria formei și efect regenerativ în care s-au folosit fire de poliuretan pentru memoria formei a fost raportat. Problema care apare la aceste sisteme complexe și inteligente este ca elementele cu memoria formei să fie poziționate în apropierea fisurii mecanice din material pentru a putea susține funcția de regenerare.

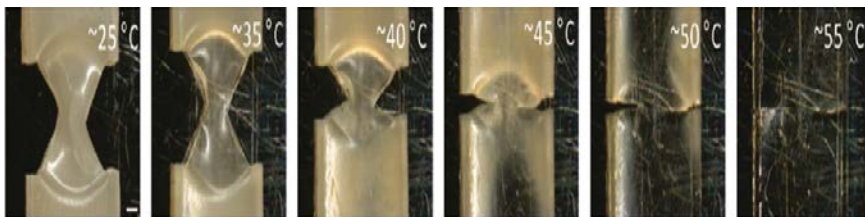


Figura 12 Imagini ce prezintă închiderea unei fisuri și a regenerării acesteia atunci când proba (1-PCL<sub>50</sub> : n-PCL<sub>50</sub>) a fost eliberată dintr-un echipament de tracțiune și încălzit la temperaturile prezentate în imagini

Pentru a rezolva această problemă s-a elaborat un material compact SMASH realizat dintr-o rețea reticulată dintre un polimer PCL cu masa molară mare și un polimer PCL reticulat reversibil. S-a

analizat eficiența a diferite amestecuri de polimeri și s-a observat, figura 12, că o regenerare completă este posibilă dacă conținutul de PCL cu masă molară mare este de cel puțin 25 wt%.

Această strategie SMASH poate fi îmbunătățită prin utilizarea unui material epoxi în care pot fi încorporate fire de 1-PCL [18]. Această combinație a fost folosită ca material de acoperire cu proprietăți bune de inhibitor al coroziunii. În continuare grupul de cercetare coordonat de DuPrez a sintetizat un material pe bază de poliuretan cu segmente polimerice de PCL care a fost reticulat cu entități de furan. În timpul încălzirii conexiunile reversibile cedază și activează efectul de memoria formei dar și comportamentul de regenerare.

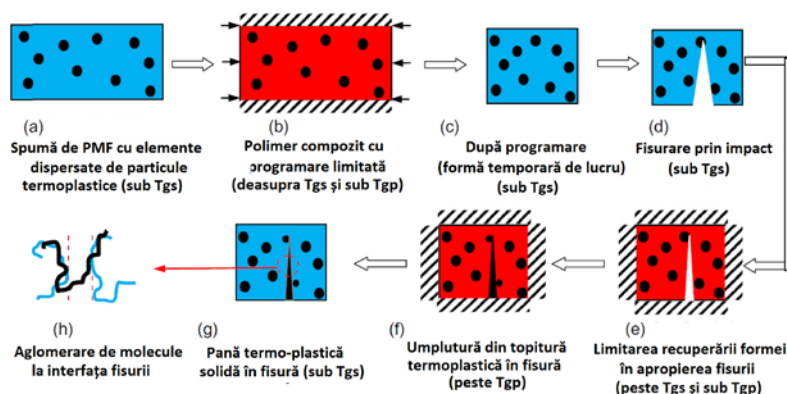


Figura 13. Principiul general de funcționare a particulelor termoplastice introduse într-un polimer cu memoria formei comercial (Tgs: temperatura de tranziție vitroasă a spumei polimerice cu memoria formei și Tgp: temperatura de tranziție vitroasă a particulelor termoplastice amorse sau temperatura de topire a particulelor semi cristaline termoplastice)

Au fost dezvoltate materiale compozite cu particule termoplastice și polimeri cu memoria formei comerciali. Principiul de bază al funcționării acestor materiale compozite este prezentat în figura 13. După fisurare prin efect de memoria formei se reduce dimensiunea fisurii iar materialul termoplastic poate fi topit pentru închiderea fisurii. Pe lângă aceste rezultate s-au prezentat rezultate

îmbucurătoare pe combinații între polimeri cu capacitate de regenerare și polimeri cu memoria formei ce pot fi activați cu stimuli luminoși.

