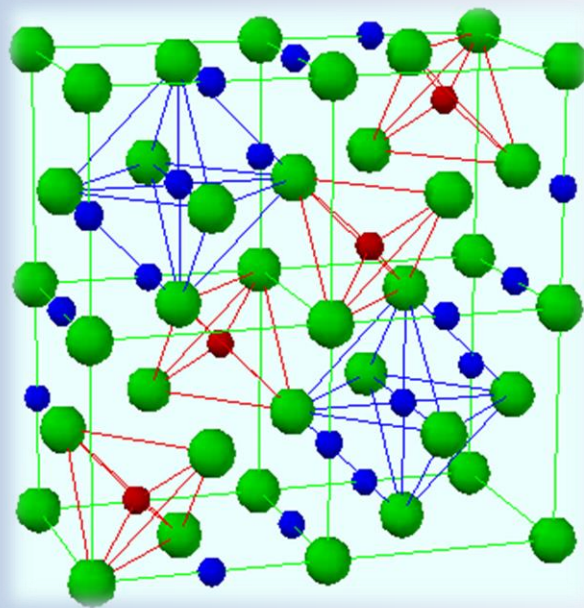


Marina BUNEA

Adrian CÎRCIUMARU

STUDIUL MATERIALELOR

Volumul II



Marina BUNEA

Adrian CÎRCIUMARU

STUDIUL MATERIALELOR

Volumul II

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

BUNEA, MARINA; CIRCIUMARU , ADRIAN

Studiul materialelor vol.I / Marina Bunea, Adrian Circiumaru. - Galați :
InfoRapArt, 2021

ISBN 978-606-012-195-4

ISBN 978-606-012-197-8 Vol.II

821.135.1

Prefață

Odată cu dezvoltarea tehnologică în zilele noastre s-a dezvoltat și o gamă foarte largă de diverse materiale, variate ca natură, structură, proprietăți și aplicații. În industria constructoare de mașini sunt utilizate toate categoriile de materiale atât naturale (lemn, piele, fibre) cât și sintetice (aliaje metalice, semiconductori, nanomateriale, polimeri, sticlă, ceramice, materiale compozite și multe altele). Pentru selectarea corectă a unui material pentru o anumită aplicație este necesar să se cunoască structura și proprietățile materialului respectiv, însă de cele mai multe ori din cauza progresului tehnologic se cere proiectarea unui material nou avansat multifuncțional, care să satisfacă cerințele mediului în care va fi utilizat. Pentru predicția comportamentului materialului în condițiile mediului de lucru sunt necesare cunoștințe foarte bune legate de știința și ingineria materialelor.

Lucrarea *Studiul materialelor* cuprinde informațiile de bază privind structura și proprietățile celor mai importante materiale utilizate în industria constructoare de mașini precum materialele metalice, ceramice, polimerice și compozite. Informațiile furnizate vor contribui la formarea bagajului de cunoștințe necesar în selectarea corectă a unui material în funcție de anumite proprietăți și condiții ale mediului de lucru.

Lucrarea este destinată studenților din domeniile: știința materialelor, inginerie mecanică, navală, construcții de mașini, industria alimentară ș.a. Această lucrare poate fi studiată la disciplinele *Studiul materialelor* și *Știința și ingineria materialelor*, precum și la unele module ale cursurilor interdisciplinare, la care este prevăzut studiul anumitor tipuri de materiale.

Informațiile prezentate în această lucrare au fost repartizate în două volume. În primul volum sunt prezentate noțiunile esențiale privind structura și proprietățile materialelor, unele metode experimentale de determinare a proprietăților termice, electrice, mecanice și tribologice și structura și proprietățile materialelor metalice. În cel de-al doilea volum sunt prezentate structura, proprietățile și principalele aplicații ale materialelor ceramice, polimerice și compozite și câteva metode de investigație nedistructivă a structurii materialelor.

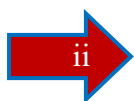
În această ediție fiecare capitol este prevăzut la final cu câte un test de autoevaluare a cunoștințelor acumulate pe parcursul studiului și de autoapreciere a competențelor dobândite.

Autorii

Cuprins



§ 4. Materiale ceramice.....	1
4.1. Generalități	1
4.2. Structura ceramicelor.....	3
4.2.1. Structura cristalină	3
4.2.2. Defectele structurii cristaline	11
4.2.2. Structura silicaților.....	12
4.2.3. Structura sticlei	16
4.2.4. Diagrame de echilibru fazic	18
4.3. Proprietățile materialelor ceramice	23
4.4. Tipuri de materiale ceramice	33
4.4.1. Ceramice silicatiche.....	33
4.4.2. Sticlele	34
4.4.3. Vitroceramicele.....	35
4.4.4. Ceramice refractare.....	35
4.4.5. Ceramice abrazive	37
4.4.6. Cimentul	38
4.4.7. Ceramice avansate	39
Test de autoevaluare	41
§ 5. Materiale polimerice	44
5.1. Structura materialelor polimerice	44
5.1.1. Noțiuni generale.....	44
5.1.2. Izomerii și copolimerii.....	47
5.1.3. Starea cristalină.....	52
5.1.4. Solidificarea materialelor polimerice.....	54
5.1.5. Defectele în structura materialelor polimerice.....	57
5.2. Tipuri de materiale polimerice	59
5.2.1. Polimeri sintetici	59



5.2.2. Biopolimeri	70
Test de autoevaluare	79
§ 6. Materiale compozite.....	83
6.1. Noțiuni generale	83
6.2. Matricea	85
6.3. Interfața	91
6.4. Faza imersată	93
6.5. Fibre.....	94
6.6. Granule	98
Test de autoevaluare	102
§ 7. Metode de analiză a structurii	106
7.1. Generalități	106
7.2. Metode de control și analiză a defectelor suprafețelor	110
7.2.1. Inspecția vizuală	110
7.2.2. Investigație cu lichid penetrant	113
7.2.3. Investigație cu particule magnetice.....	116
7.2.4. Investigație prin aplicarea curenților turbionari.....	120
7.3. Metode de control a microstructurii și defectelor interioare	121
7.3.1. Metode de analiză microscopică a structurii materialelor	121
7.3.2. Metode de control cu radiații penetrante	125
7.3.3. Metode de control cu ultrasunete.....	131
7.4. Monitorizarea defectelor de exploatare prin emisie acustică	136
7.5. Metode de control la scară nanometrică și atomică.....	137
7.5.1. Microscopie electronică de transmisie.....	138
7.5.2. Microscopie electronică de baleiaj	141
Test de autoevaluare	143
Referințe bibliografice.....	147

§ 4. MATERIALE CERAMICE

1

Scopul studiului acestui capitol constă în familiarizarea studenților cu tipurile de materiale ceramice, structură și proprietăți, procesul de solidificare, diagramele de echilibru fazic și aplicațiile acestora. Selectarea a unui material ceramic în funcție de structură și proprietăți pentru o anumită aplicație.

Obiectivele studiului sunt:

- Definirea și clasificarea materialelor ceramice;
- Caracterizarea structurii materialelor ceramice;
- Descrierea celulelor elementare ale tipurilor de structuri cristaline;
- Descrierea tipurilor de defecte, care pot să apară în structura materialelor ceramice;
- Interpretarea diagramelor de echilibru fazic ale acestora;
- Interpretarea proprietăților materialelor ceramice în funcție de structura acestora pentru stabilirea corelației structură material ↔ proprietăți material ↔ mediu de exploatare;
- Aplicarea formulelor chimice și a razelor ionilor ai componenților în prezicerea structurii cristaline a ceramicelor;
- Selectarea unui material ceramic în funcție de anumite proprietăți;
- Proiectarea unui material ceramic pentru anumit domeniu de aplicare în funcție de condițiile mediului de exploatare și cerințele specifice.

4.1. Generalități

Materialele ceramice sunt o grupă de materiale importantă datorită structurii și proprietăților acestora. Termenul „*ceramice*” provine de la cuvântul grecesc „*keramikos*” (κεραμικός), care în traducere înseamnă „*lut ars*”. Aceste tipuri de materiale sunt utilizate încă din perioada antică atât în construcții cât și pentru formarea obiectelor de uz casnic cum ar fi vasele de lut. Materialele ceramice, în funcție de modul de obținere, pot fi:

❖ *naturale*: rocile, mineralele, oasele și gheața;

❖ *artificiale*: faianța, porțelanul, cimentul, cărămida, fibra optică etc.

În funcție de aplicabilitate, ceramicele se împart în două categorii:

1. Ceramice *tradiționale*, care sunt formate, de obicei, din argilă, nisip de cuarț și feldspat. De exemplu, din categoria ceramicelor tradiționale fac parte cărămida, țigla, faianța, teracota etc.

2. Ceramice *ingineresti*, care sunt formate din oxizi, carburi și nitruri pure, dintre aceștia cel mai des fiind utilizați alumina (Al_2O_3), dioxidul de siliciu (SiO_2), dioxidul de zirconiu (ZrO_2), carbura de siliciu (SiC) și nitrura de

siliciu (Si_3N_4). Ceramicile ingineresti se utilizează în domenii precum: industria construcțiilor de mașini, industria aerospațială, electronică, medicină, aplicații militare etc.

În funcție de compoziția chimică, materialele ceramice se clasifică în:

- **Oxizi:** MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Ag_2O etc.
- **Carburi:** SiC , WC , Al_4C_3 , MoC etc.
- **Fluoruri:** BeF_2 , AlF_3 , CeF_3 , CrF_3 , CuF , GaF_3 etc.
- **Bromuri:** BaBr_2 , AlBr_3 , $(\text{AuBr}_3)_2$, LiBr etc.
- **Cloruri:** AlCl_3 , BCl_3 , CsCl , CaCl_2 , CoCl_2 , GeCl_4 etc.
- **Ioduri:** BeI_2 , AlI_3 , CdI_2 , AuI_3 , KI etc.
- **Alte ceramice**, cum ar fi: CdSe , SnSe_2 , ZnS , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (caolin) etc.

Ceramicile formate din oxizi și compuși oxidici se numesc **ceramice oxidice** și se caracterizează prin rezistență mecanică și stabilitate chimică ridicată în condiții exigente de exploatare. Cele mai uzuale materiale ceramice oxidice sunt:

✓ **Oxidul de aluminiu** sau **alumina** (Al_2O_3) utilizat în diverse domenii datorită durității, rezistenței mecanice și refractarității ridicate, fiind aplicată în producerea ceramicelor abrazive, refractare, izolatorilor termici și electrici, materialelor de construcție (ciment, faianță, teracotă etc.), protezelor dentare și ortopedice ș.a.

✓ **Dioxidul de siliciu** sau **silice** (SiO_2) utilizat în producerea obiectelor de sticlă, echipamentelor de laborator, obiectelor de artă, fibrelor optice, materialelor de construcție etc.

✓ **Dioxidul de zirconiu** sau **zirconia** (ZnO_2) utilizat în producerea protezelor sau implanturilor dentare și ortopedice, componentelor electronice ș.a.

✓ **Dioxidul de titan** (TiO_2) folosit în producerea vopselelor cu rol de pigment, producerea ambalajelor, dar și în obținerea compușilor chimici numiți **titanați**, care au formula chimică MTiO_3 , unde M reprezintă metalul bivalent (Ba , Ca , Li , Pb , Sr etc.). De exemplu, compusul oxidic BaTiO_3 este un material ceramic feroelectric utilizat în producerea componentelor electronice precum condensatorii multistrat, senzori, traductori etc.

✓ **Oxidul de calciu** (CaO) utilizat în producerea materialelor de construcție (ciment, ceramice refractare), sticlelor cu rol de stabilizator ș.a.

✓ **Oxidul de magneziu** (MgO) și compusul oxidic **spinel** (MgAl_2O_4) folosit în producerea materialelor refractare pentru industria siderurgică.

✓ **Feritele**, care sunt compuși ale oxidului de fier (Fe_2O_3) cu elementele metalice Mn , Ba , Zn și Ni în cantități mici, aplicate în electronică ca magneți, transformatori, inductoare etc.

Celelalte ceramici, cum ar fi carburile, borurile, nitrurile, fluorurile ș.a. sunt ceramice neoxidice, dintre care cel mai des fiind aplicate:

• **Diamantul (C)** în producerea instrumentelor de tăiere, abrazivelor și bijuteriilor, fiind cel mai dur material ceramic.

- **Carbura de siliciu (SiC)** în aplicații militare (veste antiglonț), producerea abrazivelor, refractarelor, componentelor electronice (diode, detectoare), acoperiri rezistente la oxidare, industria construcțiilor de mașini.
- **Nitrura de siliciu (Si_3N_4)** în formarea acoperirilor rezistente la coroziune și uzură, medicină (proteze și implanturi ortopedice), industria construcțiilor de mașini (componente ale motorului), rulmenți, unelte pentru tăiere ș.a.

O altă clasificare a materialelor ceramice, în funcție de aplicațiile ingineresti ale acestora, este următoarea (vezi descrierea acestor ceramice în scap. 5.4):

- Ceramice silicatice: porțelan, faianță, gresie, teracotă;
- Sticle;
- Ceramice refractare: cărămida;
- Ceramice abrazive: disc abraziv, șmirghel, cuțit;
- Cementul;
- Ceramice avansate: fibra optică, diode, senzori, implanturi ș.a.

4.2. Structura ceramicelor

4.2.1. Structura cristalină

Materialele ceramice sunt materiale anorganice și nemetalice compuse din cel puțin două elemente, prezentând, astfel, o structură mult mai complexă comparativ cu cea a materialelor metalice. Materialele ceramice analog celor metalice pot avea atât structură *cristalină* (aranjament ordonat al atomilor) cât și *amorfa* (aranjament aleatoriu al atomilor), sau pot avea o structură mixtă, care combină cele două tipuri de structuri.

Majoritatea ceramicelor sunt compuse din *elemente metalice* și *nemetalice*, cum ar fi Al_2O_3 (alumina), TiB_2 (borură de titan) sau WC (carbura de wolfram), însă structura acestora nu este formată pe bază de legături metalice, dar cuprinde un interval vast de structuri cristaline formate începând de la cele pe bază de *legături ionice* pure și până la cele *covalente* pure. În general, structura majorității materialelor ceramice este constituită din ambele tipuri de legături atomice, unde gradul caracteristic fiecărui tip de legătură preponderent în structura ceramicii depinde de *electronegativitatea atomilor* (vezi § 1). În cazul diferențelor mari dintre electronegativitatea atomilor, legăturile formate de aceștia se consideră a fi de tip ionic, iar în cazul diferențelor mici legăturile acestora considerându-se a fi de tip covalent.

În structura ceramicelor celula elementară de bază este formată dintr-un *cation metalic* înconjurat de câțiva *anioni nemetalici* în funcție de valența cationului. Anionii se aranjează în jurul cationilor datorită razelor lor ionice mai mari comparativ cu cele ale cationilor. Raza cationilor este mai mică, deoarece cedează electroni anionilor, iar anionii au raza ionică mai mare, deoarece primesc electronii cationilor. În funcție de aranjamentul ionilor se

formează plane compacte suprapuse și ordonate în mod consecutiv, structura cristalină a ceramicii devenind de tip *CFC* (cubică cu fețe centrate) sau *HC* (hexagonală compactă). Fiecare tip de structură cristalină este formată din mai multe straturi compacte de anioni, care se repetă. Dacă vom nota fiecare strat repetabil cu majuscule latine *A*, *B* și *C* se poate observa că structura cristalină hexagonală compactă prezintă o succesiune a straturilor *ABABAB...* (fig. 4.1a), iar structura cristalină cubică compactă cu fețe centrate prezintă o succesiune a straturilor *ABCABC...* (fig. 4.1b).

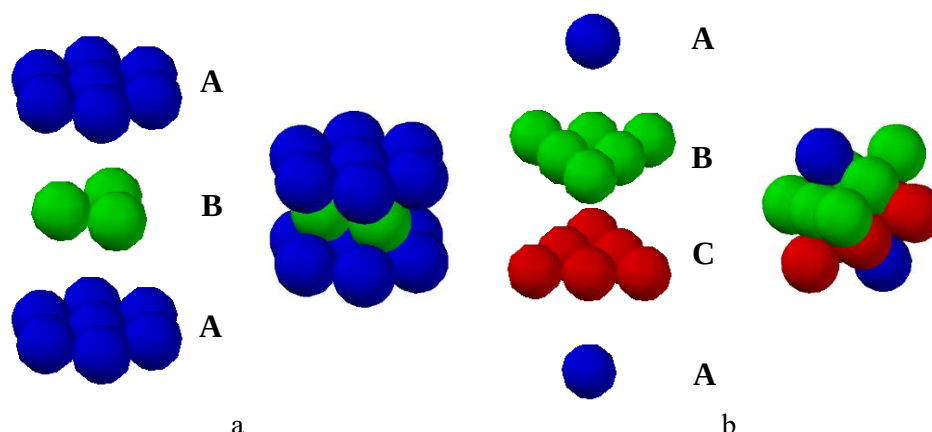


Fig. 4.1. Aranjamentul straturilor de anioni în structura cristalină a ceramicilor: a) structura hexagonală compactă *HC* și b) structura cristalină cubică compactă cu fețe centrate *CFC* (45°).

Toți electronii de valență ai elementelor componente sunt implicați în formarea structurii materialelor ceramice, rezultând lipsa electronilor liberi în structura acestora și transformând materialele ceramice în materiale izolatoare atât electric cât și termic [1]. Structura cristalină a materialelor ceramice este influențată de două caracteristici ale ionilor componenți și anume: magnitudinea sarcinii electrice și dimensiunile relative ale cationilor și anionilor [2]. În ceea ce privește prima caracteristică, cristalul format trebuie să aibă, de fapt, sarcină neutră, însemnând că sarcinile negative ale tuturor anionilor trebuie să fie echilibrate de sarcinile pozitive ale cationilor. Echilibrul sarcinilor electrice se determină pe baza formulei chimice a ceramicii. De exemplu, în cazul sării de bucătărie cu formula chimică NaCl (clorura de natriu), numărului de anioni de Cl cu sarcina -1 îi corespunde un număr egal de cationi de Na cu sarcina $+1$ pentru formarea echilibrului sarcinilor electrice, însă în cazul bromurii de magneziu cu formula chimică MgBr_2 , numărului de anioni de Br cu sarcina -1 , îi corespunde un număr de două ori mai mare de cationi de Mg , care au sarcina $+2$. Cea de-a doua caracteristică se referă la dimensiunile anionilor și cationilor și anume razele acestora r_A , respectiv r_C . Din cauza că cationii metalici cedează electroni, au

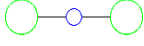
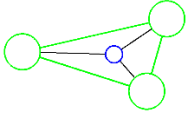
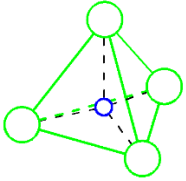
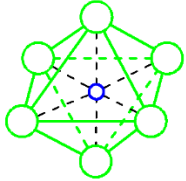
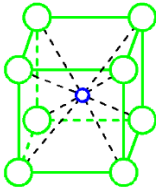
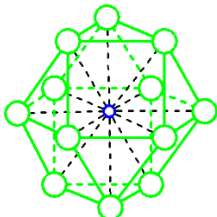
raza ionică r_C mai mică decât cea a anionilor r_A , care primesc electroni. Datorită acestei diferențe raportul razelor cation/anion este subunitar, $\frac{r_C}{r_A} \leq 1$. Cunoscându-se mărimile razelor cationilor și anionilor, poate fi determinată structura cristalină a materialului ceramic. În funcție de valorile raportului $\frac{r_C}{r_A}$ poate fi determinată geometria structurii cristaline, numărul de anioni vecini ai unui cation sau invers. *Numărul de anioni vecini unui cation, care formează legături directe cu acesta, se numește număr de coordinare NC.*

În funcție de raportul cation-anion s-au stabilit mai multe intervale de valori de bază, conform cărora se determină numărul și geometria de coordinare ale materialelor ceramice (vezi tabelul 4.1). Primul interval cuprinde valori mai mici de 0,155 conform căruia geometria de coordinare este liniară, iar valoarea numărului de coordinare este 2. Cel de-al doilea interval cuprinde valori între 0,155 și 0,225, a cărui geometrie de coordinare este trigonal planară cu numărul de coordinare corespunzător 3. Valorile de la 0,225 la 0,414 sunt cuprinse în cel de-al treilea interval, al cărui număr de coordinare este 4, iar geometria de coordinare fiind tetraedrică. Pentru cel de-al patrulea interval s-au determinat valori cuprinse între 0,414 și 0,732, pentru care numărul de coordinare este 6, iar geometria de coordinare este octaedrică. Al cincilea interval cuprinde valori de la 0,732 la 1,000, pentru care numărul de coordinare este 8, iar geometria de coordinare - cubică. Pentru valori mai mari de 1,000 numărul de coordinare este 12, pentru care geometria de coordinare fiind de tip CFC (cubic cu fețe centrate) sau HC (hexagonală compactă).

În toate cazurile, cu excepția intervalului de valori $< 0,155$, cationii sunt poziționați în centrul figurii sau corpului geometric corespunzător geometriei, iar anionii ocupă pozițiile vârfurilor figurii sau corpului respectiv. Numerele de coordinare caracteristice structurii cristaline ale materialelor ceramice sunt 4, 6 și 8. Stabilitatea structurii materialului ceramic depinde de mărimile ionilor constituenți. O structură cristalină este stabilă, dacă anionii din jurul cationului se află în contact direct cu acesta (fig. 4.2a) și presupunând că atomii sunt sfere, distanța dintre centrele maselor anionului și cationului trebuie să fie egală cu suma razelor ionice ale acestora, $O_A O_C = r_A + r_C$. În cazul în care anionii din vecinătatea cationului nu se află în contact direct cu acesta (fig. 4.2b), dar se află la o anumită distanță d , structura cristalină devine instabilă și distanța dintre centrele maselor va fi $O_A O_C = r_A + d + r_C$.

În tabelul 4.2 sunt date valența, raza ionică, raza atomică și densitatea unor elemente chimice, care sunt necesare pentru prezicerea structurii cristaline în proiectarea sau selectarea unui material ceramic. De asemenea, în dependență de numărul de anioni și cationi, care formează celula unitară de bază a structurii cristaline ceramice, există câteva tipuri de structuri cristaline particulare.

Tabelul 4.1. Geometria și numărul de coordinare în dependență de raportul razelor cation/anion [3,4].

Nr. ord.	Raportul $\frac{r_c}{r_A}$	NC	Geometria structurii cristaline	Exemple de ceramice
1	$< 0,155$	2	 Lineară	HF ₂
2	$0,155 - 0,225$	3	 Triunghiulară	B ₂ O ₃
3	$0,225 - 0,414$	4	 Tetraedrică	ZnS, CaS
4	$0,414 - 0,732$	6	 Octaedrică	NaCl, CaO
5	$0,732 - 1,000$	8	 Cubică	CsCl, TlBr
6	$\geq 1,000$	12	 Cubică cu fețe centrate Hexagonală compactă	Metale

În figura fig. 4.3 sunt reprezentate grafic câteva de exemple de structuri cristaline particulare ale materialelor ceramice. În figura 4.3a este reprezentată structură cristalină cubică a *telururii de cadmiu* (CdTe), în care

anionii de Te^{2-} sunt situați în vârfurile și centrul fețelor cubului, iar cationii de Cd^{2+} sunt poziționați tetraedric în interiorul cubului. Acest tip de structură se numește *blendă* sau *sfalerită*, reprezentând, de fapt, structura cristalină a *sulfurii de zinc* (ZnS), al cărui număr de coordinare este 4.

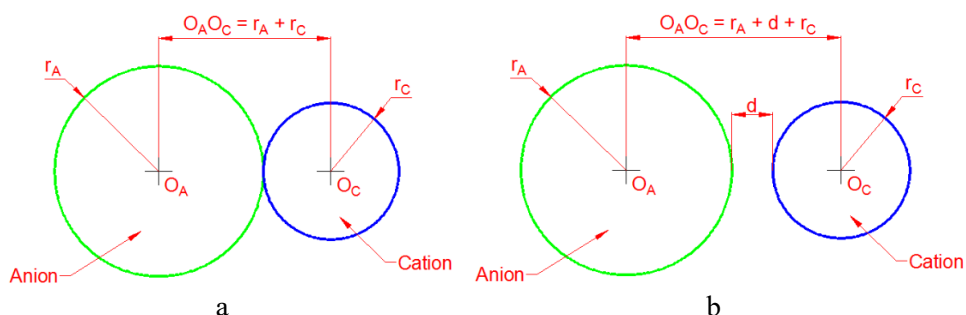


Fig. 4.2. Configurația structurii cristaline a ceramicelor: a) stabilă și b) instabilă

Astfel, fiecare cation formează legături directe cu patru anioni, respectiv fiecare anion formează legături directe cu patru cationi. Această structură cristalină este caracteristică și materialelor ceramice ZnS , GaAs , ZnTe , SiC , HgTe , BeO , CdS și NiAs . În fig. 4.3b este prezentată structura cristalină a *oxidului de stronțiu* (SrO) de tip *halit*, care se mai numește și *sare gemă*. Această structură este similară cu cea a sării de bucătărie *NaCl* (*clorura de sodiu*) formată din anioni și cationi a două structuri cristaline de tip CFC întrepătrunse. Numărul de coordinare al acestui tip de structură este 6, rezultând că fiecărui cation de Sr^{2+} îi corespunde șase anioni vecini de O^{2-} și, în mod analog, fiecărui anion îi corespunde șase cationi vecini. Acest tip de structură cristalină corespunde și structurii ceramicelor MgO , NaCl , CaO , SrS , MgS , CaS , BaS , NaF , NaBr , NaI , LiCl , KCl , KBr , RbBr și NiO [5].

Un alt tip de structură cristalină este prezentată în fig. 4.3c, și anume structura *bromurii de cesiu* (CsBr) de tip cubic cu volum centrat (CVC), care corespunde cu structura *clorurii de cesiu* (CsCl), a cărui număr de coordinare este 8, rezultând că opt anioni de Br^- sunt poziționați în vârfurile cubului și un singur cation de Cs^+ este situat în centrul cubului. Această structură cristalină este caracteristică și ceramicelor CsI , TlCl , TlBr etc.

În ceea ce privește structura cristalină a ceramicii BaF_2 (*fluorura de bariu*) reprezentată în fig. 4.3d, numărul de ioni de F^- este de două ori mai mare decât cel al ionilor de Ba^{2+} , datorită numărului inegal al electronilor de valență al elementelor chimice respective. Structura acestei ceramici corespunde cu structura *fluorurii de calciu* (CaF_2), care mai poartă denumirea de *fluorită* sau *fluorină*. În acest caz cationii de Ba^{2+} sunt poziționați în interiorul cubului, iar pozițiile din vârfurile și centrul fețelor cubului sunt ocupate de anionii de F^- . Numărul de coordinare al acestui tip de structură

este 8. În mod similar, ceramicele SrF_2 , UO_2 și ThO_2 sunt formate din acest tip de structură cristalină.

Tabelul 4.2. Exemple de ioni pentru numerele de coordinare ale ceramicelor.

Cationi	Densitate ρ , g/cm ³	Raza atomică r , [nm]	Raza ionică r_A , [nm]	Anioni	Densitate ρ , g/cm ³	Raza atomică r , [nm]	Raza ionică r_C , [nm]
Al^{3+}	2,700	0,125	0,053	Br^-	3,103	0,115	0,196
Ba^{2+}	3,510	0,222	0,135	C^{4-}	2,250	0,070	0,260
Be^{2+}	1,850	0,112	0,045	Cl^-	0,003	0,100	0,181
Ca^{2+}	1,550	0,180	0,100	F^-	0,002	0,050	0,133
Cd^{2+}	8,650	0,151	0,109	I^-	4,933	0,140	0,220
Cs^+	1,930	0,265	0,167	N^{3-}	0,001	0,065	0,146
Cu^{2+}	8,960	0,128	0,087	O^{2-}	0,001	0,060	0,140
Fe^{2+}	7,874	0,126	0,061	S^{2-}	2,070	0,100	0,184
Fe^{3+}			0,055	Se^{2-}	4,810	0,115	0,198
Ga^{3+}	5,910	0,135	0,062	Te^{2-}	6,240	1,140	0,221
K^+	0,862	0,227	0,138				
Li^+	0,534	0,152	0,076				
Mg^{2+}	1,738	0,160	0,072				
Mn^{2+}			0,067				
Mn^{3+}	7,210	0,127	0,058				
Mn^{4+}			0,053				
Ni^{2+}	8,908	0,124	0,069				
Si^{4+}	2,329	0,111	0,040				
Sn^{4+}	7,265	0,140	0,069				
Ti^{2+}			0,086				
Ti^{3+}	4,506	0,147	0,067				
Ti^{4+}			0,060				
Zn^{2+}	7,140	0,134	0,074				
Zr^{4+}	6,520	0,160	0,072				

Un alt exemplu de structură cristalină a ceramicelor este reprezentat în fig. 4.3e, și anume structura compusului SrZrO_3 (zirconat de stronțiu).

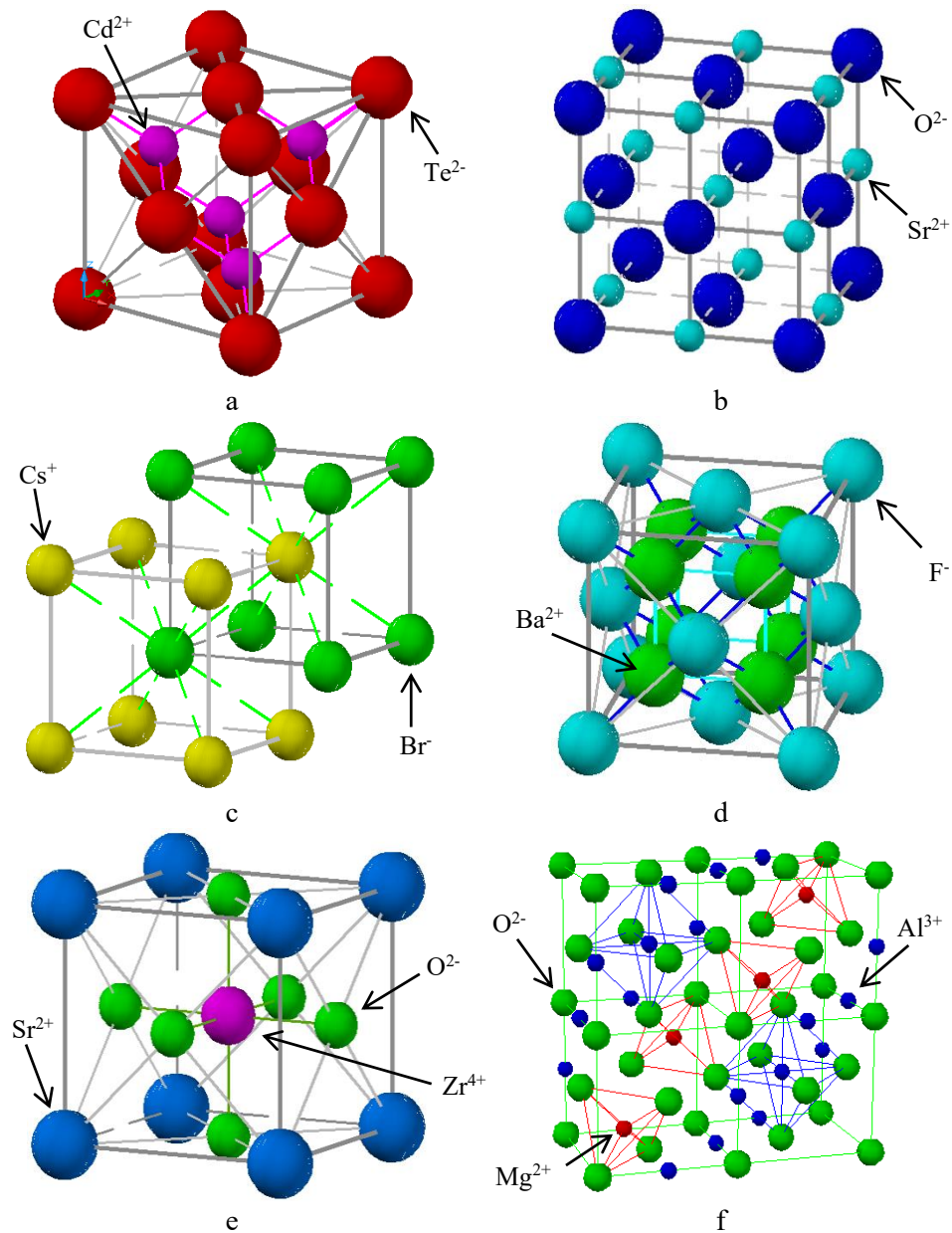


Fig. 4.3. Exemple de structuri cristaline ale ceramicelor de tip: a) sfalerită a CdTe ; b) halit a SrO ; c) clorură de cesiu a CsBr ; d) fluorită a BaF_2 ; e) perovskitică a SrZrO_3 ; f) spinel a MgAl_2O_4 .

Structura acestui compus este formată din două tipuri de cationi (Sr^{2+} și Zr^{4+}) și un tip de anioni, unde cationii de Sr^{2+} sunt poziționați în vârfurile

cubului, anionii de O^{2-} în centrul fețelor cubului și cationii de Zr^{4+} în centrul cubului respectiv. Structura acestui material ceramic se numește *perovskitică* [6]. În cazul acestui tip de structură ionii de Sr^{2+} prezintă numărul de coordinare 12, iar cei de Zr^{4+} și O^{2-} numărul de coordinare 6. În mod analog, structura perovskitică este întâlnită și în cazul ceramicelor $BaTiO_3$, $NaAlO_3$, $SrSnO_3$, $CaTiO_3$, $PbZrO_3$ etc. În fig. 4.3f este reprezentat structura cristalină de tip *spinel* al aluminatului de magneziu, care are formula chimică $MgAl_2O_4$. Structura cristalină de tip *spinel* prezintă o combinație a structurilor cubice cu fețe centrate CFC, tetraedrică și octaedrică. În acest caz, anionii de O^{2-} ocupă pozițiile din vârfurile și centrul fețelor rețelei cubice, cationii de Mg^{2+} sunt poziționați în interstițiile tetraedrelor, iar cationii de Al^{3+} sunt localizați în interstițiile octaedrelor. Numărul de coordinare al ionilor de Al^{3+} este 6, iar cel al ionilor de Mg^{2+} și O^{2-} este 4. În mod asemănător, structura materialelor ceramice $MnAl_2O_4$ (galaxită), $CuFe_2O_4$ (cuprospinel) și $ZnCr_2O_4$ (zincocromită) prezintă geometria acestui tip de structură.

În general, cationii sunt plasați în pozițiile interstițiale ale structurii cristaline compacte ale materialelor ceramice, unde aceste poziții pot fi de două tipuri: poziții interstițiale *tetraedrice* și poziții interstițiale *octaedrice* (fig. 4.4). În cazul pozițiilor interstițiale tetraedrice, cationii sunt astfel așezați, încât să formeze un tetraedru regulat prin unirea centrelor de masă a trei cationi dintr-un plan compact cu centrul de masă al unui cation din planul adiacent (fig. 4.4a). În cazul pozițiilor interstițiale octaedrice, cationii sunt așezați astfel încât să formeze în octaedru regulat prin unirea centrelor de masă a trei cationi dintr-un plan compact cu centrele de masă a trei cationi din planul adiacent (fig. 4.4b).

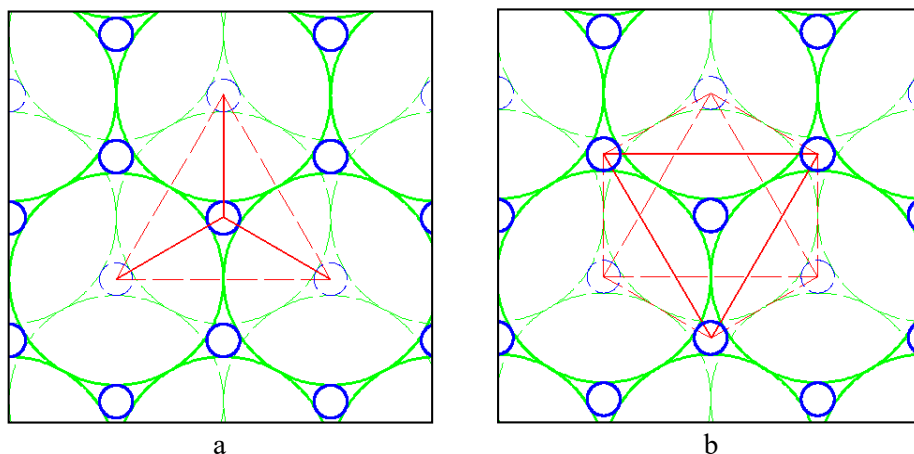


Fig. 4.4. Aranjamentul interstițial al cationilor (cercuri verzi – anioni, cercuri albastre – cationi): a) poziție tetragonală; b) poziție octaedrică.

Pentru materialele ceramice formate din mai multe elemente chimice, cum ar fi, de exemplu, în cazul structurilor de tip perovskitică sau spinel, pozițiile interstițiale pot fi ocupate de cationii mai multor elemente.

4.2.2. Defectele structurii cristaline

Similar materialelor metalice, defectele structurii materialelor ceramice pot fi cauzate de prezența pozițiilor vacante de tip *Frenkel* și *Schottky* sau de prezența *impurităților* (fig. 4.5). Defectele structurale ale ceramicelor sunt prezente de tip atomic. Deoarece atomii în structura ceramicelor există sub formă de ioni încărcăți, defectele structurale depind de *electroneutralitate* (numărul de încărcări pozitive egal cu cel de încărcări negative ai ionilor).

Astfel, datorită structurii compacte, defectul de tip Frenkel implică prezența unei poziții vacante a unui cation și prezența unei perechi de cationi într-o poziție interstițială cauzată de deplasarea cationului din poziția sa interstițială în interstițiul cationului vecin, iar condițiile de electroneutralitate sunt păstrate (fig. 4.5a). În cazul defectelor de tip Frenkel prezente în structura unui material ceramic, numărul de locuri vacante ale cationilor și numărul de perechi de cationi în interstiții (N_{fr}) depinde de temperatură și pot fi determinate cu ajutorul următoarei relații de calcul [2]:

$$N_{fr} = N \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right), \quad (4.1)$$

unde N – numărul total de poziții interstițiale, $N = \frac{N_{AP}}{M}$; Q_{fr} – energia necesară pentru crearea unui defect de tip Frenkel, $Q_{fr} = 2.51 \text{ eV}$; k – constanta lui Boltzmann, $k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$; T – temperatura absolută. Factorul 2 este prezent în funcția exponențială, deoarece defectul de tip Frenkel este însoțit de două defecte: lipsa unui cation și formarea unei perechi de cationi într-o poziție interstițială.

Defectul de tip Schottky implică prezența unei perechi de locuri vacante, care este formată din locul vacant al unui cation și locul vacant al unui anion (fig. 4.5b). Acest tip de defect constă în deplasarea unui cation și a unui anion din interiorul structurii ceramice spre exteriorul acesteia. În cazul în care cationii au aceeași încărcare electrică cu cea a anionilor, iar fiecare loc vacant de cation este însoțit de un loc vacant de anion, electroneutralitatea ceramicii este păstrată. În cazul defectelor de tip Schottky prezente în structura unui material ceramic, numărul de perechilor de locuri vacante (N_s) depinde de temperatură și poate fi determinat cu ajutorul următoarei relații de calcul [2]:

$$N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right), \quad (4.2)$$

unde Q_s – energia necesară pentru crearea unui defect Schottky, $Q_s = 2,6 \text{ eV}$, iar factorul 2 este prezent și în acest caz în funcția exponențială, deoarece un defect Schottky este însoțit de două defecte și anume lipsa unui cation și lipsa unui anion.

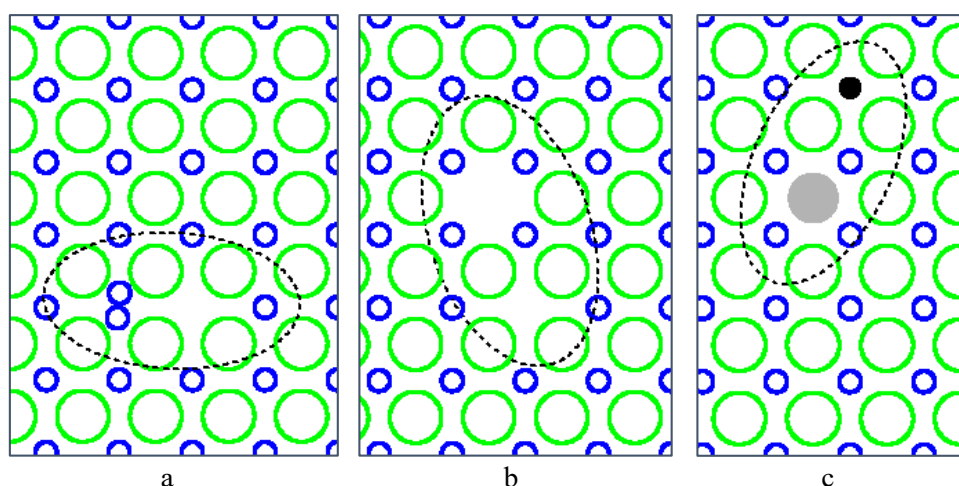


Fig. 4.5. Defectele structurii ceramicelor: a) Frenkel; b) Schottky; c) impurități.

Alte defecte structurale ale ceramicelor pot fi cauzate și datorită prezenței impurităților (atomi străini). Tipul de defect creat de impuritate poate fi de tip *interstițial* sau *de substituție*, deoarece depinde de mărimea razei atomice a impurității comparativ cu cea a anionilor (fig. 4.5c). Astfel, în cazul defectelor de tip interstițial raza atomică a impurităților este mai mică decât cu cea a anionilor, iar în cazul defectelor de substituție raza atomică a impurității este mai mare comparativ cu cea cationilor. Electroneutralitatea materialului ceramic poate fi menținută în dependență de încărcarea electrică a impurității.

4.2.2. Structura silicaților

O mare parte de materiale ceramice și sticlele sunt formate din silicați. Unitatea structurală de bază a silicaților este constituită din oxidul de siliciu $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Existența acestei unități structurale în componența ceramicelor oferă un grad înalt de stabilitate. Geometria structurii cristaline a oxidului de siliciu SiO_4 este de formă tetraedrică cu numărul de coordinare 4, unde anionii de O^{2-} sunt poziționați în vârfurile tetraedrului, iar cationul de Si^{+4} ocupă poziția din centrul tetraedrului respectiv (fig. 4.6). Tetraedrul SiO_4 este o unitate, care se repetă în structura silicaților și prezintă valența -4 datorită legăturilor covalente formate de fiecare ion de Si^{+4} cu câte patru anioni de O^{2-} , rămânând astfel câte un electron liber pentru fiecare ion de oxigen.

Cel mai simplu silicat este dioxidul de siliciu (SiO_2), care mai poartă denumirea și de *silice*. Acest silicat generează o rețea tridimensională din punct de vedere electric neutră, deoarece fiecare ion de O^{2-} al unui tetraedru este comun tetraedrelor adiacente.

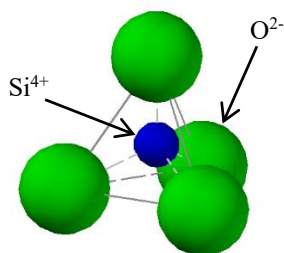


Fig. 4.6. Structura tetraedrică a oxidului de siliciu (SiO_4)

Aranjamentul tetraedrelor în structura silicaților într-un mod ordonat formează o structură cristalină (fig. 4.7a), iar într-un mod aleatoriu constituie o structură amorfă (fig. 4.7b).

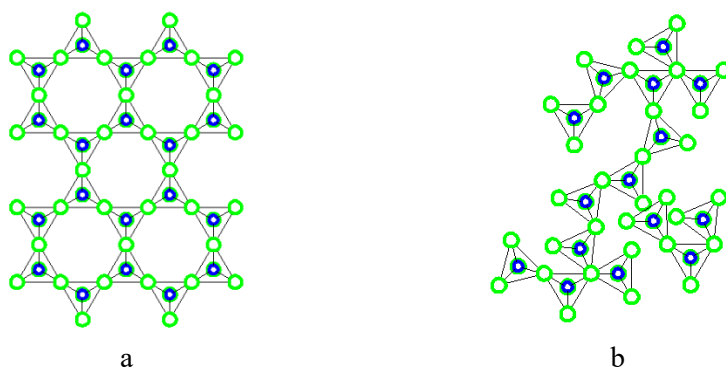


Fig. 4.7. Aranjamentul tetraedrelor în structura ceramicelor în mod: a) ordonat și b) aleatoriu.

În ceea ce privește structura cristalină, silicea are trei forme alotropice primare, care se formează în dependență de modificarea temperaturii la presiunea atmosferică: *cuarț*, *tridimit* și *cristobalit*. În diagrama de faze a siliceii reprezentată grafic în fig. 4.8 se poate observa că transformările alotropice ale siliceii depind de temperatură și presiune.

Cele trei forme alotropice primare ale siliceii se diferențiază prin aranjamentul relativ al tetraedrelor de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, formând structuri cristaline destul de complicate de tip hexagonal sau cubic cu fețe centrate, dar care nu sunt compacte. Transformarea cristobalitului în tridimit sau cuarț se realizează prin ruperea legăturilor dintre tetraedrele $[\text{SiO}_4]^{4-}$ legate prin atomi de oxigen O^{2-} , fiind necesară o energie de activare considerabilă.

În diagrama de faze sunt prezentate cele cinci forme alotropice de bază ale dioxidului de siliciu: *cuarț-α*, *cuarț-β*, *tridimit*, *cristobalit*, *coesit* și *stishovit*. Temperatura de topire a SiO₂ la presiunea atmosferică este 1723°C, iar evaporarea dioxidului de siliciu la aceeași presiune se realizează la o temperatură mai mare de 2950°C. În diagrama de faze se poate observa că în condițiile normale ale mediului ambiant dioxidul de siliciu prezintă forma de cuarț-α, care aparține sistemului cristalin trigonal. Cu creșterea presiunii peste valoarea de 1,5 GPa cuarțul-α se transformă în coesit, al cărui sistem cristalin este monoclinic, iar la o presiune mai mare de 7,5 GPa coesitul se transformă în stishovit cu sistem cristalin tetragonal.

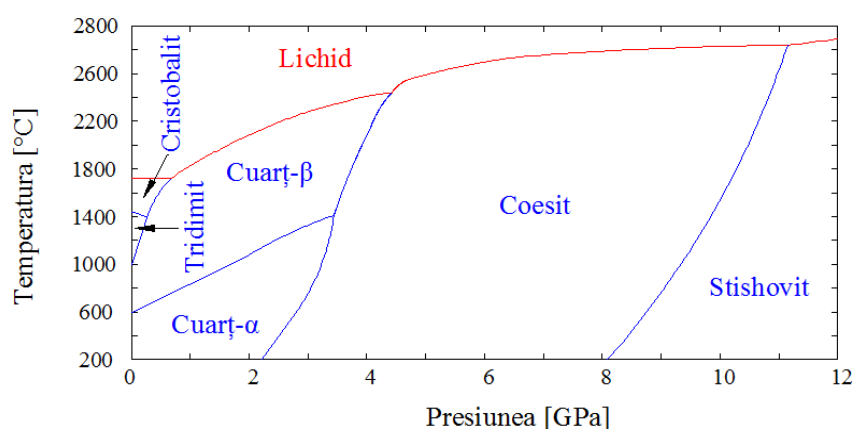


Fig. 4.8. Diagrama de faze a silicaților [7].

La presiunea atmosferică și temperatura de 573°C cuarțul-α se transformă în cuarț-β, al cărui sistem cristalin este de tip hexagonal. Tridimitul este o formă alotropică a dioxidului de siliciu cu sistem cristalin triclinic, care se formează în intervalul de temperaturi 867°-1470°C la presiunea atmosferică. În intervalul de temperaturi 1470°-1723°C la presiunea atmosferică SiO₂ prezintă forma alotropică cu sistem cristalin tetragonal denumită cristobalit. De asemenea, se poate observa că pe măsură ce crește presiunea, se măresc atât valorile temperaturilor, la care se realizează transformările alotropice ale dioxidului de siliciu, cât și temperatura de topire a acestuia.

În funcție de aranjamentul tetraedrelor [SiO₄]⁴⁻ în structura unor materiale ceramice, celula elementară a materialului respectiv poate fi formată din silicați simpli (fig. 4.9). În cazul materialelor ceramice formate din ioni de Si₂O₇⁶⁻, rezultă că celula elementară a structurii este formată din două tetraedre cu un atom comun de oxigen. De exemplu, akermanitul (Ca₂MgSi₂O₇) este un mineral format din doi ioni de Ca²⁺ și un ion de Mg²⁺, care formează legături ionice cu fiecare silicat simplu Si₂O₇⁶⁻. Benitoitul

(BaTiSi₃O₉) este un mineral format dintr-un ion de Ba²⁺ și un ion de Ti⁴⁺, care formează legături ionice cu fiecare silicat simplu Si₃O₉⁶⁻.

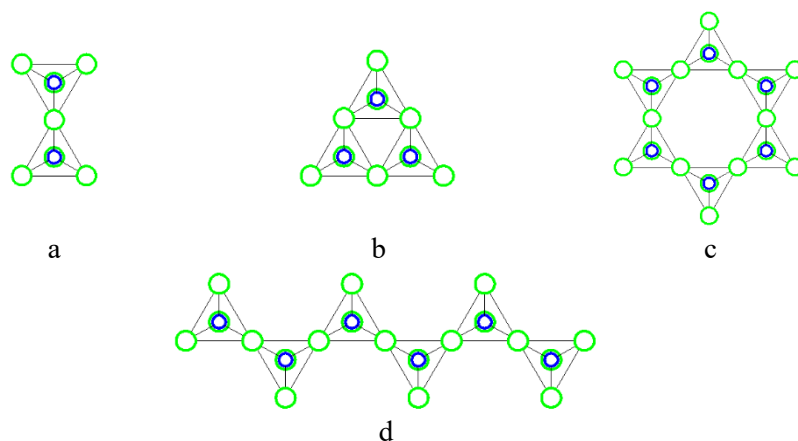


Fig. 4.9. Celulele elementare de bază ale silicaților simpli formate din tetraedre de $[\text{SiO}_4]^{4-}$: a) $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$; b) $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$; c) $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ și d) $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$.

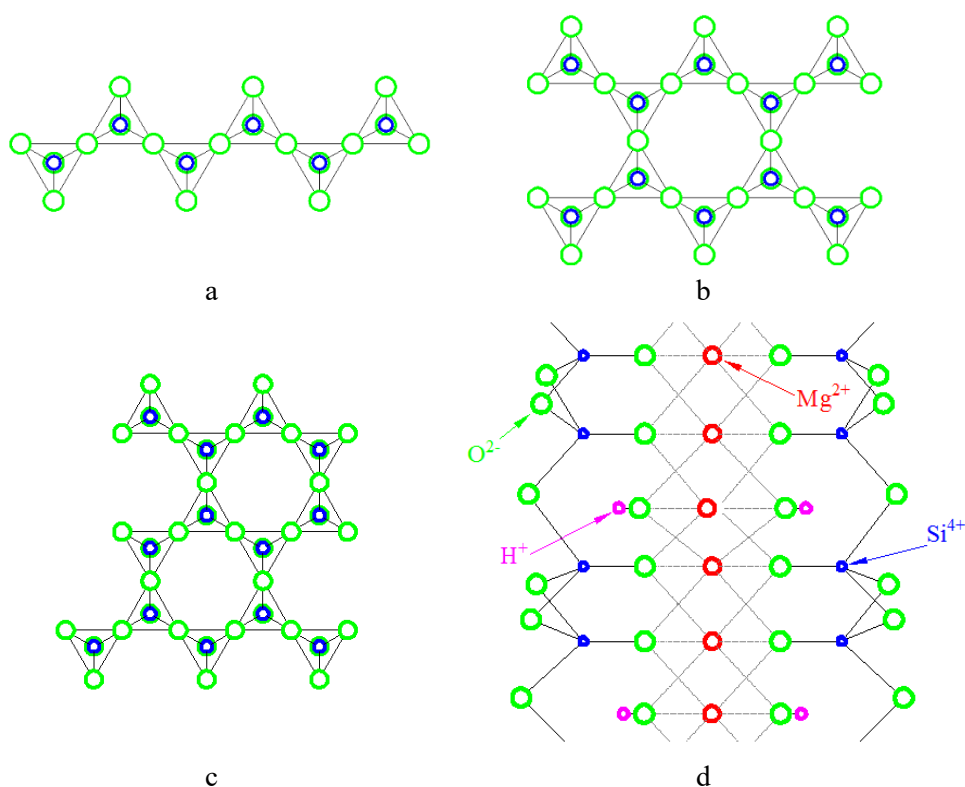


Fig. 4.10. Aranjamente ale tetraedrelor: a) unidirecționale; b) bidirecționale; c) tridimensionale și d) structura talcului [8].

