

Stadiului de atingere a obiectivelor programului in anul 2019

PN19310101- *Materiale compozite inovative implicand utilizarea tehnicilor de iradiere cu radiații ionizante*

OS.1 al proiectului nucleu a constat in obținerea prin sinteză radiochimică a unor nanoparticule de Cupru și pe bază de cupru pornind de la diferite sisteme de tipul **Sare precursor de Cu^{2+} / Agent de stabilizare nanoparticule / Agent de captare a radicalilor hidroxil**. Obiectivele specifice au constat în obținerea de modele experimentale de nanoparticule de Cu și în **2 modele experimentale optimizate** de nanoparticule de Cu radiosintetizate. Într-o primă etapă au fost realizate cercetări preliminare de sinteză a unor nanoparticule pe bază de cupru în soluție apoasă, prin intermediul radiațiilor ionizante. Soluțiile apoase supuse iradierii au fost formate din precursor de ioni de Cu^{2+} [$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; CuCl_2 anh], agenți de stabilizare/acoperire nanoparticule (PVP, PVA, SDS, β -ciclodextrină, acid lactic, acid ascorbic, BHT) și agenți de captare radicali hidroxil (alcool izopropilic, etilenglicol, BHT).

Astfel, au fost supuse iradierii la o doză de la 30 kGy soluții apoase de sulfat, clorură și acetat de cupru în prezența cuplului PVP (agent de stabilizare/acoperire) - alcool izopropilic (agent de captare radicali hidroxil). Modificarea culorii soluției și spectroscopia UV-Vis au evidențiat formarea de nanoparticule de Cu (Fig. 1.1-1.2), însă acestea au prezentat o stabilitate scăzută în timp cauzată de susceptibilitate ridicată la oxidare a NpCu (Fig. 1.3).



Fig. 1.1 - Modificarea de culoare ca urmare a formării NPCu

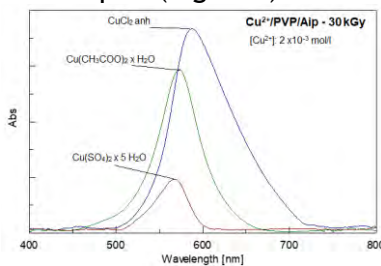


Fig. 1.2- Influenta tipului de precursor de ioni de cupru asupra maximului SPR a Np Cu

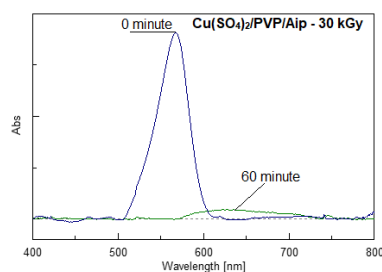


Fig. 1.3 - Stabilitatea în timp a soluției de sulfat de cupru iradiată la 30 kGy

Soluții coloidale de nanoparticule pe bază de Cupru cu stabilitate foarte mare, de ordinul lunilor, au fost obținute prin introducerea în soluția de precursor de ioni de Cu a unei cantități de ioni de Au, înainte de iradiere (Fig. 1.6-1.7). Au fost utilizate doua sisteme de stabilizare/captare radicali hidroxil, anume SDS/EG, respective PVP/alcool izopropilic, ambele variante prezentând caracteristici comparabile: proprietăți optice, stabilitate ridicată și activitate antimicrobiană la *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* și la o mixtură de fungi (Fig. 1.8).

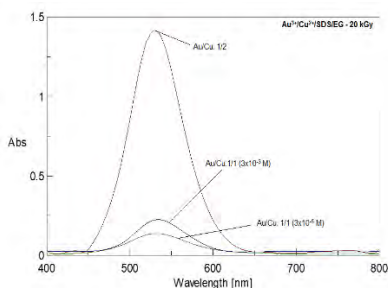


Fig. 1.6 - Spectre UV-Vis inregistrate pe sistemul Au/Cu/SDS/EG iradiat la 20kGy

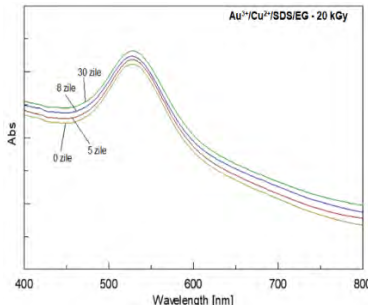


Fig. 1.7 - Stabilitatea in timp a sistemului Au/Cu/SDS/EG

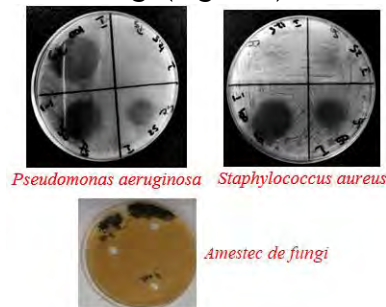


Fig. 1.8 - Eficiență antimicrobiană a sistemului Au/Cu/SDS/EG

Ulterior, în etapa a doua, au fost testate diferite rețete de sinteză a nanoparticulelor de cupru și pe bază de cupru cu scopul de a obține modele experimentale de nanoparticule de cupru cu stabilitate ridicată în timp, fiind studiată și influența unor diferiți parametri de proces (doza de iradiere, concentrația de precursor, tipul de agent de stabilizare) asupra proprietăților optice ale nanoparticulelor (poziția și intensitatea maximului SPR), dar și asupra dimensiunilor medii ale nanoparticulelor.