În comparație cu aliajele cu memoria formei polimerii cu memoria formei au marele avantaj al greutateii mult mai reduse ce va contribui la o scădere a greutateii totale a unei aeronave cum ar fi Boeing 787 Dreamliner ce folosește numeroase materiale polimerice în componența sa și o parte din ele cu proprietăți speciale cum ar fi memoria formei. De asemenea polimerii cu memoria formei pot fi utilizați cu succes pentru aplicații speciale precum aeronavele cu structură schimbătoare în timp real adică în timpul funcționării. Se urmărește obținerea unor structuri ce își pot modifica forma geometrică, de exemplu aripile aeronavelor, pentru a asigura cea mai bună formă în funcție de cerințele de exploatare [19]. Acest principiu este inspirat din mediul real biologic în care aripile păsărilor sunt departe de a fi rigide așa cum sunt cele ale aeronavelor utilizate în aceste momente.

### **3. Modul de lucru**

Obținerea probelor polimerice pentru analiza calorimetrică prin procedee mecanice care să se încadreze în dimensiunile specifice suportului experimental.

Cântărirea probelor experimentale la balanța digitală și selectarea celor care se încadrează în domeniul optim de masă de 40-75 mg.

Analiza experimentală a materialelor în laboratorul de calorimetrie diferențială pe echipamentul de analiză DSC Netzsch Maya 200.



---

#### 4. Conținutul referatului

1. Listarea la imprimantă sau copierea manuală a scopului lucrării și considerațiilor generale din baza de date electronică a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor;

2. Analiza rezultatelor experimentale obținute în urma determinărilor calorimetrice și interpretarea rezultatelor cu ajutorul programului specializat Proteus;

3. Toate rezultatele experimentale trebuie însoțite de comentarii în consens cu scopul lucrării și considerațiile generale ale lucrării.

#### Bibliografie

[1] Hu J, Zhu Y, Huang H, Lu J. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Prog Polym Sci* 2012;37:1720–63.

[2] Liu C, Qin H, Mather PT. Review of progress in shape-memory polymers. *J Mater Chem* 2007;17:1543–58.

[3] Behl M, Lendlein A. Triple-shape polymers. *J Mater Chem* 2010;20:3335–45.

[4] Lester B, Vernon B, Vernon HM. Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins. US 2234993, 1941.

[5] Rainer WC, Redding EM, Hitov JJ, Sloan AW, Stewart WD. Heat-shrinkable polyethylene. US 3144398, 1964.

[6] Perrone RJ. Heat-shrinkable articles made from silicone-rubber – polyethylene compositions. US 3326869, 1967.

[7] Meng H, Li G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer* 2013;54:2199–221.

[8] Koerner H, Strong RJ, Smith ML, Wang DH, Tan L-S, Lee KM, White TJ, Vaia RA. Polymer design for high temp. Shape memory: low crosslink density polyimides. *Polymer* 2013;54:391–402.

[9] Wu XL, Huang WM, Ding Z, Tan HX, Yang WG, Sun KY. Characterization of the thermoresponsive shape-memory effect

inpoly(ether ether ketone) (PEEK). *J Appl Polym Sci* 2014;131,<http://dx.doi.org/10.1002/APP.39844>.

[10] Zhao Q, Behl M, Lendlein A. Shape-memory polymers with multiple transitions: complex actively moving polymers. *Soft Matter*, 2013;9:1744–55.

[11] Rivero G, Nguyen L-TT, Hillewaerre XKD, Du Prez FE. One-pot thermo-remendable shape memory polyurethanes. *Macromolecules* 2014;47:2010–8.

[12] Huang WM, Yang B, Qing Y. *Polyurethane SMP*. CRC Press; 2012. p. 383.

[13] Dietsch B, Tong T. A review: features and benefits of shape memory polymers. *J Adv Mater* 2007;39:3–13.

[14] Anonymous Just Patch & Go! [www.geminimaterials.com](http://www.geminimaterials.com); 2013[accessed 2015].

[15] Small IVW, Buckley PR, Wilson TS, Bennett WJ, Hartman J, Saloner D, Maitland DJ. Shape memory polymer stent with expandable foam: A new concept for endovascular embolization of fusiform aneurysms. *IEEE Trans Biomed Eng* 2007;54:1157–60.