Bazzitul ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) este un mineral format din trei ioni de Be^{2+} și doi ioni de Al^{3+} , care formează legături ionice cu fiecare silicat simplu $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$.

În structura ceramicelor această unitate structurală (tetraedrul $[\text{SiO}_4]^{4-}$) poate forma legături cu același tipuri de unități structurale sau altele, formând diverse aranjamente uni-, bi- sau tridimensionale (fig. 4.10). În cazul silicaților bidimensionali stratificați, formați din două straturi, unitatea structurală repetabilă este $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Sarcina negativă de -2 reprezintă un atom de oxigen, care nu formează legături și se află în afara planului stratului, constituit din $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Acest anion nelegat formează legături cu cationii nelegați ai celui de-al doilea strat, realizându-se electroneutralitatea ceramicii. Din categoria materialelor ceramice formate din două straturi fac parte mineralele, cum ar fi: caolinitul $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, și talcul $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$. Structura talcului formată din două straturi este reprezentată în fig. 4.10d.

4.2.3. Structura sticlei

Sticla reprezintă materialul ceramic cu structură *amorfă*, care în mod analog silicaților, însă care au structură cristalină, este formată din unitatea structurală de bază $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Sticla se formează prin solidificarea unui amestec de oxizi din starea lichidă și prezintă un aranjament dezordonat al atomilor asemănător stării lichide. Ceramicile cu o astfel de structură se mai numesc *silice topită* sau *ceramice vitroase*.

În figura de mai jos (fig. 4.11) sunt reprezentate grafic curbele de răcire ale ceramicelor formate din unitatea structurală de bază $[\text{SiO}_4]^{4-}$, în funcție de temperatură și volumul specific. Pe acest grafic sunt reprezentate două curbe, dintre care curba 1 corespunde trecerii structurii ceramicii din stare lichidă în stare cristalină, iar curba 2 corespunde trecerii structurii din stare topită în stare vitroasă. Conform acestor curbe rezultă că structura ceramicii depinde de viteza de răcire. Astfel, pentru obținerea ceramicelor cu structură cristalină, viteza de răcire trebuie să fie lentă similară celei de solidificare a materialelor metalice. Se poate observa că în mod asemănător metalelor, curba de răcire a materialelor ceramice prezintă o scădere a volumului specific pe parcursul procesului de cristalizare și solidificarea se realizează la o temperatură constantă de cristalizare T_c .

În cazul obținerii unui material ceramic cu o structură vitroasă (curba 2), trecerea de la starea lichidă la cea solidă se realizează cu viteză mare de răcire, iar curba prezentând o continuitate a creșterii vâscozității topiturii de la o temperatură mai mare decât cea de cristalizare ($T > T_c$) cu descreșterea temperaturii. Astfel, din cauza vitezei mari de răcire în structura materialului se formează lanțuri spațiale, în care tetraedrele $[\text{SiO}_4]^{4-}$ rămân aranjate în mod aleatoriu caracteristic stării lichide. Pe această curbă este prezentată

temperatura T_v , care se numește *temperatură de vitrifiere* sau de *tranziție sticloasă*. Pentru temperatura de vitrifiere T_v nu a fost stabilită o anumită valoare, precum în cazul temperaturii de cristalizare T_c , deoarece temperatura T_v depinde de viteza de răcire aplicată.

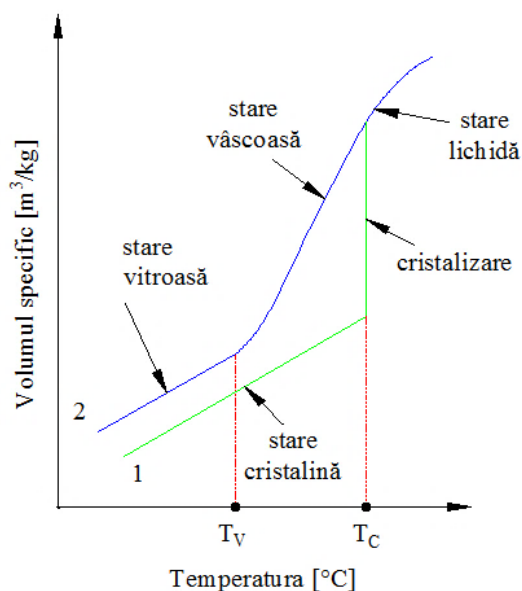


Fig. 4.11. Curbele de răcire ale topiturilor cu conținut $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Structura cristalină corespunde stării stabile, însă starea structurii vitroase este metastabilă, având energie liberă mai mare și tinzând spre trecerea la starea stabilă sub acțiunea temperaturii într-o anumită perioadă de timp. Procesul de trecere de la starea metastabilă la cea stabilă a ceramicelor vitroase se numește *devitrifiere*, care poate fi realizat în mod natural sau controlat. Devitrifierea realizată în mod necontrolat afectează proprietățile mecanice și cele optice, caz în care sticla devine fragilă și opacă.

În mod obișnuit, structura materialelor ceramice este formată dintr-un amestec de faze cristaline cu o masă vitroasă, în care cantitatea masei vitroase depinde de structura chimică a materialului ceramic și de procesul tehnologic de formare a acestuia.

Unitatea de bază a structurii sticlelor mai poate fi constituită și din alți oxizi, care prezintă structura cristalină asemănătoare celei de $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Acești oxizi se numesc *formatori de rețea* sau *vitrifianti*. Pentru îmbunătățirea proprietăților în structura sticlei se adaugă oxizi, care nu prezintă geometrie tetraedrică. Acești oxizi se numesc *modificatori de rețea*, deoarece ei modifică rețeaua constituită din unitatea de bază $[\text{SiO}_4]^{4-}$ prin formarea legăturilor cu cationii unității. Modificatorii de rețea sunt utilizați cu rol de *fondanți*, dacă se urmărește reducerea temperatura de topire a silicei, prin

ruperea legăturilor Si-O-Si de către cationii oxizilor respectivi. În cazul fondaților cationii sunt ioni ai metalelor alcaline.

Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice și rezistenței la șoc termic modificatorii de rețea sunt utilizați cu rol de *stabilizatori*, ai căror cationi formează legături între unitățile de bază ale structurii. În cazul stabilizatorilor cationii sunt ioni ai metalelor alcalino-pământoase. Unii oxizi, precum alumina Al_2O_3 , de exemplu, pot fi folosiți în structura sticlei în calitate de *intermediari*, pentru a asigura o stabilitate mai bună rețelei. Modificatorii și intermediarii utilizați în structura sticlelor contribuie la reducerea temperaturii de topire și a vâscozității sticlei, ușurând procesul de modelare a acesteia la temperaturi mai mici. În producerea sticlei cu rol de formatori de rețea pot fi folosiți oxizii precum, B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 și ZrO_2 , cu rol de intermediari – TiO_2 , ZnO , CdO , Al_2O_3 , ZrO_2 și cu rol de modificatori – Y_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , MgO , Li_2O , PbO , ZnO , BaO , CaO , CdO , Na_2O , K_2O [9]. De exemplu, din categoria modificatorilor de rețea, cu rol de fondați pot fi utilizați oxizii Li_2O , Na_2O sau K_2O , iar oxizii ZnO , BaO sau MgO pot fi utilizați cu rol de stabilizatori.

4.2.4. Diagrame de echilibru fazic

Analog materialelor metalice, materialele ceramice pot forma sisteme de ceramice în funcție de concentrația componentilor. Spre deosebire însă de materialele metalice, în cazul sistemelor de ceramice componenții sunt compuși formați din mai multe elemente, care deseori au cel puțin un element comun. De obicei, elementele comune ale compuşilor sunt anionii (O, C, N etc.). În general, configurațiile diagramelor de echilibru fazic sunt asemănătoare cu cele ale materialelor metalice și se interpretează similar. În cele ce urmează vor fi prezentate și interpretate trei diagrame de echilibru fazic ale sistemelor binare de materiale ceramice (SiO_2 - Al_2O_3 , Al_2O_3 - MgO , SiO_2 - MgO) și o diagramă de echilibru fazic a unui sistem ternar de materiale ceramice (MgO - Al_2O_3 - SiO_2).

➤ **Diagrama de echilibru fazic SiO_2 - Al_2O_3** este prezentată în figura 4.12. Această diagramă este importantă în cazul formării materialelor refractare, unde se poate observa că refractaritatea materialelor din acest sistem crește cu mărirea concentrației molare de alumină (Al_2O_3) datorită temperaturii ridicate de topire 2054°C .

În această diagramă se poate observa că componentele acestui sistem nu sunt solubile între ele, deoarece la extremitățile diagramei nu sunt prezente soluțiile solide terminale. La temperaturile prezentate silica (SiO_2) este sub forma alotropică de *cristobalit* în structura materialelor sistemului dat. Compusul format de aceste componente este *mulitul* ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sau $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), care se formează la concentrația molară aproximativă de 66.4 %

de alumina la temperatura de 1890°C. În diagramă pot fi observate o reacție eutectică și o reacție peritectică. Reacția eutectică se realizează la temperatura 1587°C, la care valoarea concentrației molare a Al_2O_3 este 5.5 % și cea a cristobalitului (SiO_2) este 94.5 %. Reacția peritectică se realizează la temperatura 1890°C, iar concentrațiile molare ale aluminei și silicei sunt 66.4 % respectiv 33.6 %. În intervalul de temperaturi 1726°-1587°C și la concentrații mai mici de 5.5 % ale aluminei lichidul se transformă în cristobalit, în intervalul de temperaturi 2054°-1890°C, iar la concentrații mai mari de 66.4 % ale aluminei lichidul se transformă în *corindon* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), care este o formă cristalină a aluminei și se topește în intervalul de temperaturi 1890° - 2054°C.

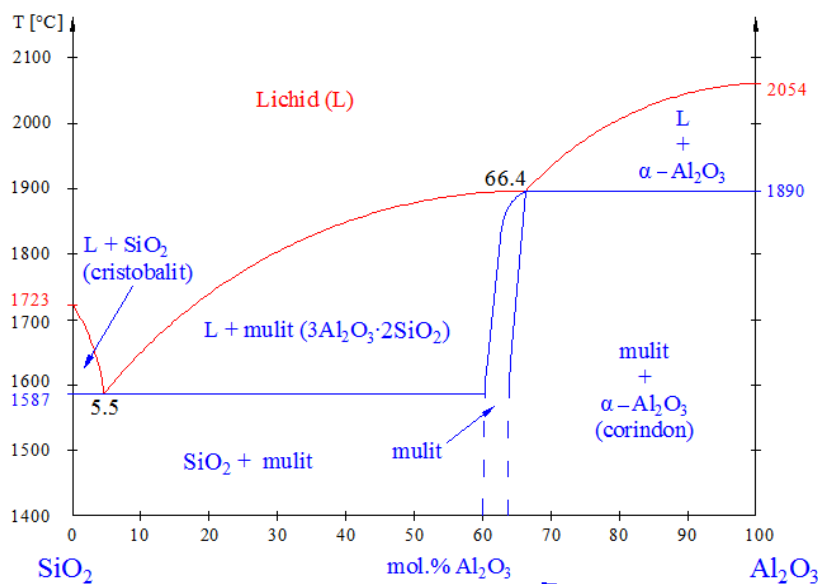


Fig. 4.12. Diagrama de echilibru fazic SiO_2 - Al_2O_3 .

Lichidul se transformă în mulit între valorile temperaturilor, la care se realizează reacția eutectică (1587°C) și cea peritectică (1890°C) în intervalul de valori ale concentrațiilor de alumina ale celor două reacții (eutectică și peritectică). La concentrațiile molare mai mici de 60 % ale aluminei materialele ceramice din sistemul respectiv sunt formate din cristobalit și mulit, iar la concentrații mai mari de 60% sunt formate din mulit și corindon. Pentru concentrații mai mici de 50% ale aluminei, materialele ceramice formate prezintă argila refractară și se numesc *șamotă*.

În intervalul de concentrații ale aluminei 50 - 70% se formează ceramicele denumite *silimanit*, *andaluzit* și *cianit* (disten) cu aceeași formulă chimică Al_2SiO_5 , în care faza majoră este mulitul, iar cea minoră este cristobalit. Materialele ceramice cu o concentrație mai mare de 70 % ale

aluminei se numesc *bauxită*, unde faza majoră până la concentrații ale aluminei de 80% este mulitul, iar la concentrații mai mari faza majoră devine corindonul.

➤ **Diagrama de echilibru fazic Al_2O_3 - MgO_2** este reprezentată în figura 4.13 și este similară sistemului binar de ceramice descris mai sus, fiind utilă în cazul formării materialelor refractare, unde se poate observa că în acest caz refractaritatea materialelor ale sistemului crește cu mărirea concentrației de oxid de magneziu (MgO), care se mai numește *periclas* și are temperatura de topire 2825°C .

Compusul format de aceste componente este MgAl_2O_4 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) numit *spinel*, care se formează la temperatura de 2135°C cu concentrațiile oxidului de magneziu și aluminei de 27.5 %, respectiv 72.5 %, chiar dacă spinelul este un compus format din 50 % MgO și 50 % Al_2O_3 . În diagramă se poate observa că se realizează două reacții eutectice: prima reacție apare la temperatura de 1994°C și la concentrația MgO de 2 %, iar a doua reacție apare la temperatura de 1996°C și la concentrația MgO de 44.3 %.

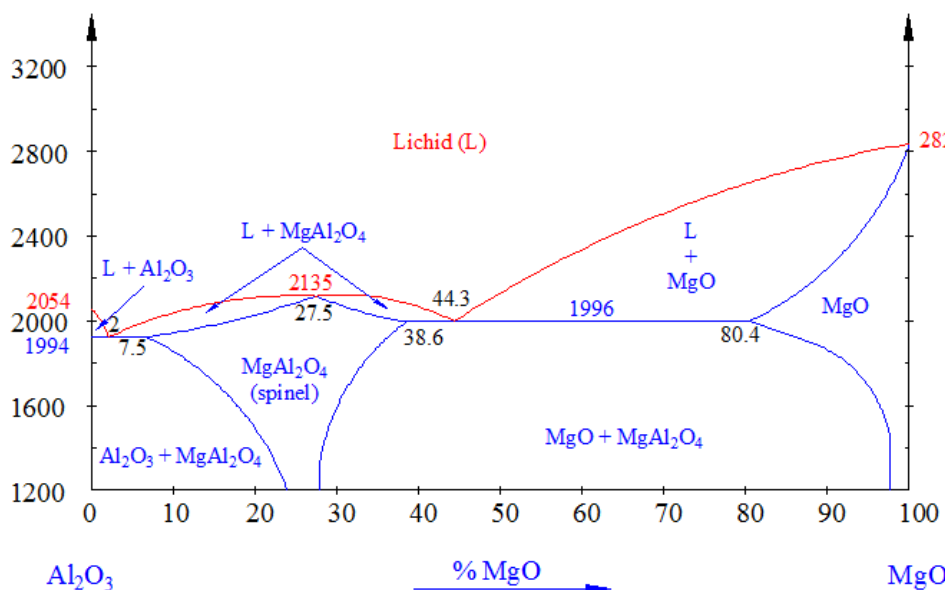


Fig. 4.13. Diagrama de echilibru fazic Al_2O_3 - MgO .

➤ **Diagrama de echilibru fazic SiO_2 - MgO** este prezentată în figura 4.14 și este utilă în cazul formării materialelor refractare magnezeice. În mod similar, refractaritatea materialelor ceramice din acest sistem crește cu mărirea concentrației oxidului de magneziu (MgO), a cărui temperatură de topire este 2825°C și se mai numește *periclas*.

Compușii formați de componentele sistemului sunt metasilicatul de magneziu MgSiO_3 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) numit *enstatit* și ortosilicatul de magneziu Mg_2SiO_4 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) numit *forsterit*. Metasilicatul de magneziu (MgSiO_3) se topește incongruent (corespunzător reacției peritectice) la temperatura de 1557°C cu concentrații aproximativ egale ale componentelor (49.7 % MgO și 50.3 % SiO_2). MgSiO_3 este un compus polimorf, care are trei forme cristaline: enstatitul, clinoenstatitul și protoenstatitul. În urma reacției peritectice la temperatura de 1557°C lichidul se transformă în protoenstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ sau $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), care la temperatura de aproximativ 1000°C se transformă în enstatit (MgSiO_3 sau $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), iar enstatitul se transformă în clinoenstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ sau $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) la temperatura de aproximativ 700°C .

Forsteritul se topește congruent la temperatura de 1888°C cu concentrații ale MgO și SiO_2 de aproximativ 66.7 %, respectiv 33.3 %.

În diagramă se poate observa că apar și două reacții eutectice: prima reacție se realizează la temperatura de 1548°C și la concentrația oxidului de magneziu de 45.9 %, iar a doua reacție eutectică se obține la temperatura de 1863°C și la concentrația MgO de 69.9 %. Primul amestec eutectic format la temperatura de 1548°C este compus din protoenstatit (MgSiO_3) și cristobalit (SiO_2), iar cel de-al doilea amestec eutectic format la temperatura de 1863°C conține forsterit (Mg_2SiO_4) și periclas (MgO).

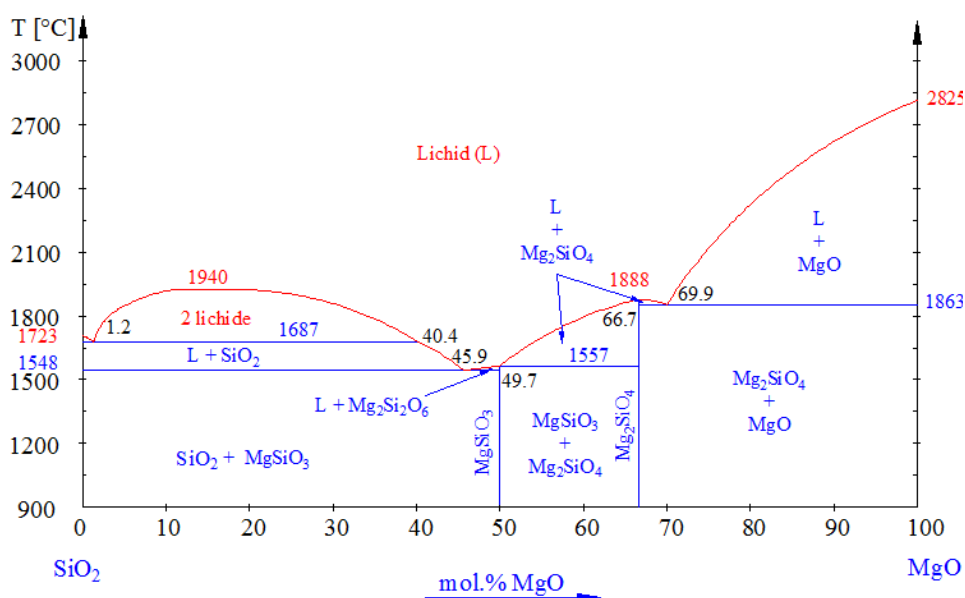


Fig. 4.14. Diagrama de echilibru fazic SiO_2 - MgO .

La temperatura de 1940°C apare fenomenul de segregare datorită căruia se formează două faze lichide imiscibile în echilibru formate din cristobalit și periclas, care depind de concentrația masică a cristobalitului. Astfel, primul

lichid format conține aproximativ 99% de cristobalit, iar al doilea lichid conține aproximativ 60% de cristobalit.

➤ **Diagrama de echilibru fazic a sistemului ternar $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$** este reprezentată în fig. 4.15, care este importantă pentru formarea materialelor ceramice și refractarelor aplicate în industrie. În general, această diagramă combină cele trei diagrame de echilibru fazic ale sistemelor binare $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ descrise mai sus.

Se poate observa că componentele sistemului formează 4 compuși binari și 2 compuși ternari. Compușii binari formați din componentele acestui sistem sunt clinoenstatitul (MgSiO_3 sau $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), forsteritul (Mg_2SiO_4 sau $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), spinelul (MgAl_2O_4 sau $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) și mulitul ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ sau $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

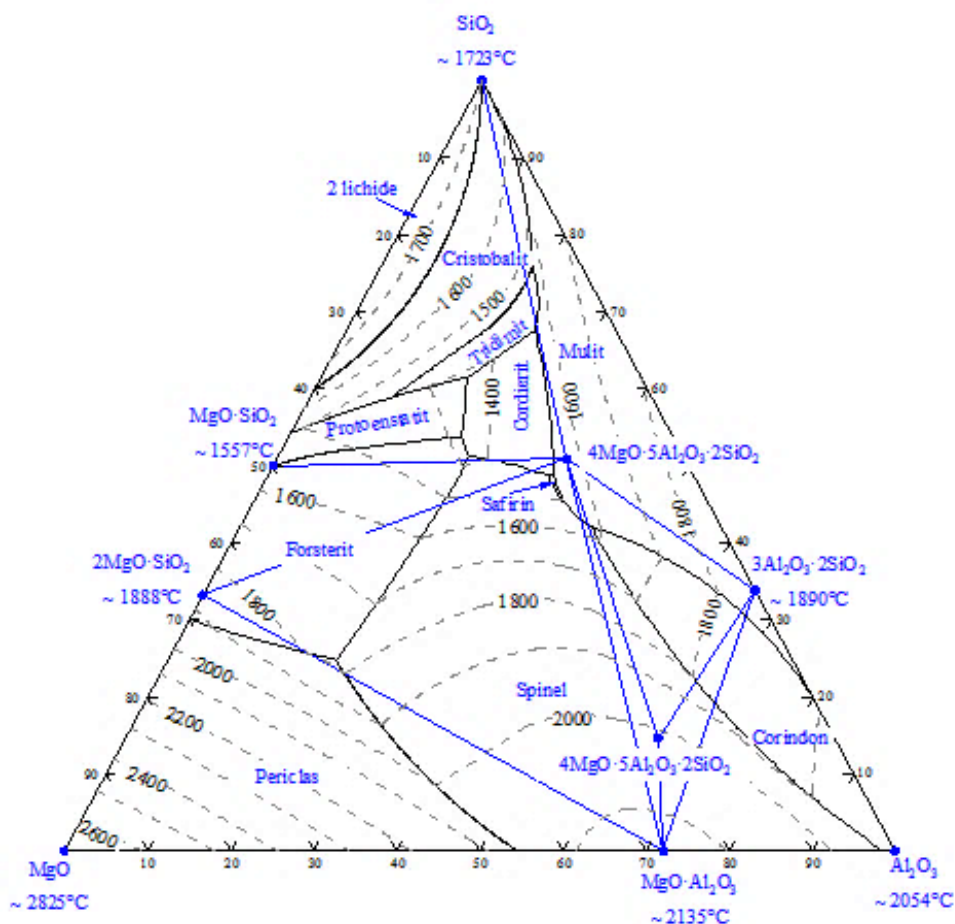


Fig. 4.15. Diagrama de echilibru fazic a sistemului ternar $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [10].

Forsteritul (Mg_2SiO_4) și spinelul (MgAl_2O_4) se topesc congruent, unde temperatura de topire a forsteritului este 1888°C cu concentrații ale MgO și

SiO₂ de 66.7%, respectiv 33.3%, iar temperatura de topire a spinelului este 2135°C cu concentrațiile componentelor de 27.5% MgO și 72.5% Al₂O₃. Clinoenstatitul (MgSiO₃) se topește incongruent la temperatura de 1557°C, iar concentrațiile componentelor fiind 49.7% MgO și 50.3% SiO₂. Mulitul este compusul chimic, care se formează la temperatura de 1890°C cu concentrația molară a aluminei de 66.4%.

Compușii ternari formați de componentele sistemului ternar sunt *cordieritul* (Mg₂Al₄Si₅O₁₈ sau 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) și *safrinul* (Mg₄Al₁₀Si₂O₂₃ sau 4MgO·5Al₂O₃·2SiO₂). Cordieritul conține ≈ 13.8% MgO, 34.9% Al₂O₃ și 51.3% SiO₂ și se topește incongruent la temperatura de ≈ 1460°C, transformându-se în lichid și cristale de mulit. În mod analog, safrinul se topește incongruent la temperatura de ≈ 1475°C, transformându-se în lichid și cristale de spinel. Acest compus este format din ≈ 20.4% MgO, 64.4% Al₂O₃ și 15.2% SiO₂.

De asemenea, în diagrama de echilibru fazic a acestui sistem ternar de materiale ceramice se pot observa: imiscibilitatea a două faze lichide datorită conținutului diferit de cristobalit în colțul SiO₂ la temperatura de 1687°C; formele alotropice primare ale silicei și anume, cristobalitul și tridimitul, care se formează la temperaturile 1723°C, respectiv 1470°C; periclasul (MgO) cu temperatura de topire este 2825°C; corindonul (α-Al₂O₃), care se topește în intervalul de temperaturi 1890° - 2054°C.

4.3. Proprietățile materialelor ceramice

Materialele ceramice, având o structură formată pe bază de legături ionice și covalente, prezintă proprietăți diferite de cele ale materialelor metalice. Ceramicile au *densitate scăzută*, *stabilitate chimică foarte bună* și se caracterizează prin *rigiditate* și *refractivitate ridicată*.

❖ **Proprietățile optice** ale ceramicilor depind de structură. Materialele ceramice cu structură cristalină sunt opace, iar cele cu structură vitroasă (sticlele) sunt transparente. Abilitatea materialelor ceramice de a transmite lumina depinde de mărimea grăunților, porozitate, defectele punctiforme (Frenkel și Schottky) și impurități. Nitrurile, borurile și carburile sunt materiale ceramice opace datorită legăturilor covalente strânse, însă pot fi utilizate la formarea filmelor subțiri transparente prin procedee speciale. Pentru ceramicile oxidice compuse din cationi de metale alcaline, metale alcalino-pământoase, Si⁴⁺ și Al³⁺ nu s-au determinat benzi de absorbție în spectrul vizibil, însemnând că aceste ceramice ar trebui să fie transparente, însă materialele respective sunt opace din cauza prezenței limitelor grăunților, care reflectă lumina. Aceste materiale oxidice pot deveni transparente prin reducerea limitelor grăunților [11,12].

❖ **Proprietățile electrice.** Materialele ceramice prezintă o gamă vastă și variată de valori ale conductivității electrice. În general, ceramicele sunt izolatoare electrice datorită legăturilor ionice și covalente, cauzând lipsa electronilor liberi din structura acestora, însă conductivitatea electrică a ceramicelor depinde de temperatură, variind de la izolatori electrice și semiconductori în condițiile mediului ambiant până la superconductori la temperaturi ridicate. De exemplu, conductivitatea electrică a mulitului ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) crește cu mărirea temperaturii [13]. Dependența conductivității electrice de temperatură poate fi exprimată prin relația [14]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \quad (4.3)$$

Conductivitatea electrică la temperatura mediului ambiant depinde de cantitatea de impurități [15] sau de concentrația defectelor punctiforme (locuri vacante) prezente în structura ceramicelor, care pot acționa cu rol de acceptor sau donor [11]. Conductivitatea electrică a unor materiale ceramice la temperatura mediului ambiant sau la temperaturi ridicate este de tip ionic datorită prezenței defectelor Frenkel și Schottky, aceste ceramice fiind numite *conductori ionici* sau *electroliti solizi*. De exemplu, ceramicele NaCl, CaF₂ și SrTiO₃ sunt conductori ionici.

Materialele ceramice izolatoare din punct de vedere electric la temperatura mediului ambiant pot deveni semiconductoare cu creșterea temperaturii sau sub acțiunea unei tensiuni electrice, a cărei valoare depășește valoarea tensiunii critice dependente de material. Semiconductorii sensibili la creșterea temperaturii (cum ar fi MgO, BeO, ZrO₂, Al₂O₃ sau CoO) se utilizează în electronică cu rol de *termistor*, iar cei sensibili la tensiunea electrică (cum ar fi ZnO) se aplică cu rol de *varistor*. Ceramicele CrO₂, ReO₂, TiO, VO, MoSi₂ și LaB₆ sunt conductoare electrice, datorită subnivelurilor electronice *d* sau *f* necomplete [16]. De asemenea, borurile, carburile și nitrurile metalelor de tranziție prezintă o conductivitate electrică foarte bună, dacă rata atomilor de nemetal/metal < 0,59 [14].

Ceramicele izolatoare, care se polarizează la aplicarea unui câmp electric, se numesc *dielectrice*. Polarizarea apare în cazul aplicării unei sarcini sau încălzirii materialului. Ceramicele polarizate prin aplicarea unei sarcini se numesc *piezoelectrice*. În aplicațiile piezoelectrice cel mai utilizat material ceramic este PZT (titanat-zirconat de plumb) cu structură perovskitică, dar mai pot fi folosite și ceramicele, precum cuarțul (SiO₂), ZnO, CdS, BaTiO₃, PbTiO₃, SrTiO₃ sau LiNbO₃.

Ceramicele polarizate prin încălzire se numesc *pirelectrice*. Ceramicele piroelectrice, care își schimbă direcția de polarizare în prezența unui câmp electric, se numesc *feroelectrice* și prezintă polarizare electrică permanentă. În funcție de direcția de polarizare, ceramicele feroelectrice pot

fi de două tipuri. Primul tip de ceramice feroelectrice au direcția de polarizare electrică de-a lungul unei axe și din acest tip de ceramice fac parte PbTiO_3 și LiNbO_3 . Al doilea tip de ceramice feroelectrice prezintă direcții de polarizare de-a lungul mai multor axe. BaTiO_3 prezintă direcții de polarizare de-a lungul axelor sistemului cubic [17], iar direcțiile de polarizare ale ceramicelor BaCoF_4 și NaNO_2 sunt bidimensionale [16]. Ceramicile feroelectrice, care au o temperatură de topire mică, sunt moi din punct de vedere mecanic și solubile în apă, se consideră a fi feroelectrice moi. De exemplu, ceramica denumită sare Rochell ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) este un material feroelectric moale. Feroelectricele, care au o temperatură de topire ridicată, sunt dure și nu sunt solubile în apă, se consideră feroelectrice dure. BaTiO_3 și KNbO_3 sunt ceramice feroelectrice dure. Materialele ceramice feroelectrice sunt utilizate în aplicații electronice în structura condensatoarelor.

❖ **Proprietăți magnetice** prezintă ceramicile, care sunt izolatoare electrice sau semiconductoare. Ceramicile magnetice cele mai importante sunt feritele, care sunt formate din Fe_2O_3 și au structura cristalină. Feritele pot fi magneți duri sau moi, diferența constând în forma și dimensiunile buclei de histerezis a materialului. Buclele de histerezis ale magneților duri prezintă valori mari ale magnetizării și valori ale câmpului magnetic coercitiv mai mari de 150 kA/m, iar cele ale magneților moi prezintă o formă mai pătrată cu valori ale câmpului magnetic coercitiv mai mici de 500 A/m [11]. Magneții moi se magnetizează și demagnetizează ușor prin aplicarea unui câmp magnetic extern, însă pentru demagnetizarea magneților duri este necesară aplicarea unui câmp magnetic mai mare pentru întreruperea inducției lor magnetice.

Există trei tipuri de ferite: *spinel*, *granat* și *hexagonali*. Feritele de tip spinel au structura similară cu cea a MgAl_2O_4 (spinel). Formula generală a feritelor spinel este $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, unde Me prezintă ionii metalelor divalente precum Mn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} și Fe^{2+} . Feritele de tip spinel sunt magneți moi, cu excepția magneților pe bază de Co^{2+} . Ferita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ sau Fe_3O_4 se numește magnetită, care prin magnetizare devine un magnet permanent. Feritele de tip spinel se utilizează în miezul transformatoarelor, sisteme electronice de aprindere, sudare cu frecvență înaltă ș.a.

Feritele de tip granat au formula generală $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, unde X prezintă cationii metalelor divalente Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} și Fe^{2+} și Y prezintă ionii metalelor trivalente Cr^{3+} , Al^{3+} și Fe^{3+} . Exemple de ferite de tip granat pot fi $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (andradite), $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (pyrope) sau $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (spessartine). Cele mai cunoscute ceramice feritice de tip granat sunt granații de itriu-fier YIG ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) utilizați în construcția dispozitivelor cu microunde și granații de itriu-aluminiu YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopați cu Nd^{3+} utilizați în producerea laserelor.

Ceramicile feritice hexagonale sau hexaferitele au structură cristalină hexagonală, care sunt de mai multe tipuri, unde Me sunt ioni de metal [18]:

- tipul **M** ($\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), precum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ și $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$;
- tipul **W** ($\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$), precum Co_2W sau $\text{BaO} \cdot 2\text{CoO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$;
- tipul **X** ($2\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$), precum Co_2X sau $2\text{BaO} \cdot 2\text{CoO} \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$;
- tipul **Y** ($2\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), precum Co_2Y sau $2\text{BaO} \cdot 2\text{CoO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$;
- tipul **Z** ($3\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$), precum Co_2Z sau $3\text{BaO} \cdot 2\text{CoO} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$;
- alte tipuri, dintre care cei mai complecși compuși sunt de tipul ($70\text{BaO} \cdot 86\text{MeO} \cdot 222\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Feritele hexagonale sunt utilizate în componentele electronice pentru comunicații mobile și fără fir sau în producerea absorbanților de unde electromagnetice.

❖ **Proprietățile mecanice la temperatura mediului ambiant.** Materialele ceramice supuse la solicitări mecanice în condițiile mediului ambiant prezintă valori ale modului de elasticitate mai ridicate comparativ cu cele ale materialelor metalice datorită legăturilor ionice și covalente, indicând o **fragilitate** și **duritate ridicată**.

Astfel, pe durata solicitărilor mecanice din cauza absenței planelor de alunecare și a imobilității dislocațiilor, materialele ceramice se rup înainte de apariția deformațiilor plastice. Curbele forță vs. deformare prezintă o creștere a forței până la valoarea maximă, la care materialul ceramic se rupe. În figura 4.16 este prezentat un exemplu de curbe forță vs. deformare, care descriu comportamentul mecanic al materialelor ceramice și cel al materialelor metalice supuse la solicitări de tracțiune.

Rezistența mecanică a materialelor ceramice depinde de fisurile și porii din structura acestora, care se formează în funcție de procesul tehnologic de fabricare, după care fisurile ascuțite la porii interni pot avea un comportament similar cu cel al fisurilor incipiente. Fisurile apar în zonele, care prezintă defecte ale structurii, și au orientări în direcții diferite.

Rezistența la **tracțiune** σ_t a materialelor ceramice se determină cu următoarea relație:

$$\sigma_t = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi a_m}}, \quad (4.4)$$

unde K_{IC} este tenacitatea la rupere, iar a_m – lungimea celei mai lungi microfisuri.

Tenacitatea la rupere K_{IC} poate fi calculată cu relația următoare:

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a}, \quad (4.5)$$

unde Y este un parametru dimensional, care depinde de geometria epruvetei și cea a fisurilor, σ este tensiunea aplicată și a este lungimea unei fisuri de suprafață sau $1/2$ din lungimea unei fisuri interne [3].

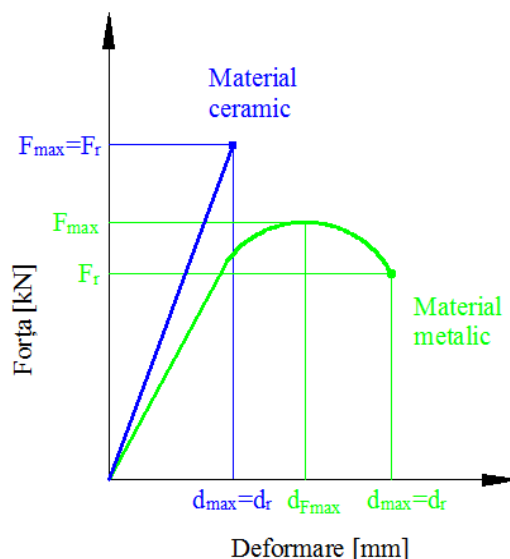


Fig. 4.16. Curbele forță vs. deformare ale materialelor ceramice și ale celor metalice supuse la sollicitări mecanice statice.

Solicitarea la tracțiune este dificil de aplicat în cazul materialelor ceramice, deoarece este complicat de format epruvetele cu geometria corespunzătoare testelor, este dificilă prinderea epruvetelor fără a evita fracturarea și alinierea perfectă acestora pentru a preveni apariția solicitărilor la încovoiere pe parcursul testului. Din această cauză se recomandă aplicarea solicitărilor de *încovoiere* materialelor ceramice pentru determinarea modulului de elasticitate, care pot fi efectuate în trei puncte sau în patru puncte. În cazul solicitărilor la încovoiere materialele ceramice prezintă valori apropiate ale rezistenței mecanice cu cele ale solicitărilor la tracțiune, deoarece suprafața superioară a epruvetei este supusă la compresiune, iar cea inferioară la tracțiune.

Rezistența la încovoiere σ_f a materialelor ceramice se determină cu următoarea relație de calcul:

$$\sigma_f = \frac{6M_r}{bd^2}, \quad (4.6)$$

unde M_r este momentul maxim în epruvetă, iar b este lățimea și d este grosimea epruvetei. În cazul epruvetelor rectangulare rezistența materialelor ceramice poate fi calculată cu relația:

$$\sigma_f = \frac{3F_r L}{2bd^2}, \quad (4.7)$$

unde F_r este forța la rupere și L este distanța dintre reazeme. În cazul epruvetelor cilindrice de rază R , pentru calculul rezistenței la încovoiere poate fi aplicată relația următoare:

$$\sigma_f = \frac{F_r L}{\pi R^3}. \quad (4.8)$$

Rezistența mecanică a materialelor ceramice este mult mai ridicată (de aproximativ 15 ori mai mare) la solicitările de *compresiune* în comparație cu cea la solicitările de tracțiune din cauza fragilității [19].

$$\sigma_c \approx 15\sigma_t. \quad (4.9)$$

Rezistența la compresiune σ_c a materialelor ceramice se determină cu următoarea relație de calcul:

$$\sigma_c = C \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi \bar{a}}}, \quad (4.10)$$

unde $\bar{a}$ este media aritmetică a lungimilor fisurilor și C este o constantă cu valoarea de ≈ 15 . În cazul solicitării la tracțiune apariția și propagarea fisurilor este instabilă și există tendința de rupere a epruvetelor în gripuri. Însă în cazul solicitărilor la compresiune fisurile apar și se propagă stabil, adică își modifică direcția de propagare din orientarea lor inițială în cea paralelă cu axa de compresiune. Ruperea materialului ceramic se realizează prin extinderea lentă a mai multor fisuri, care la un moment dat se unesc și formează o zonă zdrobită, dar nu se rup prin propagarea rapidă a unei fisuri. Deoarece ruperea materialelor ceramice este fragilă, rezistența materialului este:

- ✓ la tracțiune: $\sigma = \sigma_{tr}$ (σ_{tr} – tensiunea maximă la tracțiune la rupere);
- ✓ la încovoiere: $\sigma = \sigma_{fr}$ (σ_{fr} – tensiunea maximă la încovoiere la rupere);
- ✓ la compresiune: $\sigma = \sigma_{cr}$ (σ_{cr} – tensiunea maximă la compresiune la rupere).

În general proprietățile mecanice ale materialelor ceramice depind de *porozitate*, *mărimea granulelor* pulberilor ceramice, *defectele structurii*, *procesul tehnologic de producere*, *conținutul de intermediari*, *fondanți*, *stabilizatori* și *temperatură*. Proprietățile mecanice ale materialelor ceramic sunt foarte sensibile la porozitate. Experimental, s-a demonstrat că creșterea porozității în structura ceramicii duce la reducerea exponențială a rezistenței mecanice la încovoiere [20]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-nP), \quad (4.11)$$

unde σ este rezistența mecanică a materialului ceramic poros, σ_0 – rezistența mecanică a materialului ceramic fără pori, n – constantă empirică și P – porozitate. În mod analog, porozitatea afectează modulul de elasticitate al ceramicelor conform relației empirice [21]:

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2), \quad (4.12)$$

unde E este modulul de elasticitate a materialului ceramic poros, E_0 – modulul de elasticitate a materialului ceramic fără pori. Porozitatea reduce rezistența la încovoiere prin faptul că porii micșorează zona secțiunii transversale, pe care se aplică sarcina, și se comportă ca concentratori de tensiune, astfel încât sarcina aplicată unui por sferic izolat este amplificată de două ori. De exemplu, porozitatea în volum de 10% reduce rezistența la încovoiere cu 50% din valoarea determinată pentru materialul ceramic fără pori.

❖ **Comportamentul materialelor ceramice la temperaturi ridicate** depinde de structura acestora. În cazul materialelor ceramice cu structură amorfă (vitroasă), cum ar fi, de exemplu, sticlele, creșterea temperaturii deasupra temperaturii de tranziție sticloasă T_V provoacă reducerea vâscozității sticlei η (fig. 4.17). Vâscozitatea materialului ceramic la o temperatură mai mare decât cea de tranziție sticloasă poate fi determinată cu următoarea relație de calcul:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4.13)$$

unde A este o constantă determinată experimental, E_a este energia de activare a curgerii sticlei cu creșterea temperaturii, R este constanta gazelor și T este temperatura absolută. Pentru formarea unui obiect din sticlă este foarte important să se determine vâscozitatea într-un interval de temperaturi necesară pentru fasonare, ținând cont că la această vâscozitate să poată fi redată forma corespunzătoare obiectului și să se evite deformarea obiectului respectiv fasonat sub acțiunea greutatei proprii. Astfel, pentru procesul tehnologic de fabricare a obiectelor din sticlă au fost determinate anumite temperaturi în dependență de valorile vâscozității la temperaturi $T > T_V$, care mai poartă denumirea de **puncte fixe de vâscozitate** (fig. 4.17). Punctele fixe de vâscozitate determinate sunt următoarele:

- **Temperatura inferioară de recoacere T_{ir}** pentru $\eta = 10^{13,5}$ Pa·s, unde detensionarea se realizează pe o durată de câteva ore;

- *Temperatura superioară de recoacere* T_{sr} pentru $\eta = 10^{12}$ Pa·s, unde detensionarea se realizează pe o durată de câteva minute;
- *Temperatura de înmuiere* T_m pentru $\eta = 10^{6.6}$ Pa·s;
- *Temperatura de curgere* T_c pentru $\eta = 10^4$ Pa·s;
- *Temperatura de prelucrare* T_p pentru $\eta = 10^3$ Pa·s.

La temperatura mediului ambiant sticla se află în stare vitroasă, iar vâscozitatea sticlei este $\eta = 10^{18}$ Pa·s. La temperatura de topire $T_t \approx 1500^\circ\text{C}$ sticla trece din starea solidă în cea lichidă, vâscozitatea fiind $\eta \leq 10$ Pa·s. Când vâscozitatea sticlei atinge valoarea de $10^{6.6}$ Pa·s, obiectul supus fasonării poate suferi deformații grav sub acțiunea greutateii proprii. La temperatura de prelucrare T_p , vâscozitatea $\eta = 10^3$ Pa·s este suficient de redusă pentru turnarea obiectelor din sticlă, procesele de turnare fiind posibile la o vâscozitate mai mică de 10 Pa·s.

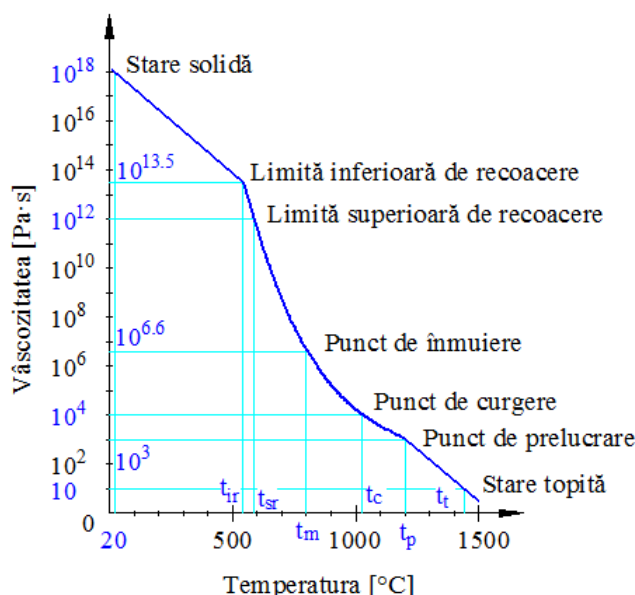


Fig. 4.17. Punctele fixe de vâscozitate ale sticlelor [1,22,23].

Din categoria ceramicelor fac parte și materialele, care pot rezista la temperaturi mai mari de 1500°C . Materialele ceramice cu o rezistență piroscopică (refractaritate) corespunzătoare temperaturii de minimum 1500°C se numesc *refractare*, iar materialele ceramice rezistente la temperaturi mai mari de 1600°C se numesc *superrefractare*.

Carbura de hafniu (HfC) este materialul ceramic cu cea mai mare rezistență piroscopică, având temperatura de topire de 3900°C . Structura materialelor refractare este cristalină. Cristalele sunt întrepătrunse sau legate între ele printr-o masă vitroasă, care, de obicei, este constituită din impurități.

Comportamentul acestor ceramice la temperaturi ridicate depinde de compoziția chimică, porozitate, procesul tehnologic de fabricare și de cantitatea de adaosuri.

Ceramicele refractare pe durata exploatării sunt supuse la diverse solicitări mecanice la temperaturi ridicate. În categoria materialelor refractare există unele ceramice, a căror rezistență mecanică se mărește cu creșterea temperaturii până la o anumită valoare. Această îmbunătățire a rezistenței mecanice se poate explica prin faptul că la limitele cristalelor se formează o masă vitroasă, care devine foarte tenace cu creșterea temperaturii, însă la depășirea valorii maxime ale acesteia masa vitroasă devine lichidă și rezistența mecanică scade rapid. Pe durata solicitării mecanice cu creșterea temperaturii pot fi observate [24]:

- *Dilatarea* în dependență de coeficientul de dilatare termic liniar;
- *Contractia* în toate direcțiile datorită tensiunilor superficiale, care apar în cazul topirii parțiale, sau datorită scurgerii masei vitroase;
- *Deformarea* în direcția presiunii;
- *Bombarea* perpendiculară pe direcția încărcării aplicate datorită substanței vâscoase, care a provocat fenomenul de fluaj.

Pentru determinarea deformării materialelor ceramice refractare poate fi aplicată următoarea relație, care descrie comportamentul vâscoelastic al acestor ceramice:

$$D = \frac{F}{E} + k_1 F (1 - e^{-\lambda t^n}) + k_2 F^m t, \quad (4.14)$$

unde F – forța aplicată, E – modulul de elasticitate, k_1 și k_2 – coeficienți și t – timpul de acțiune a forței aplicate. Primul termen al relației (4.14) prezintă *deformarea elastică instantanee*, care se produce datorită aplicării unei sarcini. Cel de-al doilea termen al acestei relații reprezintă *deformarea vâscoelastică*, care este o *deformare reversibilă* și apare în primele ore ale solicitării mecanice. Al treilea termen prezintă *deformarea pseudo-vâscoasă*, care este o *deformare ireversibilă*.

❖ *Comportamentul materialelor ceramice la fluaj*. În acest caz procesul de deformare plastică al materialelor ceramice se realizează într-un interval de timp îndelungat și este asemănător materialelor metalice, dar trebuie să se ia în considerație că procesul de difuziune în cazul ceramicelor este mai complex datorită sarcinilor electrice ale ionilor. În cazul materialelor ceramice cu structură cristalină, deformările plastice caracteristice fluajului apar la limitele dintre grăunți. Prezența masei vitroase în structura ceramicelor duce la amplificarea extinderii deformărilor datorită vâscozității ei direct proporționale cu creșterea temperaturii. Rezultă că materialele ceramice cristaline, în a căror structură nu este prezentă masa vitroasă, prezintă cea mai ridicată rezistență la fluaj. În fig. 4.18 este reprezentată curba

fenomenului de fluaj (deformare vs. timp), pe care se pot distinge trei stadii: primar, secundar și terțiar.

În stadiul primar se poate observa o descreștere a vitezei de deformare la fluaj în timp, având tendința de a atinge o stare de echilibru, în care materialul se deformează lent, continuu și permanent sub acțiunea sarcinilor constante (stadiul secundar). În stadiul terțiar se poate observa o creștere rapidă a vitezei de deformare în timp până în momentul ruperii materialului. Rezistența ceramicii la fluaj poate fi determinată, aplicând relația [19]:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.15)$$

unde A și n sunt constante caracteristice fluajului, Q este energia de activare a fluajului, R este constanta gazelor, iar T este temperatura absolută.

În cazul aplicării materialelor ceramice în medii cu temperaturi foarte ridicate $T \geq \frac{1}{3}T_t$, se recomandă utilizarea ceramicelor refractare, deoarece prezintă cea mai bună rezistență la fluaj din clasa materialelor ceramice. Cea mai redusă rezistență la fluaj este prezentată de gheață, deoarece se topește la temperatura de 0 °C, iar alunecarea gheții se realizează pe baza fenomenului de fluaj.

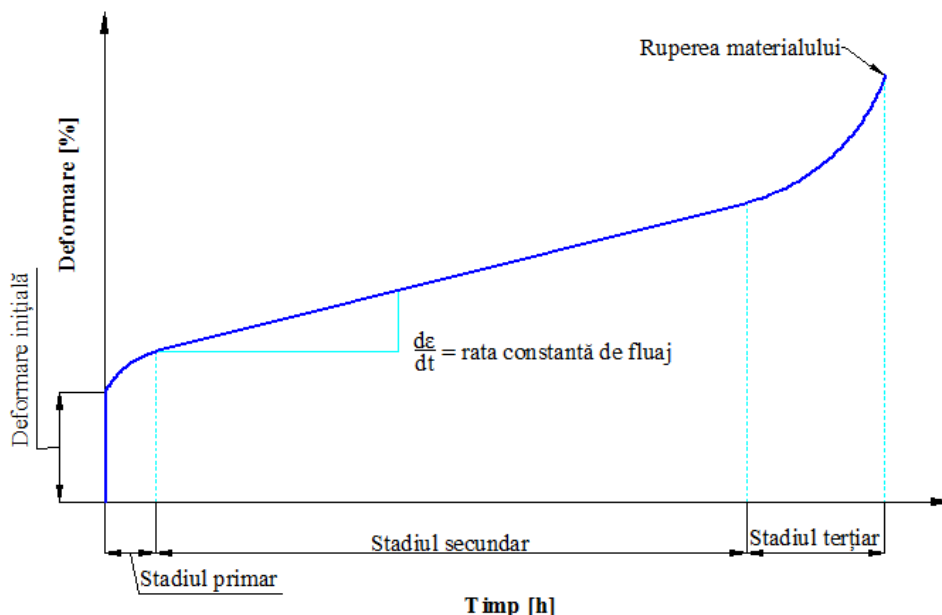


Fig. 4.18. Curba procesului de fluaj a unui material ceramic.

❖ Comportamentul materialelor ceramice la șoc termic depinde de coeficientul de dilatare termic liniar α și de conductivitatea termică λ . Acești

parametri termici sunt foarte importanți pentru selectarea unui material ceramic, care va fi aplicat în condiții cu schimbări rapide ale temperaturii pe durata exploatarei. În cazul șocului termic anumite materiale ceramice sau sticlele se pot fisura sau rupe datorită fragilității intrinseci și conductivității termice reduse. Conductivitatea termică fiind redusă la modificarea bruscă a temperaturii, provoacă apariția diferențelor mari dintre temperatura la suprafața materialului și cea din interiorul acestuia, ducând la formarea tensiunilor interioare, care produc dilatări și contracții neuniforme, rezultând, în final, fisurarea sau ruperea materialului ceramic. Rezistența la șoc termic a materialelor ceramice este descrisă de următoarea relație:

$$\sigma_{st} = E\alpha\Delta T, \quad (4.16)$$

unde E - modulul de elasticitate a materialului, α - coeficientul de dilatare termic liniar și ΔT - diferența de temperatură.

În general, rezistența materialelor ceramice la șoc termic variază de la modificări rapide ale temperaturii mai mici de 80°C, cum ar fi în cazul sticlei, și până la modificări rapide ale temperaturii cu mult mai mari de 100°C, în cazul materialelor utilizate în condiții severe de exploatare, de exemplu, ceramicele utilizate în construcțiile motoarelor cu ardere internă.