Au fost testate diferite rețete de obținere a nanoparticulelor de cupru și pe bază de cupru prin intermediul radiațiilor gama care au condus la obținerea a diferite **modele experimentale optimizate** cu stabilitatea ridicată în timp, cu dispersie dimensională îngustă și a **diferite modele funcționale (9 MF)** cu activitate antimicrobiană.

Sistemul I: $\text{Cu}^{2+}/\text{PVA}$ (film)

Expunerea la radiații gama a unui film de $\text{PVA}/\text{Cu}^{2+}$ a condus la modificarea culorii filmelor iradiate de la albastru deschis la roșu-brun, cu creșterea dozei de iradiere indicând diferite stadii de reducere a ionilor de Cu la CuNp (Fig. 1.9). Spectrele de UV-Vis au evidențiat maximele SPR caracteristice nanoparticulelor de Cu (Fig. 1.10). Filmele nanocompozite PVA/NpCu prezintă stabilitate ridicată în timp mai mare de 2 luni (Fig. 1.11).

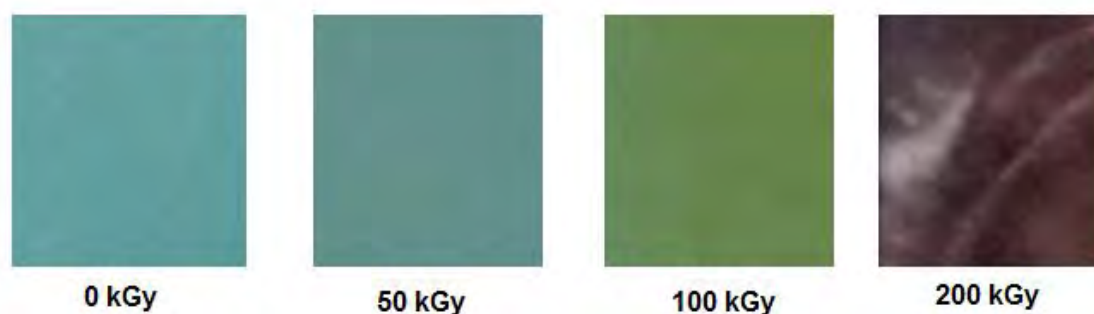


Fig. 1.9 - Modificarea culorii filmelor de $\text{PVA}/\text{Cu}^{2+}$ cu doza de iradiere

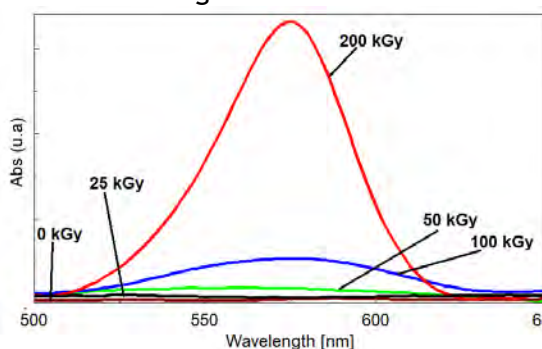


Fig. 1.10 - Spectre de absorbție UV-Vis ale compozitelor Cu/PVA iradiate la diferite doze

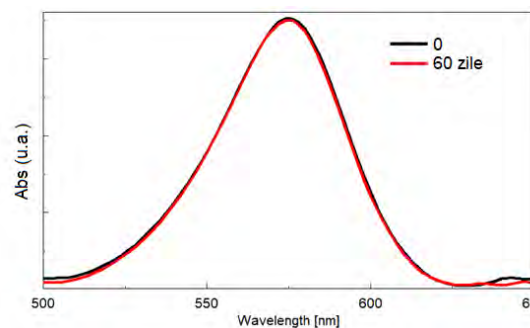


Fig. 1.11 - Spectre de absorbție UV-Vis al CuNp/PVA la 0 și 60 zile

Testarea eficienței antimicrobiene a filmelor nanocompozite (Fig. 1.12) a arătat ca acestea prezintă activitate mare împotriva unor specii de *Staphylococcus*.



Fig. 1.12 - Eficiența antimicrobiană (*Staphylococcus* sp.) a filmelor compozite PVA/NpCu

Sistemul II - Gelatină/ Cu^{2+}

Un alt set de experimente care a condus la obținerea de soluții coloidale de nanoparticule de Cu cu stabilitate mai mare de 2 luni, și a constat în iradierea unui sistem pe bază de Gelatină/ Cu^{2+} , pornind de la un procedeu de sinteză chimică (Fig. 1.13). Spectrele UV-Vis, au evidențiat existența maximului SPR caracteristic CuNps, atât la sinteza chimică cât și la cea radiochimică (Fig. 1.14). Stabilitatea NpCu este diferită la cele două sinteze, astfel NpCu sintetizate radiochimic prezintă nemodificări ale maximului SPR pe o perioadă mai mare de 2 luni, în timp ce la sinteza chimică intensitatea maximului SPR scade constant ceea ce sugerează o stabilitate scăzută a NpCu sintetizate chimic, comparativ cu cea radiochimică.