[16] Leng JS, Lan X, Liu YJ, Du SY, Huang WM, Liu N, Phee SJ, Yuan Q. Electrical conductivity of thermoresponsive shape-memory polymer with embedded micron sized Ni powder chains. *Appl Phys Lett* 2008;92, 014104/1–3.

[17] De Nardo L, Alberti R, Cigada A, Yashia L, Tanzi M, Farè S. Shape memory polymer foams for cerebral aneurysm reparation: effects of plasma sterilization on physical properties and cytocompatibility. *Acta Biomater* 2009;5:1508–18.

[18] Enriquez-Sarano M, Schaff HV, Orszulak TA, Tajik J, Bailey KR, Frye RL. Valve repair improves the outcome of surgery for mitral regurgitation. *Circulation* 1995;91:1022–8.

[19] Pittenger MF, Mackay AM, Beck SC, Jaiswal RK, Douglas R, Mosca JD, Moorman MA, Simonetti DW, Craig S, Marshak DR. Multilineage potential of adult human mesenchymal stem cells. *Science* 1999;284:143–7.

## **Laboratorul nr. 6**

### **Analiza chimică a materialelor compozite dentare cu matrice polimerică și elemente de ranforsare anorganice**

#### **1. Scopul lucrării**

Analiza chimică a materialelor compozite cu matrice polimerică prin tehnica determinării energiei dispersive a razelor X caracteristice materiei. Se urmăresc din punct de vedere al compoziției chimice fenomenele de la interfața dintre matricea polimerică și elementele de ranforsare anorganice.

#### **2. Considerații teoretice**

Rășinile compozite utilizate în stomatologie [1,2] sunt sisteme trifazice, constituite din:

- A) fază organică (continuă);
- B) faza anorganică (discontinuuă);
- C) agenți de cuplare silanici.

Umplutura anorganică, după tratarea cu un agent de cuplare, este uniform dispersată în faza organică. Aceasta din urmă conține monomeri cu două grupări funcționale, care prin polimerizare formează o rețea tridimensională în care este înglobată umplutura anorganică. Polimerizarea reticulară este asigurată de radicali liberi furnizați de sistemul de inițiere.

După întărire, compozitul este alcătuit dintr-o fază continuă (matricea de polimer reticular), în care se găsește faza discontinuuă (particule de umplutură) care sunt legate între ele de agenți de cuplare (silani hidrolizabili).

Compozitele clasice cu macroumplutură [3] conțineau particule cu dimensiuni de 15-20  $\mu\text{m}$ . La compozitele actuale s-a ajuns la o dimensiune medie de 20-40 nm. Tendința de a utiliza umpluturi cât mai fine (nanoumpluturi) pentru creșterea rezistenței la abraziune și îmbunătățirea efectului fizionomic al restaurărilor a dus la scăderea dimensiunii particulelor până la sub 100 nm prin folosirea silicei pirolitice.

A) *Faza organică* [26] a rășinilor compozite este constituită din:  
a) monomeri de bază; b) monomeri de diluție; c) sistemul de inițiere;  
d) diferiți aditivi

a) *Monomerii de bază*, sunt compuși dimetacrilici [4] cu masă moleculară mare, contracție de polimerizare mică și capacitate bună de umectare a țesuturilor dure dentare. Majoritatea compușilor dimetacrilici sunt aromatici. Cel mai cunoscut este BIS-GAMA sau rășina lui Bowen (cel care a sintetizat-o între anii 1958-1962). Ea este de fapt 2,2 bis(4-(2<sup>1</sup> hidroxi-3<sup>1</sup> metacrililoiloxipropoxi) fenil)propan.

BIS-GAMA a fost monomerul de bază al primelor compozite comercializate, persistând încă în compoziția multor compozite moderne, datorită avantajelor pe care le prezintă (structură voluminoasă-contracție mică la polimerizare). Dezavantajele lui, vâscozitate crescută ca urmare a formării legăturilor de hidrogen dintre grupările -OH, masa moleculară mare, au dus la elaborarea unor monomeri cu structură similară. BIS-GAMA, BIS-EMA, BIS-PMA sau complet diferită ca uretandimetacriilați [5]. Ținta o reprezintă obținerea unor monomeri cât mai puri care să posede următoarele proprietăți: a) contracție minimă la polimerizare; b) vâscozitate și volatilitate mică; c) absorbție scăzută a apei; d) toxicitate minimă.

b) *Monomeri de diluție* sunt compuși:

- monofuncționari (cu o grupare polimerizabilă);
- difuncționari (cu 2 grupări polimerizabile);
- trifuncționari (cu 3 grupări polimerizabile);

Au masă moleculară mică, deci și vâscozitate scăzută. Ei sunt introduși în faza organică pentru a dilua monomerii de bază care au vâscozitate crescută. Acești monomeri participă la reacții de polimerizare, deci la formarea matricei organice a polimerului.