❖ **Comportamentul tribologic al materialelor ceramice** este excelent datorită durtății, inerției chimice și stabilității acestor materiale la temperaturi ridicate. Datorită rezistenței ridicate, materialele ceramice se utilizează în industria construcțiilor de mașini [25]. Uzura materialelor ceramice este mai mult de tip abraziv și se caracterizează prin formarea depunerilor, care duc la generarea și propagarea fisurilor. Materialele ceramice cu rezistența cea mai ridicată la abraziune, cum ar fi diamantul, carbura de aluminiu (Al_4C_3), carbura de siliciu (SiC), nitrura de bor (BN), sunt utilizate pentru prelucrarea suprafețelor obiectelor sau finisarea suprafețelor lustruite.

4.4. Tipuri de materiale ceramice

4.4.1. Ceramice silicatice

Ceramicele silicatice sunt materiale ceramice opace formate, de obicei, din *argilă albă* (caolin), *nisip de cuarț* (silice) și *feldspat*. Argila este un material natural format din dioxid de siliciu (SiO_2), substanțe organice și oxizi metalici, cum ar fi: Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O sau K_2O . Aceste materiale fac parte din categoria materialelor alumino-silicatice. Pentru formarea ceramicelor pe bază de argilă cel mai des se utilizează *caolinul* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), structura acestui tip de argilă fiind lamelară cu granulație fină. Argila reprezintă materia primă de bază pentru formarea ceramicelor silicatice opace. Pentru fasonarea obiectelor din ceramică argila

este amestecată cu o anumită cantitate de apă, obținându-se plasticitatea necesară modelării obiectului. Datorită transformărilor alotropice suferite de silice cu creșterea temperaturii la presiunea atmosferică (cuarț → tridimit → cristobalit), nisipul de cuarț se utilizează în structura ceramicelor în vederea reducerii plasticității la uscarea și arderea obiectului fasonat. Feldspatul este utilizat ca fondant în structura ceramicelor cu scopul formării legăturilor dintre particulele de argilă și nisip și reducerii porozității, deoarece împreună cu nisipul de cuarț formează masa vitroasă. Structura ceramicelor silicatice este neomogenă, deoarece caolinul și nisipul de cuarț formează faze cristaline, iar feldspatul cu silicea formează masa vitroasă.

Proprietățile acestor tipuri de ceramice depind de cantitatea de feldspat utilizat. Cu creșterea cantității de feldspat crește și cantitatea de masă vitroasă în structura ceramicii, ducând la reducerea rezistenței mecanice a acesteia. Reducerea cantității de feldspat contribuie la îmbunătățirea rezistenței mecanice și refractarității materialului dat. În funcție de concentrațiile celor trei componente (caolin, silice și feldspar) și condițiile procedeului tehnologic de fabricare se obține *porțelanul*, *gresia*, *faianța* și *teracota*.

Materialele ceramice pe bază de argilă prezintă o capacitate ridicată de absorbție a apei în pori și din această cauză se aplică procedeul de *glazurare*, care constă în acoperirea suprafețelor exterioare a obiectelor cu straturi de vopsea compuse din oxizi metalici (Fe_2O_3 , CaO , Na_2O sau K_2O) sau carbonați (CuCO_3 sau CoCO_3), formând în timpul arderii straturi sticloase compacte protectoare.

4.4.2. Sticlele

După cum s-a discutat mai sus, sticlele sunt materialele ceramice cu structură amorfă (vitroasă) formată din unitatea de bază structurală $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Pentru îmbunătățirea anumitor proprietăți ale sticlelor se utilizează în structura acestora și alți oxizi metalici cu rol de formatori de rețea, fondanți, stabilizatori sau intermediari. Astfel, din punct de vedere structural sticlele se clasifică în:

✓ *sticle calco-sodice*, care sunt produse în cantitatea cea mai mare și sunt constituite aproximativ 70-75% de SiO_2 , 12-17% de Na_2O , 6-12% de CaO și alți compuși diverși în cantități foarte mici. În acest caz oxidul de sodiu Na_2O este utilizat cu rol de fondant pentru reducerea temperaturii de topire a silicei, iar oxidul de calciu CaO are rolul de stabilizator pentru îmbunătățirea comportamentului mecanic și a celui la șoc termic ale sticlei. Prin mărirea concentrației a oxidului CaO poate fi îmbunătățită rezistența sticlei la acțiunea substanțelor chimice, însă generează tendința sticlei de cristalizare și, astfel, pentru prevenirea cristalizării sticlei se folosește o concentrație mică de MgO ($\approx 0.1-5\%$). Sticlele calco-silicatice sunt utilizate

în producerea geamurilor, veselei, becurilor, ambalajelor, echipamentelor de laborator etc.

✓ *sticle boro-silicatic* sunt utilizate pentru echipamentele de laborator, deoarece prezintă rezistență ridicată la substanțele chimice și la fluctuații ale temperaturii. Aceste sticle sunt constituite din 70-80% de SiO_2 , $\approx 13\%$ de B_2O_3 , 4-8% de Na_2O și K_2O și 2-7% de Al_2O_3 . Trioxidul de bor (B_2O_3) este utilizat cu rol de formator de rețea pentru reducerea temperaturii de topire.

✓ *sticle alumino-silicatic*, care sunt constituite din 57-65% de SiO_2 , 16-25% de Al_2O_3 , 7-10% de CaO și MgO , 4-5% de B_2O_3 și în concentrații foarte mici Na_2O . Sticlele alumino-silicatic se utilizează pentru producerea componentelor electronice și pentru fabricarea fibrelor de sticlă, care se folosesc la formarea materialelor compozite (vezi § 6).

✓ *sticla de cristal (cu plumb)*, care este folosită pentru producerea veselei, obiectelor decorative, componentelor electronice, tuburi de neon etc. datorită indexului său de refracție ridicat. Structura sticlei de cristal este constituită din 32-63% de SiO_2 , 23-65% de PbO , 1-8% de Na_2O , 2-9% de K_2O și 1-2% de Al_2O_3 .

4.4.3. Vitroceramicele

Unele materiale ceramice sunt formate din faze cristaline și masă vitroasă, însă vitroceramicele sunt materialele ceramice formate prin cristalizarea sticlelor (devitrificare) în condiții controlate. Devitrificarea constă în transformarea structurii amorfe în cea cristalină. De exemplu, vitroceramica $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (borosilico-aluminat de bariu) se obține prin devitrifierea sticlei la temperatura de 800°C , care se folosește pentru producerea izolatoarelor utilizați în electronică. Materialele vitroceramice se mai utilizează și la formarea bioceramicelelor. Vitroceramicele obținute din alumino-silicați se utilizează în protezele dentare [25], iar cele din grupa $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, unde concentrația bioxidului de siliciu nu trebuie să depășească valoarea de 60%, se utilizează în medicină și anume la reconstrucția oaselor, prezentând capacitate ridicată de aderență cu țesutul osos [26].

4.4.4. Ceramice refractare

Materialele ceramice, care rezistă la o temperatură de minimum 1500°C fără a-și pierde caracteristicile, fără a se deforma, topi sau descompune, se numesc materiale *refractare*. Mărimile caracteristice materialelor ceramice refractare sunt rezistența piroscopică (refractoritatea), rezistența la deformare sub sarcină (înmuierea), abilitatea de a-și păstra stabilitatea structurală la temperatură ridicată și oboseală termică, rezistența de contaminare cu

particule ale materialului cu care se află în contact, rezistență la condițiile mediului înconjurător, rezistență la lichide și gaze la temperatură ridicată, abilitatea de conservare a căldurii ș.a. Cea mai importantă caracteristică ale refractarelor este rezistența la compresiune în condiții de temperatură ridicată.

Structura ceramicelor refractare este formată din două faze cristaline (primară și secundară) și o masă vitroasă datorită procedului tehnologic de producere, care constă în menținerea ceramicii în decursul a mai multor ore la temperatura maximă de ardere până la formarea fazei lichide, iar apoi urmează răcirea foarte lentă, care durează mai multe zile, pentru a permite cristalizarea cvasitotală a masei lichide. Faza cristalină primară prezintă cristale mari, care sunt insolubile în topitură, faza cristalină secundară este formată din cristale mici provenite din solidificarea topiturii pe durata răcirii, iar masa vitroasă este constituită din restul de topitură necristalizată. În funcție de compoziția chimică materialele ceramice refractare pot fi *acide*, *bazice* sau *neutre*.

Ceramicile refractare acide sunt materialele, a cărui component de bază este un oxid acid (în reacție cu apa formează un acid), cum ar fi, de exemplu, Al_2O_3 , SiO_2 etc. Din această categorie de ceramice fac parte ceramicile silicioase și silico-aluminoase din sistemul de materiale SiO_2 - Al_2O_3 (vezi fig. 4.13). Conform diagrame SiO_2 - Al_2O_3 se poate observa că cu creșterea concentrației aluminei, refractaritatea materialelor ceramice din acest sistem se îmbunătățește, luând în considerație temperatura ridicată de topire 2040°C a aluminei. Refractarele cu concentrații mai mici de 50% ale aluminei reprezintă *șamota* și sunt formate din mulit și cristobalit. Aceste ceramice pot fi utilizate la temperaturi de până la aproximativ 1600°C și se folosesc la formarea cărămizilor de calitate superioară. Ceramicile refractare cu concentrația de 50-60% Al_2O_3 au structură mulitică și prezintă o refractaritate mai bună față de cea a materialelor ceramice pe bază de argilă. Aceste refractare pot fi utilizate în medii de exploatare la temperaturi mai mari de 1700°C . Ceramicile cu un conținut de 70% Al_2O_3 prezintă o rezistență piroscopică la temperaturi mai mare de 1750°C și rezistență ridicată la coroziune și atac chimic. Ceramicile refractare cu o cantitate mai mare de 70% Al_2O_3 pot fi utilizate în medii cu temperaturi până la 1900°C , iar proprietățile mecanice ale acestor ceramice depind de conținutul de alumină.

Refractarele bazice sunt ceramicile, a cărui component de bază este un oxid bazic (în reacție cu apa formează o bază), cum ar fi, de exemplu, MgO , CuO , Na_2O , K_2O etc. Din această categorie fac parte refractarele magnezice, magnezio-cromitice, cromo-magnezice și dolomitice $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Ceramicile refractare magnezice, magnezio-cromitice, cromo-magnezice aparțin sistemului MgO - Cr_2O_3 , în care cu creșterea concentrației de oxidului de crom (Cr_2O_3) refractaritatea ceramicelor scade. Ceramicile magnezice (cu

conținut $>90\%$ MgO) fac parte din ceramicile cu cea mai ridicată refractaritate și au temperatura de topire de $\approx 2800^\circ\text{C}$.

Refractarele neutre sunt rezistente la zgurile acide și cele bazice. Din această categorie fac parte ceramice carbonice, cromitice $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ și forsteritice Mg_2SiO_4 .

Proprietățile ceramicelor refractare, în general, depind de *porozitate*, care se caracterizează prin magnitudinea, forma, dimensiunile și distribuția porilor în structura materialului. În vederea selectării unui material ceramic refractar este necesar să se ia în considerație că rezistența piroscopică a materialului se mărește cu creșterea porozității, dar se reduce rezistența mecanică.

De exemplu, în cazul izolațiilor termice trebuie să se țină cont că la temperaturi mai mici de $\approx 700^\circ\text{C}$ căldura este transmisă prin conducție termică, iar la temperaturi mai mari prin radiație [24]. Astfel, creșterea porozității reduce transmiterea căldurii până la temperatura de 650°C , dar la valori ale temperaturii mai mari de 750°C căldura începe să fie transmisă de porii cu dimensiuni mai mari de 1 mm prin radiație. Din această cauză pentru izolație termică la temperaturi de până la 700°C se recomandă utilizarea materialelor refractare cu porozitate ridicată (termoizolante), iar la temperaturi mai mari de 750°C utilizarea celor compacte.

4.4.5. Ceramice abrazive

Materialele ceramice abrazive sunt ceramicile utilizate în procesele de prelucrare prin șlefuire, finisare a suprafețelor sau tăierea altor materiale mai moi. Proprietățile caracteristice ale ceramicelor abrazive sunt duritatea și rezistența ridicată la uzură, însă în selectarea sau proiectarea unui material ceramic abraziv este important să se țină cont și de rezistența mecanică, pentru ca materialul abraziv să nu se zdrobească în timpul exploatarei. Având în vedere, că forțele de frecare abrazive generează temperaturi ridicate, rezistența piroscopică prezintă, de asemenea, o condiție necesară în selectarea materialului respectiv. De exemplu, ceramice abrazive sunt diamantul, carbura de siliciu SiC, carbura de wolfram WC, alumina Al_2O_3 etc.

Dintre ceramicile abrazive cel mai des este utilizată alumina Al_2O_3 , și anume în procesele de prelucrare prin șlefuire a obiectelor din oțel sau din alte aliaje feroase cu rezistență ridicată. Carbura de siliciu SiC este utilizat în prelucrarea unei game largi de materiale metalice, care cuprinde atât metalele ductile cât și cele fragile. Nitrura cubică de bor NCB, cunoscută și după mărcile de fabrică *Borazon* (SUA), *Eibor* sau *Cubonit* (Rusia), este o ceramică abrazivă cu o rezistență termică mai mare decât cea a diamantului și poate fi utilizat în procesele de prelucrare prin șlefuire cu viteză ridicată și temperaturi de funcționare ridicate [11]. Nitrura cubică de bor se folosește la

prelucrarea materialelor, care prezintă un grad de prelucrabilitate redus, cum ar fi oțelul inoxidabil, fonta dură etc. Diamantul, fiind cel mai dur material ceramic abraziv, este folosit pentru redarea formei altor materiale dure abrazive, cum ar fi ceramicele și carburile cimentate (WC, SiC).

Materialele abrazive pot fi și de forma granulelor sau particulelor abrazive (*grit*) aplicate pe discuri, suprafețe sau tije. Prelucrarea abrazivă depinde de morfologia suprafeței și de dimensiunile particulelor abrazive. Calitatea suprafeței finisate și rata de îndepărtare a materialului depinde de mărimea granulelor. Astfel, de exemplu, sculele pentru prelucrare abrazivă cu granule de dimensiuni mici (granulație fină) sunt utilizate în procesul de finisare calitativă a suprafețelor spre deosebire de cele cu granule de dimensiuni mari (granulație grosolană), care prezintă o rată mare de îndepărtare a materialului.

4.4.6. Cimentul

Cimentul este cel mai des utilizat material ceramic în domeniul de construcții și reprezintă o masă pulverulentă fină, a cărei compoziție este o combinație de CaO (var), SiO₂ (silice) și Al₂O₃ (alumină). Amestecând cimentul cu nisip, pietriș și apă se obține *betonul*, care este un material ceramic compozit, în a cărei structură cimentul are rolul de liant hidraulic pentru nisip și pietriș. Dacă se va amesteca cimentul doar cu apă și nisip se va obține *mortarul*, în care pot fi adăugați diverși aditivi sau pigmenți de culoare. Condiția necesară pentru obținerea betonului sau mortarului de calitate este respectarea raportului apă/ ciment, nerespectarea acestui raport duce în final la obținerea unui beton sau mortar cu structură poroasă.

Tipul de ciment utilizat pe scară largă este cimentul „Portland” cu dimensiuni ale particulelor de 0.5-50 μm, care se obține prin calcinarea unui amestec format din calcar cu argila, acest amestec numindu-se *clinker*, și măcinarea clincherului în pulbere fină.

În funcție de componentele de bază și concentrațiile acestora se deosebesc următoarele faze principale ale clincherului din structura cimentului „Portland”:

- *silicatul dicalcic* 2CaO·SiO₂, care se mai numește *Belit* și se notează C₂S. Această fază este o soluție solidă formată din aproximativ 60-64 % CaO, 30-32 % SiO₂ și concentrații mici de alți oxizi (Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO etc.). Întărirea acestei faze este lentă și degajarea de căldură este redusă.

- *silicatul tricalcic* 3CaO·SiO₂, care se mai numește *Alit* și se notează C₃S. Această fază este o soluție solidă formată din aproximativ 70-72 % CaO, 24-26 % SiO₂ și concentrații mici de alți oxizi (Al₂O₃, Na₂O, P₂O₅ etc.). Întărirea acestei faze este rapidă și degajarea de căldură este ridicată.

- *aluminatul tricalcic* $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, care se mai numea *Celit* și se notează *C₃A*. Această fază este o soluție solidă compusă din circa 55-57 % CaO , 30-32 % Al_2O_3 și concentrații mici de alți oxizi (SiO_2 , Na_2O , MgO etc.). Întărirea acestei faze este rapidă și degajarea de căldură este ridicată.

- *aluminatul feric tetracalcic* $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, care se notează *C₃AF*. Această fază este o soluție solidă formată din aproximativ 40-47 % CaO , 17-21 % Al_2O_3 , 23-28 % Fe_2O_3 și concentrații mici de alți oxizi (SiO_2 , K_2O , ZnO etc.). Întărirea acestei faze este lentă.

Pentru îmbunătățirea proprietăților cimentului pot fi adăugate și alte substanțe cum ar fi: gipsul, zgura de furnal, cenușă vulcanică ș.a.

4.4.7. Ceramice avansate

Ceramicile avansate sunt materialele ceramice cu proprietăți speciale formate pentru un interval restrâns de aplicații specifice, cum ar fi cele din domeniul electronic, optic, militar, construcții de automobile, aeronave, nave spațiale etc. Din această categorie de ceramice fac parte condensatoarele, substraturile și ambalajele electronice, porțelanul electric, ceramicile ingineresti, fibrele optice etc. De exemplu, alumina Al_2O_3 se folosește pentru substraturi și ambalaje electronice, iar oxidul de zinc, fiind un oxid semiconductor, se utilizează pentru producerea de varistoare. Materialele ceramice avansate în dependență de proprietățile funcționale se clasifică în:

- ❖ *ceramice avansate structurale*, care prezintă comportament mecanic excelent și stabilitate termodinamică în condiții de exploatare exigente, cum ar fi medii corozive, erozive sau temperaturi ridicate. Ceramicile avansate structurale sunt:

- *ceramice utilizate în construcția de mașini*. Nitrura de siliciu Si_3N_4 și carbura de siliciu SiC se utilizează pentru rotorul turbocompresorului auto, rulmenți, suprafețe rezistente la uzură etc. Din cordieritul extrudat $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ sau $\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ sunt formați fagurii pentru convertizoarele catalitice ale automobilelor cu motoare pe benzină în vederea reducerii poluării mediului ambiant cu gaze de eșapament emise. Carbura de titan TiC este utilizată pentru sistemul de protecție termic al navelor spațiale.

- *ceramice rezistente la uzură*. Carburile cimentate (carburile WC , TiC , NbC și TaC cimentate împreună prin intermediul unui liant, care de obicei este de cobalt Co , și acoperite cu Al_2O_3 sau TiN), diamantul și nitrura cubică de bor NCB se utilizează pentru instrumentele de tăiere a materialelor metalice moi sau dure formate din oțel, fontă, aliaje pe bază de nichel, aliaje pe bază de aluminiu etc. Aceste carburi se utilizează datorită rezistenței ridicate la prelucrările cu viteză foarte mare, durată lungă de viață și rată ridicată de îndepărtare a materialului metalic [11].

➤ *ceramice pentru sisteme energetice*. Pentru stocarea energiei se utilizează bateriile Li-ion, în a căror structură materialul activ pozitiv este format din oxidul de litiu LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 sau LiFePO_4 , iar pentru materialul activ negativ se folosește carbonul dur sau grafitul [27].

➤ *bioceramice*. În ortopedie se utilizează ceramice și dispozitive acoperite cu ceramică încorporate în proteze pentru dispozitive de articulare sau fixare osoasă, aceste ceramice fiind alumina Al_2O_3 , oxidul de zirconiu ZrO_2 , nitrura de siliciu Si_3N_4 ș.a., iar pentru acoperiri se folosesc nitrura de zirconiu ZrN , nitrura de titan TiN , fosfații de calciu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ș.a. [28].

➤ *ceramice nucleare*. Combustibilul utilizat în reactoarele nucleare sunt oxidul de uraniu UO_2 [29], carbura de uraniu [30].

❖ *ceramice avansate funcționale*, care sunt destinate unor aplicații speciale, unde sunt importante proprietățile electrice, magnetice sau optice. Din această grupă fac parte următoarele tipuri de ceramice:

➤ *ceramice dielectrice*. Titanatul de bariu (BaTiO_3) este des utilizat în structura condensatoarelor, dispozitivelor cu memorie sau traductoarelor datorită proprietăților dielectrice, piezoelectrice și feroelectrice [31]. În producția de hidrogen, de exemplu, oxidul de zinc (ZnO) este folosit ca senzor, fotocatalizator, generator de energie și convertor datorită proprietăților piroelectrice și piezoelectrice [32].

➤ *ceramice supraconductoare la temperaturi ridicate*. Oxizii de bismut stronțiu calciu cupru BSCCO ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$), oxidul de ytriu bariu cupru YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) și oxidul de talii bariu calciu cupru TBCCO ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) sunt utilizați în aplicații industriale [33,34].

➤ *ceramice magnetice*. Hexaferitele se folosesc în construcția dispozitivelor de înregistrare magnetică, celor cu microunde, difuzoarelor, senzorilor de umiditate, motoarelor electrice ș.a. [35, 36]. Oxizii dubli perovskitici RNMO (R_2NiMnO_6 , unde R - pământuri rare sau minerale critice, cum ar fi Y, Ce, Eu, Nd, La, Ho etc.) cu aplicații în formarea dispozitivelor spintronice și semiconductorilor feromagnetici. De exemplu, ceramica $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ prezintă proprietăți magnetice bune la temperatura mediului ambiant [37,38].

➤ *ceramice optice*. Oxidul de zinc (ZnO) se utilizează în optoelectronică ca diode emițătoare de lumină și diode laser datorită decalajului energetic mare dintre banda de valență și cea de conducție 3.37 eV, energie ridicată de legare exciton, rezistivitate electrică redusă și transparență optică ridicată [39,40]. Fibra optică este un filament flexibil de sticlă și se utilizează ca mediu de transmitere a informațiilor pentru rețelele de calculatoare, transmisia imaginilor (fibroscopie flexibilă), comunicații ș.a. Fibrele optice modificate chimic sunt utilizate în dispozitivele de detectare, tăiere cu laser, transmiterea semnalelor și multe alte aplicații [41]. Pentru

dispozitivele fotoelectrice și pentru cele de prelucrare a informațiilor poate aplicată ceramica BaTiO_3 datorită coeficientului superior fotoelectric și a celui de refracție a luminii [31].



Test de autoevaluare

1. Materialele ceramice sunt materiale _____ și _____ compuse din cel puțin _____ elemente.
2. Materialele ceramice pot avea atât structură:
 - a. Cristalină;
 - b. Amorfă;
 - c. Mixtă;
 - d. Nici una.
3. Majoritatea ceramicelor sunt compuse din elemente _____ și _____.
4. Structura acestora este formată pe bază de legături:
 - a. Covalente;
 - b. Metalice;
 - c. Ionice;
 - d. Nici una.
5. Structura majorității materialelor ceramice este constituită din ambele tipuri de legături atomice covalente și ionice.
 - a. Adevărat
 - b. Fals
6. Gradul caracteristic fiecărui tip de legătură preponderent în structura ceramicii depinde de _____.
7. Celula elementară de bază este formată _____.
8. Anionii se aranjează în jurul cationilor datorită razelor lor ionice, dacă
 - a. $r_A < r_C$;
 - b. $r_A = r_C$;
 - c. $r_A > r_C$;
 - d. Nici una.
9. Structura cristalină a ceramicii în funcție de aranjamentul ionilor, care se formează plane compacte suprapuse și ordonate în mod consecutiv, poate fi
 - a. CVC;
 - b. HC;
 - c. CFC;
 - d. Nici una.

10. Succesiune a straturilor ABCABC... structurii cristaline de tip _____.
11. O structură cristalină este instabilă, dacă anionii din jurul cationului se află în contact direct cu acesta.
- Adevărat
 - Fals
12. Descrieți structura cristalină a materialelor ceramice de tip halit. _____
- _____
- _____
- _____
13. Enumerați 4 defecte, care pot exista în structura materialelor ceramice.
- _____;
 - _____;
 - _____;
 - _____.
14. Unitatea structurală de bază a silicaților este constituită din _____
- _____
- _____
15. Sticla reprezintă materialul ceramic cu structură:
- Cristalină;
 - Amorfă;
 - Mixtă;
 - Nici una
16. Compusul $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ se numește:
- Spinel;
 - Mulit;
 - Tridimit;
 - Corindon.
17. Explicați fenomenul de segregare. _____
- _____
- _____
18. Materialele ceramice cu structură cristalină sunt transparente?
- Da
 - Nu
 - Nu știu

19. Din cauza lipsei electronilor liberi din structura materialelor ceramice, aceste materiale sunt _____ electrice.

20. Ceramicele izolatoare, care se polarizează la aplicarea unui câmp electric, se numesc _____.

21. Ceramicele feroelectrice sunt _____

_____.

22. Care este diferența dintre magneții moi și cei duri? _____

_____.

23. Proprietățile mecanice, care caracterizează materialele ceramice, sunt:

- a. Tenacitatea;
- b. Fragilitatea;
- c. Modul de elasticitate redus;
- d. Plasticitatea;
- e. Duritatea.

24. Enumerați factorii, care influențează comportamentul mecanic al materialelor ceramice. _____

_____.

25. Materialele ceramice, care rezistă la o temperatură de minimum 1500°C fără a-și pierde caracteristicile, fără a se deforma, topi sau descompune, se numesc _____.

§ 5. MATERIALE POLIMERICE

Scopul studiului acestui capitol constă în familiarizarea studenților cu tipurile de materiale polimerice, structura și defectele care pot să apară, procesul de solidificare, proprietățile și aplicațiile acestor materiale.

Obiectivele studiului sunt:

- Definirea și clasificarea materialelor polimerice;
- Descrierea tipului de structură a materialelor polimerice;
- Clasificarea tipurilor de materiale polimerice în funcție de aranjamentul lanțurilor moleculare;
- Descrierea procesului de solidificare al polimerilor;
- Interpretarea tipurilor de defecte, care pot să apară în structura polimerilor;
- Stabilirea cauzelor de apariție a defectelor structurale;
- Descrierea proprietăților materialelor polimerice în funcție de structura acestora pentru stabilirea corelației structură material ↔ proprietăți material ↔ mediu de exploatare;
- Distingerea și caracterizarea tipurilor de materiale polimerice în funcție de sursa de proveniență acestora;
- Selectarea unui material polimeric în funcție de anumite cerințe;
- Proiectarea unui material polimeric pentru un anumit domeniu de aplicare în funcție de condițiile mediului de exploatare și cerințele lui specifice ș.a.

5.1. Structura materialelor polimerice

5.1.1. Noțiuni generale

Termenul „*polimer*” provine de la cuvintele grecești „*polu*” (πολύ) și „*meros*” (μέρος), care în traducere sunt „*mult*”, respectiv „*parte*”. Prin urmare cuvântul „*polimer*” se traduce „*multe părți*”.

Structura materialelor polimerice este moleculară, în care o moleculă este formată dintr-o mulțime de atomi uniți prin *legături covalente* într-un lanț lung molecular denumit *catenă*. Datorită lungimii mari a catenei, moleculele polimerilor au dimensiuni foarte mari comparativ cu moleculele celorlalte tipuri de materiale, fiind denumite astfel *macromolecule*. Aceste molecule sunt formate din entități structurale denumite *monomeri*, care se repetă succesiv și sunt legați între ei, constituind structuri de tip lanț sau rețea. Din punct de vedere chimic macromoleculele materialelor polimerice diferă de moleculele celorlalte tipuri de materiale studiate prin cel puțin două moduri [42]:

1. În structura monomerilor există mai mulți atomi, având greutate moleculară foarte mari (de exemplu, de la 10^3 și până la 10^6 de g/mol);

2. Greutatea moleculară nu poate fi bine definită pentru macromoleculele polimerice individuale din cauza diferenței în lungime, deoarece greutatea moleculară a acestora variază de la cele mai scurte până la cele mai lungi.

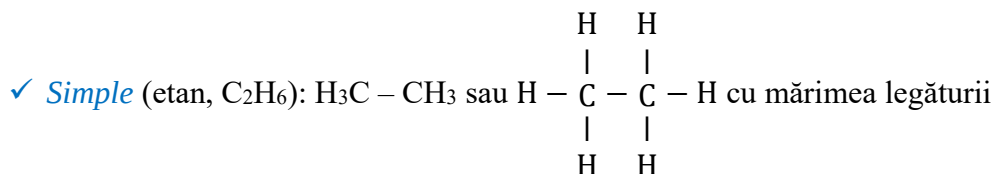
Sursele din care se obțin polimerii pot fi *produse petroliere* și/sau *produse naturale de origine animală, vegetală sau insecte* precum lâna, pielea, mătasea, lemnul, bumbacul, grăsimile și uleiurile vegetale, zahărul, amidonul, collagenul și gelatina etc. Astfel, în funcție de sursa de proveniență materialele polimerice pot fi clasificate în:

➤ *Polimeri naturali* (biopolimeri), care sunt fabricați din produse naturale regenerabile și biodegradabile.

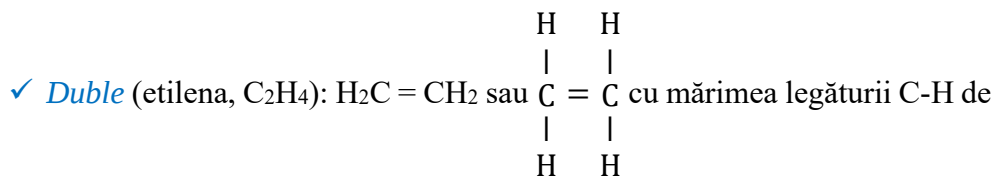
➤ *Polimeri sintetici*, care sunt polimerii convenționali produși din țiței, gaze naturale sau cărbune.

Structura materialelor polimerice poate fi studiată prin descrierea structurii hidrocarburilor, deoarece foarte multe materiale organice sunt compuse din acești compuși. Structura și unele proprietăți ale primilor cinci tipuri de hidrocarburi simpli este prezentată în tabelul 5.1. Elementele chimice constitutive ale hidrocarburilor sunt carbonul și hidrogenul, care formează între ele doar legături covalente.

Legăturile covalente între atomii de carbon pot fi simple, duble sau triple. Aceste tipuri de legături sunt prezentate schematic mai jos în cazul etanului, unde se poate observa și variația mărimilor legăturilor C-H și C-C:



covalente C-H de $\sim 1094 \text{ \AA}$ și cea a legăturii C-C de $\sim 1535 \text{ \AA}$;



$\sim 1087 \text{ \AA}$ și cea a legăturii C-C de $\sim 1339 \text{ \AA}$;

✓ *Triple* (acetilena, C_2H_2): $HC \equiv CH$ sau $H - C \equiv C - H$ cu mărimea legăturii C-H de $\sim 1060 \text{ \AA}$ și cea a legăturii C-C de $\sim 1203 \text{ \AA}$.

Tabelul 5.1. Structura unor tipuri de hidrocarburi.

Denumire	Compoziție	Structură	Densitate [kg/m ³]	Masă molară [g/mol]	Temperatura de topire [°C]
Metan	CH ₄	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	0,66	16,04	-182
Etan	C ₂ H ₆	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	1,36	30,07	-183
Propan	C ₃ H ₈	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	2,01	44,09	-188
Butan	C ₄ H ₁₀	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	2,48	58,12	-137
Pentan	C ₅ H ₁₂	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	0,63	72,15	-130

Moleculele hidrocarburilor, ale căror legături sunt simple, se numesc *saturate*, deoarece toți cei patru electroni ai carbonului formează legături simple cu alți atomi, rezultând astfel că legăturile duble sau triple sunt *nesaturate*. În cazul legăturilor saturate moleculelor hidrocarburilor pot fi atașate alte molecule doar prin îndepărtarea unor atomi, care formează deja legături. Moleculelor formate prin legături nesaturate pot fi atașați alți atomi sau grupe de atomi prin ruperea legăturilor duble sau triple dintre atomii de carbon și crearea legăturilor simple între aceștia și atomii sau moleculele atașate. De exemplu, *etilena* este utilizată pentru producerea *polietilenei* (PE), care este materialul polimeric cel mai des utilizat în diverse domenii, în special, pentru fabricarea ambalajelor. Acest material polimeric este format din lanțuri polimerice de diferite dimensiuni constituite din entități de etilenă.

Legăturile covalente realizate între atomii moleculelor sunt puternice, însă moleculele compușilor de hidrocarburi se unesc prin legături slabe de hidrogen și van der Waals, având astfel puncte de topire și fierbere relativ scăzute.

Lanțurile moleculare ale materialelor polimerice, în general, nu sunt de forma unei drepte continue, dar prezintă un aranjament al atomilor în forma unei drepte de tip zigzag cu orientarea legăturilor C-C un unghi de $\sim 109,4^\circ$. Acest aranjament al atomilor permite îndoirea și răsucirea lanțurilor moleculare în cele trei direcții, a căror legături C-C au rol de generatoare a unui con de revoluție (fig. 5.1). Circumferința bazei conului prezintă traiectoria atomului de carbon, care execută mișcarea de rotație [2].

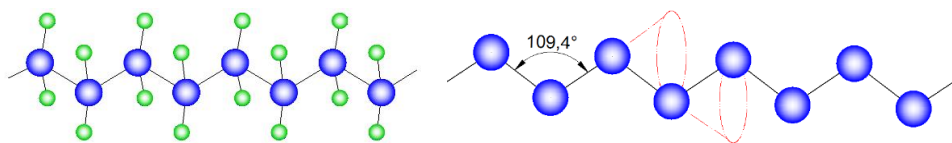


Fig. 5.1. Lanț molecular de formă zigzag.

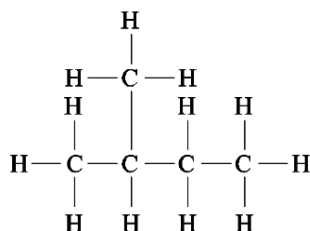
Astfel, structura materialelor polimerice un număr foarte mare de lanțuri moleculare, fiecare dintre ele putând să se răsucească și să se îndoie, ducând la agățarea și încălcirea lanțurilor învecinate. Modul de mișcare a lanțurilor influențează unele caracteristici termice și mecanice, deoarece capacitatea segmentelor de lanț de a se îndoii și de a se roti descrie comportamentul mecanic și termic al materialului polimeric. Flexibilitatea lanțurilor moleculare depinde de compoziția entității structurale. În cazul lanțurilor cu legături duble (C=C) mișcarea acestor segmente este rigidă la îndoire, iar atașarea unui grup de atomi (metil, etil sau fenil) limitează mișcarea de rotație a lanțului [2].

5.1.2. Izomerii și copolimerii

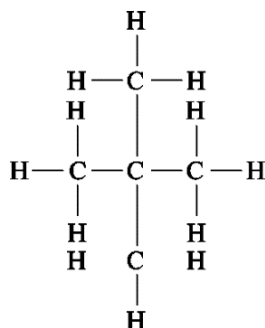
Hidrocarburile cu aceeași compoziție, dar aranjamente ale atomilor diferite, formând catene ramificate, se numesc *izomeri*.

De exemplu, *pentanul* în funcție de aranjamentul atomic are doi izomeri:

1. *Izopentanul* sau *2-metilbutanul*, al cărui aranjament atomic este:

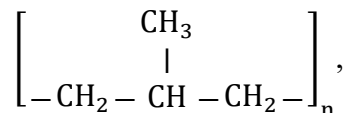


2. *Neopentanul* sau *2,2-dimetilpropanul* cu aranjamentul atomic:

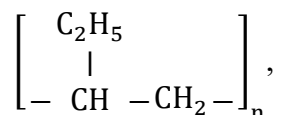


Configurația izomerică influențează unele proprietăți fizice ale hidrocarburilor precum temperaturile de topire și fierbere. Astfel, temperaturile de topire ale pentanului, izopentanului și neopentanului sunt aproximativ -130°C, -160°C și respectiv -16°C, iar temperaturile de fierbere sunt 36°C, 28°C și respectiv 9°C.

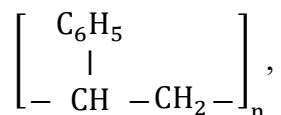
În structura materialelor polimerice există și alte multe grupări organice, dintre care cel mai frecvent se întâlnesc grupările atomice precum CH₃ (metil), C₂H₅ (etil) sau C₆H₅ (fenil), care poartă denumirea de radicali și, de obicei, sunt notate cu **R** sau **R'**. De exemplu, în compoziția materialului polimeric, care a fost denumit *polipropilenă* (PP) există gruparea CH₃, având structura



structura *polibutilenei* (PB-1) prezintă grupa etil:



iar în compoziția *polistirenului* (PS) există *gruparea fenil*:



în care această grupare este reprezentată similar *inelului de benzen* (C₆H₆), dar fără un atom de hidrogen, acesta fiind înlocuit cu un alt atom sau grupare de atomi. Gruparea fenil este reprezentată simbolic și structural în fig. 5.2.

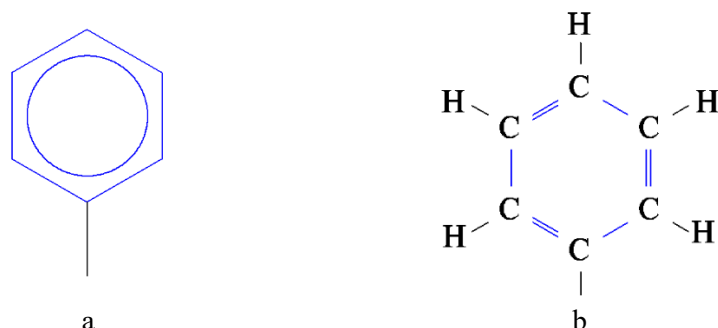
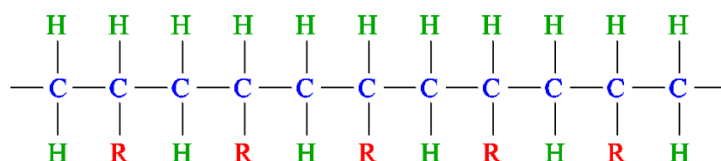


Fig. 5.2. Gruparea fenil: a) simbolic și b) structural.

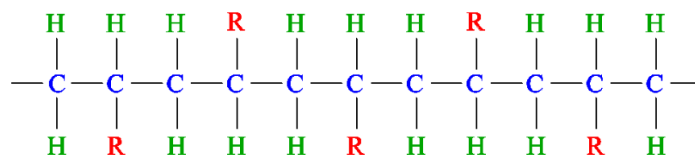
În funcție de starea izometrică a polimerilor există două subclase de polimeri:

➤ *Stereoizomerii*, care prezintă în structura lor o dispunere spațială diversă a grupelor de atomi R de-a lungul lanțurilor moleculare ale polimerilor. În general, se cunosc trei tipuri de configurații atomice ale acestor polimeri:

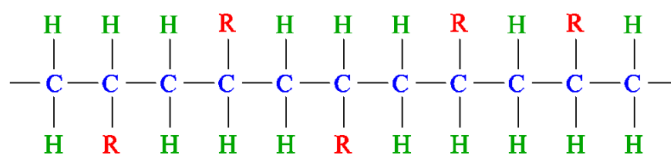
1. *Izotactică*, în care toate grupele R sunt poziționate pe aceeași parte a lanțurilor moleculare, având structura



2. *Sindiotactică*, în care toate grupările R sunt aranjate alternant de o parte și de alta a lanțurilor moleculare, formând structura



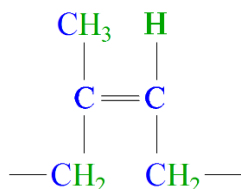
3. *Atactică*, în care toate grupările R sunt aranjate alternant de o parte și de alta a lanțurilor moleculare, formând structura



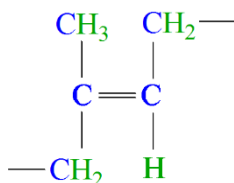
Stereoizomerii, în general nu prezintă doar una dintre configurațiile enumerate, dar prezintă mai multe tipuri de aranjamente atomice, dintre care unul este predominant, iar modificarea configurației izomerice nu este posibilă printr-o simplă rotație a legăturilor, dar este necesară întreruperea acestora, efectuarea rotației corespunzătoare și apoi reformarea. Modul de distribuire a radicalilor de-a lungul lanțurilor moleculare depinde de metoda de sinteză.

➤ *Izomerii geometrici*, care prezintă configurații diferite ale atomilor în cadrul entităților structurale repetitive cu legături covalente duble între atomii de carbon ai lanțurilor moleculare. În funcție de poziționarea radicalilor R legați de atomii de carbon, care participă la formarea legăturilor duble, se deosebesc două tipuri de configurații:

1. *Cis*, în care radicalii R și atomii de H sunt dispuși pe aceeași latură a legăturii duble a entității structurale repetitive, care prezintă structura



2. *Trans*, în care radicalii R și atomii de H sunt dispuși pe laturile opuse ale legăturii duble a entității structurale repetitive, prezentând structura



Transformarea configurației trans în configurația cis, sau invers, nu poate fi realizată printr-o simplă rotație a legăturii lanțului din cauza rigidității ridicate a legăturii duble a lanțului molecular.

În funcție de configurația izomerică structura polimerilor poate fi:

❖ *Liniară* (fig. 5.3a), în care entitățile structurale repetitive sunt unite cap la cap prin legături covalente, formând lanțuri moleculare unice și lungi, care la rândul lor sunt unite prin legături extinse de hidrogen și van der Waals. Polimerii care prezintă structură liniară sunt polietilena (PE), policlorura de vinil (PVC), politetrafluoretilena (PTFE) ș.a. (tabelul 5.2). Polimerii cu acest tip de structură se numesc *polimeri liniari*.

❖ *Ramificată* (fig. 5.3b), în care lanțurile laterale (ramurile) sunt conectate la cele principale. Polimerii cu acest tip de structură sunt denumiți

polimeri ramificați. Ramificarea lanțului principal reduce densitatea polimerului și poate rezulta prin sinterizarea polimerilor liniari din reacțiile secundare care apar. Acei polimeri care formează structuri liniare pot fi, de asemenea, ramificate. De exemplu, în funcție de densitate polietilena poate fi de înaltă densitate (HDPE – high density polyethylene) și de joasă densitate (LDPE – low density polyethylene), dintre care HDPE este un polimer liniar, iar LDPE este un polimer ramificat.

❖ *Reticulată* (fig. 5.3c), iar polimerii cu acest tip de structură se numesc *polimeri reticulați*. În acest caz lanțurile liniare adiacente sunt unite între ele prin legături covalente în diferite poziții. Reticularea poate fi realizată fie în timpul procesului de sinteză, fie prin reacții chimice ireversibile. Din categoria polimerilor reticulați fac parte elastomerii și cauciucurile (Tabelul 5.4).

❖ *Rețea* (fig. 5.3d), care este formată din monomeri multifuncționali. Acești monomeri pot realiza trei sau mai multe legături covalente active între ei, construind rețele tridimensionale. Polimerii cu astfel de structură poartă denumirea de polimeri de rețea. Polimeri rețea pot fi considerați și polimerii cu un grad foarte ridicat de reticulare, și din această categorie fac parte epoxizii, poli(2-hidroxiethyl metacrilatul) (pHEMA), poliuretanii ș.a. (tabelul 5.3). Materialele polimerice rețea prezintă rezistență mecanică și termică ridicată, însă aceste materiale nu sunt reciclabile.

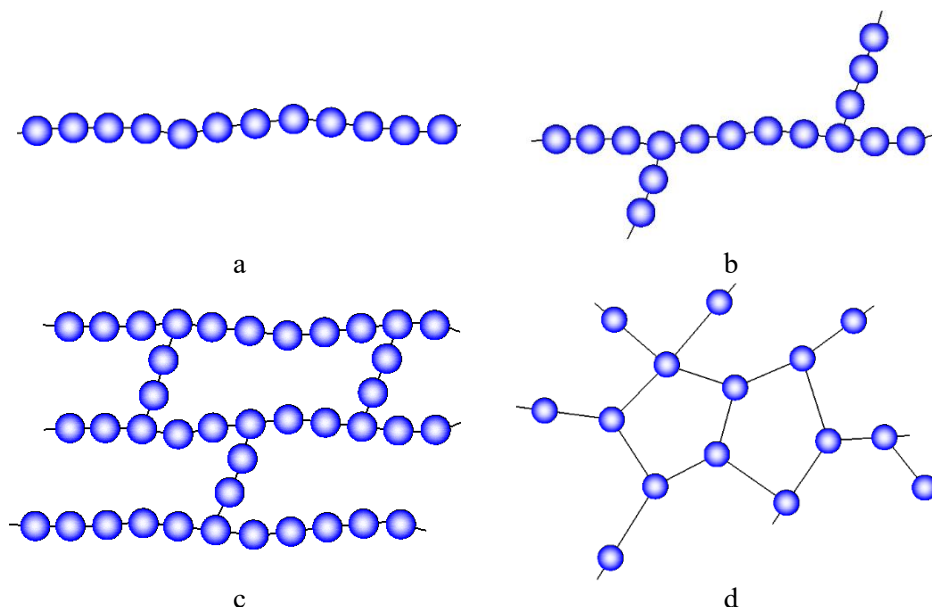


Fig. 5.3. Tipuri de structuri moleculare ale polimerilor: a) liniară; b) ramificată; c) reticulată și d) rețea.

De obicei, structura polimerilor nu prezintă un singur tip distinctiv, dar un polimer cu structură liniară predominantă conține zone limitate ale lanțurilor ramificate și reticulate.

În funcție de monomerii din componența lanțurilor moleculare, polimerii pot fi clasificați în:

1. **Homopolimeri**, a căror lanțuri moleculare sunt constituite din monomeri identici.

2. **Copolimeri**, a căror lanțuri moleculare sunt alcătuite din două sau mai multe specii de monomeri. Copolimerii pot fi grupați la rândul lor în funcție de poziția speciilor de monomeri:

a) **Copolimer alternativ**, în care speciile de monomeri sunt aranjați în secvență alternativă în structura lanțurilor polimerice (fig. 5.4a);

b) **Copolimer aleator**, în care speciile de monomeri sunt aranjați aleator în alcătuirea lanțurilor polimerice (fig. 5.4b);

c) **Copolimer bloc**, în care se utilizează un grup de atomi intermediar nerepetitiv pentru realizarea legăturii dintre două sau mai multe lanțuri moleculare (fig. 5.4c);

d) **Copolimer ramificat**, care se formează în cazul polimerilor ramificați, reticulați și rețea. Lanțurile principale și cele laterale ale acestor tipuri de polimeri sunt alcătuite din specii diferite de monomeri (fig. 5.4d).

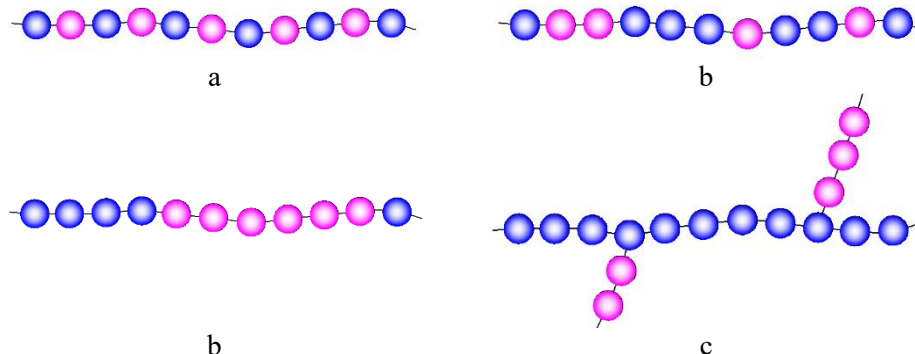


Fig. 5.4. Tipuri de copolimeri: a) alternativ; b) aleator; c) bloc și d) ramificat.

5.1.3. Starea cristalină

În funcție de poziția relativă a lanțurilor moleculare în structura materialelor polimerice, acestea pot avea structură amorfă sau structură cristalină. Astfel, materialele polimerice ale căror lanțuri moleculare prezintă poziții relative aleatorii și sunt încurcate au structură **amorfă**. În general, acest tip de structură se întâlnește în cazul polimerilor alcătuiți din lanțuri polimerice scurte. Starea **cristalină** apare printr-un aranjament spațial ordonat ale unor lanțuri moleculare liniare în structura unui material polimeric față de

alte lanțuri moleculare ale aceluiași polimer. Densitatea unui polimer cristalin este mai mare decât densitatea din același polimer și cu aceeași masă moleculară, dar în stare amorfă, deoarece lanțurile moleculare formează o structură mai compactă împreună - faza cristalină. Starea cristalină a materialelor polimerice se deosebește de cea a materialelor metalice și ceramice. *Polimeri cu structură complet cristalină nu există*, cu excepția cazului special de formare a cristalelor unice [43]. De obicei, materialele polimerice, în structura cărora există starea cristalină, sunt *polimeri semicristalini*, prezentând o combinație a stării amorfă și a stării cristaline. Structura polimerică cristalină este descrisă de trei faze: o fază amorfă, o fază cristalină și o fază intermediară mezosferă (interfață cristalină și amorfă) [44]. Din categoria materialelor polimerice semicristaline fac parte copolimerii, polietilena, polipropilena, poliesterii și nailonul [45]. Fazele cristaline pot fi analizate în termeni de celule unitare, care deseori sunt destul de complexe. Structura materialelor polimerice semicristaline prezintă regiuni cristaline dispersate în faza amorfă, deoarece îndoirea, răsucirea și încurcarea lanțurilor moleculare alcătuiesc faza amorfă și împiedică ordonarea exactă a fiecărui segment de lanț, influențând *gradul de cristalinitate* a polimerului. Acest parametru descrie volumul procentual al zonelor cristaline în faza amorfă. Gradul de cristalinitate poate varia de la 100% fază amorfă până la aproximativ 95% fază cristalin și poate fi determinat cu relația [2]:

$$\% G_d = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100, \quad (5.1)$$

unde ρ_s – densitatea polimerului semicristalin, ρ_a – densitatea aceluiași polimer în stare amorfă și ρ_c – densitatea aceluiași polimer în stare perfect cristalină. Gradul de cristalinitate poate fi determinat și în funcție de masa moleculară medie [2]:

$$G_d = \frac{M_n}{m}, \quad (5.2)$$

unde m este masa moleculară a entității structurale repetitive în structura materialului polimeric, iar M_n - fracția numerică a lanțurilor polimerice.

Gradul de cristalinitate și masa moleculară medie influențează proprietățile fizice ale polimerilor și comportamentul acestora la diverse solicitări mecanice. Masa moleculară medie a polimerilor se determină în funcție de următoarele două mărimi:

1. *fracția numerică* a lanțurilor polimerice x_i , masa moleculară fiind notată M_n , care se calculează cu ecuația:

$$\overline{M_n} = \sum x_i M_i, \quad (5.3)$$

unde M_i este masa fracției numerice a lanțurilor moleculare x_i .

2. *fracția masică* a lanțurilor polimerice m_i , masa moleculară fiind notată M_m , care se calculează cu ecuația:

$$\overline{M_m} = \sum m_i M_i, \quad (5.4)$$

unde M_i este masa lanțurilor moleculare cu fracția masică m_i . Astfel, în funcție de gradul de cristalinitate în faza amorfă a materialelor polimerice se regăsesc zone cristaline, care se numesc *cristalite* și reprezintă o aliniere exactă a lanțurilor moleculare [46]. Cristalitele au formă regulată lamelară, cu grosimi de la aproximativ 10 nm până la 20 nm și cu lungimi de ordinul a 10 μm [2]. De cele mai multe ori cristalitele formează structuri multistrat, iar distribuția acestora în structura polimerilor este aleatorie.

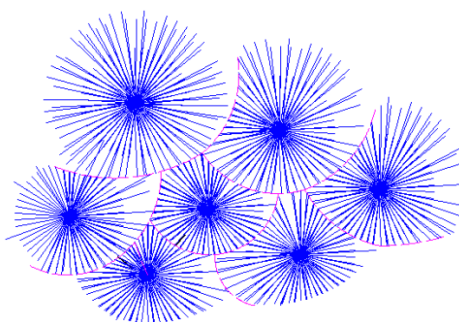


Fig. 5.5. Imagine schematică a sferulitelor.

În structura polimerilor liniari neramificați prin procesul de cristalizare din topitură se formează zone sferice semicristaline denumite *sferulite*. Sferulita este formată din lamele pliate în lanț extinse radial aleatoriu spre exterior nucleu central cristalin și separate de faza amorfă [47]. În structura polimerilor cristalini sferulitele pot fi considerate a fi grăunți asemănător materialelor metalice și ceramice policristaline, însă trebuie să se țină cont că fiecare sferulită este semicristalină. În fig. 5.5 este prezentată o imagine schematică a unui polimer semicristalin, a cărui structură conține sferulite.