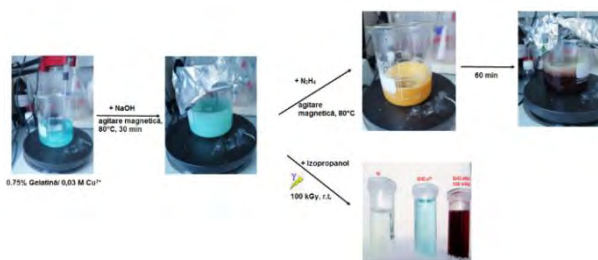


Fig. 1.13 - Schema de sinteză chimică și radiochimică a Np Cu/Gelatină

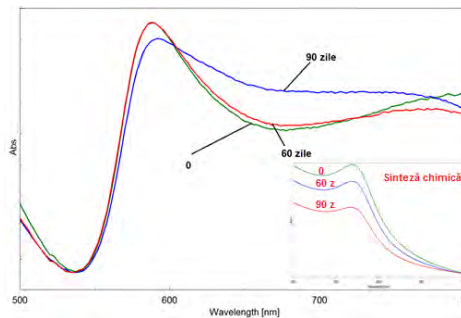


Fig. 1.14 - Spectre UV-Vis realizate pe sistemul radiochimic și chimic de Np Cu. Stabilitatea în timp

Sistemul III $\text{Cu}^{2+}/\text{Au}^{3+}/\text{SDS}+\text{EG}$

În cadrul fazei anterioare a fost evidențiată o stabilitate ridicată a nanoparticulele de cupru sintetizate prin radiații gama în prezența unui sistem $\text{Au}^{3+}/\text{SDS}/\text{EG}$.

Analiza STEM a soluțiilor de nanoparticule de Cu-Au au evidențiat nanoparticule de forma aproape sferică (Fig. 1.15), o structură de aliaj bimetalic AU-Cu, iar prin analiza cantitativă au fost determinate procente masice din fiecare element: C - 33,53%, O - 0,21%, Cu - 47,72%, Au - 18,53%.

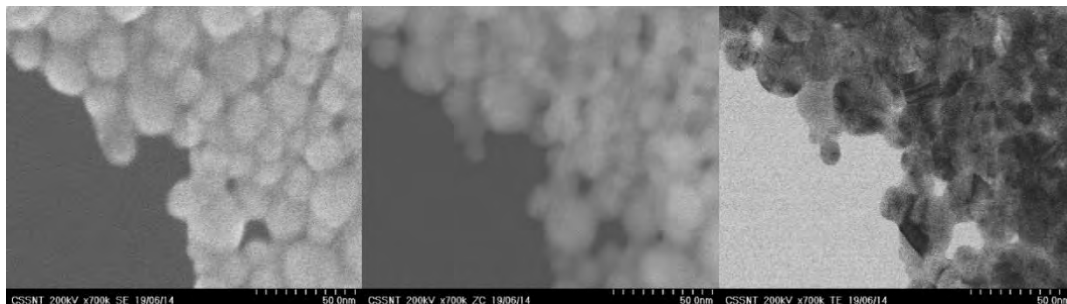


Fig. 1.15 - Imagini STEM înregistrate la CSSNT

Optimizarea sistemului de Np pe bază de Cu a constat în creșterea concentrației de nanoparticule de Cu și respectiv aliaj Cu-Au și a diminuării concentrației de nanoparticule de aur monometalice, dar și a oxidului de cupru.

În figura 1.16 se poate observa modificarea de culoare a probelor iradiate în funcție de concentrația de ioni de Cu. Se poate observa faptul că odată cu creșterea concentrației de Cu are loc o scădere a maximului de absorbție în UV-Vis și o deplasare a poziției acestuia înspre lungimi de undă mai mari (cu cca. 18 nm), apropiate de SPR caracteristic nanoparticulelor de Cu (Fig. 1.17).

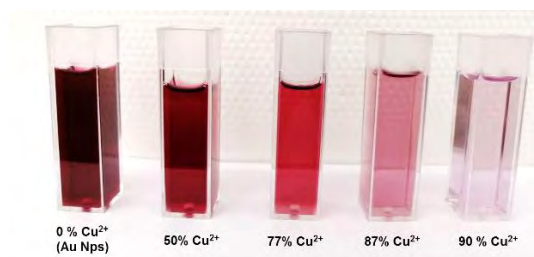


Fig. 1.16 - Modificarea de culoare indusă de concentrația ionilor de Cu (50 kGy)

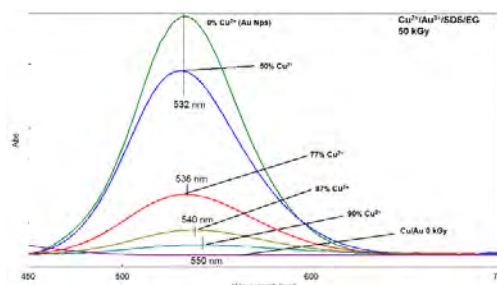


Fig. 1.17 - Influența concentrației de Cu²⁺ asupra maximului SPR

Soluțiile de nanoparticule pe bază de Cu-Au prezintă stabilitate mai mare de 60 zile, indiferent de concentrația inițială de ioni de cupru utilizată, așa cum se observă în spectrele UV-Vis înregistrate imediat după iradiere și la 60 de zile de păstrare la temperatura camerei (Fig. 1.18). Dimensiunile medii determinate prin DLS au fost cuprinse între 1-3 nm, acestea scăzând cu creșterea concentrației de Cu din soluția inițială.