*c) Sistemul de inițiere*

Sistemul de inițiere al reacției de polimerizare este reprezentat de substanțe care pun în libertate radicali liberi. Reacția de polimerizare se poate desfășura doar în prezența unui inițiator. În funcție de mecanismul de inițiere se deosebesc trei tipuri de reacții de polimerizare: termopolimerizare, autopolimerizare și fotopolimerizare.

Pentru tehnicile directe de restaurare (cabinet) se iau în considerare doar autopolimerizarea și fotopolimerizarea. Compozitele moderne folosesc sistemul de inițiere a polimerizării prin radiații luminoase (UV, spectrul vizibil, incoerente, coerente) [6]. Dintre acestea, inițierea cu radiație luminoasă vizibilă prezintă avantajul adâncimii de penetrare de maxim 2 mm în stratul de material, de 3 ori mai mult decât cele US.

Faza organică a compozitelor cu inițiere prin radiație vizibilă conține un sistem de inițiere specific, frecvent 0,2% camforchinonă și 0,1% N,N-dimetilaminoetilmetacrilat. Dicetona absoarbe lumina cu lungimea de undă de 460-500 nm și trece într-o stare excitată, care reacționează cu o amină organică, furnizând radicalii liberi care inițiază polimerizarea monomerilor.

Laserul este un generator și amplificator cuantic care lucrează în domeniul optic. În timp ce un generator cu halogen în spectrul vizibil are o emisie incoerentă, policromatică și pluridirecțională, laserul emite coerent, monocromatic și unidirecțional.

Penetrabilitatea laserului în rășinile compozite este de 6 mm în 2 minute de expunere, 90% din penetrație fiind atinsă după un minut.

Generatoarele cu sursă de halogen rămân indicate la scară largă, în situațiile în care stratul de rășină nu depășește 1-2 mm și mai ales în tehnicile directe.

d) *Aditivii* sunt compuși chimici care nu depășesc 0,5% din faza organică și au diverse roluri [7]: inhibitori de polimerizare (păstrarea îndelungată a rășinilor); stabilizatori UV; pigmenți și coloranți; impurități.

#### B) *Faza anorganică*

Umpluturile anorganice cel mai des utilizate sunt pe bază de [18]: cuarț cristalin, silice coloidală, aluminosilicați și borosilicați de Li, Ba, Zr, Sn, fluorură de bariu, particule sintetizate din fibră de sticlă, triclorură de yterbiu, oxizi.

În funcție de tipul compozitului, ponderea umpluturii variază în limitele 30-85% greutate și 17-55% volum. Caracteristicile umpluturii influențează decisiv comportamentul compozitului în mediul oral.

Umplutura anorganică se clasifică, în funcție de dimensiunea particulelor, în:

- macro-umplură (clasice sau moderne); micro-umplură 0,01 - 0,1  $\mu\text{m}$ ; nano-umplură 10 -100 nm; hibride.

#### C) *Agenții de cuplare silanici*

Proprietățile fizico-chimice ale rășinilor diacrilice compozite, precum și rezistența în timp la factorii agresivi din cavitatea orală, sunt asigurate doar dacă legătura dintre faza organică și cea anorganică este puternică și stabilă în timp.

Ca agenți de cuplare se folosesc frecvent silanii [8, 9], X-Si(OR)<sub>3</sub>, mai ales 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxilan, care au o grupare polimerizabilă (X) și una sau mai multe grupe hidrolizabile(R). Prin hidroliză silanii se transformă în silanoli.

La tratarea umpluturii anorganice cu silanoli sau direct cu silani, grupele –OH sau –OR se leagă într-o oarecare măsură prin legături chimice covalente și punți de hidrogen pe suprafața particulelor de umplură. Acest procedeu se numește silanizare. Umplutura anorganica astfel tratată se dispersează in faza organica. La polimerizarea compozitului, gruparea metacriloxi participa la

reacție împreună cu grupările monomerilor, asigurând legătura chimică de matricea organică.