5.1.4. Solidificarea materialelor polimerice

Procesul de solidificare a materialelor polimerice se poate realiza prin următoarele reacții de sinteză:

❖ *Polimerizarea* este o reacție în lanț, care se produce prin aplicarea unui inițiator. Acesta este o substanță adăugată intenționat pentru a capta un electron al legăturii duble $\text{C}=\text{C}$. Polimerizarea începe prin formarea unui centru activ prin reacția care se produce între inițiator ($\text{R}\cdot$) și monomer.

Molecula activă sau radicalul liber adăunează la legătura dublă a altui monomer prin captarea unui electron al acestuia și formează un radical mai mare. În acest caz atomii de carbon cu o legătură liberă sunt capabili să adăuneze la o altă unitate structurală, completându-și astfel numărul de electroni. Rezultă că numărul de legături libere active ale unui monomer determină *funcționalitatea* acestuia. Monomerii care pot forma două legături covalente sunt *bifuncționali*, iar cei care pot forma trei legături covalente sunt *trifuncționali*. Etapa de formare a centrului activ este reprezentată schematic ca un exemplu în cazul polietilenei în fig. 5.6a.

În continuare prin acțiunea legăturilor libere active ale moleculelor formate asupra monomerilor cu legături duble se creează și cresc lanțurile moleculare ale polimerilor (fig. 5.6b). Prin crearea legăturilor covalente starea moleculei care a primit electronul de la monomer devine stabilă, iar monomerul care a cedat electronul devine activ și anexează electronul următorului monomer. Procesul de creștere a lanțurilor polimerice prin reacții de transfer a electronilor durează atâta timp cât capetele libere ale lanțurilor moleculare sunt active și pot atașa în continuare unități structurale.

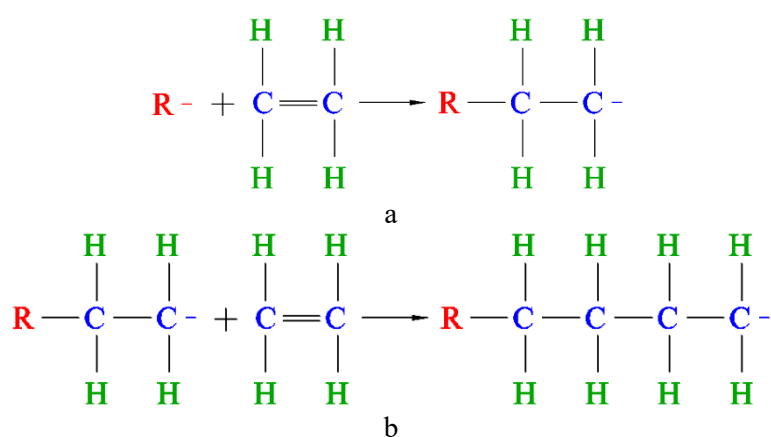


Fig. 5.6. Procesul de polimerizare a polietilenei: a) formarea centrului activ; b) creșterea lanțului molecular.

Procesul de creștere a lanțurilor moleculare se întrerupe prin formarea legăturilor covalente între capetele active ale lanțurilor moleculare. Întreruperea creșterii lanțurilor se produce prin două tipuri de reacții [1]:

- ✓ *de combinare*, prin care capetele active a două lanțuri se întâlnesc și formează legătura covalentă (fig. 5.7a);
- ✓ *de disproporționare*, prin care are loc unirea capătului activ al unui lanț cu capătul inactiv al altui lanț, legătura realizându-se prin transferul unui atom de hidrogen de la un lanț la celălalt lanț (fig. 5.7b).

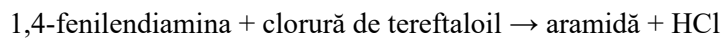
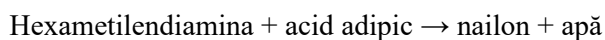
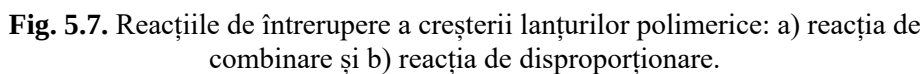


Fig. 5.8. Solidificarea prin reacția de policondensare a nailonului (a) și a aramidei (b).

În urma realizării procesului de polimerizare nu rezultă produse secundare de reacție spre deosebire de următoarele două procese de solidificare a materialelor polimerice.

❖ **Policondensarea** este procesul de formare a lanțurilor moleculare în urma reacției dintre două molecule organice, din care rezultă și substanțe

secundare precum apa sau acidul clorhidric. Astfel, prin reacția de policondensare polimerii solidificați au o compoziție chimică diferită de cea a monomerilor din care s-au format. În fig. 5.8a este reprezentat schematic procesul de formare a lanțurilor moleculare ale nailonului, care este o fibră polimerică sintetică și face parte din categoria poliamidelor. În figura 5.8b este prezentată reacția de formare a aramidei, care este o altă fibră polimerică sintetică din clasa poliamidelor aromatice.

❖ **Poliadiția** este procesul de formare a lanțurilor polimerice în urma reacțiilor produse între grupările atomice funcționale ale moleculelor cu grad redus de polimerizare, cum ar fi dimerii, trimerii și oligomerii. Reacția de poliadiție se realizează asemănător celei de policondensare, însă fără eliminarea unei substanțe secundare. În figura 5.9 este reprezentată reacția de poliadiție prin care are loc formarea poliuretanului.

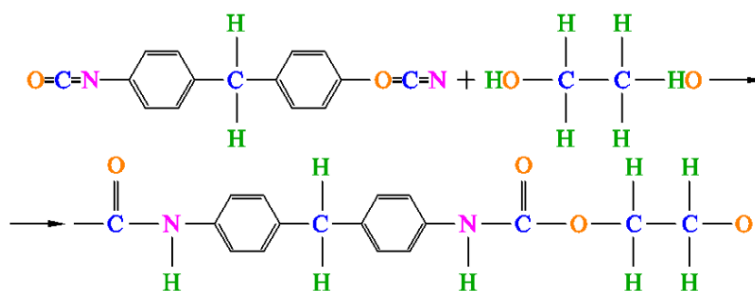


Fig. 5.9. Solidificarea poliuretanului prin reacția de poliadiție.

5.1.5. Defectele în structura materialelor polimerice

Polimerii prezintă defecte punctiforme, liniare, de suprafață și de volum atât la suprafața materialului cât și în interior, dar care diferă de cele ale materialelor metalice și ceramice datorită macromoleculelor formate din lanțuri polimerice și de natura stării cristaline.

Defectele punctiforme în structura polimerilor se consideră a fi, de obicei, capetele lanțurilor moleculare, care sunt asociate cu **vacanțele** (figura 5.10). Acest tip de defecte apar și la capetele ramurilor lanțurilor moleculare sau la capetele segmentelor de lanț care ies din polimer. Lanțurile polimerice pot fi întrerupte și de **atomi străini** (impurități) prezenți în structura polimerilor, care constituie un alt tip de defect punctiform. În zonele cristalizate apar defecte punctiforme asemănătoare materialelor metalice precum vacanțe, atomi sau ioni interstițiali. Unii atomi/ioni străini pot forma legături cu lanțurile moleculare ale polimerilor sau pot forma ramuri scurte în structura acestora. Acești atomi/ioni pot să apară în structura polimerilor întâmplător sau pot fi introduși în mod intenționat în vederea îmbunătățirii proprietăților electrice, termice, mecanice ș.a.

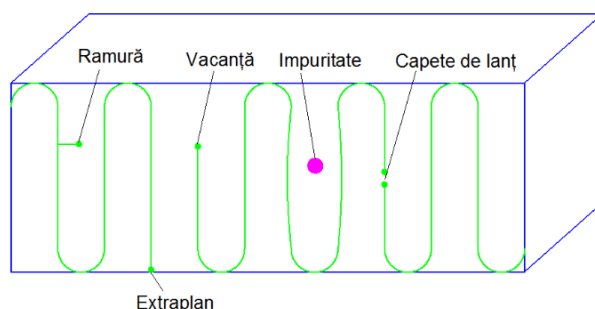


Fig. 5.10. Defecte punctiforme în zonele cristaline ale polimerilor.

În cristalele unice polimerice apar defecte liniare precum sunt *dislocațiile marginale* și *elicooidale*. Woo și alții [48] au analizat prin aplicarea microscopiei cu forță atomică (AFM) dislocațiile existente în sferulitele unui cristal unic lamelar al unui film de poli decameten tereftalat (P12T) cristalizat la temperatura de 110°C. Ei au determinat că aceste defecte apar în zone de inter-bandă și intra-bandă.

Dislocațiile intra-bandă provin din nepotrivirea benzilor circulare formate prin încercuire elicooidală, care tind să se alinieze în linie dreaptă peste sferulită. Dislocația apare de forma unui arc convex ca parte a benzii, care descrie intersecția ușor dislocată a două porțiuni ale benzii circulare cu un anumit decalaj. Acest decalaj este mai mare la benzile interioare și scade spre benzile exterioare. Apariția dislocațiilor intra-bandă pot fi cauzate de modificarea bruscă a direcției cristalelor, datorită scurgerii periodice sau a deficienței lanțurilor topite de P12T necesare în procesul de cristalizare a filmului. Defectele în zonele de inter-bandă se află în interfețele dintre benzile concentrice succesive, unde ciclul de creștere apare din nou pentru a forma o bandă nouă după precipitare în procesul de cristalizare. În general, benzile fără dislocații ale unui cristal polimeric unic are structura de forma șindrilei, cristalele având formă circumferențială cu margini neregulate.

Distorsiunile inter-bandă pot fi cauzate de precipitarea cristalelor în jos și schimbarea direcției lor dintr-o dată, datorită scurgerii periodice sau a deficienței lanțurilor topite de P12T necesare în procesul de cristalizare a filmului. Astfel, lamelele în sferulite nu cresc continuu, dar prin întreruperi intermitente, cu o perioadă de întrerupere în funcție de temperatura de cristalizare, grosimea filmului ș.a. Distorsiunile intra-bandă, pot fi produse prin creșterea dislocației elicooidale, unde orientările cristalele se modifică.

În structura materialelor polimerice se întâlnesc și defecte de suprafață, care, de obicei, apar la limita dintre două regiuni cristaline adiacente, limita dintre o regiune cristalină și o regiune amorfă și la limitele sferulitelor, fiind numite și *defecte de interfață*.

Defectele de volum care pot să apară în structura materialelor polimerice sunt *incluziunile* formate din particule străine, *particulele*

aditivilor cu aderență interfacială redusă, *regiunile necristalizate* și *porii* care se întâlnesc cel mai frecvent. Apariția defectelor de volum în polimeri, de obicei, depinde de procesul tehnologic de fabricare a acestora.

Alte defecte caracteristice polimerilor sunt încălcire slabă a lanțurilor moleculare, legături suprasolicitate între lanțuri și reticularea slabă a polimerilor.

5.2. Tipuri de materiale polimerice

În general, materialele polimerice pot fi clasificate după mai multe criterii. În această lucrare materialele polimerice vor fi grupate după natura surselor de proveniență și biodegradabilitate. Astfel, în funcție de aceste criterii materialele polimerice se clasifică în *polimeri sintetici* (de origine petrolieră) și *polimeri naturali* sau *biopolimeri* (de origine vegetală, animală, insecte și microorganisme), dintre care cele mai frecvent utilizate materiale polimerice sunt prezentate în continuare.

5.2.1. Polimeri sintetici

Polimerii sintetici sau convenționali, în general, sunt produse de origine petrolieră și prezintă o gamă largă de diverse aplicații în toate domeniile. În funcție de starea materiei prime, configurația izomerică și comportamentul la temperaturi ridicate, polimerii sintetici sunt grupați în *polimeri termoplastici*, *polimeri termorigizi* și *elastomeri* sau *cauciucuri*.

5.2.1.1. Polimeri termoplastici

Polimerii din această categorie în funcție de configurația izomerică pot fi liniari sau ramificați, iar structura acestora poate fi amorfă sau semicristalină. Unele materiale polimerice din această categorie precum polietilena cu densitate mare (HDPE), polietilena tereftalată (PET) polipropilena (PP) ș.a. sunt reciclabile și reutilizabile, putând fi prelucrate nelimitat fără a depăși temperatura lor de degradare. La încălzire materialele termoplastice se înmoaie și pot fi prelucrate în această stare printr-o varietate de procese tehnologice de extrudare și turnare. În tabelul 5.2 sunt prezentate unele caracteristici ale polimerilor termoplastici cei mai răspândiți.

Polietilena (PE) este materialul polimeric cel răspândit și utilizat din această categorie. PE se obține prin reacția de polimerizare a etilenei, entitatea structurală repetitivă C_2H_4 . Este aplicat aproximativ în toate domeniile, în special, în fabricarea ambalajelor (pungi, folii, sticle, caserole ș.a.). Utilizarea polietilenei este limitată în industria constructoare de mașini din cauza durtății reduse, a rezistenței mecanice și a celei la atacuri chimice scăzute. În funcție de densitate cele mai importante tipuri de polietilenă sunt:

➤ **Polietilena cu densitate redusă** (LDPE – low density polyethylene), care se produce la temperatura mediului ambiant. Are structură moleculară ramificată, care nu permite macromoleculelor să formeze o structură cristalină. Este ductilă, prezentând rezistență redusă la solicitări de tracțiune, dar reziliență ridicată. Se utilizează la producerea de pungilor de plastic, diverselor tipuri de recipiente, sticle, piese din plastic, tuburi etc.

➤ **Polietilena cu densitate ridicată** (HDPE – high density polyethylene), care se produce la temperatură ridicată ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) și presiune ridicată ($\sim 10^3$ atm). Are o structură mai puțin ramificată comparativ cu LDPE, este mai rigidă și mai rezistentă la solicitări mecanice. Este utilizată pentru fabricarea pungilor de plastic, sticle, recipiente, scaune și mese, echipamente de protecție, plase, tobogane, materiale compozite etc.

Polipropilena (PP) este un material polimeric cu densitate mică format din monomerul C_3H_6 . Acest polimer face parte din subgrupa stereozomerilor, prezentând cele trei tipuri de aranjamente atomice: izotactică, sindiotactică și atactică [49], însă în comerț structura polipropilenei este, de obicei, formată dintr-un amestec de 75% izotactic și 25% atactic [50]. Starea cristalină depinde de aranjamentul atomic din structura acestuia: polipropilena atactică este amorfă, iar polipropilena izotactică și sindiotactică este semicristalină. Prezintă rezistență bună la substanțe chimice, rezistență bună la uzură, rezistență la fluaj, este rigidă și dură și are cost scăzut. Dezavantajele acestui polimer sunt degradarea termooxidativă și inflamabilitatea ridicată [51]. Este utilizat pentru producerea ambalajelor, recipientelor, caserolelor pentru păstrarea produselor alimentare, fibrelor și țesăturilor, jucăriilor, tuburilor etc.

Polistirenul (PS) este un alt material polimeric, care are densitatea mai mare decât PE și PP. Acest polimer este format din monomerii C_8H_8 denumiți **stireni** și poate avea cele trei tipuri de aranjamente atomice: izotactică, sindiotactică și atactică. În mod asemănător polipropilenei, starea cristalină a polistirenului depinde de aranjamentul atomic din structura acestuia, având, astfel, stare amorfă polistirenul atactic și stare semicristalină polistirenul izotactic și cel sindiotactic. Rigiditatea și fragilitatea acestui polimer depinde de direcția de atașare a grupării fenil. Astfel, în cazul atașării aleatorii a acestei grupări, polistirenul devine rigid și fragil. Polistirenul în stare amorfă prezintă rezistență redusă la atac chimic. În general, din cauza rezistenței mecanice reduse acest polimer are aplicații limitate în industria constructoare de mașini, fiind folosit mai mult pentru fabricarea ambalajelor, izolatoarelor în domeniul electric, jucăriilor, articole de uz casnic ș.a.

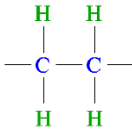
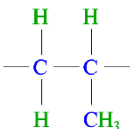
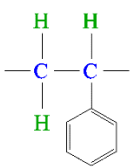
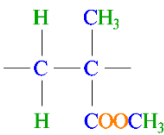
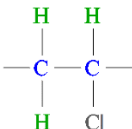
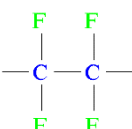
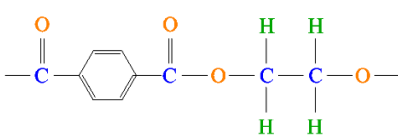
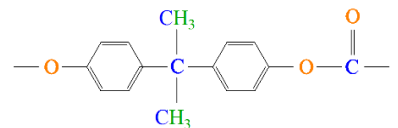
Polimetacrilatul de metil (PMMA) este un polimer termoplastic transparent, care se numește **plexiglas** sau **sticlă acrilică** și se obține prin polimerizarea metil metacrilatului ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$). În mod similar, în funcție de cele trei tipuri de aranjamente atomice polimetacrilatul de metil poate fi izotactic, sindiotactic și atactic. În comerț cel mai frecvent se utilizează

PMMA atactic. Structura polimetacrilatului de metil este amorfă și se caracterizează prin rigiditate și fragilitate ridicată asemănător sticlei. Polimetacrilatul de metil (PMMA) este un polimer ușor și nu conține potențiale subunități dăunătoare precum bisfenolul-A găsit în alți polimeri [52]. S-a demonstrat că PMMA este biomaterial de lungă durată utilizat în ortopedie în înlocuirea articulațiilor, chirurgia coloanei vertebrale și stomatologie [53], dar nu este un material biodegradabil. Prezintă majoritatea proprietăților sale apropiate de cele ale clorurii de vinil clorinat (CPVC), însă densitatea și rezistența la impact mai mici. Temperatura de degradare este mai mare decât cea a vinilurilor. PMMA prezintă rezistență bună la intemperii, dar este sensibil la mulți solvenți și se poate fisura în cazul expunerii la unii alcooli și detergenți [54]. Datorită transparenței, durității, rigidității și rezistenței ridicate la radiații ultraviolete și condiții teribile, PMMA înlocuiește ideal sticla, fiind astfel aplicat în producerea plafoanelor luminoase, lentilelor auto, capacelor ale diferitor corpuri de iluminat, fibrelor optice ș.a.

Policlorura de vinil (PVC) este polimerul cu un conținut mai mare de 50% de clor [55] și se obține prin polimerizarea monomerului de clorură de vinil (C_2H_3Cl). PVC-ul este un polimer amorf are două forme de bază: rigidă și flexibilă. PVC-ul rigid este de trei tipuri: tipul I, tipul II și CPVC. Tipul II prezintă rezistență chimică mai mică decât tipul I, dar caracteristici mai bune la impact, însă la temperaturi ridicate CPVC-ul prezintă o rezistență o mai mare. PVC-ul poate fi utilizat într-o gamă largă de temperaturi și la temperaturi scăzute rezistența, flexibilitatea și durabilitatea acestuia nu suferă modificări. De asemenea, prezintă stabilitate și rezistență chimică foarte bună. Acest polimer poate fi sudat ușor pe alte materiale polimerice prin aplicarea a diverse metode [56]. Ambele forme ale PVC-ului sunt utilizate în producerea pardoselii, gardurilor și ambalajelor. Forma rigidă se aplică în fabricarea sticlelor, cutiilor, blisterelor, ferestrelor etc. PVC-ul flexibil este aplicat producerea ambalajelor, foliilor, carcaselor industriale, etichetelor, indicatoarelor ș.a.

Politetrafluoretilenă (PTFE) este un polimer termoplastic termostabil cu greutate moleculară ridicată, care este cunoscut foarte bine în zilele noastre sub denumirea de **Teflon**. Politetrafluoretilena este un polimer liniar semicristalin cu structură simplă, obținut prin polimerizarea tetrafluoretilenei (C_2F_4). În stare solidă acest polimer prezintă în structura sa ~ 92–98% fază cristalină. PTFE este aplicat în sistemele de acoperiri antiaderente cu două straturi (grund și strat de acoperire) datorită celei mai ridicate temperaturi de funcționare (~ 260°C) comparativ cu alți fluoropolimeri, rezistență chimică ridicată, coeficient de frecare extrem mic și rezistență la abraziune bună [57]. Datorită cristalinității ridicate temperatura de topire este ridicată (~ 330°C).

Tabelul 5.2. Polimeri termoplastici.

Denumire	Monomer	Stare solidă	Densitate [g/cm ³]
Polietilena (PE)		semicristalină	0,91 – 0,96
Polipropilena (PP)		amorfă și semicristalină	0,85 – 0,94
Polistirenul (PS)		amorfă și semicristalină	0,96 – 1,05
Polimetacrilatul de metil (PMMA)		amorfă	~ 1,18
Policlorura de vinil (PVC)		amorfă	1,1 – 1,45
Politetrafluoretilenă (PTFE)		semicristalină	~ 2,2
Polietilena tereftalată (PET)		amorfă și semicristalină	1,37 – 1,45
Policarbonații (PC)		amorfă	~ 1,21

În stare topită vâscozitatea acestui polimer este atât de mare încât particulele de PTFE cu greutate moleculară mare nu curg, dar se sinterizează

asemănător metalelor sub formă de pulbere. Astfel, chiar și la temperaturi mai mari decât cea de topire particulele de PTFE în punctele de contact se lipesc unul de celălalt și formează particule mai mari [56]. PTFE este utilizat în acoperiri antiaderente pentru tigăi, oale și alte vase de gătit, în acoperirile de protecție împotriva coroziunii și atacurilor chimice pentru containere și conducte și producerea pieselor în industria constructoare de mașini.

Polietilena tereftalată (PET) este un poliester stabil din punct de vedere chimic și este alcătuit din monomeri de etilenă tereftalat ($C_{10}H_8O_4$). În funcție de procedeele de elaborare acest polimer poate fi obținut în stare amorfă sau semicristalină. Datorită stabilității în intervalul de temperaturi de la $-60^{\circ}C$ la $220^{\circ}C$, greutatea redusă, rezistenței chimice excelente, proprietăților bune de barieră și a rezistenței ridicate la tracțiune, acest material este utilizat pe larg în producerea ambalajelor (folii, caserole și, în special, sticle de plastic) [58]. De asemenea, polietilena tereftalată se utilizează în fabricarea fibrelor și țesăturilor utilizate în aplicații medicale [59], pieselor turnate în domeniul construcțiilor de mașini, izolatoarelor electrice ș.a.

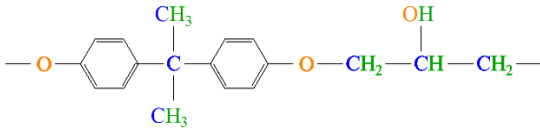
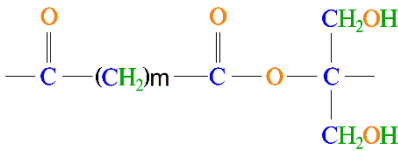
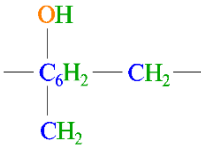
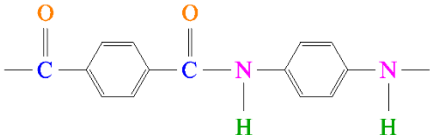
Policarbonații (PC) sunt un polimer amorf constituit din monomerii $C_{16}H_{14}O_3$ (Tabelul 5.2). Acest material termoplastic este dur, prezintă stabilitate dimensională, rezistență mecanică ridicată, rezistență la temperaturi scăzute cu valori de până la aproximativ $-100^{\circ}C$, rezistență chimică, rezistență ridicată la intemperii ș.a. Policarbonatul este foarte transparent și prezintă proprietăți superioare multor tipuri de sticlă. Astfel, acest polimer este utilizat în producerea plăcilor pentru mansarde, acoperiș, cabine de duș etc., a panourilor de protecție, panourilor pentru sere, parbrizelor și geamurilor, copertinelor, căștilor de protecție, vizierelor și în multe alte aplicații, acest material termoplastic fiind important în inginerie.

5.2.1.2. Polimeri termorigizi sau rășini

Materialele polimerice termorigide sau rășinile în funcție de configurația izomerică pot avea o structură reticulată sau rețea. Spre deosebire de polimerii termoplastici, cei termorigizi nu pot fi topiți și reciclați și după polimerizare la temperaturi ridicate nu se înmoaie, dar se carbonizează și se descompun. Sunt duri, rigizi și prezintă rezistență la deformare sau fluaj la temperaturi ridicate, modul, rezistență la abraziune și stabilitate dimensională superioare termoplasticelor. În această grupă de materiale sunt incluse rășinile fenolice, epoxizii, poliesterii nesaturați, poliamidele ș.a. Polimerii termorigizi sunt utilizați în diverse aplicații, dintre care cel mai des sunt folosiți în elaborarea matricei materialelor compozite datorită ușurinței procesării lor. De obicei, materialele termorigide sunt formate din două sau mai multe componente. Componentele de bază necesare elaborării acestor tipuri de polimeri sunt rășina (componenta de bază) și întăritorul (agent de solidificare). Solidificarea polimerilor începe după efectuarea amestecului

componentelor, care poate fi realizat fie la temperatura camerei, fie la temperaturi mai ridicate conform specificațiilor producătorului. Solidificarea polimerilor termorigizi se realizează prin reacția de policondensare. Structura acestor polimeri prezintă legături puternice primare în întreg conținutul lor, asemănându-se unei molecule mari. Proprietățile lor depind de timpul, căldura sau aplicarea unui catalizator în procedeul tehnologic de elaborare a acestora. Termorigizii cei mai des utilizați în diverse aplicații sunt prezentați în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Polimeri termorigizi.

Denumire	Monomer	Starea solidă	Densitate [g/cm ³]
Epoxizi		amorfa	1,2 – 1,4
Poliesteri nesaturați		amorfa	1,1 – 1,4
Fenol formaldehide		amorfa	~ 1,27
Poliamide		amorfa	1,4 – 1,7

Rășinile epoxidice sunt lichide organice cu greutate moleculară mică și sunt utilizate pe scară largă în toate ramurile ingineriei. Aceste materiale se caracterizează prin deținerea a cel puțin două grupări epoxidice, dintre care două grupări existente în structura celor mai frecvent utilizate rășini epoxidice sunt prezentate în fig. 5.11. În timpul procesului de polimerizare nu există eliminare a apei, epoxizii prezintă o contracție mai mică la solidificare comparativ cu alte materiale termorigide. Aproximativ 80 - 90% din rășinile epoxidice sunt solidificate prin reacția bisfenolului A (C₁₅H₁₆O₂) sau a epiclorhidrinei (C₃H₅ClO) (fig. 5.12) pentru a rezulta un polimer, de exemplu, cu structura prezentată în tabelul 5.3.

Grupa epoxizilor includ o gamă largă de sisteme polimerice, care se deosebesc între ele prin raportul rășină/întăritor, vâscozitate, timpul de inițiere a reacției de polimerizare, durata de polimerizare, temperatura la care se realizează amestecul și multe alte caracteristici și proprietăți ale acestora înainte și după polimerizare.



Fig. 5.11. Grupări epoxidice.

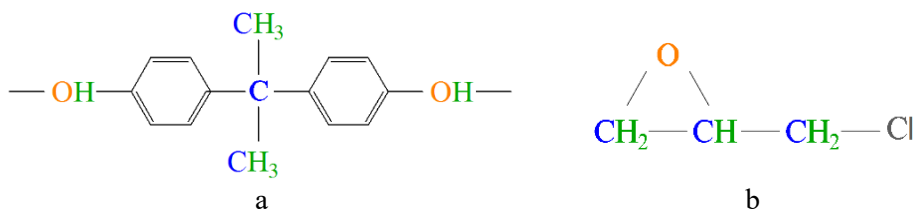


Fig. 5.12. Bisfenol A (a) și epiclorhidrina (b)

În general, după polimerizare epoxizii prezintă rigiditate ridicată, rezistență la solvenți, comportament bun la temperatură și aderență ridicată la lipirea acestora metal, sticlă, lemn, ceramică, sticlă ș.a. Oferă o gamă largă de proprietăți prin adăugarea diferitor tipuri de aditivi, plastifianți, solvenți etc., obținându-se diverse materiale de la cele moi și flexibile până la materiale rigide cu proprietățile electrice, chimice și mecanice excelente. Epoxizii cunosc o varietate largă de utilizări precum sunt acoperirile de protecție, adezivii, încapsularea componentelor circuitelor electrice și electronice, turnarea pieselor mari, pardoselilor și multe altele, dar cea mai semnificativă aplicație tehnologică a rășinilor epoxidice este formarea materialelor compozite, având rol de matrice polimerică, care sunt folosite în construcția automobilelor, aeronavelor, navelor maritime, echipamente sportive etc.

Poliesterii termorigizi în funcție de structura lor se clasifică în: poliesteri alchidici și poliesteri nesaturați. Poliesterii alchidici se obțin prin condensarea acizilor dibazici sau a anhidridelor și a alcoolilor polihidrici. Dintre rășinile alchidice (gliptale) cele mai utilizate sunt rășinile pe bază de glicerol, anhidridă ftalică și acizi monocarboxilici, care cel mai frecvent sunt aplicate în industria vopselelor și lacurilor. Poliesterii nesaturați conțin în lanțul molecular primar monomeri nesaturați precum anhidrida maleică sau izomerul său trans (acid fumaric), care oferă poziții vacante pentru reacții ulterioare. Poliesterii termorezistenți au o structură puternic reticulată, în care densitatea rețelei depinde de locurile disponibile de ramificare fie prin

nesaturare, fie prin multifuncționalitate [60]. Rășina poliesterică nesaturată tinde să îmbătrânească sub acțiunea mediilor oxidante precum acidul sulfuric concentrat, acidul azotic ș.a., în special, la temperatură. Rezistența poliesterilor nesaturați la medii agresive este scăzută datorită existenței multor legături esterice în lanțurile moleculare ale acestora, care se vor descompune prin hidroliză în acid sau alcaliu fierbinte [61]. Rășina poliesterică prezintă rezistență la apă, rezistență la intemperii, rezistență la îmbătrânire și cost redus. În comparație cu epoxizii, poliesterii prezintă o rezistență mai scăzută la temperatură, raport rezistență mecanică – greutate și stabilitate dimensională mai reduse, însă din punct de vedere economic sunt mai rentabili [62].

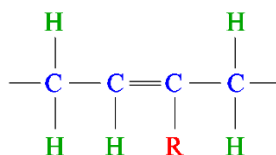
Fenol formaldehida, care se mai numește **bachelită**, este un polimer termorigid din clasa fenoplastelor, fiind obținută prin reacția de policondensare dintre fenoli și aldehide formice într-un mediu alcalin. De obicei, rășina fenol formaldehidică se aditivează cu pulbere de lemn, mica, azbest, grafit, fibre de sticlă, nailon etc. pentru îmbunătățirea proprietăților electrice, rezistenței la temperaturi ridicate, rezistenței mecanice ș.a. Din categoria materialelor polimerice termorigide, acest polimer este unul dintre cei mai rezistenți termorigizi la fluaj. În general, fenol formaldehida prezintă rezistență la compresiune foarte mare și cost redus, se utilizează ca adeziv pentru lemn, iar prin aditivarea cu pulberi metalice, azbest, fibre scurte de sticlă etc. este aplicată în producerea roților dințate, garniturilor de frâne auto, camelor ș.a.

Poliamidele sunt considerate polimeri ingineresti și sunt alcătuite din diamine și dianhidride (tabelul 5.3). Acești polimeri prezintă rezistență foarte bună și stabilitate termică la temperaturi $>500^{\circ}\text{C}$, rezistență chimică și rezistență mecanică. Coeficientul de dilatare termică a acestor polimeri este scăzut și au proprietăți dielectrice excelente [63]. Pentru îmbunătățirea rezistenței la frecare poliamidele pot fi aditivate cu pulberi de lubrifianți solizi precum grafitul sau disulfură de molibden (MoS_2). Datorită rezistenței ridicate la rupere, flexibilității, biocompatibilității, coeficientului de frecare redus, rezistenței ridicate la tracțiune, poliamidele sunt utilizate în producerea tuburilor în domeniul medical. De asemenea, acești polimeri sunt folosiți pentru producerea rulmenților, bușelor, izolatoarelor electrice, prizelor, filmelor transparente optice, adezivilor etc.

5.2.1.3. Elastomeri sau cauciucuri

Cauciucurile sau elastomerii formează un alt grup de materiale polimerice. După configurația lanțurilor moleculare sunt aproape liniari, care aleatoriu prezintă legături încrucișate, a căror legături secundare se topesc la temperatura camerei [19]. Datorită legăturilor încrucișate aceste materiale

polimerice prezintă „memoria formei”, revenind, astfel, la forma inițială după întreruperea efortului aplicat. Formula generală a unor elastomeri este:



în care poziția R este ocupată de H, CH₃ sau Cl.

Din această categorie de polimeri fac parte și stiren-butadiena și cauciucul siliconic, care nu respectă formula prezentată mai sus. De obicei, elastomerii pot fi materiale termorigide supuse procesului de vulcanizare sau materiale termoplastice. Vulcanizarea este un tratament termic realizat cu o anumită substanță precum sulf, oxizii metalici, peroxizii etc. sau la temperatura camerei, care se aplică cauciucului natural sau unor polimeri termorigizi pentru modificarea structurii în vederea îmbunătățirii elasticității acestora. Elastomerii termoplastici nu se supun procesului de vulcanizare și prezintă o combinație a proprietăților termoplasticelor cu elasticitatea. În tabelul 4.4 sunt prezentate unele caracteristici ale celor mai uzuali elastomeri.

Poliizoprenul (*cauciucul natural*) este format din lanțuri moleculare lungi, care sunt răsucite și încurcate aleatoriu și au flexibilitate suficientă de a permite materialului să se deformeze foarte mult [64]. În starea naturală, acest tip de cauciuc nu-și poate recupera complet forma și dimensiunile inițiale după deformările mari suferite, deoarece la depășirea limitei de elasticitate se produce alunecarea ireversibilă a moleculelor una peste alta. Din această cauză pentru prevenirea acestei alunecări, cauciucul este supus procesului de vulcanizare cu sulf. Prin aplicarea acestui tratament se formează legături încrucișate între lanțurile adiacente, care nu afectează dispunerea aleatorie a moleculelor și modul lor de răsucire și încurcare, permițând întinderea și desfacerea acestora în timpul deformării cauciucului și recuperarea formei și dimensiunilor inițiale după îndepărtarea forței aplicate.

Cauciucul natural este utilizat pentru producerea a două tipuri de cauciucuri: cauciuc moale și cauciuc dur. Cauciucul moale prezintă proprietăți bune de prelucrare, dar stabilitate chimică redusă, și este utilizat pentru căptușeli în cazuri de solicitare, care implică uzura abrazivă, dar fiind necesară evitarea atacurilor chimice majore [65]. Se utilizează în producerea încălțămintei, diferitor articole sportive, anvelopelor, bușelor, garniturilor, bureților ș.a.

Polibutadiena (*cauciucul sintetic*) se formează prin polimerizarea monomerului 1,3-butadienă (C₄H₆) prin utilizarea unui metal cu rol de catalizator, cum ar fi Co, Li, Ni etc. Catalizatorul influențează poziționarea radicalilor R legați de atomii de carbon, care participă la

formarea legăturilor duble. Astfel, raportul configurațiilor *cis* – *trans* ale polibutadienei variază în funcție de catalizatorul aplicat. Configurația *trans* limitează îndoirea, răsucirea și încurcarea lanțurilor polimerice, ducând la formarea regiunilor microcristaline în cauciuc prin alinierea lanțurilor moleculare. Configurația *cis* permite îndoirea, răsucirea și încurcarea lanțurilor polimerice, ducând la formarea regiunilor amorse mai mari în cauciuc, împiedicând alinierea lanțurilor moleculare. În cazul utilizării cobaltului, nichelului și titanului cu rol de catalizator, configurația *cis* constituie ~ 93-96% din structura cauciucului și formează o structură ramificată, ducând la micșorarea vâscozității și reducerea rezistenței mecanice. Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice se utilizează neodimului (Nd). În acest caz polibutadiena va avea o structură aproape liniară și o configurație *cis* de ~ 98%.

Tabelul 5.4. Elastomeri.

Denumire	Monomer	Starea solidă	Densitate [g/cm ³]
Polibutadienă (cauciuc sintetic)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} - \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & & \text{H} & & \end{array}$	amorfă	1,2
Poliizopren (cauciuc natural)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} - \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & & \text{CH}_3 & & \text{H} \end{array}$	amorfă	0,9
Policloropren (neopren)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & & \text{H} & & \\ & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} - \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & & \text{Cl} & & \text{H} \end{array}$	amorfă	0,9
Stiren-butadienă	$\begin{array}{ccccccccccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & & & & & & & & & & \\ & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} & \text{H} & & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} & \text{H} & & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & & & & & & & & & & & & & & \end{array}$	amorfă	0,9
Cauciuc siliconic	$\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 - & \text{Si} & - \text{O} - & \text{Si} & - \text{O} - & \text{Si} & - \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	amorfă	0,9 – 1,2

Cauciucul sintetic se utilizează în producerea anvelopelor, capacelor pentru închiderea furtunurilor etc. și în aditivarea altor materiale polimerice în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice. Polibutadiena este aproape identică cu cauciucul natural din punct de vedere chimic și fizic și îl poate înlocui aproape 100% în majoritatea aplicațiilor [66].

Policloroprenul (*neoprenul*) este un cauciuc sintetic, care se obține prin polymerizarea monomerului cloropren (C_4H_5Cl). La temperaturi ridicate prezintă stabilitate ridicată și își păstrează flexibilitatea. Policloroprenul este multifuncțional datorită echilibrului proprietăților fizice și mecanice. Acest elastomer prezintă rezistență ridicată la grăsimi, ulei, ceară, imersiune în apă, ozon, condiții de intemperii și la temperaturi de la -50 la $120^\circ C$ [67]. Comparativ cu cauciucul natural, neoprenul la temperaturi ridicate are o rezistență la tracțiune mai mică și flexibilitate mai scăzută la temperaturi mici [68]. Acest elastomer este utilizat în producerea izolatoarelor electrice, garniturilor, furtunurilor, încălțăminte, hainelor de protecție acvatică pentru pescuit, costumelor de scafandru, mănușilor, măștilor de protecție, saltelelor, benzilor adezive ș.a.

Stiren-butadiena este un material polimeric din clasa cauciucurilor sintetice, care se formează prin polymerizarea a doi monomeri: stirenul ($C_6H_5CH=CH_2$) și 1,3-butadiena ($CH_2=CH$)_n. Acest tip de cauciuc este copolimer din clasa polimerilor stirenici termoplastici, din punct de vedere structural este format din blocuri polimerice separate: blocuri dure de polistiren și blocuri lungi de polibutadienă. Blocurile lungi de polibutadienă sunt separate de blocuri dure de polistiren, fiind nemiscibile. Astfel, structura stiren-butadienei reprezintă o matrice de polibutadienă cu domenii discrete de polistiren conectate chimic (fig. 5.13).

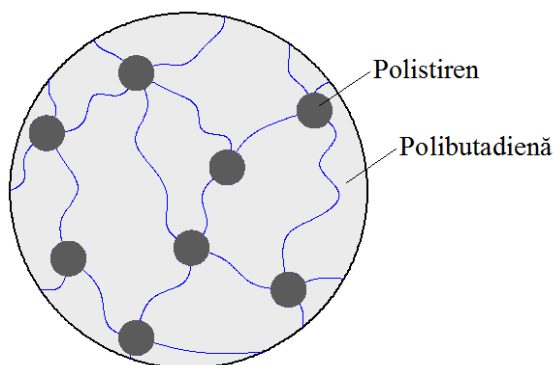


Fig. 5.13. Reprezentare schematică a structurii copolimerului stiren-butadienă.

Raportul monomerilor stiren/butadienă influențează proprietățile acestui cauciuc. Astfel, în cazul unei concentrații mari a monomerilor de stiren, acest cauciuc devine dur cu proprietăți termoplastice mai evidențiate.

În ceea ce privește proprietățile acestui material, în general, este transparent și prezintă rezistență ridicată la impact [69]. În comparație cu cauciucul natural stiren-butadiena prezintă rezistență la abraziune și rezistență la căldură mai ridicate, dar rezistență la oboseală mai scăzută. De asemenea, la temperaturi scăzute rezistența la tracțiune și flexibilitatea acestui cauciuc sunt mai reduse decât cele ale cauciucului natural. Similar celorlalte tipuri de cauciuc stiren-butadiena prezintă rezistență bună la apă, acizi și alcool. Acest tip de cauciuc se utilizează, de obicei, în producerea anvelopelor pentru transportul auto, garniturilor de etanșare, curelelor, furtunurilor, încălțămintei, izolațiilor electrice și multor altor diverse articole turnate și extrudate.

Cauciucul siliconic reprezintă un elastomer constituit din silicon, care este alcătuit din lanțuri moleculare de siliciu și oxigen, ale căror atomi de siliciu formează legături cu grupările atomice de carbon și hidrogen (tabelul 5.4). Elaborarea cauciucului siliconic constă în întărirea siliconului fie prin vulcanizare, fie prin cataliză [70]. Cauciucurile siliconice prezintă flexibilitate excelentă la temperaturi scăzute și rezistență foarte bună la temperaturi ridicate [71]. Reprezintă o combinație foarte bună a elasticității, rezistenței la variații ale temperaturii și proprietățile de izolator electric, dar cu toate acestea cauciucul siliconic poate fi afectat de durata îndelungată de exploatare și expunerea îndelungată la condițiile mediului înconjurător [72]. Acest tip de cauciuc se utilizează în producerea izolatoarelor electrice și termice, garniturilor de etanșare, inelelor elastice, jucăriilor, butoanelor pentru cheile de automobile și celor ale telecomenzilor, furtunurilor și a diverselor componente pentru dispozitive medicale, de bucătărie etc.

5.2.2. Biopolimeri

Din cauza consumului foarte mare de materiale plastice sintetice, deșeurile rezultate din aceste materiale s-au extins foarte mult pe întreaga planetă și au devenit o problemă gravă la nivel mondial. Pentru soluționarea acestei probleme, oamenii de știință au început să cerceteze *biopolimerii* sau *polimerii naturali*, care reprezintă materialele plastice formate din surse naturale de origine vegetală, animalieră, insecte, microbiene etc.

Polimerii naturali, în funcție de capacitatea acestuia de a se descompune în biomasă prin acțiunea microorganismelor, pot fi *biodegradabili* și *non-biodegradabili*. Biodegradabilitatea materialelor polimerice nu depinde doar de natura sursei de proveniență a acestui material polimeric ci și de compoziția chimică a acestuia, temperatura de topire, structura moleculară ș.a. Nu toate materialele polimerice naturale sunt biodegradabile chiar dacă sunt formate din resurse 100% regenerabile și biodegradabile, însă majoritatea dintre acestea sunt *biodegradabile* și *compostabile*, putând fi

produse din materiale naturale regenerabile neprelucrate sau deșeurile acestora. Biopolimerii îndeplinesc cerințele privind protecția mediului ambiant, însă prezintă limite ale proprietăților electrice, termice, mecanice, de barieră ș.a., dar care pot fi îmbunătățite prin utilizarea aditivilor regenerabili și biodegradabili, păstrând compostabilitatea și biodegradabilitatea acestora.

Materialele bioplastice sunt produse din polizaharide (amidon, celuloză, chitină etc.), microorganisme (poliesteri și carbohidrați) sau proteine (colagen). Polimerii naturali pot fi clasificați în funcție de trei modalități principale de producere acestora, utilizând resurse regenerabile:

1) *Biopolimeri naturali* produși din resurse regenerabile modificate parțial în funcție proprietățile urmărite (polizaharide precum amidonul, celuloza, chitina, lignina etc. și proteine precum colagenul și gelatina);

2) *Biopolimeri microbieni* produși din resurse regenerabile modificate direct de către bacterii (polihidroxialcanoati sau poliesterii naturali);

3) *Biopolimeri sintetici (convenționali)* produși din resurse regenerabile modificate prin aplicarea unor tehnici chimice convenționale de sinteză urmate de polimerizare (PLA, PBS, PE, PET etc.).

5.2.2.1. Biopolimeri naturali

Materialele bioplastice din această clasă pot fi produse din polizaharide, precum amidonul (porumb, cartof, orez, grâu ș.a.), celuloza (lemn, paie, fibre de bumbac etc.), chitina, lignina etc. și, de asemenea, din proteine, cum ar fi colagenul și gelatina.

Polimerii pe bază de amidon (TPS – thermoplastic starch) sunt polimeri termoplastici naturali cu structură semicristalină alcătuiți din două tipuri de monomeri: amiloză și amilopectină. Amiloza poate forma polimeri cu structură liniară alcătuiți din monomeri D-glucoză (fig. 5.14a), iar amilopectina poate forma polimeri cu structură ramificată alcătuiți din monomeri α -D-(1-4)-glucan și legături α -D-(1-6)-glucan în punctele de ramificare (fig. 5.14b).

Cel mai des pentru producerea amidonului este utilizat cartoful, dar poate fi folosit și porumbul, grâul, orezul ș.a. În funcție de planta utilizată amidonul poate fi alcătuit din circa 70-90% amilopectină și 10-30% amiloză. Granulele de amidon sunt alcătuite atât din regiuni amorfe cât și din regiuni cristaline. Astfel, regiunile amorfe sunt constituite din amiloză, iar cele cristaline din amilopectină. Amidonul nu se dizolvă în apă, dar formează un amestec cu vâscozitate ridicată, fiind utilizat în diverse aplicații industriale cu roluri de agent de stabilizare, agent de gelifiere și agent de retenție a apei sau a altor lichide. Astfel, biopolimerii pe bază de amidon sunt utilizați cel mai frecvent în producerea diferitor tipuri de ambalaje pentru produsele alimentare. Aceste materiale bioplastice suferă de fenomenul retrogradării

(creșterea naturală în timp a cristalinității), ducând la creșterea fragilității acestora. Pentru prevenirea apariției acestui fenomen și pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice, a proprietăților de barieră la apă și a flexibilității se utilizează plastifianți (aditivi pentru mărirea plasticității materialelor) în elaborarea acestor biopolimeri, se formează materiale compozite și/sau se aplică tratamente chimice pentru înlocuirea grupărilor hidroxil cu grupări eter sau ester, deoarece din cauza grupărilor hidroxil acești biopolimeri prezintă hidrofilie ridicată și se dezintegrează rapid în contact cu apa. Gradul de cristalinitate a polimerilor pe bază de amidon este mai mic comparativ cu cel al polimerilor pe bază de celuloză. Densitatea specifică a TPS este mai mare decât cea a termoplasticelor sintetice și proprietățile mecanice sunt inferioare acestora [73].

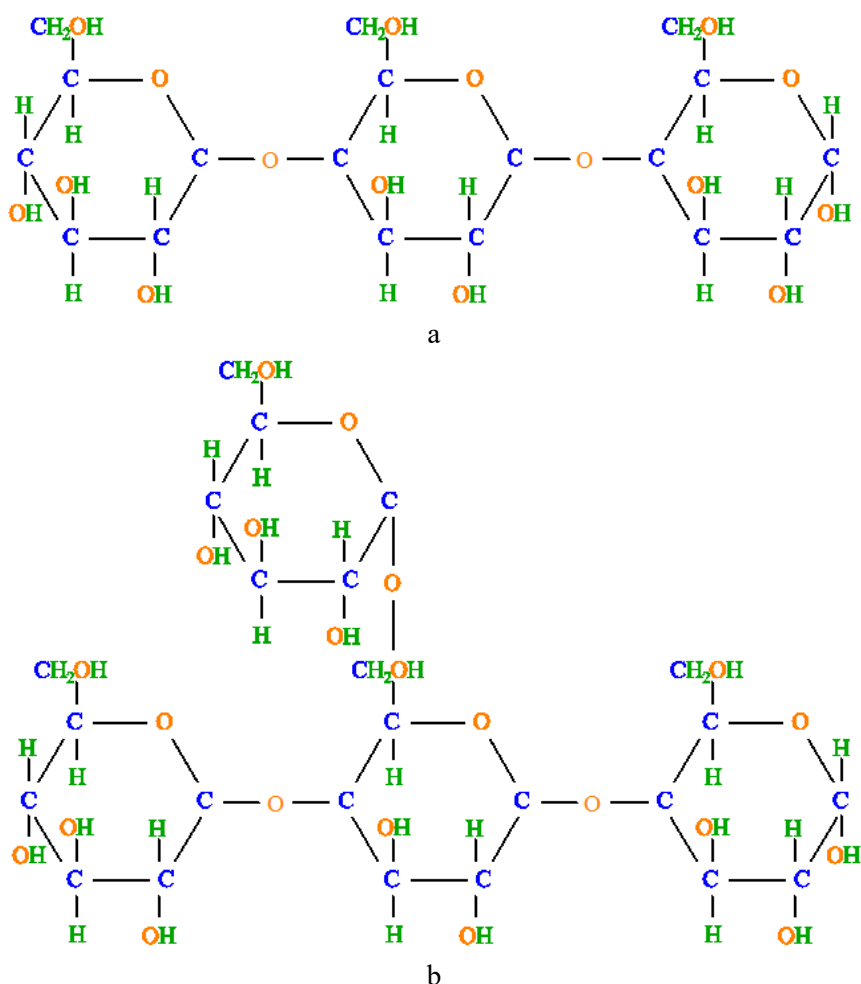


Fig. 5.14. Reprezentare schematică a monomerului de amiloză (a) și a monomerului de amilopectină (b).

Polimerii pe bază de celuloză se formează prin dizolvarea unei paste de celuloză modificată chimic precum xantatul de celuloză pentru obținerea celulozei regenerare (celofanul și mătasea artificială) sau acetatul de celuloză pentru producerea, de exemplu, a peliculelor, membranelor, ramelor pentru ochelari și altele [74]. Spre deosebire de polimerii pe bază de amidon, polimerii pe bază de celuloză sunt liniari formați din entități de glucoză unite prin legături β -1,4-glicozidice (fig. 5.15) și prezintă un grad de cristalinitate mai ridicat. Acest tip de biopolimer este dur și are rezistență ridicată la tracțiune, însă procesabilitate redusă, dar care poate fi îmbunătățită prin modificarea chimică a polimerului, utilizând plastifianți în elaborarea acestora sau formând compozite prin amestecarea cu alți polimeri. Celuloza poate fi obținută și prin utilizarea unui anumit tip de bacterii, care în acest caz prezintă puritate și rezistență ridicată și poate fi utilizată în producerea articolelor cu rezistență relativ mare, însă din cauza prețului ridicat, aplicațiile acesteia sunt destul de limitate. Aplicațiile celulozei bacteriene includ ambalajele, diafragmele acustice, vopselele, adezivii și altele [75].

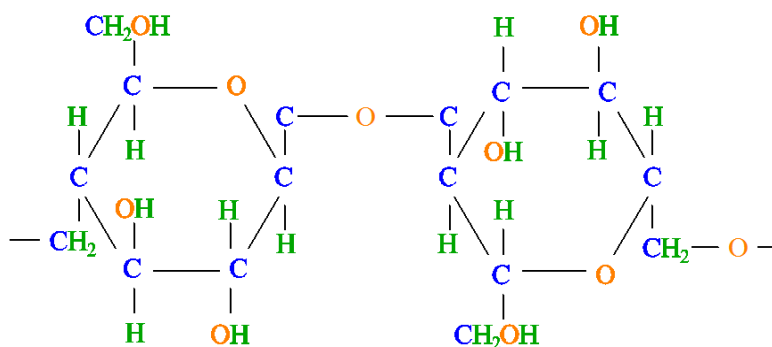


Fig. 5.15. Reprezentarea entității structurale a polimerilor pe bază de celuloză.

Polimerii pe bază de chitină și chitosan sunt liniari. Chitina prezintă un copolimer aleator sau bloc în funcție de distribuția monomerilor N-acetilglucozamină și N-glucozamină uniți printr-o legături β -(1,4)-glicozidică, prezentate schematic în fig. 5.16 [76]. Distribuția monomerilor în structura acestor polimeri depinde de metoda de obținere a acestora aplicată. Dacă în structura acestor copolimeri numărul unităților de N-acetilglucozamină depășește 50%, biopolimerul se numește chitină, în caz contrar se numește chitosan. Sursele de producere a chitinei și chitosanului sunt crustaceele (creveții și crabii), exoscheletele insectelor, pereții celulari ai ciupercilor etc. Chitosanul, în general nu se dizolvă în apă, dar poate fi dizolvat în soluții diluate de acizi organici (acizii lactic, acetic, citric, formic etc.) și în acizi minerali diluți (acizii clorhidric și sulfuric) [77]. Din această cauză aplicațiile chitinei și chitosanului sunt limitate. Derivații sulfatați ai chitosanului datorită

comportamentului antitumoral, antimicrobian și antioxidant sunt utilizați în biomedicină, stomatologie și altele [78].