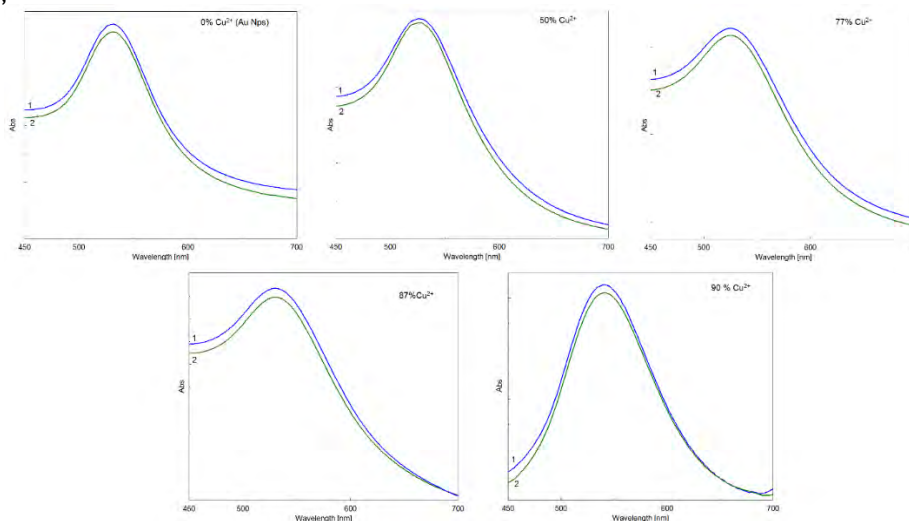


Fig. 1.18 - Stabilitatea în timp a soluțiilor coloidale de nanoparticule pe bază de Au-Cu: 1 - imediat după iradiere; 60 zile după iradiere

OS2 al proiectului a constat în obținerea unor modele experimentale (13 ME) și funcționale (3MF) de materiale compozite polimerice cu fază conductoare carbonică, caracterizate prin aceea că posedă capacitate de autoreglare termică (Efect PTC) și proprietăți mecanice adecvate utilizării în diferite aplicații de încălzire.

Într-o primă etapă s-a avut în vedere, perfecționarea receptorilor, atât din punctul de vedere al proprietăților mecanice, cât și a celor electrice. Receptorile, în vederea optimizării, au fost

obținute prin amestecarea în stare uscată a pudrelor de polimer și material carbonic, dozate cu precizie.

Testele mecanice au relevat rigiditatea mare a matricei de HDPE, care determină proprietăți de alungire și rezistență la îndoire slabe, chiar și pentru polimerul pur. Aditivarea cu fază carbonică (la nivel de cca. 24 %) a condus la scăderea suplimentară a acestor proprietăți la materialul inițial, obținut anterior. Scăderea conținutului de fază carbonică este o cale de menținere a proprietăților mecanice aproape de cele ale matricei pure, așa cum demonstrează rezultatele obținute.

Tabelul 2.1 - Valorile rezistenței mecanice și ale alungirii pentru HDPE

Proba	Rezistența mecanică medie Rm (MPa)	Alungirea medie (%)	Modul de elasticitate mediu (GPa)
11-HDPE	17,65	9,08	1,34
22-HDPE+13%Gr	14,16	2,30	1,29
31-HDPE+Gr(14%)+NDF(5%)	16,17	2,78	1,26
41-HDPE+NDF(19%)	18,53	2,86	1,46
42-HDPE+NDF(15%)	23,20	4,58	1,21

Utilizarea unei matrice polimerice diferite, anume polietilena de masă moleculară ultra-înaltă (UHMWPE, $M_w \approx 8 \cdot 10^5$) a condus la curbe tensiune-deformare cu alură complet diferită (figura 2.1), specifice elastomerilor, pentru care rezistența variază foarte puțin cu alungirea (Tabelul 2.2). O comportare similară UHMWPE a avut-o și LDPE, alungirea mare la rupere făcând probabilă obținerea unor proprietăți mecanice comparabile (Tabelul 2.3)

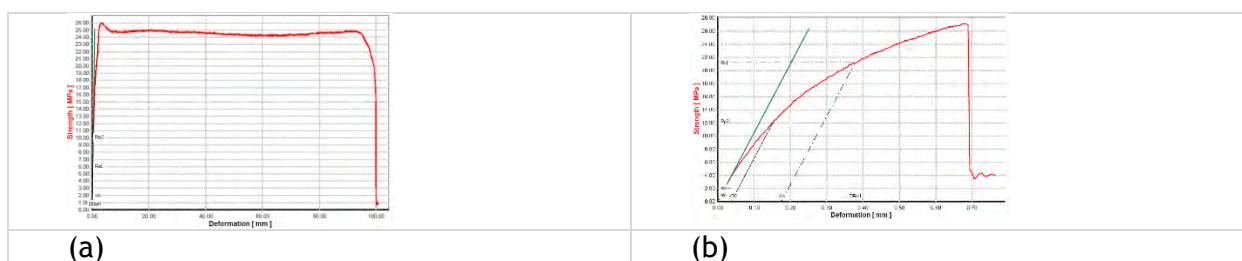


Fig. 2.1 - Curbele tensiune-deformare pentru proba 44 (a, NDF/UHMWPE) și 42 (b, NDF/HDPE). În ambele cazuri, concentrația de NDF a fost 15 %

Tabelul 2.2 - Valorile rezistenței mecanice și ale alungirii pentru UHMWPE

Proba	Rezistența mecanică medie Rm (MPa)	Alungirea medie (%)	Modul de elasticitate mediu (GPa)
12-UHMWPE	26,74	507,65	0,76
44-UHMWPE+NDF(15%)	28,43	523,42	0,77
45-UHMWPE+NDF(9,7%)	26,74	635,38	0,65
46-UHMWPE+NDF(4,9%)	27,26	402,14	0,74

Tabelul 2.3 - Valorile rezistenței mecanice și ale alungirii pentru LDPE

Proba	Rezistența mecanică medie Rm (MPa)	Alungirea medie (%)	Modul de elasticitate mediu (GPa)
14-LDPE	11,11	607	0,29
61-LDPE+NDF(15%)	10,21	9,24	0,35

Efectul de auto-reglare termică asociat acestor materiale a fost semnificativ de intens, permițând utilizarea în diferite aplicații de încălzire cu utilizarea unor tensiuni mici, specifice aplicațiilor din industria auto: 12 și 24 V (Fig. 2.2). Cauzele acestui efect nu sunt încă deplin clarificate, foarte probabil este vorba despre o reducere a dimensiunilor aglomeratelor de particule (structura secundară a negrului de fum) produsă sub acțiunea unei amestecări cu forfecare la rece, practică în scopul apropierei omogenizării amestecurilor de ceea ce s-a obținut anterior prin amestecarea în topitură.