### 3. Modul de lucru

Probe din material compozit cu matrice polimerică și elemente de ranforsare anorganice se pregătesc prin debitare cu dimensiunea de 10x10x1 mm.

Pentru analiza chimică se utilizează detectorul EDAX Bruker montat pe un echipament Microscop Electronic de Baleiaj (SEM) VegaTescan LMH II.

Materialele polimerice au la bază lanțuri de monomeri iar unitățile de monomeri sunt formate din carbon și alte elemente. Echipamentul EDAX de la Bruker este un detector realizat pentru funcționarea pe microscopie electronică și are la bază o tehnică ce introduce erori considerabile în analiza elementelor cu număr atomic redus cum este cazul elementului C. Din aceste motive pentru analiza materialelor polimerice detectorul EDAX poate fi considerat un echipament de determinare semi-cantitativă a procentului de carbon și mai mult un dispozitiv pentru detectarea informațiilor calitative (spectrul energiilor caracteristice razei X). Acest lucru nu este valabil pentru elementele metalice sau ceramice la care eroarea dată de echipament este în general mai mică de 1%.

În cadrul experimentelor lucrării detectorul EDS trebuie să fie aliniat la 100 mm distanța de detecție și între 15.5 și 16 mm distanța de lucru (WD) pentru a avea cea mai bună rezoluție a semnalului înregistrat (un semnal de intrare între 3 și 10 kcps).

După identificarea prin microscopie electronică a zonei de analizat (o zonă la interfața dintre matricea polimerică și elementele de ranforsare anorganice) se va caracteriza zona din punct de vedere chimic prin utilizarea modurilor de analiză Automatic și Element List. Prin obținerea informațiilor calitative și cantitative despre suprafața analizată chimic se vor folosi modulele de analiză Point (o analiză chimică realizată pe un spot cu diametrul de 90 nm), Line (distribuția unor elemente selectate de utilizator pe o linie) și Mapping (distribuția unor elemente selectate de utilizator pe o suprafață) pentru caracterizarea chimică micro a celor trei zone urmărite: matricea polimerică, zona de interfață și elementele anorganice de ranforsare.

#### 4. Conținutul referatului

1. Listarea la imprimantă sau copierea manuală a scopului lucrării și considerațiilor generale din baza de date electronică a Facultății de Știința și Ingineria Materialelor;
2. Analiza rezultatelor experimentale obținute în urma determinărilor compoziției chimice;
3. Toate rezultatele experimentale trebuie însoțite de comentarii în consens cu scopul lucrării și considerațiile generale ale lucrării.

#### Bibliografie

- [1] Bratu D, Ciosescu D, Romîncu M, Leretter M, Uram-Țuculescu S. *Materiale dentare în cabinetul de stomatologie*. Timișoara: Ed. Helicon, 1994.
- [2] Virendra BD. *Contemporary Dental Materials*. New Delhi, London: Oxford University Press, 2004.
- [3] O'Brien WJ. *Dental Materials. Properties Selections*, Chicago, London, Berlin: Quintessence Publishing Co., 1989.
- [4] Guggenberger R, Weinmann W. *Exploring beyond methacrylates*. Am J Dent 2000; 13: 82D-84D.
- [5] Khatri CA, Stansbury JW, Schultheisz CR, Antonucci JM. *Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of BIS-GMA*. Dent Mater 2003; 19: 584-588.
- [6] 3M. *Polymerization Shrinkage Symposium*. St. Paul, MN, June 22, 2000.
- [7] Wilder AD, May KN, Bayne SC, Taylor DF, Leinfelder KF. *Seventeen-year clinical study of ultraviolet-cured posterior composite Class I and 2 restorations*. J Esthet Dent 1999; 11: 135-142.
- [8] Antonucci JM, Dickens S, Fowler BO, XU HKX, Mc Donough WG. *Chemistry of silanes: interfaces in dental polymers and composites*. Trans Acad Dent Mater 2003; 17: 81-109.
- [9] Ivoclar Vivadent AG. *Tetric EvoCeram nano-optimized mouldable ceramic technical product profile*, Schaan, Liechtenstein 2004: 10.