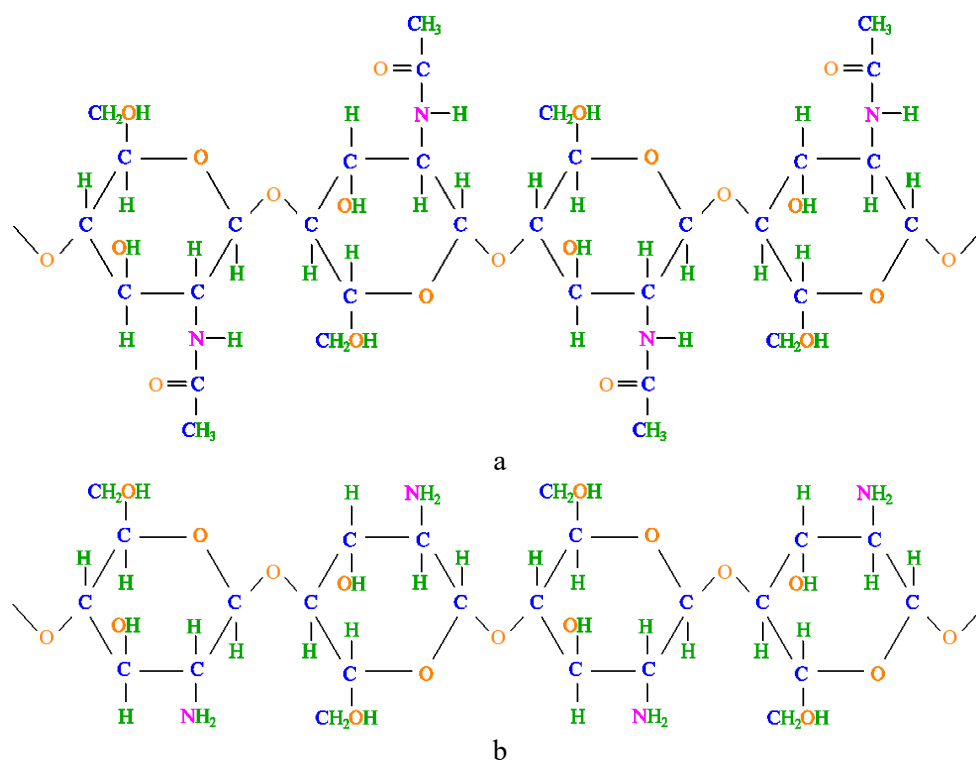


Fig. 5.16. Reprezentare schematică a monomerului de N-acetil-glucozamină (a) și a monomerului de N-glucozamină (b).

Polimerii pe bază de lignină se obțin din biomasă lignocelulozică prin procese de prelucrare chimică și procese de rafinare. Este al doilea polimer cel mai abundent pe Terra după celuloză [79]. Lignina reprezintă o biomacromoleculă tridimensională aromatică naturală (fenolică) eterogenă, formată din entități de propil fenol; alcool coniferil; alcool sinapilic și o cantitate mică de alcool p-cumaril (fig. 5.17). Aceste entități sunt unite prin legături nehidrolizabile carbon-carbon, eter și ester [80]. Lignina degradează mai lent comparativ cu celuloza și alte polizaharide și proteine [81]. Lignina, în general, este utilizată ca componentă a adezivilor și cimentului, ca aditiv în producerea polimerilor termoplastici și în producerea diferitor tipuri de nanomateriale [82]. Structura subunităților de lignină și compoziția acestora utilizate în sinteza polimerilor și a nanomaterialelor variază în funcție de specia de plantă din care a fost extrasă lignina și de metoda de extracție a acesteia. Lignina este utilizată fabricării polimerilor cu scopul îmbunătățirii rezistenței la razele UV și a altor proprietăți fizico-chimice și pentru reglarea

fină a proprietăților mecanice precum rezistența la tracțiune, duritatea sau elasticitatea în funcție de aplicație.

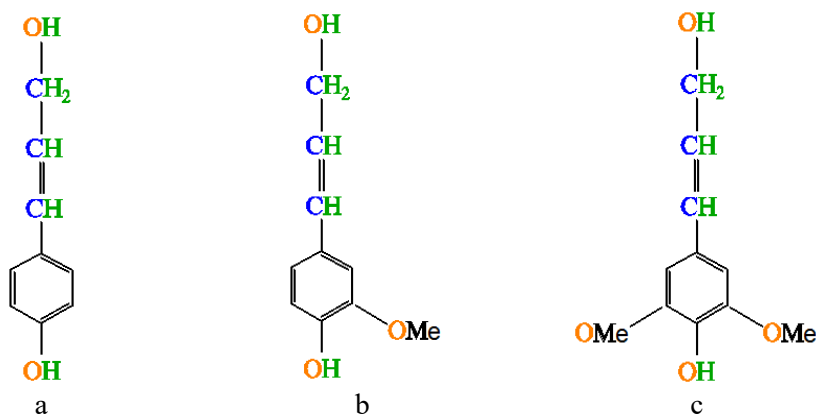


Fig. 5.17. Entitățile structurale ale ligninei: a) alcool p-cumaril; b) alcool coniferil și c) alcool sinapilic.

Polimerii pe bază de proteine. Din această categorie cel mai frecvent utilizați sunt polimerii produși din collagen și gelatină. De obicei, collagenul se obține din pielea și oasele de porc sau bovine, iar gelatina se obține prin hidroliza collagenului [75]. Biopolimerii pe bază de collagen și gelatină sunt foarte utili datorită biocompatibilității și biodegradabilității. Sunt aplicați în industria alimentară, biomedicină, oftalmologie, cosmetică, farmaceutică ș.a.

5.2.2.2. Biopolimeri microbieni

Din această grupă de biopolimeri fac parte polihidroxiclcanoatii (PHA), care sunt polimeri naturali produși natural de diverse microorganisme și prin fermentare bacteriană. Pentru producerea PHA-urilor prin fermentare bacteriană pot fi utilizate diverse materii prime regenerabile de deșeuri, cum ar fi deșeurile celulozice, deșeurile agricole, deșeurile organice, uleiurile vegetale și deșeurile solide municipale [75]. De asemenea, pentru producerea acestor polimeri prin fermentare bacteriană poate fi utilizat zahărul și lipidele. PHA-urile reprezintă poliesteri naturali termoplastici biodegradabili și biocompatibili. Aplicațiile acestora sunt cunoscute în producerea ambalajelor pentru produse alimentare, cutiilor, fibrelor, filmelor, în realizarea acoperirilor și altele [83]. Filmele de PHA prezintă proprietăți bune de barieră la gaze, rezistență bună la raze UV, dar rezistență redusă la acizi și baze. Polihidroxiclcanoatii pot fi atât homopolimeri cât și copolimeri, dintre care polimerii cu cele mai multe aplicații sunt prezentați în tabelul 5.5.

Cel mai simplu homopolimer este polihidroxibutiratul (PHB), care este rigid și fragil din cauza gradului ridicat de cristalinitate. Din familia acestor materiale primul polimer natural produs din familia polihidroxiclcanoatilor a

fost poli-3-hidroxi-butarat (P3HB), care prezintă proprietăți termice și mecanice asemănătoare polipropilenei și polistirenului, dar aplicațiile acestuia sunt limitate din cauza tendinței de fluaj, procesului de solidificare îndelungat și a intervalului mic de temperaturi de prelucrare.

Tabelul. 5.5. Biopolimeri microbieni.

Denumire	Monomer
Poli-3-hidroxi-butarat (P3HB)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & & \\ & & & & & & \\ -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- & & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array}$
Poli-4-hidroxi-butarat (P4HB)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & & \\ & & & & & & \\ -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- & & \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array}$
Poli-3-hidroxi-butarat-co-3-hidroxi-valerat (P3HB-co-3HV) sau (PHBV)	$\begin{array}{ccccccccccc} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{O} & & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{O} & & & \\ & & & & & & & & & & \\ -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}- & & \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & & \text{H} & \text{H} & & & & \end{array}$
Poli-3-hidroxi-butarat-co-4-hidroxi-butarat (P3HB-co-4HB)	$\begin{array}{ccccccccccc} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{O} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & & \\ & & & & & & & & & & \\ -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}- & \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & & \end{array}$
Poli-3-hidroxi-butarat-co-hidroxiexanoat (P3HB-co-3HH)	$\begin{array}{ccccccccccc} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{O} & & \text{CH}_2-\text{CH}_3 & \text{O} & & & & \\ & & & & & & & & & & \\ -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}- & & \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & & & \text{H} & & & & & \end{array}$

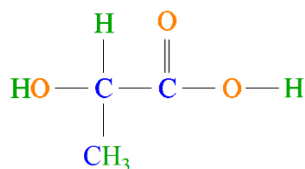
P3HB-ul este un biopolimer semicristalin cu un grad de cristalinitate ridicat, care poate atinge 80% din structura acestuia, iar sistemul cristalin determinat este ortorombic [84]. Pentru reducerea gradului de cristalinitate se formează copolimeri ai PHB-ului cu monomeri de hidroxi-valerat (HV) sau hidroxiexanoat (HH). Copolimerii polihidroxi-alcanoatilor prezintă o flexibilitate mai ridicată și sunt mai ușor de prelucrat comparativ cu P3HB-ul. Proprietățile acestor copolimeri pot fi ajustate astfel încât să poată înlocui materialele plastice de bază precum polipropilena (PP), polietilena (PE) și

polietilena tereftalată (PET) [85]. De exemplu, copolimerul PHBV, care conține 11% monomeri de HV, prezintă un echilibru optim de rezistență și tenacitate, fiind utilizat într-o gamă largă de aplicații [86]. Copolimerul P3HB-co-3HH prezintă proprietăți mecanice și plasticitate termică mai bună comparativ cu celelalte PHA-uri. Proprietățile mecanice ale acestui material polimeric pot varia de la proprietățile unui polimer moale la unul dur în funcție de raportul dintre cei doi monomeri (HB și HH), însă după îmbătrânirea la temperatura camerei devin fragili [87].

5.2.2.3. Biopolimeri sintetici

Din grupa materialelor bioplastice produse sintetic din surse naturale regenerabile fac parte poliesterii naturali PLA, PBS, PCL etc. și polimerii naturali termoplastici PE, PET, PTT, PP, PS ș.a., care prezintă proprietăți similare cu polimerii termoplastici de origine petrolieră cu aceeași denumire.

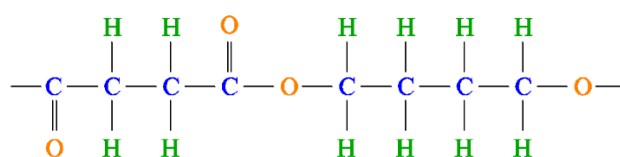
Acidul polilactic (PLA) este un polimer termoplastic natural biodegradabil, care aparține familiei poliesterilor alifatici. Entitatea structurală de bază a acestui polimer este acidul lactic. Monomerii de acid lactic se pot obține prin fermentarea bacteriană a amidonului de porumb, de cartof sau de orez, a trestiei de zahăr sau alte surse regenerabile neprelucrate sau deșeuri. În general, cel mai frecvent se utilizează amidonul de porumb, deoarece din acesta poate fi obținut acidul polilactic cu puritate ridicată [75]. Monomerii de acid lactic cu structura



pot fi obținuți prin două metode de sinteză: reacție directă de policondensare și polimerizare cu deschidere inelară a monomerului lactidic (ROP – ring opening polymerization), utilizând catalizatori precum Al, Zn și Sn. După gradul de cristalinitate se pot obține diverși polimeri PLA, de la polimerii amorfi până la cei cu structură semicristalină cu grad de cristalinitate foarte ridicat. Acidul polilactic prezintă proprietăți mecanice asemănătoare polimerilor sintetici de origine petrolieră precum PE, PET, PS, PP ș.a., pe care îi poate înlocui în diverse aplicații, însă au rezistență termică slabă din cauza temperaturii de tranziție sticloasă la ~ 60°C. Acest polimer prezintă și caracteristici specifice, cum ar fi transparență bună, aspect lucios, rigiditate ridicată și toleranță la diferite condiții de procesare [75]. Cel mai frecvent acidul polilactic este utilizat în producerea diverselor tipuri de ambalaje

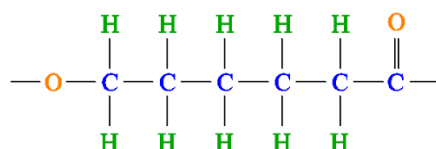
pentru produse alimentare, benzilor adezive, filmelor subțiri de plastic, fibrelor, filamentelor pentru imprimare 3D etc.

Polibutilenul succinat (PBS) este un polimer termoplastic natural biodegradabil din familia poliesterilor alifatici, care prezintă proprietăți asemănătoare cu cele ale polimerilor termoplastici convenționali, cum ar fi, de exemplu, polietilena (PE), polietilena tereftalată (PET) și polipropilena (PP). Sursele PBS-ului pot fi de origine petrolieră sau naturale regenerabile. Acest polimer este sintetizat chimic prin policondensarea acidului succinic și a 1,4-butandiolului. Monomerii de polibutilen succinat, care au structura



se obțin fie prin sinteza electrochimică a produselor petroliere, fie prin fermentare bacteriană a surselor naturale regenerabile. Structura acestui polimer este semicristalină cu un punct de topire mai mare decât cel al acidului polilactic, iar proprietățile sale termice și mecanice depind de gradul de cristalinitate [75]. Acest biopolimer prezintă rezistență chimică și termică și prelucrabilitate remarcabilă în stare topită, fiind utilizat în fabricarea ambalajelor, în domeniul textilelor pentru producerea diferitor tipuri de fire și filamente și, de asemenea, în domeniul materialelor plastice pentru turnarea prin injecție a diferitor produse [88].

Policaprolactona (PCL) este un polimer natural linear semicristalin și biodegradabil, care are temperatura de topire 60°C și temperatura de tranziție sticloasă de -60°C [89]. Acest biopolimer se polimerizează prin deschiderea inelului a ε-caprolactonei. Monomerii policaprolactonei au structura



Policaprolactona cu greutate moleculară mare prezintă proprietăți mecanice asemănătoare cu PE. Acest biopolimer prezintă flexibilitate ridicată și procesabilitate excelentă la temperaturi ridicate, fiind utilizat la producerea fibrelor sau filmelor la temperaturi sub 200°C fără degradare termică. Aplicațiile acestui polimer sunt limitate din cauza temperaturii de topire scăzute. Astfel, PCL este utilizat în formarea materialelor polimerice compozite, fiind combinat cu alți polimeri precum polietilena, polipropilena și/sau amidonul pentru a obține materialul cu proprietățile dorite [90].

Datorită biodegradabilității, rezistenței foarte bune la substanțe chimice și solvenți și a proprietăților mecanice bune, PCL-ul se utilizează în producerea ambalajelor.

Bio-polietilena (PE) este un material polimeric termoplastic natural non-biodegradabil cu structură și proprietăți chimice, termice și mecanice similare cu cele ale PE convenționale de origine petrolieră. Bio-PE este alcătuit din etilena derivată din bioetanol obținut prin fermentația microbiană a surselor naturale regenerabile, cum ar fi trestia de zahăr, sfecla de zahăr, lemnul, amidonul de porumb, grâu, orez și alte deșeuri vegetale. PE convențională poate fi înlocuită de bio-polietilena în toate aplicațiile sale.

În mod analog, **bio-policlorura de vinil** (PVC) este un polimer termoplastic natural non-biodegradabil similar cu PVC-ul de origine petrolieră, care este alcătuit 43% etilenă derivată din bioetanol și 53% din clor [73]. Datorită structurii și proprietăților similare poate înlocui PVC-ul convențional în toate aplicațiile acestuia.

Bio-polietilena tereftalată (PET) este un polimer termoplastic natural non-biodegradabil din familia poliesterilor, care este produs prin reacția de policondensare a monoetilen glicolului și a dimetil-tereftalatului sau a acidului tereftalic pur. Materia primă naturală regenerabilă pentru producerea ambelor componente este zaharul, cu excepția acidului tereftalic, care se obține din produse petroliere. Acest polimer prezintă structură și proprietăți similare cu cele ale PET-ului convențional și este utilizat în aceleași aplicații, indiferent dacă a produs total sau parțial din surse naturale. Prezintă proprietăți de barieră la umezeală și apă remarcabile, fiind astfel utilizat în producerea sticlelor de plastic pentru îmbutelierea sucurilor, băuturilor carbogazoase ș.a.

Polietrimetilen tereftalatul (PTT) este un polimer termoplastic natural non-biodegradabil din familia poliesterilor asemănător PET-ului. Acest polimer se obține prin reacția de policondensare a unui diol și a dimetil-tereftalatului sau acidului tereftalic. Datorită proprietăților mecanice foarte bune și a rezistenței la uzură, PTT-ul este utilizat în industria fibrelor și a textilelor.

Test de autoevaluare

1. Legăturile de bază care unesc monomerii din structura unui material polimeric sunt

- a. metalice;
- b. ionice;
- c. covalente;
- d. de hidrogen.

2. Moleculele hidrocarburilor, ale căror legături sunt simple, se numesc _____.
3. Flexibilitatea lanțurilor moleculare nu depinde de compoziția entităților structurale.
- a. Adevărat
 - b. Fals
4. Izomerii sunt _____
- _____
- _____
- _____
- _____
5. Configurația atomică a stereoizomerilor, în care toate grupele R sunt poziționate pe aceeași parte a lanțurilor moleculare, se numește:
- a. sindiotactică;
 - b. atactică;
 - c. izotactică;
 - d. trans.
6. Lanțurile moleculare ale homopolimerilor sunt alcătuite din două sau mai multe specii de monomeri.
- a. Adevărat
 - b. Fals
7. Materialele polimerice ale căror lanțuri moleculare prezintă poziții relative aleatorii și sunt încurcate au structură _____.
8. În funcție de gradul de cristalinitate în faza amorfă a materialelor polimerice se regăsesc zone cristaline, care se numesc
- a. grăunți;
 - b. cristalite;
 - c. germeni;
 - d. sferulite.
9. Zonele sferice semicristaline alcătuite din lamele pliate în lanț extinse radial aleatoriu spre exterior nucleu central cristalin și separate de faza amorfă se numesc _____.
10. Procesul de formare a lanțurilor moleculare în urma reacției dintre două molecule organice, din care rezultă și substanțe secundare precum apa sau acidul clorhidric reprezintă
- a. procesul de polimerizare;
 - b. procesul de policondensare;
 - c. procesul de poliadiție;
 - d. alt proces: _____.

11. Defectele de volum care pot să apară în structura polimerilor sunt:
- _____;
 - _____;
 - _____;
 - _____.
12. Pentru obținerea polimerilor sintetici se utilizează doar produse de origine petrolieră.
- Adevărat
 - Fals
13. În funcție de configurația izomerică, polimerii termoplastici pot fi
- liniari;
 - ramificați;
 - reticulari;
 - rețea.
14. Polimerul termoplastic care se obține prin reacția de polimerizare a etilenei se numește _____.
15. Polimerul termoplastic cu densitate mică constituit din monomerul C_3H_6 se numește
- polietilenă tereftalat;
 - polistiren;
 - polipropilenă;
 - policarbonat.
16. Materialul polimeric termoplastic transparent care se mai numește plexiglas sau sticlă acrilică este
- policlorura de vinil;
 - politetrafluoretilena;
 - polietilena tereftalată;
 - polimetacrilatul de metil.
17. Polimerul termoplastic termostabil cu greutate moleculară ridicată cunoscut în zilele noastre sub denumirea de Teflon este politetrafluoretilena.
- Adevărat
 - Fals
18. Rășinile reprezintă polimerii _____.
19. Rășinile în funcție de configurația izomerică pot avea structură
- liniară;
 - ramificată;
 - reticulară;
 - rețea.
20. Scrieți patru proprietăți principale care caracterizează, în general, polimerii termorigizi:
- _____;

Cauciucurile sau elastomerii prezintă „memoria formei”

a. Adevărat

a. naturali;

c. sintetici.

a. celuloză;

c. gelatină;

a. Adevărat

25. Descrieți un biopolimer sintetic, care prezintă proprietăți mecanice similare polimerilor sintetici de origine petrolieră și îi poate înlocui în toate aplicațiile acestora.

[illegible]

§ 6. MATERIALE COMPOZITE

83

Scopul studiului acestui capitol constă în familiarizarea studenților cu tipurile de materiale compozite, structura, proprietățile și aplicațiile acestor materiale.

Obiectivele studiului sunt:

- Definirea și clasificarea materialelor compozite;
- Cunoașterea componentelor utilizate pentru formarea compozitelor;
- Clasificarea tipurilor de materiale compozite în funcție de matrice, armătură și alte materiale de umplutură;
- Descrierea proprietăților materialelor compozite în funcție de structura acestora pentru stabilirea corelației structură material ↔ proprietăți material ↔ mediu de lucru;
- Selectarea corectă unui material compozit pentru o anumită aplicație.

6.1. Noțiuni generale

Materialele compozite sunt materiale care, în general, înlocuiesc materialele clasice (metal, lemn, ceramice) pentru diverse aplicații în care, prin intervenție inginerescă, se poate maximiza valoarea unui anumit parametru (de exemplu, rezistența la șoc) sau se poate minimiza valoarea unui parametru (de exemplu, coeficientul de frecare la alunecare). În ultima vreme există un interes major acordat materialelor compozite pentru că, probabil, se pot impune mai multe condiții asupra proprietăților finale ale acestor materiale (o problemă de optimizare), o cerere din ce în ce mai mare prezentând materialele compozite avansate multifuncționale.

Fiecare intervenție făcută pentru maximizarea sau minimizarea valorii unui parametru sau a altuia aduce după sine modificări ale valorilor celorlalți parametri. Astfel că, rezolvând o problemă de rezistență la impact, este foarte posibil să obținem niște condiții de formare care să nu poată fi realizate.

Un material compozit este realizat prin asocierea a cel puțin două tipuri materiale (care nu sunt asociate în mod natural). În acest sens, cel mai clar exemplu este betonul armat – un material care rezistă foarte bine la compresiune (betonul), la încovoiere (oțelul) și la solicitări termice și hidrotermice, în plus este și foarte rezistent la atacurile chimice (betonul). În construcții, cel mai mare pericol pentru integritatea betonului armat îl constituie pătrunderea apei în structură. Prezența apei conduce la oxidarea oțelului (pentru betoanele foarte vechi). Oxidul de fier are un volum specific mai mare decât fierul și, crescând cantitatea de oxid, acesta presează pe beton producând mici fisuri care conduc la fărâmițarea betonului. Mai mult, oxizii de fier sunt solubili în apă și, de-a lungul timpului, vor fi spălați de apă

pătrunsă, permițând o nouă oxidare și tot așa.

Întrebarea, logică, este de ce nu folosim oțel inoxidabil pentru a arma betoanele? Răspunsul este același ca cel la întrebarea de ce nu folosim cuie din oțel inoxidabil? Nu prețul este cel care primează în acest context (cu siguranță oțelurile inoxidabile sunt mai scumpe decât cele normale) ci modul în care se leagă cele două componente – betonul și oțelul, respectiv, lemnul și oțelul – datorită umidității prezente în beton sau lemn, va exista o interacțiune între apă și fierul din oțel care va conduce la o mică creștere a volumului acestuia conducând la fixarea lui. Pentru obținerea unui material compozit cu adevărat valoros trebuie asigurată o legătură între cele două componente.

În cele ce urmează, vom numi *faze* cele două (sau mai multe) materiale care urmează să formeze compozitul. Între aceste două materiale, unul este prezent *peste tot* în material asigurând forma acestuia, această fază se numește *matrice*. Cel de-al doilea material este complet înconjurat de primul și, de cele mai multe ori, este denumit – în mod eronat – *armătură*. Putem face o analogie cu ce se întâmplă atunci când un obiect este scufundat în apă (este înconjurat de apă din toate părțile, adică este imersat) și vom denumi cel de-al doilea material *fază imersată*. Dacă un compozit este alcătuit din matrice și o fază imersată se va numi *bifazic*. În cazul în care este obținut prin adăugarea în matrice a mai multor materiale se va numi *multifazic*.

Cele de mai sus nu se vor confunda cu situația în care vom introduce un cub de oțel cu latura de 0,5m în interiorul unui cub de beton cu latura de 0,6m. În acest caz nu este vorba de un material compozit pentru că faza imersată nu este distribuită în toată matricea. Există totuși, în construcții, soluții tehnice care, pentru reducerea masei, înlocuiesc monoliții cu sisteme, în care există goluri. Același tip de soluție se regăsește și în ingineria mecanică – grinzi cu zăbrele sau grinzi cu profil I, în loc de grinzi masive. Revenind la exemplul betonului armat este foarte bine cunoscut faptul că betonul se obține în urma realizării unui amestec (în apă) al cimentului cu alte faze – agregate (pietriș), nisip. Amestecul obținut, un pseudolichid care se rupe adesea, este turnat într-o matriță (cofraj), în care elementele de armare sunt deja fixate și susținute temporar. Abia după întărirea betonului putem vorbi de un compozit și, conform celor de mai sus, avem un compozit multifazic.

Am ales exemplul betonului armat deoarece este un material foarte cunoscut și permite construirea unei imagini asupra interpretării compozitelor. De fapt, așa cum se întâmplă și în cazul materialelor compozite, în construcții nu se mai proiectează elemente de construcții ci se proiectează structuri. Calculele de rezistență se fac la nivelul întregului, nu la nivelul părților.

Încă un aspect foarte important este unul legat de avantajele tehnologice. Pentru studiul proprietăților compozitelor, se formează (în

laboratoare de cercetare) mostre de material (de cele mai multe ori unicate) din care se extrag epruvete pentru diferite tipuri de teste (mecanice, termice, termomecanice, electrice, tribologice, hidrotermice, de oboseală). Etapa testării materialelor formate (totdeauna pornind de la o ipoteză de lucru) este una foarte importantă dat fiind faptul că interpretarea rezultatelor măsurătorilor poate valida sau invalida ipoteza de formare, pe de o parte și, pe de altă parte, poate impune modificarea unor condiții de formare sau modificarea *rețetei* fazelor compozitului.

În cazul structurilor compozite, cu siguranță, acestea sunt formate pe rețete cunoscute ale unor materiale deja testate. Avantajul tehnologic, de care aminteam mai sus, este acela că structurile compozite nu mai impun procese tehnologice ulterioare, adică structura respectivă este gata de folosit. În cazul structurilor realizate din materiale clasice sunt necesare ajustări, finisări, acoperiri ale suprafețelor, îmbinări ale componentelor. Deși tehnologiile de formare a structurilor compozite sunt scumpe, proprietățile materialelor formate (în primul rând densitatea redusă și rezistența mecanică ridicată) și faptul că pot fi obținute suprafețe foarte complicate care nu mai necesită prelucrări le fac să fie din ce în ce mai atractive mai ales în condițiile actuale în care începe să se manifeste, în afara crizei energetice, o criză a materiilor prime.

6.2. Matricea

Un subiect comun al cercetătorilor din domeniul materialelor compozite este clasificarea acestora. O primă clasificare a fost, practic, deja făcută – materiale compozite bifazice și multifazice. Aceasta este doar o propunere și reprezintă o modalitate de a universaliza limbajul încercând o definire cât mai corectă a termenilor. Un criteriu comun de clasificare este acela legat de natura matricei și, din acest punct de vedere, distingem:

- compozite cu *matrice metalice* (MMC);
- compozite cu *matrice ceramice* (CMC);
- compozite cu *matrice polimerice* (PMC).

Ce este comun acestor tipuri de matrice este faptul că, la finalul formării materialului, se vor afla în fază solidă.

Este sigur că modul în care are loc trecerea din fază lichidă la fază solidă depinde de natura matricei. În cazul metalelor sau polimerilor termoplastici trecerea este realizată prin răcire în timp ce, pentru ceramice sau polimeri termorigizi trecerea în fază solidă are loc în urma unor reacții chimice. Sigur că tehnicile de formare depind de natura matricei și nu sunt totdeauna reprezentate de turnare (deși vorbind de lichid, este de așteptat). Tehnicile de formare depind în mod esențial de modul în care materialul matricei poate fi adus într-o formă în care să poată fi modelat. De exemplu, în cazul

compozitelor cu matrice metalică sau cu matrice ceramică, acestea pot fi formate prin presarea unor pulberi. În cazul polimerilor termoplastici este preferată injecția în matriță (în toate formele ei) deoarece valorile temperaturii pentru a obține forma lichidă a polimerului nu sunt foarte ridicate. În cazul polimerilor termorigizi tehnicile sunt diferite fără însă a exclude unele care sunt folosite pentru formarea compozitelor cu matrice termoplastică.

Este foarte important modul în care poate fi procesată matricea pentru că materialul ei trebuie să acopere în totalitate volumul compozitului (trebuie să fie continuă) înconjurând elementele fazei imersate. Pentru a da un exemplu vom folosi, din nou, betonul. Amestecul foarte vâscos alcătuit din apă, ciment și agregate, trebuie proiectat în așa fel încât să permită pătrunderea în toate interstițiile dintre elementele armăturii și în toate interstițiile dintre armătură și pereții cofrajului. De multe ori, în construcții, este folosită o metodă în care amestecul vâscos este trimis sub presiune în cofraj tocmai pentru a asigura umplerea completă a spațiilor. În plus, foarte multe structuri sunt supuse, pe perioada întăririi, unor regimuri vibratorii. Mai mult, dacă elementele armăturii trebuie să fie foarte dese dimensiunile agregatelor nu pot depăși cea mai mică distanță dintre două elemente de armare. Dacă acest lucru s-ar întâmpla, prin zonele foarte înguste s-ar produce o separare a componentelor betonului – de o parte ar rămâne agregatele (formând aglomerări) de cealaltă parte ar trece numai componentele cu dimensiuni reduse. Această separare a fazelor betonului ar conduce, cu siguranță, la un beton armat (compozit) de calitate inferioară.

În etapa de formare a materialului compozit, după cum a fost menționat anterior, este foarte importantă prelucrabilitatea materialului lichid (în primă instanță) care va deveni (după solidificare) matricea materialului. Folosim termenul de solidificare pentru a desemna trecerea unui material din fază lichidă în fază solidă. În fizică acest termen este atribuit tranziției de fază – fenomen asociat schimbului de energie (sub formă de căldură). În cazul materialelor compozite, în afara accepțiunii fizice, este acceptată și trecerea din fază lichidă în fază solidă în urma unor reacții chimice (materialele ceramice, unii polimeri termorigizi) sau fizice (expunere la radiație UV, încălzire).

Tehnicile de formare ale materialelor *compozite cu matrice metalice* și bazate pe utilizarea topiturilor metalice presupun utilizarea unor resurse de energie considerabile deoarece presupun topirea metalelor. Topiturile ar trebui amestecate cu faza imersată sau turnate în matrițe, în care faza imersată ar fi deja distribuită. În ambele situații, este evident, componentele fazei imersate trebuie să reziste la cel puțin valoarea de topire a temperaturii metalului. Tehnicile de formare pentru materialele compozite cu matrice metalică sunt cele din metalurgie și sunt descrise (în metalurgie) condițiile, în care se poate obține un monolit metalic fără defecte.

Legătura metalică este cea care asigură integritatea matricei și, dacă faza imersată este tot metalică, legăturile dintre matrice și elementele fazei imersate sunt asigurate tot de legătura metalică. Dacă faza imersată este ceramică legăturile de interfază sunt fie metalice, fie bazate pe formarea locală a unor compuși chimici complecși.

Matricele ceramice sunt, într-o primă accepțiune, materiale naturale care în urma unor tratamente de ordin fizic pot fi întărite în diferite forme pentru diferite aplicații. Între cele mai cunoscute materiale ceramice se regăsesc argila, caolinul, talcul și gipsul. În lumea modernă ceramicele sunt amestecuri de oxizi metalici micști care pot fi însoțiți de nitruri, carburi sau halogenuri. Principalele caracteristici ale ceramicelor sunt: rezistența chimică ridicată (dată de prezența oxizilor care sunt compuși chimici foarte stabili), stabilitatea termomecanică (valoare scăzută a coeficientului de dilatare termică liniară) și calitatea de izolatori (termici și electrici). Din punct de vedere mecanic, materialele ceramice sunt, în general, fragile. Pentru compozitele cu matrice ceramice faza imersată poate fi realizată din pulberi metalice, pulberi ceramice, fibre și fire metalice sau polimerice (cele din urmă numai în cazul în care condițiile de formare nu impun procesabilitatea la valori ale temperaturii care să le afecteze).

Tehnicile moderne permit obținerea unor materiale ceramice foarte dense și foarte stabile din punct de vedere chimic care pot fi folosite pentru aplicații în care este necesară o rezistență mare la solicitări termice (încălziri – răciri) extreme. Astfel de materiale sunt utilizate pentru acoperirea capetelor pistoanelor motoarelor termice de performanțe înalte, asigurând protecția metalului pistonului și reducerea uzurii acestuia. Sunt folosite ceramice și pentru realizarea scuturilor termice ale navelor spațiale deoarece la întoarcerea în atmosferă acestea interacționează cu moleculele de gaz (rezistență la înaintare), conducând la creșterea temperaturii corpului navei. Un astfel de material trebuie să îndeplinească două condiții – să se încălzească foarte greu (căldură specifică de valoare ridicată) și să disipe foarte ușor căldura (conductivitate termică ridicată).

În ultimele decenii au apărut și alte aplicații ale materialelor ceramice (în special oxizi metalici micști) în electronică, deoarece au putut fi proiectate și realizate structuri (chimice) cu proprietăți semiconductoare (adică materiale a căror conductivitate electrică poate fi controlată prin controlul valorii unui parametru al mediului exterior – temperatura, expunerea la radiație electromagnetică, prezența unui câmp electric, prezența unui câmp magnetic). Deși, la această oră, realizarea acestor materiale este foarte scumpă și laborioasă, tocmai pe baza utilizării lor se pot pune la punct tehnologii mai performante care să conducă la creșterea fiabilității economice. Tot din domeniul ceramicelor a venit și primul material care prezintă supraconductivitate electrică la temperaturi *înalte*.

Materialele ceramice sunt materiale (de cele mai multe ori) cristaline, dar care prezintă structuri cristaline complexe care nu pot fi încadrate în sistemele cristalografice prezentate în §1.

Matricele polimerice, după cum a fost precizat, se pot clasifica în matrice polimerice termoplastice (polimeri termoplastici) și matrice polimerice termorigide (polimeri termorigizi). Denumirea este legată de răspunsul materialului (polimerului) la încălzire. Pe când polimerii termoplastici se înmoaie și, pe măsura creșterii valorii temperaturii, pot trece în stare lichidă, polimerii termorigizi sunt stabili – nu se înmoaie și nu se topesc. Ambele tipuri de polimeri sunt distruse la creșteri ale valorii temperaturii (principalul fenomen implicat fiind oxidarea consecutivă ruperii legăturilor covalente). În cazul matricelor polimerice structura este amorfă, de cele mai multe ori, și conexiunile dintre moleculele monomerilor sunt realizate prin legături covalente (majoritare în cazul polimerilor termorigizi), Van der Waals sau de hidrogen (majoritare pentru polimerii termoplastici). Deoarece legăturile Van der Waals și de hidrogen sunt foarte slabe și puternic dependente de valoarea temperaturii (agitație termică) polimerii termoplastici se topesc și prelucrabilitatea lor este facilă la valori relativ scăzute ale temperaturii (dar care să nu depășească valori, la care este pusă în pericol integritatea legăturilor covalente). În acest caz, la răcirea materialului, se restabilesc legăturile și materialul revine din faza lichidă în faza de solid amorf. Foarte multe studii realizate în ultimele două decenii au indicat faptul că există o *istorie* a prelucrării polimerilor termoplastici ce se regăsește în proprietățile acestora.

Pentru formarea materialelor compozite cu matrice polimerică tehnicile sunt foarte diverse acoperind un domeniu de la cele mai ieftine (cu investiții minime) și până la cele mai scumpe (care necesită investiții în echipare). Aminteam, mai sus, că turnarea în matriță este oarecum comună pentru formarea tuturor compozitelor dar aceasta nu este totdeauna o metodă comodă (vezi compozite cu matrice metalică). Toți polimerii termoplastici pot fi prelucrați din topitură. Lichidul (topitura) poate fi injectat într-o matriță care să permită obținerea formei dorite. Faza imersată este fie mixată cu topitura polimerului fie este plasată în matriță într-o distribuție care să permită obținerea proprietăților proiectate. Există mai multe variante ale injectiei în matriță pornind de la injectia în atmosferă, injectia în atmosferă inertă și până la injectia în vid. Fiecare dintre variante conduce la obținerea unor anumite proprietăți ale compozitelor dar presupun și dificultăți pentru a căror depășire este necesar un extraordinar control al parametrilor de formare.

În ceea ce privește fazele imersate uniform distribuite în polimer dificultatea este legată de dimensiunile constituenților fazei imersate deoarece acestea nu pot depăși (în fapt nici nu pot fi aproape de) dimensiunea (diametrul) ajutorului de injectie. Dispersia fazei imersate în polimer se

realizează în topitura polimerului prin mixare. Dacă topirea polimerului este realizată prin extrudare, pulberile se pot adăuga în timpul extrudării procesul în sine asigurând distribuția în polimer a constituenților fazei imersate.

În cazul fazelor imersate distribuite în mod regulat în matrice, *armătura* trebuie realizată anterior formării și trebuie plasată în matriță care va fi închisă în vederea injectiei polimerului topit. Problema principală a acestui tip de abordare este legată de faptul că în vecinătatea orificiilor de injecție ale matriței, distribuția regulată a elementelor fazei imersate este distrusă de fluxul de topitură. În plus, există probleme legate de faptul că la contactul dintre topitură și elementele fazei imersate polimerul se poate răci brusc, conducând la un material cu proprietăți necorespunzătoare tocmai la interfață.

Problema compozitelor cu fază imersată sub formă de fibre poate fi rezolvată, în cazul polimerilor termoplastici, prin realizarea unor compozite intermediare numite prepreguri. Acestea reprezintă distribuții regulate de fibre (de cele mai multe ori paralele echidistante) *trase* în polimerul termoplastic respectiv (prin aceeași metodă prin care sunt obținute foile subțiri de polimer). Aceste materiale pot fi, ulterior, decupate, bucățile așezate unele peste altele și ansamblul format poate fi prelucrat prin creșterea valorii temperaturii și a aplicării unei presiuni. Creșterea valorii temperaturii va conduce la topirea polimerului și presiunea aplicată va asigura integritatea distribuției regulate a elementelor fazei imersate. La final, după răcire, polimerul (solid) va avea aceleași proprietăți iar elementele fazei imersate vor avea o distribuție regulată.

În cazul polimerilor termorigizi trecerea în faza solidă se face în urma unor reacții chimice ireversibile. Aceste reacții chimice sunt determinate fie de prezența unei alte substanțe chimice, sau de un *stimul* extern (expunere la radiație electromagnetică, încălzire, creșterea presiunii). În cazul cel mai comun, faza solidă a polimerului este obținută prin reacții chimice spontane între două substanțe chimice aflate (de cele mai multe ori) în fază lichidă. De cele mai multe ori polimerii termorigizi se mai numesc și rășini (epoxidice, poliuretane, alchidice etc.).

În limba română există riscul de confuzie deoarece, pentru un astfel de sistem, există o componentă principală (desemnată în marea majoritate a cazurilor drept *rășină*) și o componentă care determină reacțiile chimice și produce trecerea în fază solidă a polimerului (denumită *întăritor*). Cei mai mulți producători de amestecuri polimerizabile desemnează cele două componente cu literele A (pentru componenta principală) și B (pentru întăritor).

Polimerii termorigizi sunt susceptibili de utilizare cu metoda adăugării strat cu strat. Această metodă permite obținerea compozitelor armate cu fibre fără a necesita pregătiri speciale ale armăturilor înainte de formarea

materialelor cu excepția, poate, unei pregătiri a elementelor fazei imersate care să permită o mai bună adeziune a matricei. În același timp, dacă faza imersată granulară există posibilitatea dispersiei acesteia în una dintre cele două componente ale sistemului polimerizabil cu utilizarea unor resurse minime (spre deosebire de cazul polimerilor termoplastici, la care, este necesară topitura polimerului).

O mare problemă a polimerilor termorigizi (datorată extraordinarei lor stabilități) este legată de faptul că nu pot fi neutralizați la ieșirea din serviciu, spre deosebire de polimerii termoplastici care pot fi ușor reutilizați prin topirea reperelor ieșite din uz. În ultimul deceniu își fac loc în practica materialelor compozite materiale polimerice numite *vitrimeri* (materiale polimerice termorigide cu comportament termoplastic). Aceștia, deși sunt polimeri termorigizi, pot fi aduși în fază lichidă prin încălzire, fără însă ca după răcire să-și schimbe comportamentul de polimer termorigid.

După omogenizarea amestecului celor două componente sistemul se află în fază lichidă și, pe măsura evoluției reacțiilor chimice în tot volumul lichidului, trece spre faza solidă prin stări intermediare observabile prin modificarea vâscozității amestecului. Această perioadă (de trecere de la faza lichidă la faza solidă) poartă denumirea de timp de gel sau timp de gelificare și reprezintă intervalul de timp în care polimerul poate fi procesat. Timpul de gel pentru orice amestec pre-polimeric (amestecul dintre componenta principală și întăritor) poate fi controlat modificând proporțiile celor două componente în amestec. Pentru a putea fi folosit ca matrice pentru un compozit un polimer termorigid trebuie să prezinte un timp de gel suficient de lung în timp ce, pentru a fi folosit ca adeziv, trebuie să prezinte un timp de gel cât mai scurt.

Apariția tipurilor de defecte punctiforme (vacanțe sau atomi străini), liniare (dislocații), de suprafață (caracteristice materialelor policristaline) și cele de volum (fisuri, pori, incluziuni, delaminări, solidificare neuniformă a matricei, zone nesolidificate, clustere de particule sau fibre scurte, calitate redusă a interfazei fibră-matrice sau matrice-aditiv ș.a.) pe suprafața materialelor compozite sau a interiorul acestora depinde de natura matricei (metalice, ceramice sau polimerice), natura armăturii, tipul de armătură (pulbere, fibre scurte, fibre lungi sau țesături), dimensiunile particulelor sau a fibrelor, fracția volumică a armăturii, distribuția particulelor de aditiv sau a fibrelor scurte în matrice, metoda de fabricare, metodele tehnologice de prelucrare etc.

Defectele punctiforme, liniare și de suprafață apar în structura materialelor compozite în dependență de tipul și proprietățile matricei metalice, ceramice sau polimerice. În figura 6.1 sunt prezentate câteva exemple de defecte de volum ale materialelor compozite epoxidice.

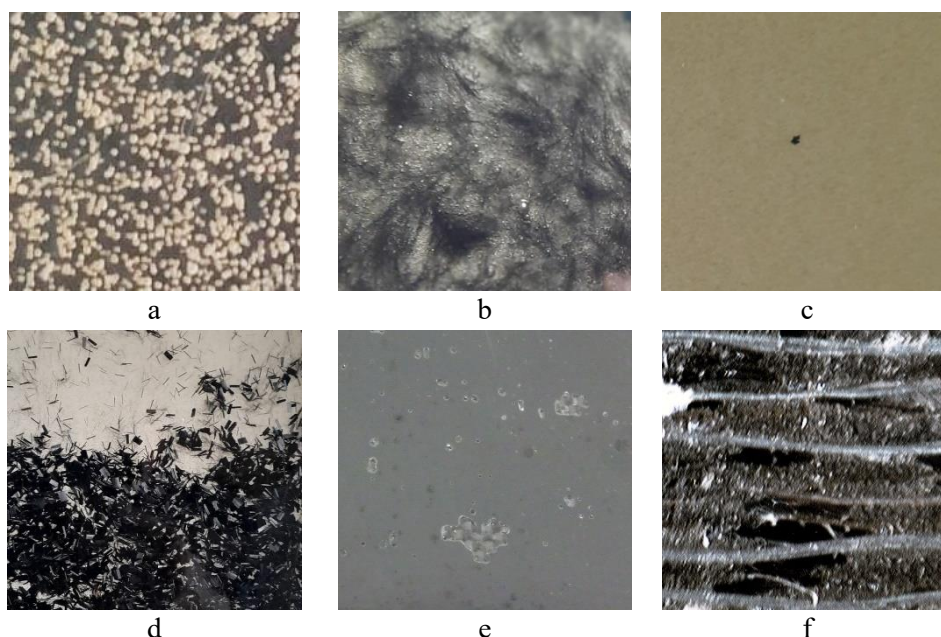


Fig. 6.1. Defecte de volum ale materialelor compozite epoxidice: a), b) pori; c) impuritate; d) sedimentarea fibrelor scurte de carbon; e) defecte pe suprafața unui laminat; f) goluri între straturile unui laminat.

6.3. Interfaza

Odată rezolvată problema matricei este foarte importantă stabilirea modului în care vor apărea legăturile dintre matrice și elementele fazei imersate. Această legătură poartă denumirea de *interfază* și există mai multe propuneri privind modul în care se realizează. Ceea ce este foarte important, din punctul de vedere al compozitului, este ca această interfază să asigure legături puternice între cele două faze ale compozitului. În termeni specifici domeniului se vorbește despre *calitatea interfezei*.

O interfază de calitate foarte bună se realizează atunci când contactul dintre matrice și elementele fazei imersate este continuu, fără întreruperi și, mai ales, puternic. Există matrice (între cele polimerice) care asigură aceste trăsături prin proprietățile polimerului respectiv (rășinile epoxidice, spre exemplu, care sunt foarte adezive), există situații în care, în ciuda unor proprietăți spectaculoase, un material compozit nu poate fi format din cauza incompatibilității dintre cele două faze.

Răspunsul unui material compozit la orice modificare a condițiilor exterioare (orice încărcare mecanică, orice încălzire, orice aplicare a unui câmp electromagnetic) este un răspuns complex la care trebuie să participe atât matricea cât și faza imersată. Dacă între cele două faze nu există o interfază de calitate, cu siguranță, răspunsul va fi dat doar de matrice. Ne

putem imagina un exemplu semnificativ – o țesătură, dacă aceasta este slabă, trăgând de orice fir din bătătură vom scoate firul respectiv din țesătură, dacă țesătura este puternică, trăgând de un fir vom produce deformarea țesăturii.

Când vorbim despre o interfață de calitate ne referim la faptul că legăturile dintre matrice și constituenții fazei imersate trebuie să fie suficient de puternice pentru a asigura faptul că orice solicitare exterioară este transmisă, din aproape în aproape, de la matrice spre constituenții fazei imersate, și invers, astfel încât răspunsul compozitului să nu fie separat pentru cele două faze. De cele mai multe ori, când legăturile de la interfață nu sunt suficient de puternice, are loc destructurarea materialului sau, cum este denumit efectul în termeni de specialitate, materialul eșuează.

La interfață mai există un fenomen interesant, care poate fi explicat presupunând că, în etapa de trecere spre faza solidă a matricei, aceasta se comportă ca o soluție suprasaturată. Creșterea cristalelor (tehnica industrială des folosită) se bazează pe introducerea unui germen de cristalizare (un monocristal) în topitura sau soluția suprasaturată a materialului. Pe monocristal încep să se lege constituenții din soluție sau topitură în aceeași simetrie (structură cristalină) ca cea din monocristal, ceea ce are ca efect creșterea dimensiunilor monocristalului.

În cazul materialelor compozite este foarte posibil ca, la contactul dintre matricea lichidă (înainte de solidificare) și constituenții fazei imersate, să se producă fenomene asemănătoare care pot conduce la apariția în matrice a unor zone cristaline (în cazul matricelor amorfe) sau a unor zone cu structură cristalină diferită (în cazul matricelor cristaline). Aceste zone nu ar fi foarte bine delimitate și, într-o ipoteză privind interfața, ar fi *zone tampon* care ar permite schimbarea unui răspuns cristalin în răspuns amorf și invers. În acest caz există avantaje și dezavantaje – este cunoscut faptul că, de cele mai multe ori răspunsul mecanic al materialelor cristaline la o solicitare extremă este fracturarea, dacă faza imersată este amorfă, este posibil ca fracturarea să fie întârziată (să apară la solicitări mai mari). Dacă faza imersată este cristalină atunci, este posibil ca, matricea amorfă să se organizeze (în vecinătatea constituenților fazei imersate) în mici zone cristaline care modifică răspunsul matricei.

Există multe studii privind modul în care se poate îmbunătăți calitatea legăturilor la interfață, iar acestea acoperă un domeniu foarte larg, de la controlul valorii temperaturii, la intervenția chimică (funcționalizarea componentelor) și la tehnici care presupun acoperirea cu diverse filme a componentelor fazei imersate.

În primă instanță, acesta este sensul proiectării unui compozit – modificarea răspunsului unui material (matrice) prin introducerea în acesta a altor materiale care să permită modificarea, în primul rând, prin realizarea (spontană) a unor legături la nivelul interfazei.

6.4. Faza imersată

Studiile au arătat că forma elementelor constitutive ale fazei imersate este foarte importantă. Cele mai multe studii se referă la două mari categorii de elemente – fibre și particule. Dacă vorbim de toate materialele compozite (indiferent de natura matricei) fibrele cele mai des folosite sunt fibrele de sticlă, iar fibrele de carbon și fibrele aramidice sunt foarte rar utilizate pentru formarea compozitelor metalice mai ales din cauza faptului că valoarea temperaturii de topire a metalului este mare și poate conduce la distrugerea acestora. Mai mult decât atât, la răcirea metalului are loc o contracție puternică ce are ca efect dezlipirea matricei de fibre cu consecințele descrise mai sus. Pentru compozitele cu matrice metalică, de cele mai multe ori, sunt folosite fire metalice foarte subțiri asimilate fibrelor.

În ceea ce privește compozitele cu matrice metalică trebuie precizat și faptul că există foarte multe studii care indică faptul că în locul reperelor monolit ar putea fi folosite (pentru anumite aplicații) spume metalice a căror densitate este mai mică. Dincolo de dificultățile obținerii spumelor solide, în cazul metalelor, este greu de obținut (la temperatura respectivă de topire) un gaz care să rămână în volumul metalului astfel încât, după răcirea acestuia, să creeze golurile care caracterizează o spumă.

Cealaltă categorie de elemente constitutive ale fazei imersate sunt particulele, adică pentru realizarea compozitului sunt folosite pulberi dispersate în matrice. Discuția, în această direcție este mult mai amplă pentru că interfaza (calitatea interfeței) depinde de natura pulberii, de forma particulelor și de dimensiunile acestora.

În figura 6.2 sunt prezentate trei exemple de compozite epoxidice armate cu pulbere aramidică, fibre scurte de carbon și diferite tipuri de țesături.

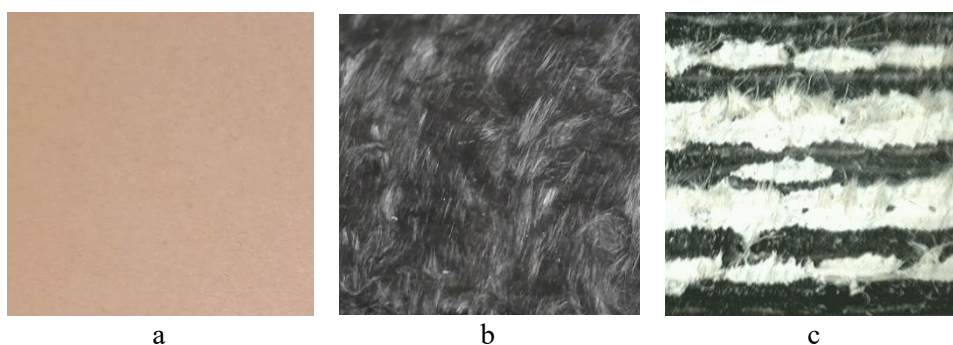


Fig. 6.2. Materiale compozite epoxidice armate cu: a) pulbere aramidică; b) fibre scurte de carbon; c) diferite tipuri de țesături.