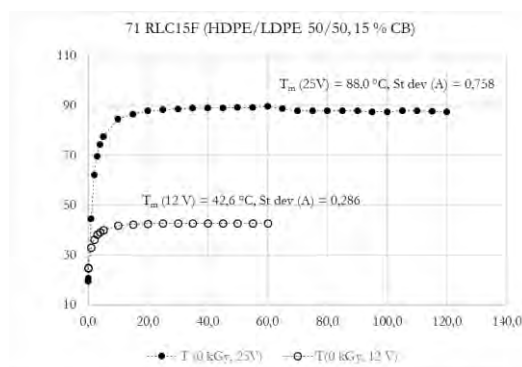


Fig. 2.2 - Dependența temperaturii pe suprafața probei de timp și de tensiunea aplicată

Rezultate promițătoare s-au obținut și în cazul utilizării LDPE ca atare sau amestecurilor HDPE/LDPE sau HDPE/PB, în ambele cazuri, reducerea cristalinității amestecului comparativ cu polimerul pur influențând favorabil comportarea mecanică. În cazul amestecurilor cu PB este de așteptat ca reticularea radioindusă să determine o îmbunătățire suplimentară a proprietăților, prin implicarea dublelor legături ale elastomerului în procesul de reticulare. În prezent, experimentul de iradiere este în desfășurare.

Iradierea s-a dovedit a fi o etapă esențială, prin reticularea radioindusă, care stabilizează domeniile cristaline ale matricei polimerice precum și canalele conductoare, asigurând nu doar creșterea stabilității termo-dimensionale a materialului dar și reproductibilitatea mai bună a proprietăților de auto-reglare termică în condițiile creșterii T_m și a reducerii ponderii efectului NTC.

Pe baza concluziilor desprinse din lucrările anterioare, au fost obținute **trei MF de material compozit rezistiv** (Tabelul 2.4), care au îndeplinit simultan (MF1) sau alternativ (MF2 și MF3) cerințele funcționale date de proprietățile mecanice (alungirea la rupere) și electrice (rezistență electrică și autoreglare termică) adecvate.

Pentru creșterea rezistenței la termooxidare a materialului compozit au fost utilizate amestecuri binare de antioxidant fenolic/antioxidant preventiv în concentrație de 1%.

Tabelul 2.4 - Modele funcționale realizate în cadrul prezentei lucrări

Model funcțional	Matrice polimerică	Conținut de sarcină conductoare (%)	Satisfacerea cerinței funcționale	
			Alungire la rupere	Rezistență electrică și autoreglare termică
MF1	UHMWPE	~ 10	DA	DA
MF2	HDPE + EVA	~ 24	NU*	DA
MF3	LDPE + HDPE	~ 10	DA	NU

*Flexibilitatea mai bună decât a ME inițial, precum și a ME cu matrice din HDPE permițând funcționarea în aplicații ca benzi sau panouri fără solicitare prin îndoire.

Corelarea valorilor rezistenței electrice cu datele de comportare termo-electrică (îndeosebi cu valorile T_m , care au putut fi obținute experimental mai înaintea celor de rezistență) au condus la concluzia că, în funcție de compoziție, valorile rezistenței pentru compozitele care prezintă proprietăți semnificative de încălzire și auto-reglare termică se încadrează în domeniul 10-1 - 102 k Ω . Valorile mici ale rezistenței fac posibilă funcționarea la câmpuri electrice slabe (tensiuni joase de 12 sau 24 V), iar valorile mai mari ale rezistenței permit funcționarea la tensiuni mai mari, cum ar fi 220 V.

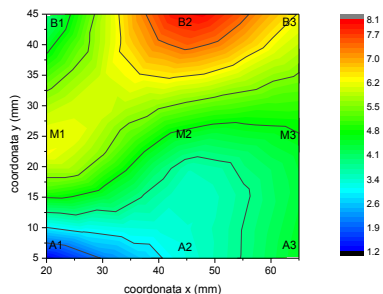


Fig. 2.3 - Ilustrare a distribuției valorilor R_{sup} (k Ω) pe suprafața unui eșantion de MF1

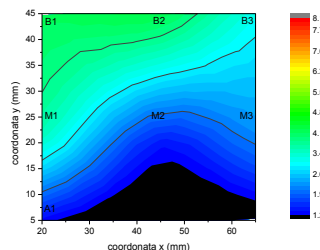


Fig. 2.4 - Ilustrare a distribuției valorilor R_{vol} pe suprafața unui eșantion de MF1

Experimentul prezentat în fig. 2.5 confirmă funcționarea ca PTC a materialului MF1, așa cum au demonstrat și testele electro-termice. Trebuie menționat că procesul a fost reversibil, încălzirea și răcirea eșantionului fiind efectuată de câteva ori între temperatura camerei și temperatura de salt a rezistenței. În fig. 2.6, sunt prezentate curbele de dependență a T_m în funcție de tensiunea aplicată pentru modelul MF1 sub formă de placă cu dimensiunile de 90 x 52 x 0,85 mm. Valorile medii ale T_m au fost 47,2 °C ($\sigma = 0,42$ °C) la 50 V și 64,6 °C ($\sigma = 0,33$ °C) la 150 V.