În ceea ce privește faza imersată, discuțiile sunt ample și, după cum

aminteam anterior, majoritatea compozitelor – mai ales cele cu matrice polimerice – sunt numite, generic, polimeri armați: *carbon fiber reinforced polymer* (CFRP), *glass fiber reinforced polymer* (GFRP), *CNT reinforced polymer*. Termenul *reinforced* apare aproape în toate articolele în care se vorbește de compozite cu matrice polimerice. Acest termen înseamnă armat (întărit) așa cum este în engleză (limbă din care provine) *reinforced concrete* (beton armat). Sensul cuvântului este destul de specializat și desemnează (prin analogia cu betonul) structuri care consolidează amestecul ceramic și, de cele mai multe ori presupun o distribuție regulată, ordonată geometric a elementelor de armare.

6.5. Fibre

Unele dintre cele mai comune compozite cu matrice polimerică sunt cele folosite în industria auto (la scară mare) sau în tuning-ul auto (la scară mică) și sunt reprezentate de fibrele de sticlă imersate într-o matrice de poliester. În acest caz fibrele de sticlă nu sunt uniform distribuite. Materialul este realizat prin aplicarea polimerului pe un calapod după care se distribuie aleator fibre de sticlă, se acoperă din nou cu polimer și așa mai departe până la atingerea grosimii dorite. O astfel de structură este foarte ușoară, comparativ cu una realizată din tablă metalică. În plus, materialului i se poate da orice formă (în cazul tablei metalice este necesară ambutisarea), asigură excelența aderență a chiturilor și a vopselelor și nu necesită prelucrări ulterioare.

Fibrele sunt sisteme ce pot fi considerate ca având secțiuni transversale extrem de mici, astfel încât se poate spune că lungimea este dimensiunea semnificativă. Fibrele (firele, fasciculele) folosite cel mai adesea pentru realizarea compozitelor cu proprietăți speciale sunt fibrele de sticlă, fibrele de carbon și fibrele aramidice sau fibre naturale în, cânepă, bumbac, iută. Există o diferență fundamentală între fibrele naturale și fibrele artificiale (cele menționate la început) și anume, în cazul fibrelor naturale, fiecare fibră individuală are, pe suprafață, mici filamente astfel că mai multe fibre pot forma ansambluri legătura dintre ele fiind asigurată de întrepătrunderea filamentelor laterale. În cazul fibrelor artificiale se constată că nu există filamente laterale astfel că fibrele individuale pot forma ansambluri numai dacă sunt răsucite sau lipite cumva între ele. Fibrele de sticlă, cele de carbon și cele aramidice au diametre de ordinul micronilor și, din acest motiv, nu pot fi folosite în mod independent (situație oarecum valabilă și în cazul fibrelor naturale – cu excepția fibrelor de mătase – unde, pentru utilizare acestea sunt toarse) ci sunt alăturate în fascicule conținând un anumit număr de filamente. În ultima perioadă se folosesc anumite notații pentru aceste fascicule, de exemplu, un fascicul 3k este alcătuit din 3000 de filamente (fibre) individuale.

Aceste fascicule, numite popular fibre, sunt utilizate pentru realizarea compozitelor – mai ales a celor cu matrice polimerice, fie ca atare, fie folosite sub formă de țesături cu cele mai diferite geometrii (simplă, satin, twill etc.) toate acestea fiind țesături plane (2D). Există studii care testează ipotezele utilizării unor țesături 3D sau chiar 4D. Nu este vorba de nimic legat de continuumul spațiu-timp (teoria relativității) în cazul țesăturilor 4D – sunt țesături 3D (în trei dimensiuni) pentru care, într-un anumit plan și pe o anumită direcție, sunt țesute (introduse) fibre pe o altă direcție (altă în afara celor de-a lungul cărora au fost țesute). În figura 6.3 sunt prezentate câteva tipuri de fibre și țesături utilizate la formarea materialelor compozite.

O altă distincție importantă, făcută în analiza proprietăților materialelor compozite, este aceea legată de modul de obținere a țesăturilor – țesături plane, obținute prin trecerea alternantă a firelor din bățatură peste și pe sub un anumit număr de fibre din urzeală, țesături obținute prin realizarea de ochiuri prin care sunt trecute fibrele (asemănător celor obținute cu andreelele) și țesături cu noduri (specifice covoarelor). Utilizarea fiecăruia dintre aceste tipuri de țesături ca armătură pentru materiale compozite aduce – totdeauna – avantaje și dezavantaje.

După cum a fost precizat anterior, este puțin probabilă utilizarea fibrelor pentru obținerea compozitelor cu matrice metalice (este vorba de fibrele uzuale – de sticlă, de carbon și aramidice). Folosirea țesăturilor din aceste fibre pentru formarea compozitelor cu matrice ceramică este, de asemenea, puțin probabilă deoarece orice strat de țesătură ar funcționa ca un filtru de separare a agregatelor solide din suspensia lichidă a viitoarei matrice. Rămâne să discutăm despre compozite polimerice armate cu țesături.

Am arătat că, în cazul polimerilor termoplastici, se pot utiliza prepreguri fie cu fibre aliniate pe o singură direcție (unidirecționale), fie cu țesături plane. Pentru cele din urmă, condițiile de procesare pentru a obține compozitul trebuie să fie, cu siguranță, mult mai bine controlate pentru a conduce la o matrice continuă. Aceleași prepreguri (cu matrice polimerice termorigide) se pot obține cu tehnologii mai complexe. În plus, în cazul matricelor termorigide, prepregurile trebuie lipite între ele folosind un adeziv și conducând la obținerea unui material compozit laminat. În acest caz, pentru caracterizarea materialului, apare o interfază suplimentară și anume aceea dintre polimer și adeziv. Laminele compozite reprezintă, însă, o soluție tehnologică extrem de atractivă pentru formarea structurilor compozite utilizate mai ales în industria aeronautică.

Având densitatea mai mică, în comparație cu metalele, aceste structuri compozite (cu proprietăți mecanice comparabile cu cele ale structurilor metalice) conduc la scăderea costurilor pe kilogram transportat și sporesc eficiența economică a transportului și reducerea consumului de energie.

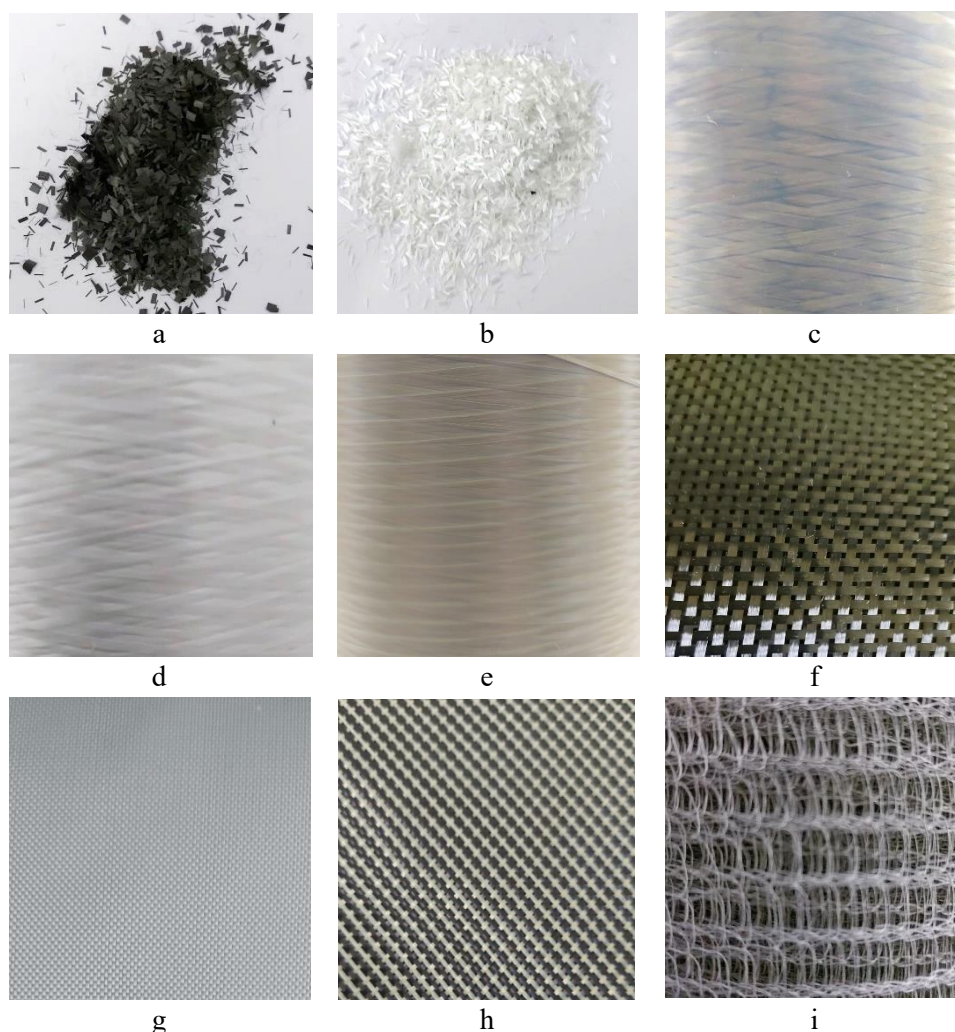


Fig. 6.3. Fibre și țesături utilizate la formarea compozitelor: a) fibre scurte de carbon; b) fibre scurte de sticlă; c) fibre lungi de carbon; d) fibre lungi de sticlă; e) fibre lungi aramidice; f) țesătură de carbon; g) țesătură de sticlă; h) țesătură mixtă carbon/aramidă și țesătură din fire metalice.

În cazul țesăturilor împletite, al celor cu noduri, al țesăturilor 3D și 4D formarea compozitelor este mai complicată deoarece lichidul (matricea în fază lichidă) trebuie să pătrundă peste tot în țesătură și aceasta înseamnă, de cele mai multe ori, creșterea presiunii la injecție sau asigurarea unui timp suficient atunci când țesătura sau pachetul de țesături este imersat în lichid (matricea înainte de solidificare).

Dacă ținem cont și de faptul că o țesătură nu este neapărat o structură compactă (există spații libere între fibre) atunci, în timpul procesării, există posibilitatea (dependentă de proprietățile lichidului) formării, datorită

fenomenelor superficiale, unor straturi de separare prin care lichidul nu poate trece și, în final, în materialul compozit vor exista goluri. Aceste goluri reprezintă discontinuități ale matricei și, în mod cert, alterează răspunsul acesteia (și cel al compozitului) la solicitările externe.

O altă problemă majoră, studiată intens în ultima perioadă, este aceea legată de faptul că (indiferent de tipul și natura țesăturii) în compozit vor exista zone cu mai mult polimer (ochiurile țesăturilor) sau cu mai puțin polimer (zonele în care se suprapun fibrele dintr-o țesătură sau zonele de suprapunere a fibrelor din straturi adiacente de țesătură). Aceasta înseamnă, în primul rând, faptul că răspunsul compozitului nu va fi unul uniform.

Materialele compozite armate cu fibre sunt materiale neomogene și anizotrope adică răspunsul acestor materiale la diferite solicitări externe depinde în mod esențial de direcția pe care se face solicitarea. Aceasta se datorează prezenței fibrelor de armare din matrice. Pentru studiile teoretice se utilizează modelul compozitului ortotrop – un compozit în care elementele de armare (fibre) sunt dispuse regulat pe o singură direcție (sunt paralele și echidistante). În acest model, cea mai apropiată structură realizabilă este structura prepregului (care a fost descrisă anterior). În interiorul materialului, o structură de acest fel constituie o lamină. Dacă toate straturile de prepreg sunt așezate unele peste altele astfel încât fibrele să fie paralele, după procesare, se obține un compozit pur ortotrop. Acest tip de material va fi caracterizat de două tipuri de răspuns – unul pe direcția fibrelor și unul perpendicular pe direcția fibrelor (direcția de armare).

La realizarea materialelor compozite se poate decide schimbarea orientării laminelor (adică schimbarea direcției de armare, prin rotirea cu un anumit unghi a unui strat de prepreg) în acest mod se pot obține compozite cu un grad de anizotropie mai redus. Descrierea proprietăților mecanice ale acestor materiale este facilitată de faptul că există modele matematice care permit determinarea proprietăților mecanice ale unei lamine dacă sunt cunoscute proprietățile ei pe direcția de armare și pe direcție perpendiculară pe direcția de armare.

În studiul materialelor compozite armate cu țesături, se poate utiliza un model al laminei armate cu țesătură. La fel ca și în cazul laminelor ortotrope, în acest caz se poate reduce gradul de anizotropie prin dispunerea straturilor de țesătură sub diferite unghiuri față de o direcție dată. Tot ca în cazul materialelor ortotrope, se poate construi un model al laminei armate cu țesătură. Primele propuneri pentru descrierea proprietăților unei astfel de lamine au fost construite presupunând că o astfel de lamină (armată cu țesătură simplă) este rezultată din suprapunerea a două lamine ortotrope orientate astfel încât direcțiile lor de armare să fie perpendiculare în plan. Modelul nu conduce la rezultate suficient de precise deoarece, spre deosebire de cazul suprapunerii a două lamine ortotrope, în cazul utilizării țesăturilor,

în funcție de grosimea fasciculelor de fibre din care acestea sunt țesute, apar deformații ale acestor fascicule în zonele în care acestea se suprapun. Aceste deformații reduc semnificativ răspunsul real laminei comparativ cu cel al laminei model obținute prin suprapunerea laminelor ortotrope.

Există cel puțin trei propuneri de model al proprietăților mecanice ale laminei care iau în considerare un așa numit *factor de ondulare* al fibrelor, dar niciunul dintre acestea nu este suficient analizat pentru a putea fi folosit cu succes. O dificultate suplimentară este legată de faptul că, în cazul materialelor compozite armate cu țesături, datorită structurii țesăturilor și datorită faptului că nu se cunoaște cu precizie modul în care țesăturile se suprapun, apar multe *buzunare de matrice* adică zone din material, în care există volume semnificative de matrice narmată.

Pentru că tot am vorbit de țesături este important să reamintim că un compozit performant se obține din faze performante și cu o legătură puternică la interfață. În cazul polimerilor termorigizi se pot proiecta proprietățile materialelor armate cu țesături inclusiv prin proiectarea țesăturii. Adică, deși este foarte scump, se poate proiecta și realiza o țesătură – alcătuită din diverse tipuri de fibre – al cărei răspuns să fie superior răspunsului unei țesături realizate din același tip de fibre la momentul la care acestea ar fi folosite ca armătură pentru realizarea unui compozit.

O altă modalitate de utilizare a fibrelor este aceea de a realiza materiale compozite (în special cele cu matrice polimerice) utilizând împâsliri de fibre. Aceste împâsliri sunt obținute prin presarea fibrelor și eventuala adăugare a unor adevizi care să permită susținerea reciprocă a fibrelor. Fibrele sunt aleator distribuite și, la nivel macroscopic, răspunsul unui astfel de material este același pe două direcții perpendiculare din planul împâslirii și diferit pe direcție perpendiculară a acesteia. Alegerea celor două direcții perpendiculare din planul împâslirii este complet aleatoare adică, răspunsul materialului este izotrop.

6.6. Granule

Termenul de *granule* utilizat mai sus, nu se referă, la sensul general al cuvântului ci face trimitere la aspectul constituenților fazei imersate – adică faza imersată este alcătuită din mici agregate. În această categorie pot intra mici bile de sticlă (cazul vopselei folosite pentru realizarea marcajelor rutiere) sau alte structuri cu dimensiuni de ordinul milimetrilor (scame de bumbac, rumeguș); mustăți realizate din diferite tipuri de fibre (acestea sunt obținute prin tocarea fibrelor rămase în urma unor procese tehnologice – inclusiv țeserea fibrelor) care au dimensiuni de ordinul milimetrilor pe lungime și de ordinul micrometrilor pe direcție transversală; agregate de dimensiuni micrometrice – diferite pulberi: amidon, argilă, talc, carburi metalice, diferite

săruri sau alte substanțe organice; agregate cu dimensiuni nanometrice – nanotuburi de diferite tipuri (cel mai des întâlnite sunt nanotuburile de carbon), fulerene, rafene, pulberi metalice, pulberi ceramice, oxizi metalici, săruri metalice; în fine, există și posibilitatea plasării în matricea polimerică a unor compuși prin solubilizarea acestora în diverși solvenți și amestecul soluțiilor obținute cu polimerul (metodă folosită pentru polimeri termorigizi). Nu în ultimul rând, trebuie menționat și faptul că, mai ales în ultimii ani, această ultimă intervenție se regăsește în practica materialelor compozite cu matrice polimerice, ca amestecuri între un polimer termorigid și un polimer termoplast (amestec obținut în condiții termice speciale sau prin solubilizarea, într-un solvent bine ales, a polimerului termoplast).

Toate aceste materiale sunt folosite pentru a *rezolva o problemă*, adică pentru a modifica un anumit răspuns al matricei (indiferent de natura ei), din acest motiv le-am putea numi generic *agenți de modificare*. Pentru matricele polimerice agenții de modificare pot soluționa probleme legate de ignifugarea matricei, reducerea consumului de polimer, mărirea stabilității termice dimensionale, modificarea căldurii specifice, a coeficientului de conductivitate termică, a conductivității electrice, a răspunsului electromagnetic al matricei, dar și modificarea proprietăților mecanice (în special rezistența la impact și rezistența la compresie).

Ceea ce trebuie înțeles este însă faptul că efectul prezenței unui anumit agent în matricea polimerică nu modifică doar răspunsul vizat ci modifică toate răspunsurile materialului. Dacă vom modifica un polimer cu argilă (pentru a spori rezistența la șoc la viteză mică) cu siguranță se vor modifica și valorile căldurii specifice, coeficientului de dilatare liniară, coeficientului de conductivitate termică, conductivității electrice etc. De aceea, problema proiectării proprietăților unui material compozit, este o problemă extrem de complexă, care trebuie să ia în considerație toți factori care determină proprietățile finale ale compozitului – de la formare până la caracterizare.

Polimerii modificați (adică aceia în care au fost disperate materiale granulare) pot fi utilizați ei înșiși ca matrice pentru obținerea unor compozite armate, rezultatul obținut este un material compozit hibrid, care oferă mult mai multe posibilități de intervenție în etapa de proiectare a proprietăților. În fapt, compozitele polimerice cu matrice termorigide oferă o infinită gamă de posibilități în ceea ce privește proprietățile compozitelor formate cu acești polimeri. Din nefericire, absența unor modele teoretice bine structurate și argumentate, care să permită descrierea proprietăților finale și care să includă natura interacțiunilor și dimensiunile constituenților agentului de modificare transformă proiectarea proprietăților acestor materiale într-o activitate de cercetare – din aproape-n aproape – de tip încercare și eroare, în care este urmărit efectul unei mici modificări în *rețeta de formare* a compozitului asupra tuturor proprietăților semnificative ale acestuia.

Aceasta este o activitate cronofagă și presupune un control destul de strict al condițiilor de formare, cu atât mai mult cu cât, între momentul formării primelor materiale (demers bazat pe o anumită ipoteză, pe o anumită intenție) și momentul formării materialelor *rafinare* după analiza primelor materiale, pot trece luni și chiar ani.

În ultima vreme se discută din ce în ce mai des de materiale multifuncționale, materiale ale căror proprietăți pot fi modificate prin variația unui parametru extern. Cel mai des se vorbește de materiale cu memoria formei. Aceste materiale, care au o perspectivă extraordinară de utilizare în medicină, sunt materiale care, odată deformat, rămân deformat până la creșterea valorii temperaturii când revin la forma inițială (în acest caz se spune că temperatura este cea care controlează forma – există și materiale care răspund în acest fel dacă sunt introduse într-un câmp magnetic sau într-un câmp electric sau, pentru alte materiale, în condițiile creșterii umidității atmosferice).

Polimerii sunt substanțe amorfe – polimerii termoplastici sunt solizi datorită legăturilor Van der Waals în timp ce, polimerii termorigizi sunt solizi datorită legăturilor covalente. La introducerea oricărui alt element al fazei imersate de tip granular va trebui să distingem efectele în funcție de dimensiunile acestui element. Pentru *polimerii încărcăți* se folosesc materiale cu densitate mică al căror scop este, în general, reducerea consumului de polimer, suprafața constituenților trebuie să fie impermeabilă la polimer (termoplastic) sau amestecul prepolimeric (termorigid). Acest tip de compozit nu are o eficiență deosebită în ceea ce privește răspunsul (adică nu are proprietăți remarcabile).

Dacă în polimer se dispersează un agent de modificare cu dimensiuni ale constituenților de ordin micrometric, lucrurile se schimbă deoarece fiecare astfel de constituent va înlocui (în matrice) lanțuri polimerice. Cu alte cuvinte, prezența fiecărui constituent, va duce la apariția defectelor în rețeaua polimerului prin întreruperea lanțurilor moleculare și apariția golurilor. Dacă legăturile la interfață sunt de calitate răspunsul materialului la solicitări va fi, în primul rând, răspunsul matricei – lanțurile polimerice vor răspunde deformându-se (de exemplu). Este posibil, totuși, ca prezența constituenților fazei imersate să producă (în cazul încărcării mecanice) deformări ireversibile ale lanțurilor polimerice (ruperi) care nu ar apărea în condițiile în care polimerul nemodificat ar fi încărcat la fel. Este de așteptat ca, în cazul constituenților de dimensiuni nanometrice, fiecare dintre aceștia să fie complet acoperit de o suprafață polimerică interfața având o arie egală cu aria totală a constituentului. În aceste condiții este, de asemenea, posibil să nu existe nicio legătură la interfață apariția suprafeței respective fiind doar o consecință a polimerizării oarecum restrânse a polimerului.

În același context trebuie vorbit și de forma constituenților fazei

imersate pentru că – așa cum am arătat anterior – forma sferică și forma cilindrică au comportament diferit într-un mediu lichid. Reducerea dimensiunilor constituenților fazei imersate conduce și la posibilitatea stabilirii unui echilibru între interacțiunile care duc la constituirea polimerului și interacțiunile care au ca efect constituentul fazei imersate. S-ar putea spune că micșorând dimensiunile constituenților fazei imersate obținem materiale mai performante.

Ajungem, astfel, la un subiect extrem de studiat în știință și tehnică – nanostructurile. Există lucrări (pe care le puteți analiza căutând, pur și simplu, cu un motor de căutare pe internet) despre nanofizică și nanotehnologie. Ceea ce este cel mai important este faptul – demonstrat – că la nivelul nanostructurilor legile fizicii nu mai seamănă cu cele pe care le cunoaștem la nivel macroscopic (în fapt, ar exista nanofizică, mezofizică și fizică). Modelele propuse se bazează pe observații experimentale a căror interpretare este imposibilă în context macroscopic.

Din perspectiva materialelor compozite cu matrice polimerice este de remarcat o problemă majoră – dificultatea realizării unor dispersii uniforme ale constituenților (de dimensiuni nanometrice) în lichid (topitura termoplastului sau amestecul prepolimeric al termorigidului). Aceasta înseamnă că interacțiunile dintre constituenți sunt mai puternice decât interacțiunile dintre constituenții polimerului (molecule organice) și constituenții fazei imersate. Au fost propuse multe strategii de dispersie (am amintit anterior) dar, se pare, că pentru fiecare tip de fază imersată și pentru fiecare dimensiune a constituenților fazei imersate, sunt necesare reglaje fine care să asigure dispersia uniformă. În cazul acestor structuri nanometrice, introduse în polimer prin dispersie în fază lichidă, dimensiunile sunt foarte mici ceea ce conduce, în mod evident, la dimensiuni extrem de reduse ale suprafeței interfazei. Aici trebuie făcut un comentariu – la aceeași cantitate (masă sau volum) din aceeași fază imersată, uniform dispersată în aceeași cantitate din același polimer – aria interfazei totale pentru dimensiuni micrometrice ale constituenților fazei imersate va fi mai mică decât aria interfazei totale pentru dimensiuni nanometrice ale constituenților fazei imersate.

Mulți autori consideră că *aria specifică* – aria suprafeței totale a interfazei – reprezintă un parametru important în caracterizarea unui material compozit. Din acest motiv pentru unele faze imersate se realizează tratamente speciale care să conducă la mărirea ariei specifice.

Revenind la nanostructurile dispersate în polimer ar trebui să analizăm cu mai multă atenție efectul prezenței în polimer. Pe de o parte aria specifică mică (alături de volumul foarte mic) probabil că nu împiedică în mod decisiv realizarea polimerizării – aceasta înseamnă că prezența unui astfel de agent de modificare în matricea polimerică nu ar trebui să altereze prea mult

răspunsul mecanic al polimerului. Pe de altă parte, însă, este de așteptat ca prezența acestor structuri să conducă la modificarea răspunsurilor termice și electromagnetice. Dimensiunile reduse, favorizează realizarea unor legături de tip molecular (Van der Waals) între polimer și nanostructurile respective. Trebuie adăugat și faptul că, dacă nanostructurile sunt cristaline există posibilitatea ca în jurul lor să apară și o distribuție regulată a constituenților polimerului.

O altă abordare a nanostructurării polimerilor vizează obținerea nanostructurilor direct în volumul polimerului – abordare care evită dificultățile dispersiei uniforme a pulberilor în polimer. Această nanostructurare presupune introducerea unor precursori în volumul polimerului și transformarea acestor precursori prin stimularea materialului. Stimularea poate fi electromagnetică (iradiere electromagnetică în toate domeniile de lungimi de undă) sau termică (încălzirea materialului). Avantajul unei astfel de abordări este acela de a asigura dispersia uniformă nanostructurilor în polimer (la sfârșitul procesului de formare a nanostructurilor), evitându-se, astfel agregarea care apare în cazul dispersiei unor nanostructuri direct în matricea aflată în fază lichidă.

Test de autoevaluare

1. Prin asocierea a cel puțin două tipuri materiale se obțin _____.
2. Faze se numesc _____.
3. Matricea este componenta materialului compozit, care este prezentă parțial în material.
 - a. Adevărat
 - b. Fals
4. Clasificați materialele compozite în funcție de matrice.
 - a. _____;
 - b. _____;
 - c. _____.
5. În cazul compozitelor cu matrice metalică, integritatea matricei este asigurată de legătura:
 - a. ionică;
 - b. covalentă;
 - c. metalică;
 - d. de hidrogen.

6. Legăturile dintre matricea metalică și elementele fazei imersate sunt asigurate de legătura:

- a. ionică;
- b. covalentă;
- a. metalică;
- b. van de Waals.

7. Materiale utilizate pentru formarea matricei ceramice pot fi:

- a. aluminiul;
- b. caolinul;
- c. polietilena;
- d. talcul.

8. Din punct de vedere mecanic, materialele compozite cu matrice ceramică sunt ductile.

- a. Adevărat
- b. Fals

9. În cazul compozitelor cu matrice polimerică, integritatea matricei este asigurată de legătura:

- a. ionică;
- b. covalentă;
- c. van de Waals;
- d. de hidrogen.

10. Explicați termenii *calitatea interfeței*. _____

11. Fibrele de carbon și fibrele aramidice sunt foarte rar utilizate pentru formarea compozitelor metalice din cauza _____.

12. Pentru formarea materialelor compozite indiferent de natura matricei se utilizează cel mai des fibrele de sticlă.

- a. Adevărat
- b. Fals

13. Enumerați câteva tipuri de materiale, care pot fi utilizate ca elemente constitutive ale fazei imersate în matricea materialelor compozite. _____

14. Calitatea interfazei matrice-pulbere depinde de:

- a. _____;
- b. _____;
- c. _____;
- d. _____.

15. Armătura reprezintă _____

16. Proprietățile mecanice ale materialelor compozite indiferent de natura matricei pot fi îmbunătățite prin armarea acestora cu țesături.

- a. Adevărat
- b. Fals

17. Prepregul reprezintă _____

18. Pentru formarea laminatelor din prepreguri se utilizează _____.

19. Compozitul în care elementele de armare (fibrelor) sunt dispuse regulat pe o singură direcție (sunt paralele și echidistante) este:

- a. izotrop;
- b. ortotrop;
- c. anizotrop.

20. Prepregurile nu pot fi utilizate cu rol de lamine în structura unui material stratificat.

- a. Adevărat
- b. Fals

21. Care sunt cauzele apariției zonelor cu volume semnificative de matrice într-un material compozit armat cu țesături? _____

22. Scrieți câteva exemple de granule, care pot fi utilizate la formarea materialelor compozite. _____

23. Pentru compozitele polimerice, agenții de modificare pot soluționa probleme legate de ignifugarea matricei, reducerea consumului de polimer și îmbunătățirea proprietăților termice, electrice și mecanice.

- a. Adevărat
- b. Fals

24. Prezența fiecărui constituent în structura compozitelor cu matrice polimerică, poate duce la apariția defectelor în rețeaua polimerului prin _____

25. Polimerii modificați prin dispersarea materialelor granulare în matrice nu pot fi utilizați ei înșiși ca matrice pentru obținerea unor compozite armate.

- a. Adevărat
- b. Fals

§ 7. METODE DE ANALIZĂ A STRUCTURII

Scopul studiului este familiarizarea studenților cu cele mai frecvent utilizate metode de control nedistructiv în vederea analizei și monitorizării suprafețelor și structurii diverselor tipuri de materiale și detectării tipurilor de defecte, care afectează rezistența mecanică și durata de viață a acestora.

Obiectivele studiului sunt:

- Distingerea tipurilor de metode de control nedistructiv în funcție de caracteristicile structurale, care trebuie să fie investigate;
- Cunoașterea și înțelegerea principiului de aplicare a fiecărui tip de metodă;
- Selectarea și aplicarea metodei potrivite pentru examinarea și monitorizarea caracteristicilor structurale urmărite.

7.1. Generalități

Fiabilitatea și durabilitatea structurilor, mecanismelor, dispozitivelor ș.a. sunt asigurate prin faptul că materialele și părțile componente ale mecanismelor și mecanismele însăși se supun *controlului* în toate etapele de fabricație și exploatare. *Controlul tehnic* reprezintă verificarea caracteristicilor pieselor în conformitate cu cerințele tehnice prestabilite, cum ar fi dimensiunile liniare, duritatea, rigiditatea etc. și înregistrarea acestora în cartea tehnică a fiecărei componente sau a dispozitivului investigat [91]. *Calitatea piesei* reprezintă combinația proprietăților sale, care determină validitatea piesei de a satisface anumite nevoi în funcție de scopul prestabilit.

Piesa, care nu corespunde cerințelor prestabilite, se numește *piesă defect*. Orice abateri de la parametrii de bază ai materialelor sau pieselor de la cele prestabilite, cum ar fi abaterile dimensionale, calitatea suprafeței, rezistența la umiditate și căldură și alte mărimi fizice, prezintă defecte ale materialelor sau pieselor. Defectele piesei pot fi *vizibile* (de suprafață) sau *ascunse* (interioare).

În funcție de influența defectelor asupra proprietăților de exploatare, defectele se pot clasifica în [92]:

➤ *critice*, care sunt excluse din motive de siguranță și fiabilitate, deoarece fac imposibilă utilizarea materialelor sau pieselor în scopul prevăzut;

➤ *semnificative*, care nu sunt critice, dar afectează grav rezistența mecanică și durata de viață a materialelor sau a pieselor;

➤ *ne semnificative*, care nu afectează performanța materialului sau a piesei.

Există defecte ale pieselor *remediabile* și *iremediabile*. Defectele remediabile pot fi reduse sau înlăturate prin aplicarea anumitor procedee tehnologice. În funcție de cauzele și modurile de apariție ale defectelor materialelor sau pieselor, se cunosc următoarele tipuri de defecte [92]:

✓ *Defecte de producție* și *tehnologice*, dintre care cele de producție apar în timpul procedeeleor de turnare și laminare, iar cele tehnologice apar în cazul tratamentelor termice și procedeeleor tehnologice de sudură, lipire, încheiere, tăiere etc.

✓ *Defecte de exploatare*, care apar pe parcursul duratei de exploatare în urma oboselii, coroziunii, uzurii, dar și din cauza modurilor de exploatare și întreținere necorespunzătoare.

✓ *Defecte structurale*, care apar din cauza imperfecțiunilor structurii.

Pentru selectarea metodelor optime de analiză și control, defectele pot fi grupate după dimensiuni, număr, formă, localizare etc. Dimensiunile defectelor pot cuprinde valori în intervalul $10 \mu\text{m} \leq a \leq 1 \text{ cm}$. După numărul de defecte se disting *defecte singulare*, *grup de defecte* și *defecte continue* (bule de gaz sau incluziuni de particule străine).

După formă se deosebesc defecte de formă obișnuită sferică, elipsoidală sau cilindrică cu sau fără muchii ascuțite și defecte de formă nedeterminată cu muchii și vârfuri ascuțite, cum ar fi fisurile, crăpăturile și incluziunile de particule străine. Determinarea formei defectelor este importantă, deoarece forma acestora descrie cât sunt de periculoase acestea asupra performanței mecanice a materialului sau piesei. Dintre aceste tipuri defecte, cele cu formă elipsoidală și sferică sunt mai puțin periculoase. În funcție de locație se întâlnesc defecte de suprafață – formate la suprafața materialului sau piesei (fisuri, urme de lovituri, zgârieturi sau incluziuni), defecte de sub suprafață – formate sub suprafața materialului sau piesei la o adâncime foarte mică, defecte de volum – formate în interiorul materialului sau piesei și defecte, care străpung materialul (incluziuni și straturi de fosfați și nitruri) [92].

Forma transversală a defectelor, care străpung materialul poate fi rotundă (pori, fistule și incluziuni de zgură) sau de tipul unei tăieturi (fisuri, lipsă de fuziune și discontinuități în zonele locațiilor incluziunilor și straturilor intermediare de oxizi și alte particule). Suprafețele interioare ale defectelor care străpung materialul pot fi netede în cazul incluziunilor de particule străine sau rugoase în cazul fisurilor, zonelor cu lipsă de fuziune și a canalelor secundare ale porilor.

Pentru controlul calității unui material sau a unei componente pot fi aplicate *metode de control distructiv* (MCD), care sunt prezentate în capitolul 2, sau *metodele de control nedistructiv* (MCN). În continuare sunt prezentate cele mai importante avantaje și dezavantaje ale metodelor de control distructiv și ale celor de control nedistructiv [92].

Avantajele metodelor de control distructiv (MCD) sunt:

+ Testele reproduc una sau mai multe condiții ale mediului de lucru și măsoară direct fiabilitatea materialului (piesei).

+ Testele prezintă măsurători ale mărimii sarcinii aplicate la rupere sau a duratei de viață până la rupere la un efort și anumite condiții date, furnizând date numerice utile pentru proiectarea sau elaborarea standardelor sau specificațiilor.

+ Relația dintre majoritatea rezultatelor obținute prin metodele de control distructiv și proprietățile materialelor determinate, în special, în condițiile care simulează mediul de lucru este directă. Astfel, litigiile sunt excluse datorită rezultatelor testelor și semnificației lor pentru fiabilitatea operațională a materialului (piesei).

Dezavantajele metodelor de control distructiv (MCD) sunt:

- Testele nu se realizează direct cu ajutorul instalațiilor utilizate efectiv în condiții de exploatare și din această cauză concordanța dintre materialele (piesele) testate în laboratoare și cele utilizate în exploatare (mai ales în condiții speciale) trebuie să fie dovedită prin alte modalități.

- Testele efectuate numai pe o anumită parte ale unui lot de piese pot prezenta o valoare mică, dacă proprietățile variază de la o piesă la alta.

- Testele experimentale deseori nu pot fi aplicate unei piese întregi sau unei asamblări întregi, dar sunt limitate la un eșantion de epruvete tăiate din material.

- Un singur test de control distructiv poate determina numai una sau câteva proprietăți, care nu sunt suficiente de a prezenta fiabilitatea piesei în condiții de exploatare.

- Este dificilă aplicarea testelor de control distructiv pieselor pe durata exploatării și din această cauză este necesară întreruperea funcționării mecanismului și extragerea piesei din condițiile de lucru.

- Este necesar să se prezinte dovada apartenenței pieselor unuia și aceluiași lot, dacă piesele unui lot au fost testate secvențial într-un anumit interval de timp. Dacă mai multe piese au fost utilizate în exploatare și au fost înlocuite cu altele după un anumită durată de timp, este necesar să se facă dovada că acestea au fost exploatate în aceleași condiții de muncă.

- Dacă în exploatare se utilizează piese formate din materiale scumpe atunci reparația sau schimbul acestora poate prezenta un cost ridicat, iar aplicarea numărului și tipurilor de teste necesare devine imposibilă.

- Pentru efectuarea mai multor metode de control distructiv este necesară prelucrarea mecanică sau un număr mare de epruvete. Pentru unele teste sunt necesare echipamente supradimensionate, astfel încât costul metodelor aplicate poate fi foarte ridicat, iar numărul de epruvete redus.

- Durata testelor poate fi îndelungată și pot fi realizate doar de specialiștii de înaltă calificare. În cazul în care este necesară aplicarea de

lungă durată ca bază de control a metodelor distructive, atunci procesul de fabricație a pieselor devine extrem de scump.

Avantajele metodelor de control nedistructiv (MCN) sunt:

- + Metodele de control nedistructiv nu afectează proprietățile materialelor sau ale pieselor.

- + Pot fi efectuate pe piese întregi sau asamblări întregi și în toate zonele periculoase. Multe zone periculoase din punctul de vedere al fiabilității operaționale pot fi investigate în același timp sau succesiv în funcție de comoditate și prioritate.

- + Pot fi aplicate mai multe metode de control nedistructiv, fiecare metodă fiind utilizată în funcție de sensibilitate la anumite proprietăți și zonele materialului sau piesei, fiind posibilă măsurarea mai multor caracteristici în condițiile de lucru.

- + Metodele de control nedistructiv pot fi aplicate pieselor în condițiile de lucru fără a întrerupe funcționarea mecanismului, cu excepția cazurilor de reparație sau repaus.

- + Metodele de control nedistructiv pot fi aplicate în mod repetat în orice perioadă de timp, fiind posibilă depistarea cu precizie a defectelor în timp util apărute pe durata exploatării.

- + Dispozitivele de control nedistructiv sunt portative și uneori pot fi complet automatizate.

- + Costul aplicării metodelor de control nedistructiv este mult mai mic decât cel al metodelor de control distructiv.

- + Durata de realizare investigațiilor prin aplicarea metodelor de control nedistructiv este mult mai redusă comparativ cu cea a investigațiilor prin aplicarea metodelor de control distructiv.

Dezavantajele metodelor de control nedistructiv (MCN) sunt:

- Metodele de control nedistructiv prezintă măsurători indirecte ale proprietăților, care nu au o semnificație directă în exploatare. Legătura dintre măsurătorile efectuate și exploatarea operațională trebuie să fie dovedită prin alte moduri.

- Măsurătorile efectuate cu metodele de control nedistructiv sunt calitative, dar rareori cantitative. Acestea nu permit determinarea sarcinilor de rupere ale materialelor sau pieselor și nici nu permit determinarea duratei lor de viață, dar pot fi depistate și monitorizate defectele existente.

- Pentru investigarea unor materiale sau piese speciale și interpretarea rezultatelor obținute este necesară investigarea condițiilor de lucru.

Metodele de control nedistructiv sunt importante pentru controlul caracteristicilor unei piese și se aplică în toate etapele procesului de fabricație. Monitorizarea calității prin utilizarea acestor metode se aplică [93]:

- ✓ materiilor prime utilizate pentru formarea componentelor;

- ✓ procesului de fabricație a componentei;
- ✓ componentei finite înainte de exploatare;
- ✓ componentei după exploatare pentru identificarea cauzelor cedării.

Metodele de control nedistructiv pot fi clasificate în *convenționale* și *neconvenționale*. Metodele convenționale sunt cele utilizate cel mai frecvent, cum ar fi inspecția vizuală sau optică, inspecția cu lichide penetrante, inspecția cu particule magnetice, inspecția cu curenți Eddy (turbionari), inspecția radiografică și cea cu ultrasunete. Metodele neconvenționale includ metodele utilizate doar pentru aplicații specializate, cum ar fi radiografia cu neutroni, emisiile acustice, infraroșu, inspecția cu microunde, analiza scurgerilor, holografie etc. De remarcat este faptul că prin aplicarea unei singure metode de control nedistructiv nu pot fi găsite soluții pentru toate problemele posibile, dar este necesară aplicarea mai multor metode complementare între ele.

Metodele de control nedistructiv pot fi aplicate pentru analiza structurii tuturor tipurilor de materiale metalice și nemetalice (naturale, ceramice sau polimerice).

7.2. Metode de control și analiză a defectelor suprafețelor

7.2.1. Inspecția vizuală

Inspecția vizuală este una dintre cele mai des utilizate metode de control nedistructiv. Pentru a realiza inspecția vizuală a suprafeței unui material este necesară o iluminare adecvată a suprafeței respective și o direcție corespunzătoare a privirii. Pentru o examinare vizuală eficientă este necesară cunoașterea materialului, a tehnicii de formare, condițiile de fabricare ș.a. [93]. Inspecția vizuală este aplicată pentru verificarea formei componentei, stării suprafeței, defectelor suprafețelor zonelor interne, alinierea suprafețelor asamblate și zonelor de scurgeri.

Cu ochiul liber pot fi controlate caracteristicile materiile prime, semifabricatelor și ale pieselor finite, pot fi identificate abateri de formă și dimensiuni, defecte ale suprafeței și alte defecte apărute în timpul fabricației și exploatării precum deformarea permanentă, porozitatea suprafeței, fisurile mari, tăieturi, zgârieturi, urme de uzură, pitting sau spalling etc. [92]. Posibilitățile ochiului sunt limitate în cazul examinării obiectelor îndepărtate în condiții de iluminare scăzută. O persoană poate întâmpina dificultăți la examinarea obiectelor chiar și la distanța de cea mai bună vizibilitate și în condițiile normale de iluminare datorită rezoluției limitate și a sensibilității de contrast a vederii. Astfel, pentru o examinare eficientă se utilizează dispozitivele optice, care măresc dimensiunea unghiulară a obiectului. Acuitatea vizuală și rezoluția ochiului cresc cu mărirea rezoluției

dispozitivului optic, ceea ce permite analiza defectelor minore invizibile pentru ochiul liber, precum și detaliile acestora.

În funcție de tipul de receptor există trei grupe de dispozitive optice: vizual, detector și combinat. În cazul dispozitivelor vizuale, receptorul este ochiul uman. Receptorii dispozitivelor de detectare sunt detectorii precum reactivii chimici (fotoemulsiile), substanțele luminescente, spectrometrele etc. Receptorii dispozitivelor combinate pot fi atât ochiul cât și detectorii. Inspecția vizuală cu ajutorul instrumentelor optice poate fi:

➤ *directă*, pentru care se utilizează instrumente de analiză a obiectelor poziționate la o distanță mică de la receptor, între limitele distanței de la cea mai bună vizibilitate $l \leq 250$ mm (lupa și microscopul);

➤ *la distanță*, în aceste cazuri fiind utilizate instrumente de analiză a obiectelor aflate la distanțe mai mari ($l \geq 250$ mm) precum lupa telescopică, binoclu și telescopul;

➤ *translucidă*, pentru care se folosesc instrumente de analiză a obiectelor ascunse (boroscoape, endoscoape, defectoscoape periscopice).

Pentru examinarea vizuală a suprafețelor exterioare și interioare ale materialelor sau ale pieselor la distanța $l \leq 250$ mm se utilizează dispozitivele simple (fig. 7.1) precum lupele, lanternele, oglinzile, boroscoapele, endoscoapele, videoscoapele etc.

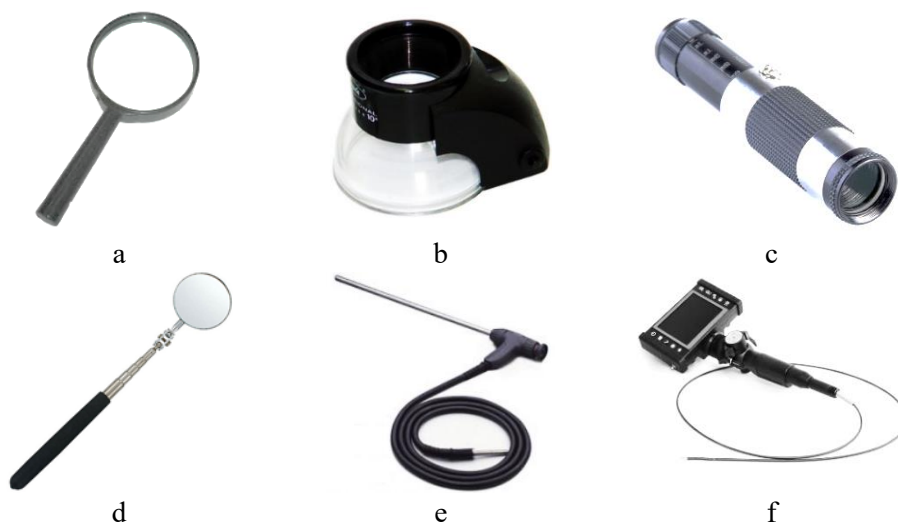


Fig. 7.1. Instrumente optice utilizate pentru inspecția vizuală: a) lupă; b) lupă iluminată; c) microscop - telescop - lupă; d) oglindă; e) boroscop rigid și f) boroscop flexibil cu cameră video.

Lupele și **microscopul** pot identifica diferite tipuri de fisuri, deteriorări prin coroziune la suprafață, deteriorări de tip spalling deschise, pori, tăieturi, zgârieturi și alte defecte ale straturilor de acoperire. Cu ajutorul

acestor instrumente se pot diferenția tipul de fisuri de oboseală de cele termomecanice, fisurile din caneluri etc. Lupele sunt folosite pentru inspecția unui material sau a unei piese cu distanța focală de la 125 μm la 12,5 mm și cu o putere de mărire de la $2\times$ la $20\times$, iar microscopul este utilizat într-un câmp vizual redus semnificativ și cu o putere de mărire de la $8\times$ la $40\times - 50\times$.

Pentru examinarea stării materialelor sau a pieselor la o distanță $l \geq 250$ mm, se folosesc dispozitive telescopice cu viziune directă precum **lupele telescopice**, **telescoapele** sau **binoclurile**. Aceste instrumente sunt utilizate pentru inspecția componentelor de formă complexă (cu adâncituri sau găuri) și a celor, care sunt plasate în linia vizuală, dar sunt situate la o distanță mai mare decât cea cu vizibilitatea cea mai bună. În aceste cazuri se utilizează o putere de mărire de la $1\times$ la $20\times - 30\times$.

Boroscoapele se utilizează pentru analiza suprafețelor interne ale diverselor componente ca piese turnate, injectoare de combustibil, motoare, cilindri de motoare, rezervoare, pompe etc. Boroscoapele pot fi formate din tuburi rigide sau flexibile. Cele flexibile, care folosesc fibră optică, permit introducerea dispozitivului în orificii și canale cu dimensiuni foarte mici. În construcția majorității acestor sisteme de inspecție sunt utilizate camere, care permit înregistrarea examinării. În fig. 7.2 este reprezentată schema construcției unui boroscop flexibil.

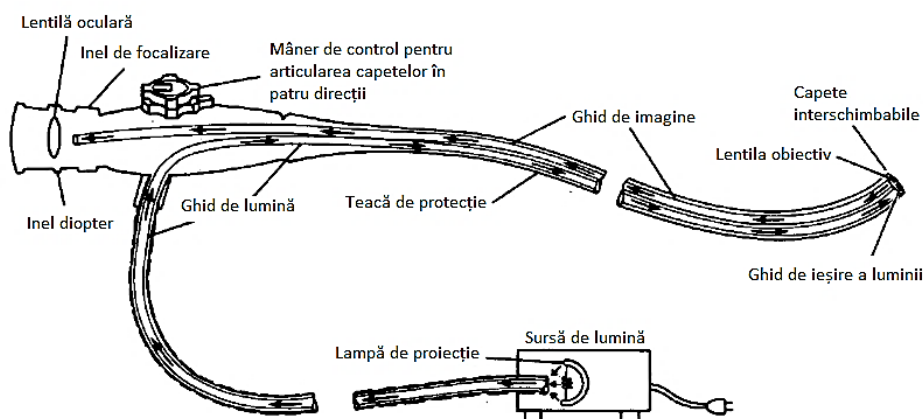


Fig. 7.2. Construcția schematică a unui boroscop flexibil [93].

Endoscopul cel mai simplu este format dintr-un sistem telescopic și o oglindă plată sau o prismă, care este plasată în fața lentilei și deviază razele cu un anumit unghi. Dacă poziția oglinzii va fi deviată cu unghiul α , razele vor devia cu unghiul 2α . Endoscoapele cu oglindă mobilă se utilizează pentru examinarea structurilor închise. Oglinda poate fi plasată între obiectiv și ocular, în cazul în care canalele pentru introducerea endoscopului în interiorul structurii închise sunt curbate.

Pentru examinarea componentelor mecanismelor și mașinilor la distanță în condiții de teren și de atelier sunt utilizate **binocurile** și **lupele telescopice**. Pentru investigarea componentelor aflate pe linia vizuală la o distanță mai mare de 3 - 5 m, cea mai eficientă este folosirea binoculului, deoarece are un dispozitiv, care permite schimbarea focalizării pentru obținerea unei imagini clare a componentelor date.

Pentru inspecția suprafețelor interioare ale componentelor goale se utilizează **cistoscoapele**, care sunt formate dintr-un tub subțire cu un sistem optic și un dispozitiv pentru modificarea poziției lentilei și a direcției de examinare a cavităților cu un diametru mai mare de 8 mm și adâncime de până la 200 mm cu mărirea de la $1,1\times$ la $1,8\times$.

Avantajele examinării vizuale sunt următoarele:

- + Metoda de investigație este simplă;
- + Viteza de inspecție este mare;
- + Examinarea este posibilă și pe durata exploatării componentei;
- + Pot fi efectuate înregistrări video și fotografice, fiind utilizate cele mai recente echipamente de inspecție vizuală.

Inspecția vizuală prezintă și unele dezavantaje, cum ar fi:

- Detectarea doar a defectelor de suprafață;
- Rezoluția slabă a ochilor;
- Oboseala ochilor.

7.2.2. Investigație cu lichid penetrant

Examinarea cu lichid penetrant este o metodă de analiză nedistructivă, care poate fi aplicată pentru detectarea defectelor de suprafață ale materialelor sau ale componentelor formate din materiale nemagnetice. Prin această metodă pot fi investigate componente formate din materiale metalice, aliaje feroase și neferoase, materiale polimerice, sticlă, ceramică etc., care pot avea formă și dimensiuni variate.

Pentru aplicarea acestei metode sunt necesare următoarele materiale:

- **Lichide penetrante**, care pot fi diverse soluții lichide pe bază de kerosen cu adaos de coloranți vizibili sau fluorescenți. Există lichide penetrante pe bază de kerosen, în care se adaugă acetona, benzină și colorant sau terebentină ș.a. Lichidele penetrante luminescente prezintă amestecuri de solvenți organici, uleiuri, kerosen cu aditivi de substanțe active de suprafață și substanțe luminescente: uleiuri, petrol etc. Examinarea suprafețelor cu colorant vizibil se realizează sub lumină albă, iar cea cu colorant fluorescent se efectuează sub lumina ultravioletă (sau neagră) în condiții de întuneric. Lichidele penetrante vizibile și fluorescente pot fi clasificate și în funcție de modul de îndepărtare a excesului acestuia de pe suprafața materialului: **lavabile cu apă** și **post-emulsificabile** lipofile (pe bază de ulei) sau hidrofile

(pe bază de apă), adică pentru a putea fi lavabil în apă și îndepărtat excesul de penetrant de pe suprafața componentei se adaugă un emulsificator, care este **solubil într-un solvent**.

- **Lichide de curățare**, care sunt utilizate pentru îndepărtarea lichidului penetrant de pe suprafața materialului sau a piesei. Lichidele de curățare a penetrantului utilizate sunt apa, apa cu adaos de surfactanți (agenți activi de suprafață), solvenți organici și alte lichide.

- **Quencher** (lichide de neutralizare), care sunt utilizate pentru eliminarea culorii sau a reziduurilor luminescente ale lichidului penetrant fără a-l îndepărta de pe suprafața materialului sau a piesei. Cu rol de quencher pot fi folosite amestecurile de apă cu sodă calcinată (carbonat de sodiu), de alcool cu agenți activi de suprafață și alte substanțe.

- **Revelatorul**, care absoarbe lichidul penetrant pătruns în defecte, permițând identificarea lor pe suprafața materialului sau a piesei. De asemenea, revelatorul mai poate fi utilizat pentru crearea unui fundal alb pentru mărirea contrastului dintre lichidul penetrant pătruns în fisură și zona din jurul acestuia. Substanțele utilizate cu rol de revelator sunt agar-agarul, amidonul, pulberea de oxid de magneziu, suspensia de caolin în acetonă și multe alte materiale.