MF1, datorită matricei de UHMWPE, prezintă proprietăți mecanice de rezistență la tracțiune, alungire la rupere și modul foarte bune. Proprietățile de alungire ale MF2 nu sunt încă satisfăcătoare dar pot fi ameliorate prin creșterea proporției de copolimer EVA. Proprietățile de alungire ale MF3 sub formă de fir sunt foarte bune, fiind necesară o ameliorare a proprietăților electrice.

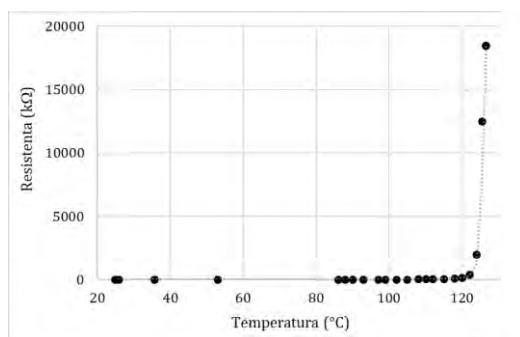


Fig. 2.5 - Variația rezistenței în funcție de temperatură pentru MF1

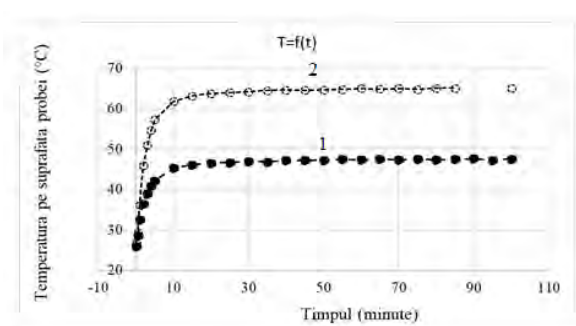
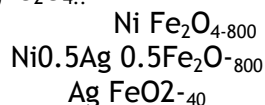
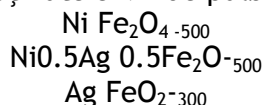


Fig. 2.6 - Dependența temperaturii pe suprafața materialului de tensiunea aplicată: 1 - 50 V; 2 - 150 V

OS3 al proiectului a constat în realizarea unui Studiu documentar referitor la metodologii de obținere a pulberilor de tip $\text{NixAg}(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, a materialului compozit, precum și metodologii de caracterizare a pulberilor și a materialelor compozite polimerice; obținerea unor ME de pulberi $\text{NixAg}(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_4$; Caracterizarea ME de pulberi (SEM/TEM, DLS, BET, UVVIS, rezistența la acțiunea radiatiilor ionizante, XRD, proprietăți electrice și magnetice).

Astfel, au fost obținute 3 ME de pulberi de tip: $\text{Ni Fe}_2\text{O}_4$ și $\text{Ni}_x\text{Ag}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$:



Pentru sinteza feritelor a fost aleasă metoda co-precipitarii soluțiilor de săruri cu soluții puternic bazice. Au fost obținute 3 ME de pulberi feritice. Astfel:

ME 1 - feritele de nichel au fost caracterizate prin difracție de raze X, s-au identificat maximele de difracție specifice feritei de Ni în ambele cazuri, la 500°C și 800 °C. Pentru obținerea acestora a fost folosită metoda co-precipitării urmată de calcinarea probelor la diferite temperaturi. Sărurile de Fe^{3+} (în acest caz azotat) și Ni^{2+} (sulfat) cu raportul molar 2/1 au fost dizolvate în apă bidistilată prin amestecare magnetică și încălzire la 80°C. Soluția a fost precipitată cu NaOH și maturată timp de 30 minute. Pulberile spălate și uscate au fost tratate termic.

ME 2 - sinteza de ferite de Ni, Ag a fost făcută utilizând metoda co-precipitarii, produsul de reacție obținut a fost calcinat la 500 °C, ulterior au fost caracterizate prin difracție de raze X, care a pus în evidență existența unui amestec de oxizi, dar nu și existența feritei. Sărurile de Fe^{3+} (în acest caz azotat), Ni^{2+} (sulfat), Ag^+ (azotat) cu raportul molar 2/0.5/0.5 au fost dizolvate în apă bidistilată prin amestecare magnetică și încălzite la 80 °C. Sinteza a fost efectuată cu mai multe tipuri de soluții bazice de precipitare: (1) NaOH, (2) NH_3 , (3) N_2H_4 , și amestecurile acestora (4) NaOH cu NH_3 , (5) NH_3 cu N_2H_4 . Această metodă de sinteză nu a dat rezultatele așteptate, fiind necesară dezvoltarea unei metode alternative.

ME 3 - feritele de argint au fost realizate prin metoda coprecipitarii urmată de calcinarea probelor la diferite temperaturi. Sărurile de Fe^{3+} (în acest caz azotat) și Ag^+ (azotat) cu raportul molar 1/1 au fost dizolvate în apă bidistilată prin amestecare magnetică și încălzire la 80°C. Soluția a fost precipitată cu NaOH și maturată timp de 30 minute. Pulberile spălate și uscate au fost tratate termic la 300 °C și 400 °C.