Această investigație constă în aplicarea unui lichid penetrant pe suprafața curățată în prealabil a materialului sau a piesei pentru un anumit interval de timp. Acest interval de timp depinde de proprietățile fizice ale lichidului penetrant, de tipul defectelor detectate și de metoda de umplere a cavității defectelor cu lichid. Etapele procedurii de investigare cu lichid penetrant este prezentat schematic în fig. 7.3.

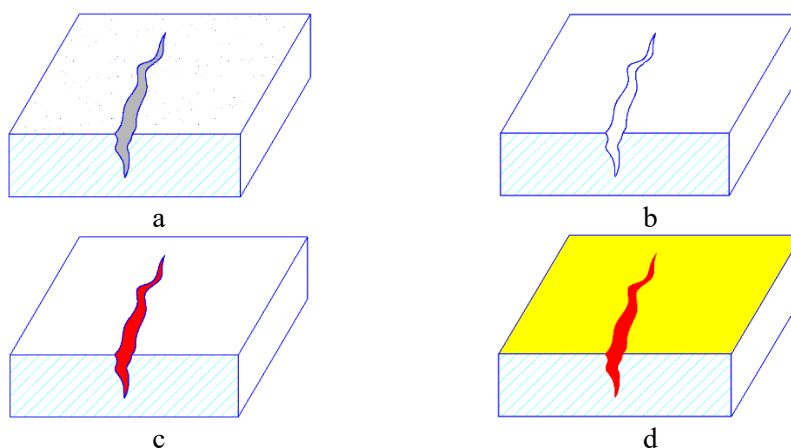


Fig. 7.3. Etapele examinării suprafețelor materialelor cu lichid penetrant: a) analiza zonei deteriorate; b) curățarea suprafeței; c) aplicarea lichidului penetrant și îndepărtarea surplusului; d) aplicarea revelatorului și iluminarea zonei.

Pentru umplerea cu lichid penetrant a cavității defectelor existente pe suprafața pieselor sau componentelor se aplică următoarele metode [92]:

1. *Metoda capilară* este cea mai frecvent utilizată și constă în umplerea spontană a cavităților defectelor cu lichid penetrant prin lubrifiere, imersie, jet sau pulverizare cu gaz comprimat. Lichidul penetrant și piesa investigată pot fi încălzite pentru îmbunătățirea penetrării lichidului în cavitatea defectului.

2. *Metoda vidului* constă în plasarea materialului sau a piesei într-o cameră vidată. Camera se depresurizează după furnizarea lichidului penetrant, iar cavitatea defectelor sub acțiunea presiunii capilare și a celei atmosferice se umple cu lichidul penetrant. Prin această metodă pot fi detectate fisuri cu dimensiuni mai mici comparativ cu metoda capilară.

3. *Metoda de compresie* constă umplerea rapidă a cavității defectelor cu lichidul penetrant sub acțiunea suprapresiunii capilare și a celei externe. Prin această metodă se realizează o umplere mai completă a cavităților defectelor.

4. *Metoda cu ultrasunete* constă în umplerea cavităților defectelor cu lichid penetrant sub acțiunea vibrațiilor ultrasonice. În acest caz este accelerată umplerea cavităților defectelor și mai ales a celor cu impurități. Pentru eficiența ridicată a metodei se recomandă utilizarea lichidelor penetrante cu o vâscozitate medie sau ridicată.

5. *Metoda deformării* se realizează prin aplicarea vibrațiilor elastice ale frecvenței sunetului sau a unei sarcini statice pentru umplerea cavităților defectelor cu lichidul penetrant prin deschiderea fisurii. Pentru această metodă se utilizează lichide penetrante cu vâscozitate ridicată.

După umplerea cavităților defectelor cu lichidul penetrant, excesul de lichid se îndepărtează de pe suprafață. Suprafața se usucă și i se aplică un revelator. Lichidul penetrant rămas în defectul suprafeței este absorbit de revelator, indicând prezența, locația, dimensiunea și natura defectului.

Avantajele examinării cu lichide penetrante sunt următoarele [93]:

- + Cost relativ redus;
- + Investigare pe suprafețe mari;
- + Poate fi aplicată pentru diverse tipuri de materiale;
- + Lichidul penetrant este sensibil la discontinuitățile fine și dense.

Dezavantajele examinării cu lichide penetrante sunt următoarele:

- Suprafața materialului trebuie să fie foarte bine curățată de impurități, rugină, ulei, vopsea ș.a.;
- Pot fi detectate doar discontinuitățile suprafeței;
- Nu poate fi aplicată suprafețelor poroase și foarte rugoase;
- Deseori este necesară eliminarea lichidului penetrant după inspecție;
- Nu pot fi efectuate înregistrări fotografice și video.

7.2.3. Investigație cu particule magnetice

Examinarea cu particule magnetice se aplică materialelor, care se magnetizează cu ușurință și permite detectarea defectelor atât pe suprafața materialelor cât și sub suprafață, precum sunt fisurile și incluziunile nemagnetizante. Această metodă prezintă sensibilitate ridicată, permițând identificarea fisurilor foarte mici, cu lățime de deschidere de circa 1 μm , lungime mai mare de 0,5 mm și adâncime mai mare de 10 μm . Examinarea cu particule magnetice este aplicată pieselor, care au fost supuse tratamentului termic și procedeelor de prelucrare mecanică finale. Prin această metodă pot fi detectate defectele de la suprafața materialului (piesei) cu o adâncime de cel mult 15 mm și cele de sub suprafață la o adâncime de cel mult 2 mm [91].

În general, pentru realizarea acestei examinări inițial probele se magnetizează, utilizând fie un magnet permanent sau un electromagnet, fie prin aplicarea unui curent electric, care va trece prin epruvetă sau în jurul acesteia. Câmpul magnetic format pe suprafața epruvetei prezintă liniile magnetice, care pot fi întrerupte de existența unui defect, formând puncte de ieșire și de reintrare a liniilor magnetice. Aceste puncte formează polii magnetici opuși. Prin pulverizarea particulelor magnetice pe suprafața epruvetei magnetizate, aceste particule sunt atrase de polii magnetici, care definesc clar locația, forma și dimensiunile defectelor. În fig. 7.4 este reprezentat schematic principiul examinării suprafețelor materialelor cu particule magnetice.

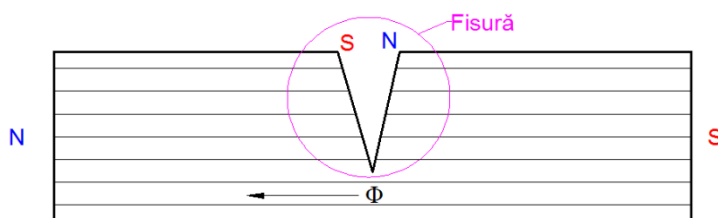


Fig. 7.4. Principiul de bază de inspecție a suprafețelor cu particule magnetice.

În funcție de aplicație, pentru realizarea inspecției suprafețelor cu particule magnetice, sunt utilizate diverse tehnici de magnetizare a suprafețelor, care pot fi clasificate după cum urmează [93]:

a) Tehnici de aplicare a unui curent continuu, care constă în curgerea curentului electric prin epruvetă, iar câmpul magnetic produs de acest curent este utilizat pentru identificarea defectelor. Tehnicile aplicate din această categorie sunt magnetizarea circulară și magnetizarea radială.

b) Tehnici de aplicare a unui câmp magnetic, care constă în utilizarea unui magnet permanent sau a unui curent electric, care trece printr-o bobină sau printr-un conductor. Tehnicile utilizate din această categorie sunt

magnetizarea longitudinală, magnetizarea Yoka, magnetizarea cu ajutorul unui conductor central și magnetizarea prin aplicarea unui curent de inducție.

Pentru mărirea sensibilității la nivel maxim și a rezoluției acestei metode, magnetizarea materialelor sau a pieselor, de obicei, se realizează prin aplicarea uneia dintre cele cinci tipuri de magnetizare: longitudinală (polară), circulară, combinată, paralelă sau prin contact magnetic [92].

Magnetizarea longitudinală sau *polară* a materialului sau a piesei se realizează prin trecerea unei părți ale liniilor magnetice prin material sau piesă, iar cealaltă parte a liniilor magnetice prin aer. În aceste caz epruveta de formă cilindrică sau dreptunghiulară se plasează între polii unui magnet permanent (electromagnet) sau într-un solenoid.

Magnetizarea circulară a materialului sau a piesei se realizează prin formarea liniilor magnetice de forma unor cercuri concentrice, care se află situate într-un plan perpendicular pe direcția curentului electric. În cazul când materialul sau piesa nu prezintă defecte, liniile magnetice se închid în interiorul acesteia și nu se formează polii magnetici. Această metodă poate fi realizată prin trecerea curentului electric printr-o tijă sau printr-o sârmă de cupru groasă, trasă prin epruvetă sau piesă sau prin trecerea curentului electric direct prin epruvetă sau piesă. Cea de-a doua metodă circulară se folosește pentru detectarea defectelor de pe suprafața exterioară a cilindrilor.

Magnetizarea combinată a materialului sau a piesei se realizează prin formarea unui câmp magnetic sub acțiunea a două sau trei surse de câmp, cum ar fi, de exemplu, în cazul în care se aplică un câmp longitudinal al unui magnet permanent și două câmpuri de curent continuu circular. În acest caz intensitatea câmpului magnetic format $\vec{H}$ va fi egală cu rezultatul sumei vectoriale ale celor trei intensități ale câmpurilor magnetice aplicate, $\vec{H} = \vec{H}_1 + \vec{H}_2 + \vec{H}_3$, fiind orientată de-a lungul unei elice. Acest tip de magnetizare se utilizează pentru detectarea defectelor pieselor cu forme complexe.

Magnetizarea paralelă a materialului sau a piesei se realizează prin trecerea a unui conductor electric cu un flux de magnetizare paralel cu suprafața supusă investigației.

Magnetizarea prin contact a materialului sau a piesei se realizează cu ajutorul unui magnet permanent rectiliniu sau magnet în formă de potcoavă (electromagnet), prin deplasarea unuia dintre polii magnetului respectiv pe suprafața materialului sau piesei investigate. Este necesară asigurarea unui bun contact magnetic între suprafața examinată și polul magnetului. Pentru a reduce și a evita efectul demagnetizare se recomandă ca cel de-al doilea pol al magnetului să fie îndepărtat la distanță cât mai mare.

În figurile 7.5 – 7.7 sunt prezentate tehnicile de magnetizare cu electromagnet, solenoid și magnetizarea circulară.

După magnetizarea materialului sau a piesei pentru identificarea defectelor sunt utilizate diferite metode de inspecție. Alegerea metodei cele

mai eficiente se realizează în funcție de geometria piesei, sensibilitatea necesară de examinare, rezoluția specifică și performanța metodei.

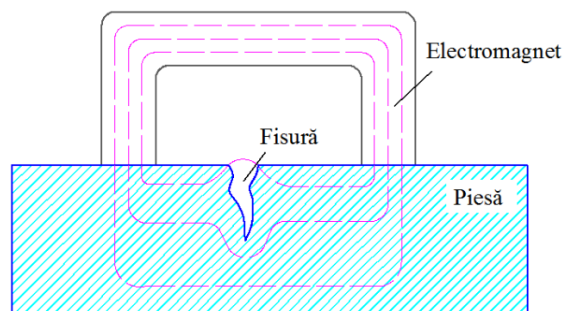


Fig. 7.5. Metoda de magnetizare cu electromagnet [91].

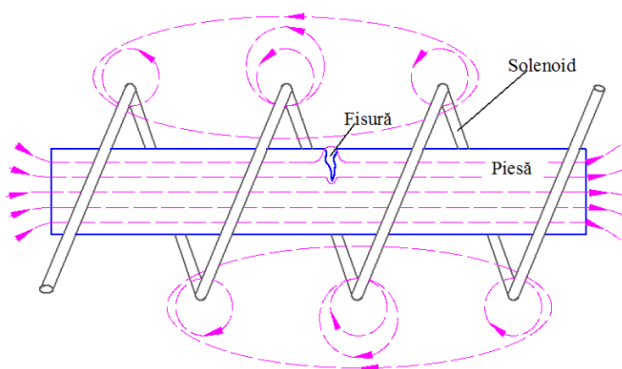


Fig. 7.6. Metoda de magnetizare cu solenoid [91].

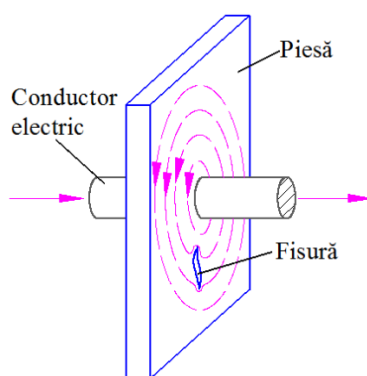


Fig. 7.7. Metoda de magnetizare circulară [91].

Pentru identificarea defectelor cel mai frecvent se utilizează următoarele metode de inspecție:

✓ *Metoda pulberii*, constă în aplicarea unei pulberi feromagnetice pe suprafața materialului sau a piesei magnetizate și investigarea acumulărilor

acestei pulberi. Asupra particulelor acționează forțele ponderomotoare, care le atrag în zonele cu cea mai mare concentrație a liniilor magnetice. Particulele se distribuie în apropierea defectelor și se acumulează sub formă de benzi. Pentru această metodă pot fi folosite pulberile formate din particule negre de magnetită (Fe_2O_4), pulberi roșii maronii de oxid de fier gamma ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sau pulberi de culoare deschisă compuse din amestecuri ale pulberilor de fier, nichel și aluminiu. Aplicarea pulberilor pe suprafața materialului sau a piesei poate fi „*uscată*” sau „*umedă*”.

Pentru aplicarea „uscată” se utilizează pulberi magnetice cu dimensiuni ale particulelor de 0,1-10 μm . Această metodă se utilizează pentru detectarea defectelor de sub suprafața materialului sau a piesei, dar și a defectelor apărute sub straturile de acoperire nemagnetic cu o grosime până la 200 μm .

Aplicarea „umedă” a pulberii magnetice pe suprafața magnetizată se efectuează prin udarea pulberii magnetice sau prin imersarea piesei într-o baie umplută cu suspensia magnetică. În acest caz piesa se poziționează înclinată sub un unghi, astfel încât suspensia magnetică să se scurgă de pe suprafață. Pentru a ușura detectarea defectelor pot fi utilizate și suspensii de pulbere magnetică fluorescentă.

✓ *Metoda magnetografică* constă în înregistrarea pe o bandă magnetică flexibilă a câmpurilor magnetice, care s-au format în zonele defectelor, prin magnetizarea piesei împreună cu banda magnetică lipită pe zona de investigat și în reproducerea și decodarea ulterioară a înregistrării magnetice obținute.

Avantajele inspecției magnetice sunt următoarele:

- + Este cea mai eficientă metodă de detectare a fisurilor superficiale subțiri și fine ale materialelor feromagnetice;
- + Se utilizează dispozitive simple din punct de vedere constructiv;
- + Nu sunt necesare operații de curățare foarte stricte;
- + Pot fi investigate suprafețe cu geometrii complexe;
- + Este eficientă și prin acoperiri subțiri.

Dezavantajele examinării cu particule magnetice sunt următoarele:

- Poate fi utilizată pentru analiza defectelor suprafețelor doar în cazul materialelor feromagnetice;
- Prezintă insensibilitate la defectele existente la adâncimi mari;
- După investigație este necesară demagnetizarea materialului, ceea ce uneori este foarte dificil;
- În unele cazuri este necesar să se aplice un curent electric cu tensiune mare, provocând arderea zonei investigate a probei;
- Această metodă nu poate fi automatizată.

7.2.4. Investigație prin aplicarea curenților turbionari

Examinarea prin aplicarea curenților turbionari (Eddy) este utilizată pentru identificarea defectelor de suprafață, sortarea materialelor, măsurarea pereților subțiri formate dintr-o singură suprafață, măsurarea acoperirilor subțiri și în anumite cazuri pentru măsurarea adâncimii de întărire într-un material. Această metodă de inspecție se aplică doar materialelor conductoare electric. Pentru realizarea acestei examinări, curenții Eddy sunt induși în material prin apropierea de o bobină parcursă de un curent alternativ. Câmpul magnetic al bobinei este modificat de câmpul magnetic al curenților turbionari în funcție de starea materialului din apropierea bobinei. În fig. 7.8 sunt prezentate schematic două moduri de generare a curenților Eddy. Curenții turbionari excită fluxul magnetic alternativ Φ_0 . Informațiile despre caracteristicile materialului sau piesei sunt recepționate de senzor cu ajutorul fluxului magnetic Φ_t produs de curenții turbionari cu o anumită densitate. Vectorii intensităților câmpului excitat H_0 și cei ai câmpului curenților turbionari H_t sunt îndreptați unul către celălalt, iar forța electromotoare în înfășurarea senzorului este proporțională cu diferența fluxurilor $\Phi_0 - \Phi_t$ [92].

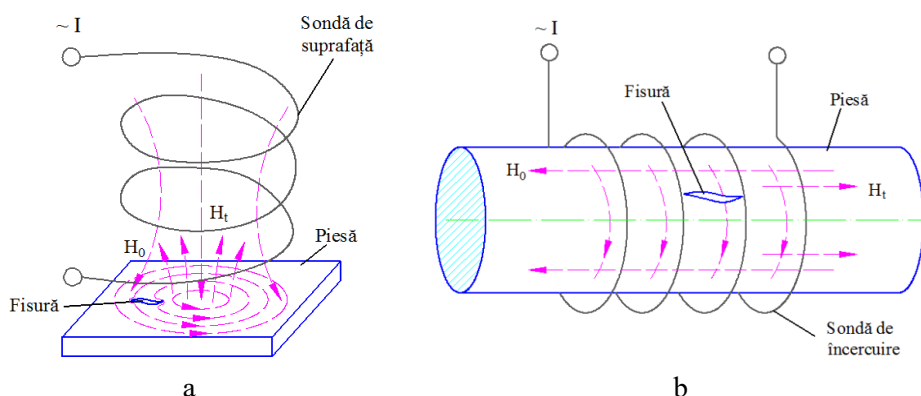


Fig. 7.8. Generarea curenților turbionari prin aplicarea a) sondelor de suprafață și b) sondelor de încercuire [92].

Sondele interne sunt utilizate pentru examinarea tuburilor schimbătoare de căldură în timpul funcționării. Sondele de încercuire sunt utilizate pentru examinarea tijelor și a tuburilor în timpul fabricației. Sondele de suprafață se folosesc pentru identificarea defectelor de suprafață, sortarea materialelor, măsurarea grosimii pereților și a straturilor de acoperire.

Avantajele examinării cu curenții turbionari sunt următoarele:

- + Precizie mare în detectarea defectelor suprafețelor și în măsurarea grosimii acoperirilor;
- + Sensibilitate foarte ridicată la fisurile de suprafață;
- + Permite utilizarea de viteze mari de scanare (până la 10 m/s);

+ Oferă răspuns instantaneu.

Dezavantajele examinării cu curenților turbionari sunt:

- Poate fi utilizată doar pentru investigarea suprafețelor materialelor conductoare electrice;
- Sensibilitate foarte ridicată la variații ale suprafeței, fiind necesară o calitate a suprafeței cât mai bună;
- Adâncimea sa de penetrare este limitată la aproximativ 8 mm;
- Nu poate fi aplicată cu încredere pentru identificarea defectelor din substraturile suprafeței componentelor formate din aliaje de tip fier-carbon.

7.3. Metode de control a microstructurii și defectelor interioare

7.3.1. Metode de analiză microscopică a structurii materialelor

Analiza microstructurii materialelor se realizează cu ajutorul microscopelor optice sau electronice. Microscoapele sunt utilizate pentru analiza materialelor sau a pieselor la distanțe mici cu o putere de mărire de circa $40\times$ pentru distanța de aproximativ 5 mm. Pot fi utilizate pentru controlul și analiza suprafețelor lustruite, vopsite și cu acoperiri galvanice.

De exemplu, în cazul materialelor metalice sau a altor materiale policristaline se efectuează analiza structurii cu ajutorul microscopului metalografic, cu ajutorul căruia se studiază forma, mărimea, orientarea, aranjamentul și limitele grăunților cristalini. Puterea de mărire a acestui tip de microscop este de la $100\times$ la $1350\times$, iar fotografiile pot fi realizate cu puterea de mărire de la $45\times$ la $2000\times$ [94].

Imaginea reală a microstructurii analizate numită și imagine intermediară reprezintă lumina reflectată de material sau piesă, care trece prin obiectivul microscopului. Pentru a analiza microscopică a unui material sau a unei piese este necesar să se extragă epruvete din zonele materialului sau ale piesei respective. Tăierea eșantioanelor din materialul sau piesă trebuie să se realizeze astfel încât să nu fie afectată zona și structura, care urmează a fi analizată. În cazul materialelor, care vor fi supuse la solicitări de tracțiune, compresiune sau încovoiere se extrag probe din centru zonei de angajare. În cazul pieselor turnate se vor extrage probe din zonele solidificate cu o viteză medie, iar în cazul analizei modului de rupere a materialelor deja rupte se vor extrage probe din zona ruptă.

Pentru analiza microstructurii unui material cristalin se recomandă ca suprafața epruvetei să fie plană și nu prezinte defecte precum zgârieturi și lovituri. Epruvetele trebuie să fie pregătite prin șlefuire și lustruire pentru îndepărtarea particulelor străine, evitând încălzirea și deformarea acestora. În cazul metalelor și aliajelor, pentru evidențierea limitelor grăunților și a

suprafețelor acestora, după finalizarea procedeele de lustruire, suprafața se atacă cu un reactiv metalografic.

7.3.1.1. Microscopul optic

În general microscopalele sunt formate din sistemul de iluminare, sistemul optic și sistemul mecanic de reglare a imaginii.

Sistemul de iluminare reprezintă un sistem format din sursa de lumină, diafragme, lentile, prisme și filtre de lumină. Iluminarea suprafeței materialului sau a piesei se realizează prin intermediul obiectivului *perpendicular* sau *oblic*. Iluminarea perpendiculară se mai numește iluminare în câmp luminos, deoarece se efectuează cu ajutorul unei lentile plane cu fețele paralele, care este fixată între obiectiv și epruvetă cu unghiul de 45° . Iluminarea oblică se mai numește iluminare în câmp întunecat, deoarece reflectarea razelor luminii se realizează cu ajutorul unei oglinzi înclinate. În acest caz suprafața plană apare pe imagine puțin întunecată și adânciturile luminoase, deoarece razele de lumină cad înclinat pe suprafața materialului.

Există două tipuri de sisteme de iluminare:

a. *Iluminare cu prismă prin transparență sau cu prismă cu reflexie totală* (fig. 7.9a,b). În acest caz obiectivul utilizează doar $\frac{3}{4}$ din suprafața materialului sau a piesei pentru lumina reflectată. Astfel, imaginea apare deformată din cauza asimetriei razelor de lumină și nu sunt evidențiate anumite detalii ale microstructurii, deoarece puterea de rezoluție nu este optimă datorită aperturii reduse a obiectivului.

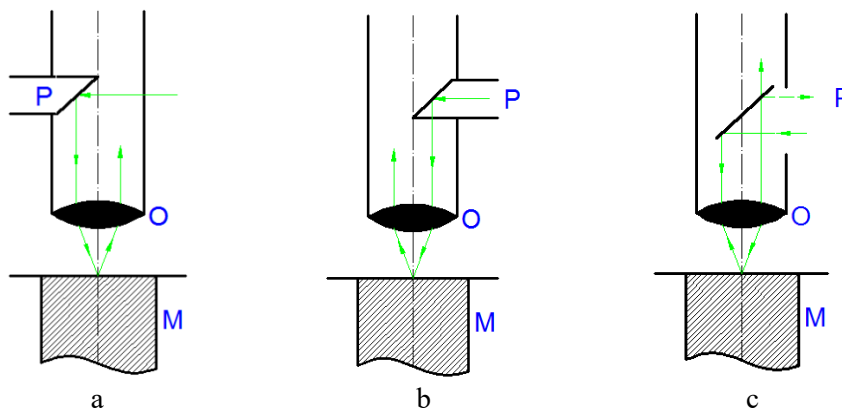


Fig. 7.9. Tipuri de sisteme de iluminare: a) cu prismă prin transparență; b) cu prismă cu reflexie totală și c) cu lentilă plană cu fețe paralele [95].

b. *Iluminare cu lentilă plană cu fețe paralele* (fig. 7.9c). În acest caz obiectivul utilizează toată suprafața materialului sau a piesei pentru lumina reflectată. Astfel, imaginea nu mai apare deformată din cauza razelor de lumină perfect perpendiculare. Inițial imaginea obținută avea un contrast slab

din cauza difuziei luminii, dar microscopalele moderne utilizează sistemul de iluminare Köhler, care asigură calitatea imaginii microstructurii.

Sistemul optic este format din obiectivul și ocularul microscopului.

Obiectivul microscopului este format dintr-un sistem pozitiv și convergent constituit dintr-o lentilă plan-convexă frontală și alte lentile adiționale. Lentila plan-convexă frontală are rolul de a reda imaginea mărită a materialului sau a piesei, iar celelalte lentile adiționale au rolul de a corecta erorile prezentate de lentila de bază. Defectele obiectivului microscopului sunt *aberațiile cromatice* și *cele de sfericitate*.

Aberațiile cromatice apar la trecerea luminii albe prin lentila plan-convexă frontală. Indicele de refracție nefiind direct proporțional cu lungimea de undă, se creează o multitudine de plane monocromatice succesive, dintre care cel mai apropiat fiind planul monocromatic violet și cel mai îndepărtat planul monocromatic roșu. Deoarece reglarea imaginii se realizează pe unul dintre aceste plane monocromatice, imaginea obținută apare deformată, vagă și cu margini colorate. Corectarea acestora aberații cromatice se realizează cu ajutorul filtrelor monocromatice. Există două tipuri de obiective ale microscopului în funcție de gradul de corecție cromatic:

1. Obiectiv *acromatic* cu grad de corecție orientat pe zona centrală a spectrului, utilizând filtrul de lumină galben-verde și material fotografic ortocromatic. Imaginea incoloră a structurii în acest caz prezintă irizații marginale roșii.

2. Obiectiv *apocromatic* cu grad de corecție orientat pe tot spectrul, putând fi utilizate orice tip de material fotografic. În acest caz imaginea structurii nu prezintă irizații marginale.

Aberațiile de sfericitate apar datorită curburii suprafețelor lentilelor în cazul fasciculelor largi de lumină. Astfel, razele fasciculelor de lumină marginale sunt mai mult refractate decât cele centrale, ducând la o iluminare neuniformă. Aberațiile de sfericitate se corectează prin compensarea acestor defecte, asociind două lentile concave

Ocularul microscopului reprezintă o lentilă, care mărește imaginea intermediară redată de obiectiv. Ocularele microscopului pot fi [95]:

✓ Oculare *Huygens* (obișnuite), care reprezintă un sistem format dintr-o lentilă ocular și un grup de lentile de câmp, care sunt separate printr-o diafragmă. Aceste oculare se utilizează cu obiective acromatice. Imaginea obținută cu aceste oculare este deformată.

✓ Ocularele *de compensație* se utilizează cu obiectivele apocromatice, obținându-se o imagine clară a microstructurii materialului.

✓ Ocularele *de proiecție* se utilizează în fotomicrografie, obținându-se o imagine clară a microstructurii materialului prin formarea imaginii intermediare proiectată pe un ecran de lentila ocularului.

Caracteristicile microscopelor sunt puterea de mărire, puterea de separare, adâncimea de pătrundere, apertura obiectivului și curbura imaginii.

Puterea de mărire a microscopului se determină cu relația de calcul:

$$M_v = \frac{250 \cdot L}{F_{oc} \cdot F_{ob}} = \frac{d_1}{d}, \quad (7.1)$$

unde $l = 250$ mm este distanța vederii normale a omului, L este lungimea optică a tubului microscopului, F_{oc} este distanța focală a ocularului, F_{ob} este distanța focală a obiectivului, d este puterea de separare a microscopului și d_1 puterea de separare a ochiului omenesc.

Puterea de separare este calitatea redării detaliilor microstructurii pe imagine de către sistemul optic și reprezintă distanța minimă dintre două puncte din material. S-a determinat că pentru ochiul omenesc puterea de separare este $d_1 = 0,1 \dots 0,3$ mm. Pentru calculul puterii de separare a microscopului se utilizează următoarea relație:

$$d = \frac{\lambda}{2A}, \quad (7.2)$$

unde λ este lungimea de undă a luminii în μm și A este apertura obiectivului.

Apertura obiectivului este puterea lentilelor de a strânge razele de lumină și se calculează cu următoare relație:

$$A = n \cdot \sin \varphi, \quad (7.3)$$

unde n este indicele de refracție al mediului dintre obiectivul microscopului și suprafața materialului sau a piesei și φ prezintă o jumătate din unghiul de deschidere a conului de lumină.

Adâncimea de pătrundere a microscopului este puterea acestuia de separare verticală, care permite redarea clară a imaginii și este invers proporțională cu puterea de mărire și apertura obiectivului.

2.3.1.2. Microscopul electronic

Pentru un studiu mai detaliat al microstructurii materialelor se utilizează microscopul electronic, care utilizează fascicule de electroni în loc de fascicule de lumină. Puterea de mărire a microscopului se determină cu următoarea relație de calcul [96]:

$$M_e = \frac{d_1}{d} = \frac{0,1 \dots 0,3}{(4 \dots 5) \cdot 10^{-7}} = (250 \dots 600) \cdot 10^3, \quad (7.4)$$

unde d este puterea de separare a microscopului electronic și d_1 puterea de separare a ochiului omenesc. Puterea de separare a microscopului electronic se determină cu relația:

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\alpha_0} = 4 \dots 5 \text{ Å}, \quad (7.5)$$

unde $\lambda = \frac{h}{mv} = \sqrt{\frac{150}{V}}$ este lungimea de undă a electronilor în Å, $h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s}$ este constanta lui Planck, mv este impulsul electronului, V este diferența de potențial și α_0 este apertura lentilei.

Microscopoele electronice sunt formate dintr-un sistem de emisie a electronilor, un sistem de lentile și un sistem de înregistrare a imaginii. Sistemul de emisie a electronilor reprezintă o instalație pentru crearea unui câmp electronic accelerator (50 – 1000 kV), o sursă de electroni și lentile condensator cu rol de focalizare a fascicolului de electroni. Sistemul de lentile este utilizat pentru obținerea imaginii microstructurii și este format dintr-o lentilă electronică obiectiv și un grup de lentile proiectoare. Imaginea obținută este proiectată pe un ecran fluorescent și poate fi înregistrată ca imagine fotografică. În paragraful 7.5 sunt prezentate metodele de analiză a structurii materialelor la scară nanometrică și atomică prin microscopie electronică de transmisie (TEM) și microscopie electronică de baleiaj (SEM).

7.3.2. Metode de control cu radiații penetrante

Pentru aplicarea metodelor de control nedistructiv cu radiații penetrante ale materialelor și pieselor se utilizează razele X sau gamma (γ). Razele X sunt produse artificial cu ajutorul generatoarelor de raze X și aparțin spectrului de radiații electromagnetice cu lungime de undă mare. Razele γ sunt generate de materiale radioactive, au lungimea de undă scurtă și apar între regiunile spectrului UV (Ultra Violet) și Gamma. Datorită puterii de penetrare a diferitor tipuri de materiale sau piese de către aceste raze, aceste metode se numesc metode de control cu radiații penetrante.

Prin intermediul acestor metode pot fi analizate atât defectele de suprafață și de sub suprafață cât și cele din interiorul materialelor precum ar fi fisurile, incluziunile, delaminările, porii etc. Procedeu de control și analiză este simplu și constă în plasarea materialului sau piesei între generatorul de raze X sau γ și detector. Generatorul produce razele X sau γ , care trec prin epruvetă și sunt captate de detector sau de placa de formare a imaginii. În timpul penetrării epruvetei razele X sau γ sunt blocate de anumite zone ale materialului sau ale piesei în funcție de tipul materialului respectiv, densitatea și grosimea acestuia.

Examinarea cu radiații penetrante a materialelor și pieselor în industrie se realizează static 2D prin metoda radiografică sau 3D prin metoda tomografiei computerizate. Aceste metode sunt utilizate și în medicină, unde examinarea cu radiații penetrante este realizată în timp real 2D (fluoroscopie) și 3D tomografie computerizată, putând fi efectuate imagini în mișcare a epruvetei. În acest capitol vom discuta despre metoda radiografică și cea a tomografiei computerizate utilizate în industrie.

Diferența dintre radiografie și tomografia computerizată constă în faptul că în cazul radiografiei se obțin imagini 2D ale materialelor sau pieselor analizate, însă defectele foarte mici precum fisurile fine sau delaminările foarte mici nu pot fi detectate pe imagini fără experiență și „o bună formare și deprindere a ochiului”. De asemenea, unele părți ale pieselor cu o structură complexă pot fi ascunse de anumite părți mai dense, care se pot afla în față sau în spatele părților ascunse respective. În acest caz pentru controlul și analiza structurii întregi ale piesei respective se aplică tomografia computerizată, care creează imagini 3D formate din mai multe imagini radiografice 2D ale piesei realizate din diferite unghiuri.

7.3.2.1. Radiografie

Metoda radiografică constă în utilizarea unui generator de raze X sau γ , care trec prin epruvetă, și un detector sau un ecran de captare a radiațiilor situat în partea opusă a generatorului (fig. 7.10).

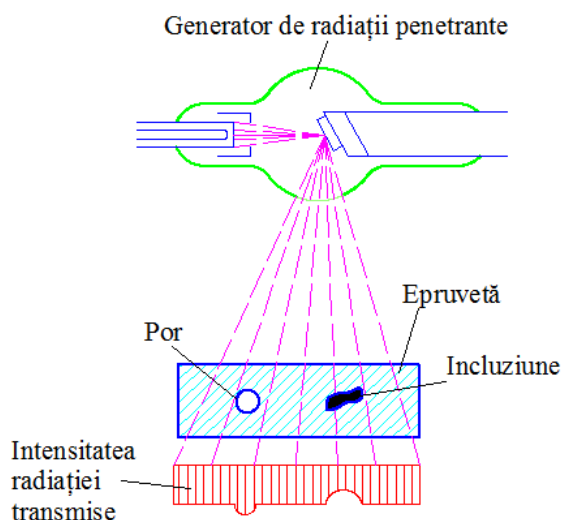


Fig. 7.10. Schema metodei de control radiografică [91].

Radiațiile penetrante utilizate în aplicarea metodei radiografiei sunt descrise fie de frecvența f și lungimea de undă λ , fie de energia radiației E . Pentru controlul nedistructiv se utilizează radiații cu lungimi de undă $\lambda < 10$

nm și cu frecvențe $f > 10^{16}$ Hz. Puterea de penetrare a radiațiilor se mărește cu creșterea energiei radiației E . Generatoarele de raze X se clasifică după cum urmează:

Surse electronice, care pot fi tuburi de raze X sau betatroni, care produc raze X, γ și β . În figura 7.11 este prezentată schema de construcție a unui tub de raze X. Catodul produce fluxul de electroni, care este accelerat de tensiunea anodului și se concentrează asupra țintei. Electronii ajungând la rețeaua cristalină a țintei sunt inhibați prin cedarea energiei cinetice a atomilor țintei. În final, se realizează fenomenul Bremsstrahlung, care reprezintă producerea radiației electromagnetice prin decelerarea particulelor ajunse la țintă și deviate de particulele încărcate ale acesteia. Radiația rezultată este eliminată prin fereastra de ieșire a razelor X. Mărimea tensiunii anodului U_a prezintă caracteristica principală a tubului cu raze X, fiindcă determină mărimea intensității I și compoziției spectrale a radiației. Cu cât crește tensiunea anodului cu atât se mărește intensitatea I , se reduce lungimea de undă a razelor și se mărește capacitatea tubului de transmisie a razelor X. Cu toate acestea, prin creșterea tensiunii electrice U_a se produce o încălzire puternică a anodului, din această cauză fiind necesară răcirea acestuia și construcția tubului de raze X devenind mai complicată.

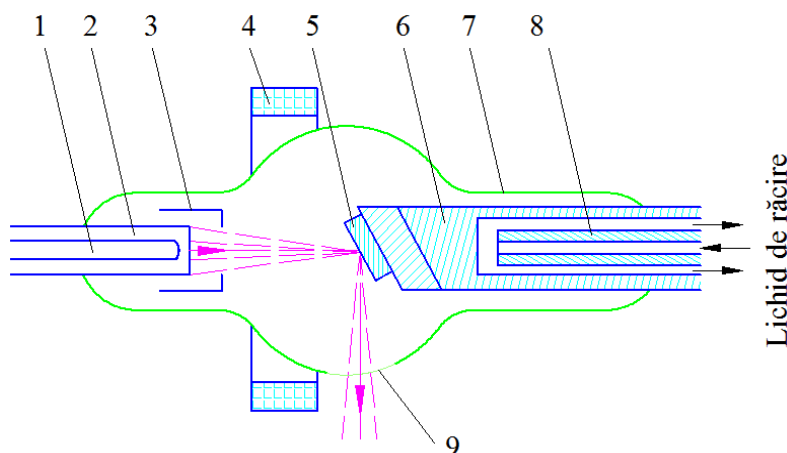


Fig. 7.11. Schema constructivă a unui tub de raze X: 1 – filament; 2 – catod; 3 – electrozi de focalizare; 4 – bobină de focalizare; 5 – țintă; 6 – anod; 7 – balon de sticlă; 8 – sistem de răcire și 9 – fereastră de ieșire a razelor X [91].

O altă sursă electronică este betatronul, care este accelerator circular de electroni. Schema de construcție a unui betatron este reprezentată în figura 7.12. Componenta principală a betatronului este electromagnetul, care are rolul de a menține electronii pe orbita circulară (creând forța Lorentz). Accelerarea electronilor se realizează prin acțiunea unui câmp electric turbionar indus. La începutul perioadei injectorul de forma unui pistol de

electroni de înaltă tensiune injectează tangențial la cercul central al camerei vidate un flux de electroni. După un sfert din perioada tensiunii de alimentare (aproximativ 5 ms la o frecvență de 50 Hz), electronii realizează câteva milioane de rotații și acumulează energia necesară. La sfârșitul acestui sfert de perioadă, se aplică un impuls la înfășurările de polarizare, care determină abaterea electronilor de la orbită spre țintă. Similar tubului de raze X, se produce fenomenul Bremsstrahlung și radiația rezultată se elimină prin fereastra de ieșire a razelor. Sursele electronice permit reglarea energiei radiației și a compoziției spectrale, iar când nu funcționează, spre deosebire de sursele radioizotope, acestea nu reprezintă nici un pericol pentru sănătatea personalului, dar sunt voluminoase și pentru funcționarea lor este necesară conectarea la o sursă de energie.

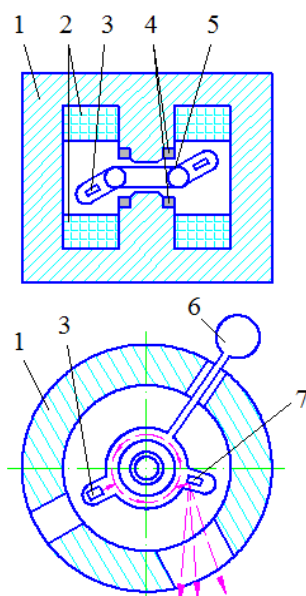


Fig. 7.12. Schema constructivă a unui betatron: 1 – electromagnet; 2 – înfășurarea electromagnetului; 3 – injector; 4 – înfășurare de polarizare; 5 – cameră vidată; 6 – pompă de vid și 7 – țintă [91].

➤ *Surse radioizotope*, care au un spectru discret de radiații și sunt utilizate pentru producerea razelor γ cu diferite nivele de energie. Pentru controlul nedistructiv cu radiații γ , izotopii ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{170}Tm și ^{192}Ir sunt utilizați cu rol de surse de radiație [91,97]. Deoarece substanța radioactivă prezintă un pericol grav, aceasta este introdusă într-o fiolă ermetică și plasată într-un recipient format din materiale speciale. În figura 7.13 este reprezentată schema de construcție a unei surse radioizotope aplicate pentru controlul nedistructiv cu raze penetrante γ . Carcasa de protecție a sursei radioizotope este deseori formată din plumb, iar capacele sunt formate din metale ușoare

pentru transmiterea radiațiilor. Pentru funcționarea surselor radioizotope nu sunt necesare surse externe de energie. *Funcționarea acestor surse nu poate fi întreruptă și pot fi foarte periculoase pentru sănătatea personalului specializat!* Pentru realizarea metodelor de control nedistructiv cu radiații penetrante, cel mai frecvent se utilizează sursele electromagnetice și cele radioizotope.

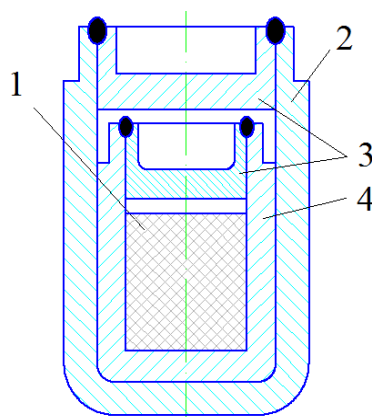


Fig. 7.13. Schema constructivă a unei surse radioizotope: 1 – substanță radioactivă; 2 – carcasă de protecție; 3 – capace și 4 – fiolă ermetică [91].

Detectorul radiografiei utilizat pentru captarea radiațiilor penetrante și formarea imaginii poate fi de mai multe tipuri, dintre care cele mai frecvent utilizate sunt:

- *Filmul radiografic*, care este format dintr-un suport transparent și flexibil, ale cărui părți sunt acoperite cu o emulsie de bromură de argint în gelatină. Caracteristicile filmului radiografic sunt rapiditatea, granulația și contrastul, între care există o legătură strânsă. Granulația filmului depinde de dimensiunea medie a aglomeratelor de cristale ale bromurii de argint din emulsia fotosensibilă. Cu cât granulația filmului este mare cu atât crește rapiditatea. Filmele cu contrast ridicat prezintă o granulație mai fină comparativ cu cele de contrast redus.

- *Ecranele intensificatoare*, care se utilizează pentru obținerea unei imagini mai calitative a structurii epruvetei, deoarece filmul radiografic poate capta doar 1% din radiația penetrată. Ecranele intensificatoare pot fi metalice, fluorescente sau compozite [98,99].

- ✓ *Ecranele metalice* sunt formate dintr-un film radiografic, pe care sunt lipite de o parte și de alta foițe subțiri din plumb. În cazul radiografiei cu raze X pe fața filmului radiografic se plasează o foiță de plumb cu grosimea de 0,02 - 0,15 mm, iar pe spatele filmului foiță cu grosimea de aproximativ 0,25 mm. În cazul radiografiei cu raze γ , pe fața filmului este plasată o foiță de plumb cu o grosime mai mare în comparație cu cea utilizată pentru raze X

(până la 0,2 mm). Formarea imaginii latente se realizează prin descompunerea bromurii de argint de către electronii secundari apăruți în urma interacțiunii dintre ambele foițe de plumb și radiațiile penetrante.

✓ *Ecranele fluorescente* sunt formate din straturi subțiri de substanțe fluorescente plasate pe un suport de pânză sau carton. În timpul iradierii acestora de către radiația penetrantă, straturile fluorescente emit lumină în spectrul vizibil, iar intensitatea luminii emise depinde de intensitatea radiației incidente.

✓ *Ecranele composite* reprezintă o combinație a celor două tipuri de ecrane metalice și fluorescente, fiind format dintr-un film radiografic pe ale cărui părți sunt plasate câte un strat de substanță, iar pe straturile de substanță sunt plasate câte o foiță de plumb. În acest caz straturile fluorescente sunt utilizate cu rol de intensificare, iar cele de plumb cu rol de filtre.

Avantajele metodei radiografice sunt următoarele:

- + Poate fi aplicată pentru controlul unei game largi de materiale;
- + Poate fi aplicată pentru determinarea diverselor defecte interioare, defecte ale dezasamblărilor și cele ale alinierilor necorespunzătoare;
- + Poate fi aplicată pentru controlul pieselor cu geometrie complexă;
- + Pot fi efectuate înregistrări permanente.

Dezavantajele metodelor de control nedestructiv radiografice sunt:

- Razele X și γ sunt periculoase pentru sănătatea umană și din această cauză este necesară respectarea securității în muncă;
- Sensibilitatea examinării scade cu creșterea grosimii materialului;
- Nu pot fi detectate defecte plane;
- Pentru efectuarea metodei radiografice și interpretarea imaginilor radiografice este necesar un personal specializat.

7.3.2.2. Tomografie computerizată

Tomografia computerizată este o metodă de control nedestructiv cu radiații penetrante și constă în obținerea uneia sau a mai multor imagini ale zonei de interes a materialului sau piesei. Această investigație se efectuează într-un strat subțire la o anumită adâncime sau în mai multe straturi subțiri, care sunt separate prin intervale de o anumită grosime (secvențe tomografice). Secvențele tomografice se obțin fie prin mișcarea sincronă a tubului cu raze penetrante și a casetei cu film în raport cu un centru spațial de rotație în care este plasată epruveta, fie prin mișcarea sincronă a epruvetei în jurul axei sale (fig. 7.14). Imaginea obținută reprezintă forma geometrică a punctelor stratului selectat, umbrele căruia sunt fixate în raport cu filmul prin estomparea dinamică a imaginii. Astfel, mișcarea sincronă a surselor de radiație și a casetelor de film în raport cu epruveta sau mișcarea epruvetei realizează estomparea imaginilor zonelor cu defecte sau ale straturilor, ale

căror imagini prin metoda de radiografie sunt suprapuse una peste cealaltă pentru a evidenția cât mai clar imaginea necesară detectării defectelor stratului analizat.

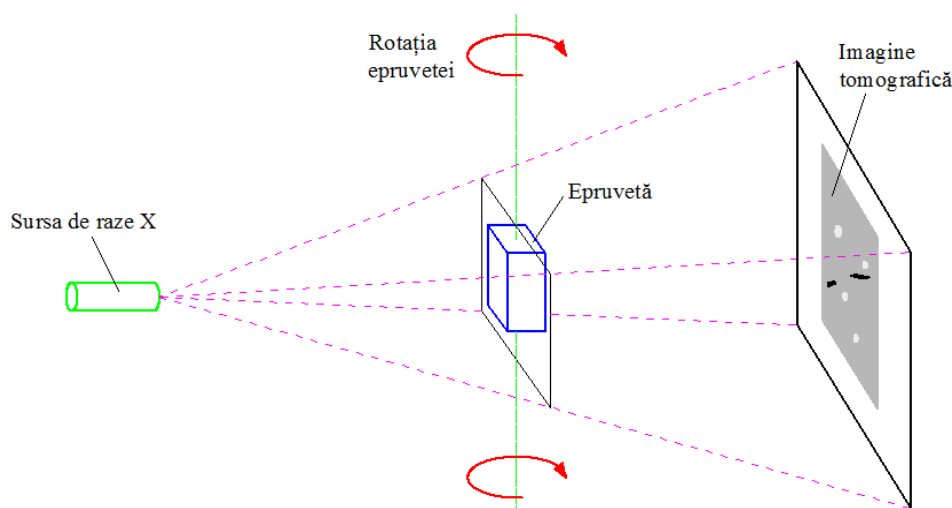


Fig. 7.14. Schema de formare a imaginii tomografice prin mișcarea sincronă a epruvetei în jurul axei sale.

Grosimea minimă a unui strat selectat este de 1,5 mm. Comparativ cu imaginile convenționale radiografice, imaginile tomografice prezintă un conținut mult mai mare de informații, deoarece geometria internă, distribuția densității și structura materialului este prezentată detaliat.

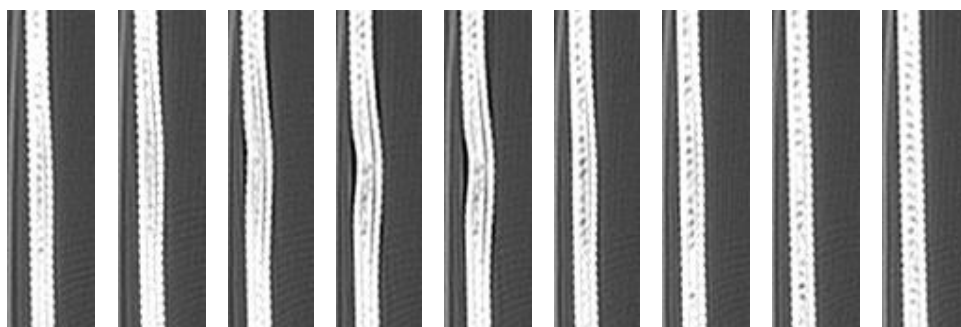


Fig. 7.15. Imagini tomografice ale zonei deteriorate la impact a unui material compozit epoxidic armat cu diferite tipuri de țesături [100].

Imaginile tomografice cu o cantitate mare de informații se obțin datorită numărului mare de traductoare primare (de la 250 la 2000) și a rotației continue a sistemului „traductor - detector” în jurul obiectului sau prin rotația obiectului în jurul axei sale cu unghiul de 360°. Tomografia computerizată poate fi aplicată controlului materialelor cu o ușoară atenuare a radiațiilor,

cum ar fi de exemplu cauciucul sau materialele compozite plastice armate cu fibre de carbon, sticlă etc. cu grosimea până la 20 mm și dimensiunile suprafeței până la 1,5 m. Prin această metodă pot fi detectate fisuri cu deschidere de 0,01-0,02 mm.

În figura 7.15 sunt prezentate câteva secvențe tomografice realizate la fiecare 5 mm ale unei zone deteriorate a unui material compozit epoxidic armat cu diferite tipuri de țesături (carbon, sticlă și aramidă), care a fost supus la solicitări de impact cu viteză redusă. Pe aceste imagini se pot observa cu ușurință delaminările interlaminare apărute în urma solicitărilor.

7.3.3. Metode de control cu ultrasunete

Metodele de control nedistructiv cu ultrasunete se bazează pe analiza vibrațiilor elastice, care se propagă prin materialul sau piesa supusă examinării. Aceste vibrații sunt de același tip cu sunetul.

Metodele de control cu ultrasunete sunt utilizate pentru:

✓ Detectarea tuturor tipurilor defecte de diverse dimensiuni prezente în structura materialelor;

✓ Măsurarea grosimilor componentelor unui mecanism;

✓ Determinarea durității materialelor;

✓ Controlul și analiza dimensiunilor grăunților în structura cristalină.

Ultrasunetele sunt vibrații mecanice ale particulelor, care se deplasează într-un mediu. Caracteristicile ultrasunetelor sunt amplitudinea, frecvența și viteza și sunt descrise ecuația unei unde sinusoidale. Amplitudinea reprezintă deplasarea particulelor din poziția medie. Frecvența reprezintă numărul de cicluri pe secundă, iar lungimea unui ciclu reprezintă lungimea de undă. Frecvența de oscilație a ultrasunetelor este cuprinsă în intervalul $2 \cdot 10^4 - 10^{10}$ Hz [98,101].

Viteza unei unde într-un mediu, cunoscându-se frecvența f și lungimea de undă λ , poate fi calculată cu următoarea relație:

$$v = f \cdot \lambda. \quad (7.6)$$

Fiecare mediu la trecerea ultrasunetelor prezintă o rezistență, care se numește *impedanță acustică* Z și se determină cu relația de calcul:

$$Z = \rho \cdot v, \quad (7.7)$$

unde v este viteza ultrasunetelor și ρ densitatea mediului. Astfel, viteza ultrasunetelor variază în funcție de tipul materialului, modulul de elasticitate E și densitatea ρ acestuia și se determină cu următoarea relație:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (7.8)$$



Ultrasunetele sunt de două tipuri:

1. *Unde longitudinale* sau *unde de compresie*, care la propagarea prin materialele solide produc tensiuni alternative de compresiune și tracțiune prin vibrația atomilor. Direcția de propagare a ultrasunetelor prin material este paralelă cu direcția de oscilație a atomilor. Undele longitudinale se pot propaga în solide, lichide și gaze.

2. *Unde transversale* sau *unde de forfecare*, care au direcția de propagare perpendiculară pe direcția de oscilație a atomilor. Propagarea acestui tip de unde se realizează doar în solide, datorită distanței foarte mici dintre moleculele sau atomii solidelor în comparație cu cea caracteristică lichidelor sau gazelor, în care undele se atenuează rapid. Dacă considerăm un anumit mediu prin care se propagă cele două tipuri unde, viteza de propagare a undelor transversale este aproximativ egală cu jumătate din viteza undelor longitudinale.