Intr-o altă etapă au fost sintetizate prin metoda coprecipitării, caracterizate și optimizate mai multe modele experimentale de pulberi de tip ferită de argint și nichel, cu scopul de stabilii parametrii optimi compoziționali pentru obținerea de umpluturi de tip ferită de nichel, respectiv ferită de argint pentru realizarea de scuturi electromagnetice polimer-ferită; Parametrii tratamentului termic au fost aleși în funcție de analiza termică (TG, DSC, DTA). În urma acestei investigații s-a ajuns la concluzia că intervalul optim este cuprins între 500 - 800 °C;

Au fost sintetizate ferite de argint de tip *delafossite* prin metoda coprecipitării cu temperaturi ale tratamentului termic cuprins între 300- 400 °C. A fost optimizată metoda, iar tratamentul termic considerat optim a fost de 350 °C;

Într-un alt set de experimente s-a încercat introducerea de ioni de argint în structura unei ferite de nichel, însă s-a obținut doar un amestec de argint și ferita de nichel; Determinarea proprietăților fizico-chimice ale acestor materiale a fost realizată prin: SEM, XRD, BET, UV-VIS, măsurarea proprietăților electrice și magnetice și a rezistenței la acțiunea radiațiilor ionizante:

- Spectroscopia Raman a pus în evidență formarea fazelor de tip spinel prin apariția benzilor specifice cuprinse între 670-710 cm^{-1} ;
- Difracția de raze X pentru determinarea parametrilor cristalografici a pus în evidență, de asemenea, formarea structurii de spinel prin spectrul caracteristic acestuia. S-a evidențiat obținerea unor dimensiuni de cristalit cuprinse între 2.3 și 21.5 nm pentru $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-500}$, respectiv $\text{Ni Fe}_2\text{O}_4\text{-800}$, 6.3 nm pentru ferita de nichel obținută în amestec cu particule de Ag cu dimensiunea de cristalit de 31,8 nm.

- Din rezultatele obtinute prin investigarea proprietatilor magnetice am ajuns la concluzia ca: temperatura optimă de tratament termic pentru feritele de nichel este de 800 °C, fiind obținute valori ale $M_r = 6.7 \text{ emu/g}$, $M_s = 18.87 \text{ emu/g}$ și $H_c = 300 \text{ Oe}$.
- In urma corelării tuturor parametrilor funcționali și structurali urmăriți se consideră că varianta optimă este $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-800}$, iar in cazul feritei de argint, varianta AgFeO_{2-350} ;
- Investigațiile referitoare la rezistența la radiații ionizante realizate prin spectroscopie dielectrică au evidențiat faptul că prin aplicarea unei doze de 25 kGy conductivitatea electrica creste astfel: pentru P1- $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-800}$ cu 36% , iar pentru P2 - $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-800}$ cu 34%. Dupa 100 kGy se constată o scadere a conductivitatii electrice cu 48% și 57% pentru P1- $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-800}$, respectiv P2- $\text{NiFe}_2\text{O}_{4-800}$, fiind observată și o fragilizare a probelor.

Obiectivele proiectului - *MATERIALE COMPOZITE INOVATIVE IMPLICÂND UTILIZAREA TEHNICILOR DE IRADIERE CU RADIAȚII IONIZANTE* - prevazute a fi realizate în anul 2019 au fost realizate în totalitate, rezultatele experimentale fiind concretizate prin obținerea a **25 de modele experimentale** (**13 ME** de materiale conductoare cu efect de auto-reglare termica , **9 ME** de nanoparticule de cupru si pe bază de cupru, respectiv **3 ME** de compus NiFe_2O_4) si **12 modele functionale** (**3 MF** material conductor cu efect de autoreglare termică, **9 MF** de nanoparticule de cupru și pe bază de cupru), publicarea a 2 lucrări ISI, 1 lucrare BDI, 1 cerere de brevet de invenție și participarea cu 3 lucrări la 2 conferințe internaționale.

Proiect PN 19310102 - Materiale metalice si compozite micro/nanostructurate avansate cu proprietati performante pentru aplicatii practice in domenii prioritare

În cadrul Fazei 1/4.05.2019 a proiectului PN 19310102/2019 au fost efectuate activitati de cercetare industrială care implica Activitatea 1.1. - Realizare studiu documentar si actualizarea cunostintelor stiintifice privind metodele de obtinere si caracterizare a materialelor avansate definite în OS1-OS3, Activitatea 1.2. - Proiectare modele experimentale de materiale compozite, aliaje si acoperiri dure antiuzura de Ti (OS1), aliaje de AlCoCrFeNi₂ (OS2) si aliaje de Mg (OS3) si Activitatea 1.3. - Diseminarea pe scara larga a rezultatelor proiectului prin crearea paginii web a proiectului.

În cadrul obiectivului stiintific OS1 cu titlul "Realizarea de noi aliaje metalice pe baza de Ti (Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si) si utilizarea acestora pentru obtinerea de acoperiri dure antiuzura cu compozitie complexa ternara (Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Cr-N) sau cuaternara (Ti-Al-Si-N, Ti-Al-Cr-N, Ti-Cr-Si-N) depuse pe substrat de oțel, cu aplicatii în industria producătoare de matrite, inginerie mecanica si electrica", în Studiul Documentar au fost prezentate consideratii asupra:

- tipurilor de uzura (uzura abraziva, uzura adeziva, uzura prin oboseala de contact, fisurare, rupere, ciobire, deformare plastica) care pot sa apara în timpul operarii componentele sculelor aschietoare si matritelor din oțel, fiind prezentati parametrii de intercondiționare a oboselii de contact în cazul unui contact cu rostogolire și alunecare;