Dintre aceste două tipuri de unde, pentru metodele de control nedistructiv cu ultrasunete se utilizează undele longitudinale, deoarece pot fi mai ușor generate și detectate. Există două tipuri de control nedistructiv cu ultrasunete: *pasiv* și *activ*.

Metoda de control pasiv examinează vibrațiile elastice, care apar spontan în material în timpul exploatării precum propagarea unei fisuri. În acest caz se aplică metoda emisiei acustice (vezi paragraful 7.4).

Metoda de control activ examinează vibrațiile introduse în material cu scopul investigației structurii acestuia. Această metodă se aplică pentru control și detectare a tuturor tipurilor de defecte atât de suprafață cât și interioare. Materialele și defectele având caracteristici diferite, se realizează reflexia ultrasunetelor la interfața dintre acestea, care prezintă perturbații de propagare ale undelor. Astfel, prin analiza acestor perturbații se pot determina locațiile și mărimile defectelor. Determinarea mărimilor defectelor depinde de lungimea de undă λ a ultrasunetelor. Prin reducerea lungimii de undă a ultrasunetelor pot fi detectate defecte cu mărimi mai mici. În timpul propagării ultrasunetelor prin material se produce la *atenuarea* acestora, deoarece scade amplitudinea, care poate fi determinată cu relația de calcul:

$$A = A_0 \cdot e^{-\delta \cdot x}, \quad (7.9)$$

unde A este amplitudinea undei atenuate, A_0 este amplitudinea undei la momentul inițial, δ este coeficientul de atenuare a undei propagate și x este distanța parcursă de undă. Coeficientul de atenuare reprezintă suma coeficienților de absorbție a undei și de dispersie a acesteia, $\delta = \delta_a + \delta_d$.

Absorbția reprezintă fenomenul de transformare a energiei sunetului în energie termică datorită elasticității imperfecte și conductivității termice a materialului. *Dispersia* reprezintă fenomenul de abatere a energiei sunetului de la direcția undeii, însă energia păstrând forma sonoră. Dispersia se realizează datorită neomogenităților structurii materialelor.

Pentru emiterea și recepția ultrasunetelor cel mai frecvent se utilizează **efectul piezoelectric**. Dacă prin acțiunea mecanică asupra piezocristalelor se realizează polarizarea lor, se produce **efectul piezoelectric direct**. De exemplu, solicitarea de compresiune a piezocristalului produce încărcarea pozitivă a unei fețe și încărcarea negativă a celeilalte fețe, iar cea de tracțiune a piezocristalului respectiv duce la schimbarea semnului. Dacă prin aplicarea unui câmp electric la capetele piezocristalelor se realizează deformarea piezocristalului respectiv în funcție de polarizare, se produce **efectul piezoelectric indirect**.

Materialele piezoelectrice pot fi naturale sau sintetice. Din categoria piezoelectricelor naturale fac parte cuarțul, topazul, turmalina și zahărul de trestie. Cristale sintetice cu proprietăți piezoelectrice sunt, de exemplu, ortofosfatul de galiu (GaPO_4) și langasite-ul ($\text{Ga}_5\text{La}_3\text{O}_{14}\text{Si}$). Din categoria piezoelectricelor sintetice fac parte și unele ceramice piezoelectrice precum sunt zircotitanatul de plumb PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$, unde $0 \leq x \leq 1$), titanatul de plumb (PbTiO_3), titanatul de bariu (BaTiO_3) etc. Cel mai frecvent este utilizat zircotitanatul de plumb.

Pentru controlul nedestructiv al structurii materialelor și detectării defectelor pot fi aplicate următoarele metode active cel mai frecvent utilizate:

1. Metoda umbră constă în trecerea ultrasunetelor prin materialul de control și captarea acestora pe partea opusă a materialului (fig. 7.16a). În acest caz generatorul produce impulsuri electrice, care sunt transformate în vibrații elastice de emițător. Aceste vibrații sunt introduse în epruvetă prin suprafața de intrare. Receptorul primește vibrațiile mecanice propagate prin material și le transformă în semnale electrice. Aceste semnale fiind foarte slabe se utilizează un amplificator de oscilații electrice. Semnalele amplificate sunt transmise unui dispozitiv de măsurare a amplitudinii oscilațiilor electrice, care se numește osciloscop. Dacă în structura materialelor există defecte, amplitudinea ultrasunetelor scade și pe baza semnalelor înregistrate de osciloscop și scanarea suprafeței pot fi localizate defectele existente. Prin această metodă de control nu poate fi determinată adâncimea, la care se află defectul și un alt inconvenient al acestei metode este necesitatea accesului la ambele suprafețe (superioară și inferioară) ale epruvetei.

2. Metoda ecoului pulsant sau metoda **reflecției oscilațiilor** se realizează în mod asemănător cu prima metodă, doar că în cazul acestei metode emițătorul este combinat cu receptorul (fig. 7.16b). Astfel, generatorul produce impulsuri electrice, care la trecerea prin emițător sunt transformate

în vibrații elastice și transmise epruvetei. La propagarea ultrasunetelor prin material, acestea sunt reflectate din defectul întâlnit în structura sau la suprafața inferioară a acestuia. La recepția ultrasunetelor, care au trecut prin material, emițătorul are rol de receptor și transformă vibrațiile mecanice în impulsuri electrice. Impulsurile electrice sunt amplificate de amplificator și transmise osciloscopului, cu ajutorul căruia se măsoară amplitudinea, timpul și distanța de propagare a ultrasunetelor prin epruvetă. Dacă în structura epruvetei nu există defecte, pe ecranul de monitorizare a osciloscopului sunt afișate doar amplitudinile impulsului primar și a celui reflectat de la suprafața inferioară. Dacă între aceste două impulsuri apare un alt impuls, acesta indică prezența unui defect în interiorul epruvetei investigate. Distanța indicată pe ecran între impulsul primar și cel intermediar (reflectat de defect) reprezintă adâncimea apariției sale de la suprafață, iar amplitudinea acestui impuls indică dimensiunea defectului detectat.

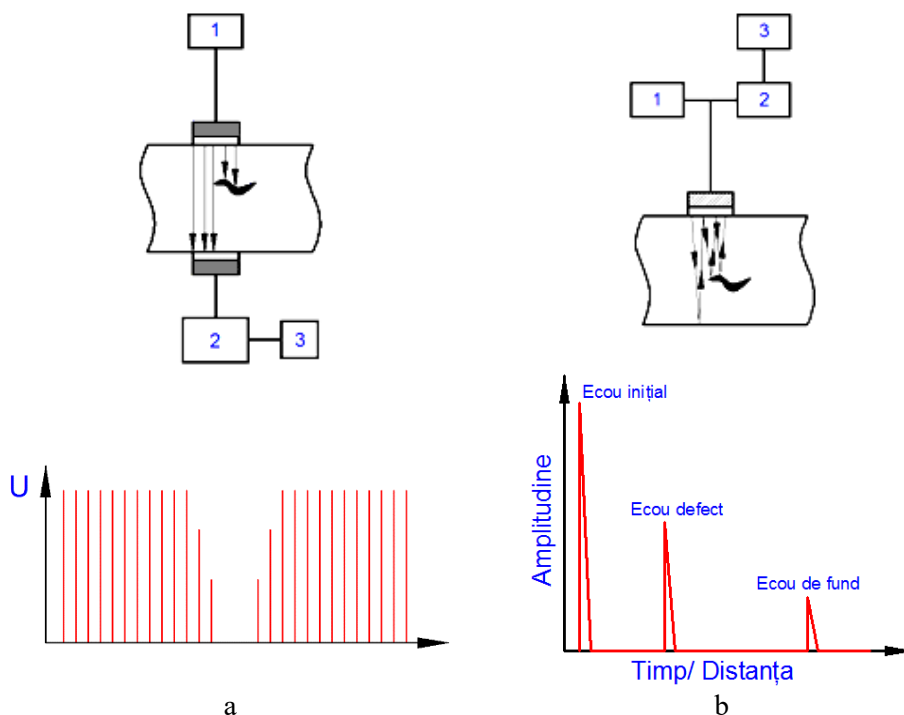


Fig. 7.16. Cele des utilizate metode de control nedistructiv cu ultrasunete:
a) metoda umbră și b) metoda ecoului pulsant.

Avantajele metodelor de control cu ultrasunete sunt următoarele:

- + Examinarea se realizează rapid și automat;
- + Pot fi investigate secțiuni extrem de groase datorită puterii mari de pătrundere și propagare prin material;

- + Prezintă sensibilitate ridicată, permițând detectarea defectelor cu dimensiuni foarte mici;
 - + Locația și dimensiunile defectelor sunt determinate precizie ridicată.
- Dezavantajele metodelor de control nedestructiv cu ultrasunete sunt:
- Nu poate fi determinată orientarea defectelor;
 - Este dificil de aplicat aceste metode de control în cazul pieselor cu o geometrie mai complexă;
 - Este dificil de detectat defectele structurii materialelor cu microstructură grosolană (dimensiuni mari ale grăunților);
 - Este necesară prelucrarea suprafețelor rugoase;
 - Pentru aplicarea acestor metode sunt necesare standarde de referință;
 - Este necesară calibrarea dispozitivelor;
 - Pentru efectuarea controlului și interpretarea rezultatelor este necesar un personal specializat.

7.4. Monitorizarea defectelor de exploatare prin emisie acustică

Monitorizarea deformației plastice, fisurilor, delaminărilor sau a transformărilor de fază pe durata solicitării materialelor poate fi realizată cu ajutorul emisiei acustice. Deformarea materialelor sub acțiunea sarcinii aplicate pot duce la inițierea și propagarea fisurilor în interiorul materialelor respective, emițând ultrasunete tipice acestora [102]. În funcție de ratele și intensitatea ultrasunetelor emise, pot fi determinate tipurile de fisuri și rata de propagare a acestora. Detectarea ultrasunetelor emise se realizează cu ajutorul unui traductor piezoelectric. Rezultatele obținute sunt interpretate pe baza mai multor tipuri de analiză, cum ar fi: determinarea numărului total de emisii și ratei numărului de emisii, determinarea timpului de sosire a semnalului, analiza formei de undă, analiza spectrului amplitudine-frecvență și altele [97,103]. Amplitudinea ultrasunetelor recepționate determină gradul de pericol al defectului. Amplasarea mai multor senzori pe suprafața materialului sau a componentelor de examinat permite înregistrarea cu exactitate a coordonatelor defectelor și monitorizarea propagării acestora. Rezultatele oferite de metoda emisiei acustice permite clasificarea defectelor detectate și evaluarea stării tehnice a materialului investigat pe baza efectului real al defectului detectat asupra rezistenței mecanice și a duratei de viață a materialului respective.

Emisia acustică poate fi utilizată pentru determinarea modurilor de rupere a materialelor sau a diverselor componente la solicitări statice (tracțiune, compresiune, încovoiere) și solicitări variabile (oboseală). De asemenea, poate fi aplicată pentru studiul uzurii, eroziunii, coroziunii,

scurgerii de lichide sau gaze, cum ar fi, de exemplu, în cazul țevilor sau recipientelor.

Principalele avantaje ale emisiei acustice sunt:

- + Prin această metodă pot fi detectate și înregistrate doar defectele în curs de dezvoltare sub influența tensiunilor;
- + Utilizând mai multe traductoare pe suprafața materialelor sau componentelor, acestea pot fi controlate integral;
- + Această metodă poate fi aplicată indiferent de starea suprafeței;
- + Permite controlul componentelor în timpul diverselor procese tehnologice de fabricație și prelucrare;
- + Poate fi aplicată la distanță în cazul în care accesul la suprafața componentei este dificil sau imposibil;
- + Se aplică pentru controlul materialelor compozite, pentru care nu pot fi aplicate alte metode.

Dezavantajele emisiei acustice sunt următoarele:

- Prin această metodă nu pot detectate defectele (inclusiv cele mari), care nu se măresc și se nu propagă în structura materialului;
- Distingerea semnalelor acustice emise este dificilă în cazul interferențelor.

7.5. Metode de control la scară nanometrică și atomică

În cazul metodelor de control nedistructiv cu ajutorul microscopelor optice se analizează forma și dimensiunile grăunților cristalini, mărimea și distribuția particulelor de altă natură, incluziunilor nemetalice, microfisurilor, porilor, transformările de fază ș.a. Prin aplicarea microscopiei electronice se determină caracteristicile structurii policristaline (granulare) a materialelor, caracteristicile limitelor dintre grăunți, compoziția fazelor, identificarea diferitelor tipuri de defecte în structura cristalină, distribuția defectelor etc. Structura la scară nanometrică, atomică și compoziția chimică a materialelor poate fi analizată prin mai multe metode, dintre care cel mai des utilizate sunt:

- microscopie electronică de transmisie (TEM – transmission electron microscopy);
- microscopie electronică de baleiaj (SEM – scanning electron microscopy);
- microscopie cu ioni în câmp (FIM – field ionic microscopy);
- microscopie cu forță atomică (AFM – atomic force microscopy);
- spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDS, EDX, EDSX sau XEDS – energy-dispersive X-ray spectroscopy);
- spectroscopie UV-VIS (ultraviolet–visible spectroscopy);
- spectroscopie Raman și multe alte metode.

În acest capitol sunt prezentate în continuare metodele de control nedistructiv TEM și SEM.

7.5.1. Microscopie electronică de transmisie

Tehnica de analiză a structurii materialelor prin *microscopie electronică de transmisie* (TEM – transmission electron microscopy) este aplicată pentru investigarea structurii materialelor la scară nanometrică și atomică. În cazul nanomaterialelor se analizează dimensiunea, morfologia, structura cristalografică și compoziția chimică a acestora [104]. În cazul celorlalte tipuri de materiale, mai ales a celor cu structură policristalină, se aplică pentru inspecția particulelor incluziunilor, subgrăunților, dislocațiilor, imperfecțiunilor limitelor dintre grăunți, defectelor punctiforme etc., care nu pot fi analizate cu ajutorul microscopelor optice. De exemplu, în cazul metalelor și aliajelor prin această metodă de control se analizează [105]:

- ✓ Tipul și parametrii rețelei cristaline a materialului;
- ✓ Orientarea cristalografică a grăunților și subgrăunților;
- ✓ Imperfecțiunile limitelor de grăunți;
- ✓ Unghiurile de misorientare între grăunți și subgrăunți;
- ✓ Densitatea și distribuția defectelor în structura materialului;
- ✓ Transformările de fază în structura aliajelor;
- ✓ Structura straturilor funcționale etc.

Microscopia electronică de transmisie se utilizează și pentru examinarea structurii polimerilor, semiconductoarelor, mineralelor, materialelor biologice, substanțelor chimice ș.a. Investigarea unui material prin aplicarea acestei metode se bazează pe formarea unei imagini mărite de un flux de electroni, care trece prin materialul respectiv.

Principiul de funcționare al *microscopului electronic de transmisie* este similar cu cel al microscopelor optice, doar că în acest caz lentilele optice sunt înlocuite cu lentile magnetice, iar investigarea se realizează cu electroni în loc de fotoni. În fig. 7.17 este prezentată schematic diferența dintre structura microscopului optic și cea a microscopului electronic de transmisie. Microscopul electronic de transmisie este format dintr-o sursă generatoare a fluxului de electroni (tun de electroni), un bloc de lentile electromagnetice cu rol de modificare a traiectoriei mișcării electronilor și de focalizare a acestora, un sistem de înregistrare a imaginilor, un sistem de alimentare electrică și un sistem vidat. Principiul de funcționare al microscopului constă în generarea unui flux de electroni cu ajutorul tunului de electroni și focalizarea acestui flux cu lentila condensatoare până la diametru de la 1 la 20 μm pe suprafața materialului [105]. Partea de electroni, care a traversat materialul, este focalizat cu ajutorul lentilei obiectiv, lentilei intermediare și lentilei de proiecție pe ecranul sistemului de înregistrare. Mărirea imaginii este realizată

de lentilele obiectiv, intermediară și de proiecție, iar imaginea finală a structurii materialului este redată de lentila de proiecție.

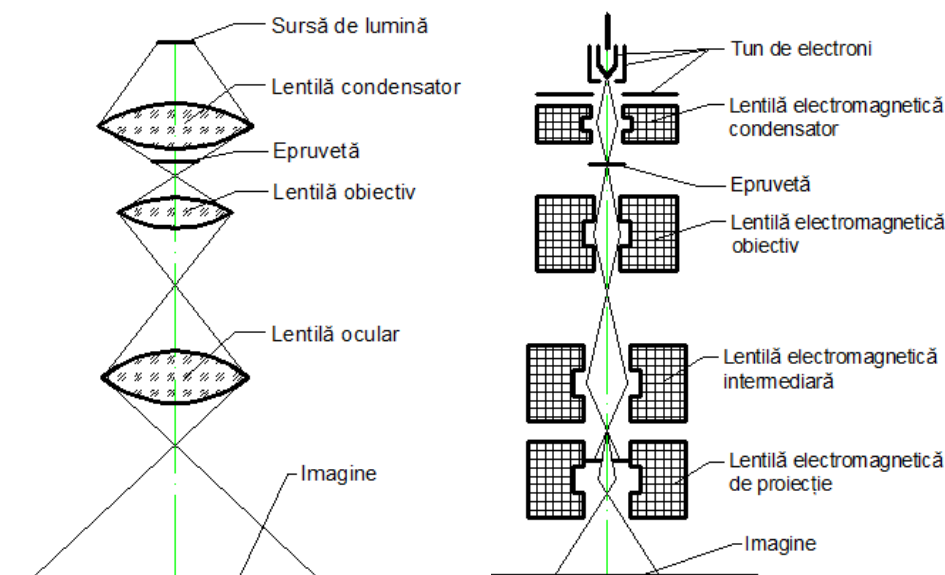


Fig. 7.17. Structura schematică a microscopului: a) optic și b) electronic de transmisie.

Există două tipuri de tun de electroni: cu emisie termoelectronică și cu emisie de câmp [106,107]. Tunul de electroni cu emisie termoelectronică este format dintr-un filament, pentru care se utilizează fibra de wolfram (fig. 7.18a). Tunul de electroni cu emisie de câmp poate fi format dintr-un cristal de LaB_6 sau un catod de wolfram cu un vârf extrem de ascuțit (fig. 7.18b,c).

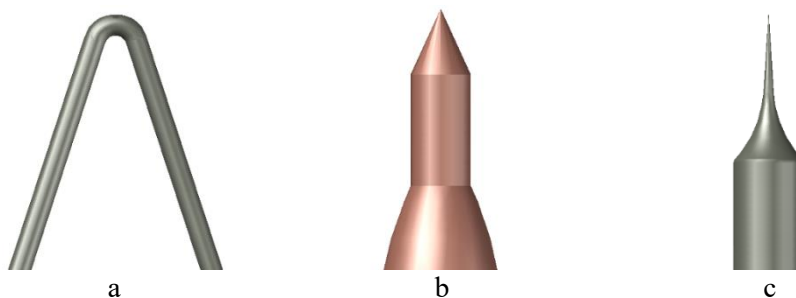


Fig. 7.18. Tipuri de tun de electroni: a) fibră de wolfram; b) cristal de borură de lantan și c) catod de wolfram.

Pentru aplicarea acestei metode TEM tensiunea electrică de accelerare a electronilor U se determină în funcție grosimile epruvetelor, care pot avea

grosimi de la 0,001–0,1 μm până la 10 μm , tensiunea electrică variind de la $U = 50 \dots 150 \text{ kV}$ la $U = 0,3 \dots 5 \text{ MV}$ [105].

Prin utilizarea *modului de difracție a electronilor pe arie selectată* (SAED – selected area electron diffraction) a microscopului electronic de transmisie se poate analiza structura materialelor la scară atomică, determinându-se, de exemplu, tipul rețelei cristaline a materialului, defectele punctiforme, defectele de la limitele grăunților ș.a.

Datorită proprietăților de undă, electronii trecând prin structura materialului interacționează cu atomii acesteia și formează fascicule difractate, a căror locație și intensitate depind de structura atomică a epruvetei. În modul difracției de electroni pe arie selectată, fasciculul de electroni generat de tunul cu electroni al microscopului electronic de transmisie și focalizat de lentile electromagnetice pe material, se dispersează și imaginea finală a structurii atomice se formează pe ecranul sistemului de înregistrare cu ajutorul lentilei intermediare (fără participarea celei de proiecție). Pe baza imaginii obținute se pot determina distanțele interplanare ale rețelei cristaline, se pot investiga fazele mono și policristaline etc.

Avantajele microscopiei electronice de transmisie sunt [104]:

- + oferă o rezoluție spațială, care poate caracteriza structura materialelor pe întreaga dimensiune a nanometrului de la 1 la 100 nm;
- + realizează cu ușurință imagini proiectate 2D ale nanostructurilor;
- + permite determinarea dimensiunii și formeii defectelor și analiza morfologiei suprafeței nanomaterialelor individuale cantitativ, pe baza caracteristicilor proiecțiilor 2D;
- + poate fi analizată starea de aglomerare și/sau agregare a unui material și, într-o oarecare măsură, pot fi detectate particulele primare în aglomeratele sau agregatele respective;
- + în microscopia electronică de transmisie pot fi încorporate metodele spectroscopice (EDS și EELS) pentru inspecția elementară a nanomaterialelor și analiza legăturilor chimice;
- + prin aplicarea difracției de electroni pe arie selectată (SAED) se poate examina structura cristalografică a nanomaterialelor.

Dezavantajele acestei metode sunt următoarele [104]:

- Fiabilitatea investigației cu ajutorul microscopului electronic de transmisie depinde de transferul unei fracțiuni reprezentative din epruvetă, care conține o cantitate suficient de mare de particule către purtătorul de epruvetă (grilă TEM), depinzând de procedeele de formarea a nanomaterialului și de extragerea și pregătirea epruvetei TEM;
- Rezoluția spațială a acestui tip de microscop depinde de tensiunea de accelerație a electronilor primari. Astfel, pentru a obține o rezoluție spațială ridicată se aplică, de obicei, tensiuni electrice de accelerație de 100–300 kV.

- Este compatibil cu materialele metalice și anorganice, dar în cazul anumitor zeolite, materiale poroase, polimeri, materiale hibride și nanomateriale pe bază de carbon inspecția structurii lor este limitată din cauza deteriorării fasciculului de electroni.
- Se pot determina doar cele două dimensiuni ale particulelor, care sunt perpendiculare pe fasciculul de electroni.

7.5.2. Microscopie electronică de baleiaj

Tehnica de analiză a structurii materialelor prin *microscopie electronică de baleiaj* (SEM – scanning electron microscopy) este aplicată pentru investigarea morfologiei microstructurii și caracterizarea compoziției chimice a acestora [108]. Investigarea nedistructivă prin această metodă se bazează pe formarea unei imagini mărite a structurii unui material de electronii emiși în urma interacțiunii dintre fasciculul de electroni incident și material, care sunt colectați de detectorul microscopului.

Epruvetele utilizate sunt extrase din material sau obiecte reale și pot avea diferite forme și dimensiuni. Nu este necesară o etapă preliminară de prelucrare și pregătire specială a epruvetelor comparativ cu metoda TEM. Metoda microscopiei electronice de baleiaj ne permite investigarea următoarelor caracteristici structurale ale materialelor [105]:

- ✓ Forma și mărimea grăunților ai materialelor policristaline;
- ✓ Imperfecțiunile limitelor de grăunți;
- ✓ Topologia suprafețelor indiferent de rugozitate;
- ✓ Interfața materialelor stratificate (laminatelor);
- ✓ Structura polimerilor, materialelor biologice etc.;
- ✓ Suprafețele deteriorate și rupte ale epruvetelor.

În fig. 7.19 este reprezentată schema de construcție a microscopului electronic de transmisie și a celui de baleiaj.

Microscopul electronic de baleiaj este format dintr-o sursă generatoare a fasciculului de electroni (tun de electroni), un bloc de lentile electromagnetice, o lentilă obiectiv cu sistem de deflexie încorporat, detector, amplificator, un sistem de înregistrare a imaginilor, un sistem de alimentare electrică și un sistem vidat. Principiul de funcționare a microscopului constă în generarea unui flux de electroni cu ajutorul tunului de electroni. Tunul de electroni este similar cu cel al microscopului electronic de transmisie. Lentilele condensatoare focalizează fluxul de electroni pe suprafața materialului cu un diametru mult mai mic comparativ cu cel folosit pentru TEM (1 – 20 μm), acesta având valori de la 1 la 10 nm. Lentilele electromagnetice ale SEM-ului spre deosebire de cele ale TEM-ului nu contribuie la realizarea imaginii. În lentila obiectiv este încorporată o bobină, care produce baleierea fasciculului de electroni, denumit și *fascicol de*

electroni primar, astfel încât toată zona selectată să fie acoperită de un spot. În urma interacțiunii dintre material și fasciculul primar de electroni se realizează împrăștierea electronilor *elastic* și *neelastic*.

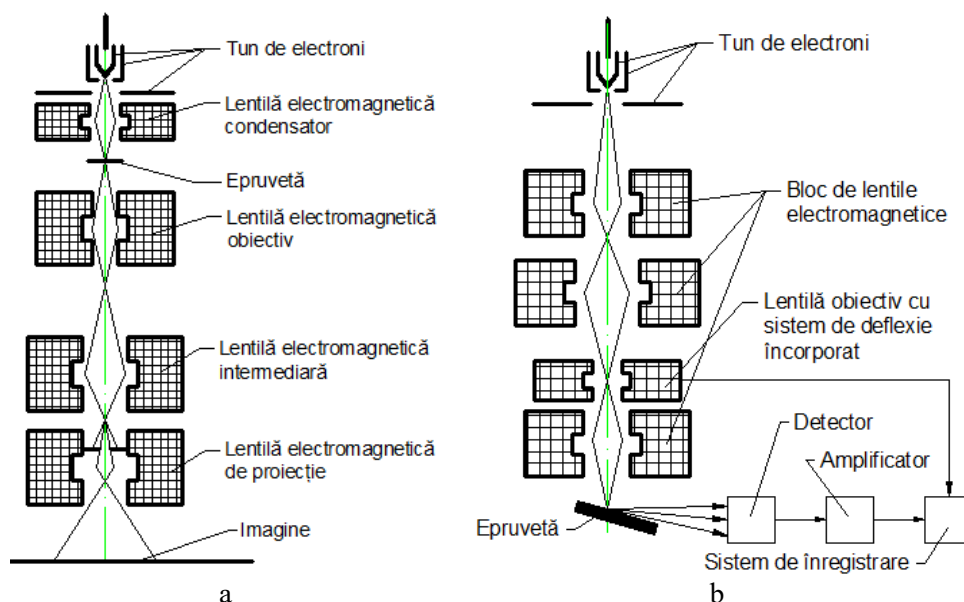


Fig. 7.19. Structura schematică a microscopelor: a) TEM și b) SEM.

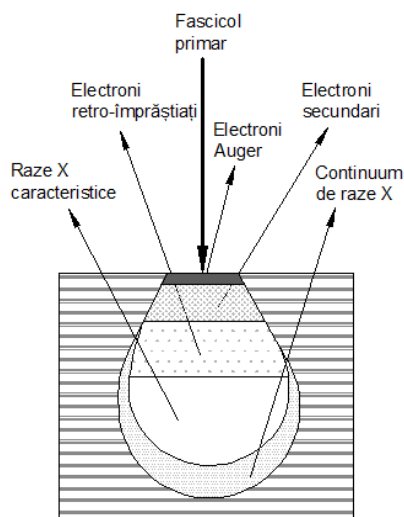


Fig. 7.20. Reprezentare schematică a modului de emiter a semnalelor rezultate din interacțiunea dintre material și fasciculul de electroni.

Prin împrăștierea neelastică se realizează ionizarea atomilor materialului respectiv, producând astfel emiterea electronilor, care formează

legături slabe în rețea (fig. 7.20). Acești electroni se numesc *electroni secundari* și prezintă informații privind topografia suprafeței.

Împrăștierea elastică generează emiterea *electronilor retro-împrăștiați* (Backscattered Electrons - BSEs), care rețin 60-80% din energia inițială și prezintă informații despre topografia suprafeței și compoziția chimică. În urma interacțiunii fascicolului primar și material rezultă emiterea *razelor X*, care oferă informații chimice pe baza spectrului obținut. Aceste semnale (electroni secundari, electroni retro-împrăștiați, raze X etc.) sunt recepționate de detector, care transformă semnalele recepționate în semnale utile. Semnalele utile, fiind amplificate cu ajutorul amplificatorului sunt transmise sistemului de înregistrare [108].

Test de autoevaluare

1. Combinația proprietăților sale, care determină validitatea piesei de a satisface anumite nevoi, reprezintă _____.
2. Defectele, care fac imposibilă utilizarea materialelor sau pieselor în scopul prevăzut și sunt excluse din motive de siguranță și fiabilitate, sunt:
 - a. Semnificative;
 - b. Critice;
 - c. Nesemnificative;
 - d. Nici una.
3. Metodele de control nedistructiv convenționale sunt _____

 _____.
4. Pentru verificarea formei componente, stării suprafeței, defectelor suprafețelor zonelor interne, alinierea suprafețelor asamblate și zonelor de scurgeri se aplică metoda de control _____.
5. Pentru analiza suprafețelor interne ale diverselor componente se utilizează boroscoapele.
 - a. Adevărat
 - b. Fals
6. Metoda capilară de umplere a cavității defectelor cu lichid penetrant se realizează prin _____

 _____.

_____.

7. Magnetizarea a materialului, care se realizează cu ajutorul unui magnet permanent rectiliniu sau electromagnet, prin deplasarea unuia dintre polii acestuia pe suprafața materialului, se numește

- a. Longitudinală;
- b. Combinată;
- c. De contact;
- d. Paralelă.

8. Investigarea cu curenți turbionari poate fi aplicată tuturor tipurilor de materiale.

- a. Adevărat
- b. Fals

9. Microscopul optic este format din

- a. _____;
- b. _____;
- c. _____.

10. Obiectivul și ocularul microscopului optic formează sistemul _____.

11. Ocularele, care se utilizează în fotomicrografie pentru a obține o imagine clară a microstructurii materialului prin formarea imaginii intermediare proiectată pe un ecran de lentila ocularului, se numesc:

- a. oculare de compensație;
- b. oculare Huygens;
- c. oculare de proiecție;
- d. Alt tip: _____.

12. Razele X sunt generate de materiale radioactive.

- a. Adevărat
- b. Fals

13. Generatoarele de raze X, care au un spectru discret de radiații și sunt utilizate pentru producerea razelor γ cu diferite energii reprezintă:

- a. Surse radioizotope;
- b. Surse electronice;
- c. Altele: _____.

14. Prin aplicarea metodelor de control nedestructiv radiografice nu pot fi detectate defectele plane.

- a. Adevărat
- b. Fals

15. Diferența dintre radiografie și tomografia computerizată constă în _____

16. Metoda, care se bazează pe analiza vibrațiilor elastice ce se propagă prin material și sunt de același tip cu sunetul, se numește:

- a. Metoda tomografică;
- b. Metoda cu curenți turbionari;
- c. Metoda cu ultrasunete;
- d. Metoda radiografică.

17. Ultrasunetele sunt _____

18. Metoda de control cu ultrasunete, care examinează vibrațiile introduse în material cu scopul investigației structurii acestuia, se numește:

- a. Pasivă;
- b. Intermediară;
- c. Activă;
- d. Nici una.

19. Fenomenul de transformare a energiei sunetului în energie termică datorită elasticității imperfecte și conductivității termice a materialului reprezintă _____.

20. Efectul piezoelectric se utilizează pentru _____

21. Prin aplicarea metodelor de control nedestructiv cu ultrasunete poate fi determinată orientarea defectelor.

- a. Adevărat
- b. Fals

22. Care este scopul utilizării emisiei acustice? _____

23. Prin aplicarea microscopiei electronice de transmisie nu pot fi determinate imperfecțiunile limitelor grăunților.

- a. Adevărat
- b. Fals

24. Există două tipuri de tun de electroni:

- a. _____;
- b. _____.

25. Pentru a produce baleierea fascicolului de electroni, în lentila obiectiv a microscopului de tip SEM este încorporată _____.

Referințe bibliografice

- [1] G. Zecheru, G. Drăghici, Elemente de stiinta si ingineria materialelor, Ilex ; Editura Universității din Ploiești, București; Ploiești, 2001.
- [2] W.D. Callister, Materials science and engineering: an introduction, 7th ed, John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [3] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, 9th edition, Wiley, Hoboken, NJ, 2014.
- [4] C. Klein, A.R. Philpotts, Earth materials: introduction to mineralogy and petrology, Cambridge University Press, New York, 2013.
- [5] <https://en.wikipedia.org>, (n.d.).
- [6] G. Nazir, A. Ahmad, M.F. Khan, S. Tariq, Putting DFT to the trial: First principles pressure dependent analysis on optical properties of cubic perovskite SrZrO₃, Computational Condensed Matter. 4 (2015) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2015.07.002>.
- [7] M. Kayama, H. Nagaoka, T. Niihara, Lunar and Martian Silica, Minerals. 8 (2018) 267. <https://doi.org/10.3390/min8070267>.
- [8] S.-F. Li, S.-C. Yang, S.-L. Zhao, P. Li, J.-H. Zhang, Microwave and acid modified talc as adsorbents of methylene blue in aqueous solution, Journal of the Serbian Chemical Society. 80 (2015) 563–574. <https://doi.org/10.2298/JSC140718116L>.
- [9] J.R. Hutchins, R.V. Harrington, Glass: Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Wiley, New York, 1966.
- [10] D.W. Richerson, Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design, 3rd ed, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006.
- [11] M. Bengisu, Engineering ceramics, Springer, Berlin; New York, 2001.
- [12] H. Salmang, H. Scholze, Keramik: Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, 1982. <http://link.springer.com/openurl?genre=book&isbn=978-3-642-47493-4> (accessed July 9, 2019).
- [13] M. Malki, C.M. Hoo, M.L. Mecartney, H. Schneider, Electrical Conductivity of Mullite Ceramics, Journal of the American Ceramic Society. 97 (2014) 1923–1930. <https://doi.org/10.1111/jace.12867>.
- [14] C.C. Wang, S.A. Akbar, W. Chen, V.D. Patton, Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides, Journal of Materials Science. 30 (1995) 1627–1641.

- <https://doi.org/10.1007/BF00351591>.
- [15] K.A.L. Abdullah, M.D. Termanini, F.A. Omar, Effect of Impurities and Temperature on Electrical Properties of ZnO-Based Varistors, *Energy Procedia*. 18 (2012) 867–878.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.101>.
 - [16] D.W. Richerson, *Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design*, M. Dekker, New York, 1982.
 - [17] T. Mitsui, I. Tatsuzaki, E. Nakamura, *An introduction to the physics of ferroelectrics*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1976.
 - [18] R.C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in Materials Science*. 57 (2012) 1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>.
 - [19] M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Engineering materials 2: an introduction to microstructures, processing, and design*, 2nd ed, Butterworth-Heinemann, Oxford [Oxfordshire]; Boston, 1998.
 - [20] R. Asthana, A. Kumar, N.B. Dahotre, *Materials processing and manufacturing science*, Boston: Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2006.
 - [21] W.D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive etext*, Wiley, New York, 2001.
 - [22] E. Axinte, Glasses as engineering materials: A review, *Materials & Design*. 32 (2011) 1717–1732.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.057>.
 - [23] M. Garcia-Valles, H.S. Hafez, I. Cruz-Matías, E. Vergés, M.H. Aly, J. Nogués, D. Ayala, S. Martínez, Calculation of viscosity–temperature curves for glass obtained from four wastewater treatment plants in Egypt, *J Therm Anal Calorim*. 111 (2013) 107–114.
<https://doi.org/10.1007/s10973-012-2232-7>.
 - [24] D. Constantinescu, Materiale ceramice și refractare, in: 2009: pp. 1570–1603.
 - [25] P. Boch, J.-C. Nièpce, eds., *Ceramic materials: processes, properties and applications*, ISTE, London, 2007.
 - [26] L.L. Hench, Bioactive Glasses and Glass-Ceramics, *Materials Science Forum*. 293 (1998) 37–64.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.293.37>.
 - [27] S. Sōmiya, ed., *Handbook of advanced ceramics*, Elsevier Academic Press, Amsterdam; Boston, 2003.

- [28] B.J. McEntire, B.S. Bal, M.N. Rahaman, J. Chevalier, G. Pezzotti, Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics, *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 4327–4369.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.034>.
- [29] R. Rakshit, A.K. Das, A review on cutting of industrial ceramic materials, *Precision Engineering*. 59 (2019) 90–109.
<https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.05.009>.
- [30] W. Tian, H. Guo, D. Chen, M.A. Pouchon, A. Horwege, X. Yin, Q. Huang, J. Wang, S. Cao, D. Chen, J. Bai, C. Tan, F. Fan, X. Wu, T. Shen, Z. Qin, Preparation of UC ceramic nuclear fuel microspheres by combination of an improved microwave-assisted rapid internal gelation with carbothermic reduction process, *Ceramics International*. 44 (2018) 17945–17952. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.270>.
- [31] Y. Ma, H. Chen, F. Pan, Z. Chen, Z. Ma, X. Lin, F. Zheng, X. Ma, Electronic structures and optical properties of Fe/Co-doped cubic BaTiO₃ ceramics, *Ceramics International*. 45 (2019) 6303–6311.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.113>.
- [32] R. Mimouni, K. Boubaker, M. Amlouk, Investigation of structural and optical properties in Cobalt–Chromium co-doped ZnO thin films within the Lattice Compatibility Theory scope, *Journal of Alloys and Compounds*. 624 (2015) 189–194.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.016>.
- [33] S. Safran, H. Ozturk, F. Bulut, O. Ozturk, Experimental and theoretical approaches for electrical, magnetic, micromechanical, and structural characterization of BSCCO ceramic superconductors, *Ceramics International*. 44 (2018) 11674–11681.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.243>.
- [34] K.M. Wadia, A.N. Abdulateefa, A.H. Shabanb, K.A. Jasimb, Improvement of superconducting properties of Bi₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} Ceramic by prepared under different pressures, *Energy Procedia*. 157 (2019) 222–227. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.184>.
- [35] K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy, T. Cinnasamy, K. Thirunavukarasu, Synthesis and Magnetic Properties of Conventional and Microwave Calcined Strontium Hexaferrite Powder, *Materials Sciences and Applications*. 02 (2011) 638–642.
<https://doi.org/10.4236/msa.2011.26087>.

- [36] T. Rusianto, The Magnetic and Mechanical Properties of Sintered Ceramic Magnets $\text{Sr}_{x}\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, 2015.
- [37] H. Gan, C.B. Wang, L. Li, Q. Shen, L.M. Zhang, Structural and magnetic properties of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ ceramic prepared by ultra-high pressure sintering, *Journal of Alloys and Compounds*. 735 (2018) 2486–2490. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.014>.
- [38] A.K. Singh, S. Chauhan, S.K. Srivastava, R. Chandra, Influence of antisite disorders on the magnetic properties of double perovskite $\text{Nd}_2\text{NiMnO}_6$, *Solid State Communications*. 242 (2016) 74–78. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.04.020>.
- [39] B. Ismail, M. Abaab, B. Rezig, Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique, *Thin Solid Films*. 383 (2001) 92–94. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01787-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01787-9).
- [40] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Electrical properties of bulk ZnO, *Solid State Communications*. 105 (1998) 399–401. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)10145-4](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)10145-4).
- [41] S.K. Shukla, C.S. Kushwaha, T. Guner, M.M. Demir, Chemically modified optical fibers in advanced technology: An overview, *Optics & Laser Technology*. 115 (2019) 404–432. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.025>.
- [42] M. Ohring, *Engineering materials science*, Academic Press, San Diego, 1995.
- [43] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Volumetric Properties, in: *Properties of Polymers*, Elsevier, 2009: pp. 71–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00004-2>.
- [44] C. Yang, G. Wu, Radiation Cross-Linking for Conventional and Supercritical CO_2 Foaming of Polymer, in: *Radiation Technology for Advanced Materials*, Elsevier, 2019: pp. 115–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814017-8.00004-4>.
- [45] S.Z.D. Cheng, S. Jin, Crystallization and melting of metastable crystalline polymers, in: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier, 2002: pp. 167–195. [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(02\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(02)80008-5).
- [46] B. Du, J. Liu, Q. Zhang, T. He, Experimental measurement of polyethylene chain modulus by scanning force microscopy, *Polymer*. 42 (2001) 5901–5907.

- [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00910-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00910-1).
- [47] B. Crist, J.M. Schultz, Polymer spherulites: A critical review, *Progress in Polymer Science*. 56 (2016) 1–63.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.11.006>.
- [48] Eamor Woo, Graecia Lugito, Cheng-En Yang, Shih-Ming Chang, Atomic-Force Microscopy Analyses on Dislocation in Extinction Bands of Poly(dodecamethylene terephthalate) Spherulites Solely Packed of Single-Crystal-Like Lamellae, *Crystals*. 7 (2017) 274.
<https://doi.org/10.3390/cryst7090274>.
- [49] G.R. Koerner, R.M. Koerner, Polymeric Geomembrane Components in Landfill Liners, in: *Solid Waste Landfilling*, Elsevier, 2018: pp. 313–341. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407721-8.00017-6>.
- [50] C.B. Crawford, B. Quinn, Physiochemical properties and degradation, in: *Microplastic Pollutants*, Elsevier, 2017: pp. 57–100.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00004-9>.
- [51] K. Shanmuganathan, C.J. Ellison, Layered Double Hydroxides, in: *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier, 2014: pp. 675–707.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53808-6.00020-2>.
- [52] O.S. Manoukian, N. Sardashti, T. Stedman, K. Gailiunas, A. Ojha, A. Penalosa, C. Mancuso, M. Hobert, S.G. Kumbar, Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine, in: *Encyclopedia of Biomedical Engineering*, Elsevier, 2019: pp. 462–482.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.64098-9>.
- [53] Z. Sayeed, M.T. Padela, M.M. El-Othmani, K.J. Saleh, Acrylic bone cements for joint replacement, in: *Biomedical Composites*, Elsevier, 2017: pp. 199–214.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100752-5.00009-3>.
- [54] J.D. Muzzy, Thermoplastics—Properties, in: *Comprehensive Composite Materials*, Elsevier, 2000: pp. 57–76.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00127-3>.
- [55] A. Vesterberg, M. Hedenmark, A.-M. Vass, PVC in medical devices: An inventory of PVC and phthalates containing devices used in health care, 2005.
https://noharm.org/sites/default/files/lib/downloads/pvc/PVC_Med_Devices_Karolinska.pdf.

- [56] L.W. McKeen, *Plastics Used in Medical Devices*, in: *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, Elsevier, 2014: pp. 21–53.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22805-3.00003-7>.
- [57] L.W. McKeen, *Liquid Formulations*, in: *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*, Elsevier, 2016: pp. 147–170.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37126-1.00009-6>.
- [58] G.L. Robertson, *Food Packaging*, in: *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*, Elsevier, 2014: pp. 232–249.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52512-3.00063-2>.
- [59] B.D. Ratner, *Polymeric Implants*, in: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012: pp. 397–411.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00230-2>.
- [60] R.W. Campbell, *Polyesters*, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001: pp. 7171–7172.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01271-7>.
- [61] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, Y.-P. Zheng, *Matrix materials*, in: *Polymer Matrix Composites and Technology*, Elsevier, 2011: pp. 101–548.
<https://doi.org/10.1533/9780857092229.1.101>.
- [62] F.C. Campbell, *Commercial Composite Processes: These Commercial Processes Produce Far More Parts than the High-performance Processes*, in: *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier, 2004: pp. 399–438.
<https://doi.org/10.1016/B978-185617415-2/50012-5>.
- [63] L. McKeen, *Polyimides*, in: *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, Elsevier, 2012: pp. 169–182.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2598-4.00006-X>.
- [64] R.J. Crawford, P.J. Martin, *General properties of plastics*, in: *Plastics Engineering*, Elsevier, 2020: pp. 1–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100709-9.00001-7>.
- [65] C. Chandrasekaran, *Rubber for Corrosion Protection*, in: *Anticorrosive Rubber Lining*, Elsevier, 2017: pp. 9–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44371-5.00002-5>.
- [66] S.T. Semegen, *Rubber, Synthetic*, in: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, 2003: pp. 395–405.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00671-2>.

- [67] C. Chandrasekaran, Rubber Lining for Nuclear Equipment, in: Anticorrosive Rubber Lining, Elsevier, 2017: pp. 67–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44371-5.00009-8>.
- [68] D.V. Rosato, D.V. Rosato, M.V. Rosato, Plastic property, in: Plastic Product Material and Process Selection Handbook, Elsevier, 2004: pp. 40–129. <https://doi.org/10.1016/B978-185617431-2/50005-0>.
- [69] L. McKeen, Styrenic Plastics, in: The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers, Elsevier, 2012: pp. 85–132. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2598-4.00004-6>.
- [70] K. Song, Micro- and nano-fillers used in the rubber industry, in: Progress in Rubber Nanocomposites, Elsevier, 2017: pp. 41–80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00002-4>.
- [71] H.J. Fabris, W.G. Knauss, Synthetic Polymer Adhesives, in: Comprehensive Polymer Science and Supplements, Elsevier, 1989: pp. 131–177. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00208-1>.
- [72] B. Du, Thermal conductivity and dielectric properties of silicone rubber nanocomposites, in: Progress in Rubber Nanocomposites, Elsevier, 2017: pp. 495–522. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100409-8.00014-0>.
- [73] L. Shen, J.I. Haufe, M. Patel, Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Plastics-PRO-BIP 2009–Final Report, (2009).
- [74] P. Bajpai, Wood and Fiber Fundamentals, in: Biermann's Handbook of Pulp and Paper, Elsevier, 2018: pp. 19–74. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00002-1>.
- [75] R.P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram, Current progress on bio-based polymers and their future trends, Prog Biomater. 2 (2013) 8. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>.
- [76] L.J. Min, T.Y.S. Edgar, Z. Zicheng, Y.W. Yee, Biomaterials for Bioprinting, in: 3D Bioprinting and Nanotechnology in Tissue Engineering and Regenerative Medicine, Elsevier, 2015: pp. 129–148. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800547-7.00006-0>.
- [77] M. Niaounakis, Definitions of Terms and Types of Biopolymers, in: Biopolymers: Applications and Trends, Elsevier, 2015: pp. 1–90. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35399-1.00001-6>.
- [78] F. Luzi, D. Puglia, L. Torre, Natural fiber biodegradable composites and nanocomposites, in: Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy, Elsevier, 2019: pp. 179–201.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00010-2>.
- [79] A.J. Ragauskas, G.T. Beckham, M.J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M.F. Davis, B.H. Davison, R.A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, P. Langan, A.K. Naskar, J.N. Saddler, T.J. Tschaplinski, G.A. Tuskan, C.E. Wyman, Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery, *Science*. 344 (2014) 1246843–1246843. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>.
- [80] R. Velmurugan, A. Incharoensakdi, Nanoparticles and Organic Matter, in: *Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms*, Elsevier, 2018: pp. 407–428. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811487-2.00018-9>.
- [81] K.M. Haider, G. Guggenberger, ORGANIC MATTER | Genesis and Formation, in: *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Elsevier, 2005: pp. 93–101. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00510-5>.
- [82] A. Grossman, W. Vermerris, Lignin-based polymers and nanomaterials, *Current Opinion in Biotechnology*. 56 (2019) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2018.10.009>.
- [83] M. Arrieta, M. Samper, M. Aldas, J. López, On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications, *Materials*. 10 (2017) 1008. <https://doi.org/10.3390/ma10091008>.
- [84] M. Yokouchi, Y. Chatani, H. Tadokoro, K. Teranishi, H. Tani, Structural studies of polyesters: 5. Molecular and crystal structures of optically active and racemic poly (β -hydroxybutyrate), *Polymer*. 14 (1973) 267–272. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90087-6).
- [85] B. Laycock, P. Halley, S. Pratt, A. Werker, P. Lant, The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates, *Progress in Polymer Science*. 38 (2013) 536–583. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.003>.
- [86] J.M. Pachence, M.P. Bohrer, J. Kohn, Biodegradable Polymers, in: *Principles of Tissue Engineering*, Elsevier, 2007: pp. 323–339. <https://doi.org/10.1016/B978-012370615-7/50027-5>.
- [87] K. Katsumata, T. Saito, F. Yu, N. Nakamura, Y. Inoue, The toughening effect of a small amount of poly(ϵ -caprolactone) on the mechanical properties of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/PCL blend, *Polym J*. 43 (2011) 484–492. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.12>.

- [88] T. Fujimaki, Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction, *Polymer Degradation and Stability*. 59 (1998) 209–214.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00220-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00220-6).
- [89] L.W. McKeen, Introduction to Use of Plastics in Food Packaging, in: *Plastic Films in Food Packaging*, Elsevier, 2013: pp. 1–15.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3112-1.00001-6>.
- [90] L. Jiang, J. Zhang, Biodegradable Polymers and Polymer Blends, in: *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, Elsevier, 2013: pp. 109–128. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00006-9>.
- [91] А.М. Фирсов, Основы неразрушающего контроля материалов и деталей машин. Учебное пособие. СПб: Изд. Центр СПбГМТУ. 2009. (A.M. Firsov, Bazele controlului nedistructiv al materialelor și al organelor de mașini, Centrul SPbSMTU, Sankt Petersburg, 2009).
- [92] И.Н. Каневский, Е.Н. Сальникова, Неразрушающие методы контроля, Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2007. (I.N. Kanevsky, E.N. Salnikova, Metode de control nedestructiv, DVSTU, Vladivostok, 2007).
- [93] ***, Training guidelines in non-destructive testing techniques: manual for visual testing at level 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2013.
- [94] Н. И. Кашубский, А. А. Сельский, А. Ю. Смолин, А. А. Кузнецов, В. И. Афанасов, Методы неразрушающего контроля, Красноярск, Сибирский федеральный университет, 2009. (N.I. Kashubsky, A.A. Selskiy, A.I. Smolin, A.A. Kuznetsov, V.I. Afanasov, Metode de control nedistructiv, Universitatea Federală Siberiană, Krasnoyarsk, 2009).
- [95] E. Drugescu, A. Udvuleanu, *Metalurgie fizică și tratamente termice: Lucrări de laborator*, Univesitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Galați, 1981.
- [96] M. Trușculescu, *Studiul metalelor, a 2-a*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977.
- [97] ***, Non-destructive Testing: A Guidebook for Industrial Management and Quality Control Personnel, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1999.
- [98] B.V. Neamțu, *Noțiuni de control nedistructiv*, UTPRESS, Cluj-Napoca, 2019.

- [99] P.E. Mix, Introduction to nondestructive testing: a training guide, 2nd ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2005.
- [100] M. Schițanu (Bunea), Teză de doctorat: Contribuții la studiul solicitărilor la impact ale compozitelor cu matrice epoxidică armate cu țesături, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Galați, 2015.
- [101] M. Bodea, Sudarea și procedee conexe, Editura UT Press, Cluj Napoca, 2016.
- [102] L. Yang, ed., Techniques for corrosion monitoring, CRC Press, Boca Raton, Fla, 2008.
- [103] S. Sridharan, ed., Delamination behaviour of composites, Woodhead Publ. [u.a.], Cambridge, 2008.
- [104] W. Unger, ed., Characterization of nanoparticles, 1st ed, Elsevier, Waltham, 2019.
- [105] Л.І. Пупань, Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи „Вивчення структури матеріалів методом електронної мікроскопії” з курсів ”Введення до нанотехнологій”, „Технології і техніка нанорівня”, „Наноматеріали і нанотехнології”, НТУ „ХПІ”, Харків, 2011. (L.I. Pupan, Instrucțiuni metodice pentru lucrările de laborator „Studiul structurii materialelor prin metoda microscopiei electronice” la cursurile „Introducere în nanotehnologie”, „Tehnologii și echipamente la scară nano”, “Nanomateriale și nanotehnologii,” Universitatea Tehnică Națională „Institutul Politehnic din Harkov”, Harkov, 2011).
<https://core.ac.uk/download/pdf/50575154.pdf>.
- [106] F. Krumeich, Introduction into transmission and scanning transmission electron microscopy, Laboratory of Inorganic Chemistry, Zürich, 2018.
<https://www.microscopy.ethz.ch/downloads/TEM.pdf>.
- [107] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission electron microscopy: a textbook for materials science, 2nd ed, Springer, New York, 2008.
- [108] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), in: W. Zhou, Z.L. Wang (Eds.), Scanning Microscopy for Nanotechnology, Springer New York, New York, NY, 2006: pp. 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.