- caracteristicilor tehnice pe care trebuie sa le indeplineasca acoperirile dure antiuzura depuse pe substrat de oțel în monostrat, multistrat sau cu gradient functional, functie de conditiile de utilizare si de mediul de lucru;

- claselor de materiale de depunere utilizate la obtinerea de acoperiri protectoare si decorative dure antiuzura pe baza de Ti, Cr, Zr, Al-Cr, DLC, compozite si aliaje de Ti (Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-B, Ti-Zr), compozite si aliaje de Cr (Cr-Si, Cr-B), compozite si aliaje de Zr (Zr-Si, Zr-B), compozite si aliaje de Mo (Mo-Cu, Mo-Ag);

- modului de realizare tinte de pulverizare/catozi din materiale fragile (materiale ceramice, în special boruri, nitruri, carburi, silicide, oxizi și materiale fragile metalice, cum ar fi Cr, Si, Ge, precum și amestecurile acestor materiale) printr-un ansamblu de tip *placă țintă/aliaj de lipit* (In, aliaj de In, aliaj de Ag-Sn, aliaj de Ni-Al tip NanoFoil®, aliaj de Ni, etc.)/*placă suport* pentru sustinerea spatelui tinte (placa din Mo, aliaje de Mo, compozite pe baza de Mo, W, aliaje de W, compozite pe baza de W);

- metodelor de realizare tinte de pulverizare/catozi prin (i) *topire (topire în arc, topire prin inductie, topire cu fascicul de electroni, topire în creuzet cu pereti raciti)* si *turnare în lingouri*, urmate de prelucrari mecanice de deformare plastica, tratamente termice si prelucrari mecanice de finisare a suprafetelor tintelor si (ii) *tehnici ale metalurgiei pulberilor*, si anume *consolidarea pulberilor prin presare la cald în vid sau în gaz inert, presarea izostatica la rece (CIP) sau la cald (HIP) si sinterizarea în plasma cu scântee (SPS)*, urmate de tratamente termice si prelucrari mecanice de finisare a suprafetelor tintelor;

- metodelor de analiza si testare tinte de pulverizare si acoperiri dure protectoare din punct de vedere chimic, structural, fizic, mecanic, electric, termic si functional;

- evolutiei în timp a tipurilor de acoperiri antiuzura (TiC, TiCN, TiN, CrN, Al₂O₃, TiAlN, TiNbN, TiAlSiN, AlTiSiN, AlCrSiN, etc.) pentru scule aschietoare si a procedeelor de obtinere a acestora;

- metodelor de durificare a suprafetelor metode fizice (PVD) si chimice de depunere din faza de vapori metode chimice de depunere din faza de vapori (CVD) si metode termo-chimice prin care stratul de acoperire se formează în urma unor procese de difuzie între materialul de acoperire și fazele ce alcătuiesc materialul substratului.

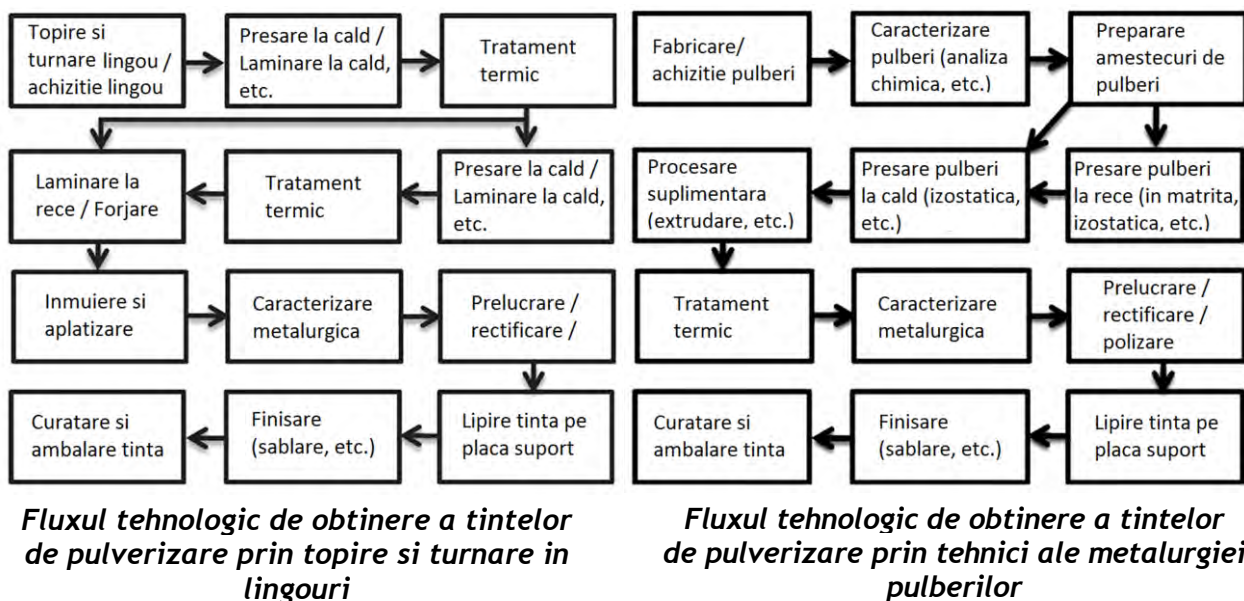
Proprietatile materiilor prime (forma si dimensiuni particule, puritatea si concentratia elementelor constitutive) utilizate la fabricarea catozilor (tintelor de pulverizare) influenteaza semnificativ proprietatile tintelor în timpul procesului de pulverizare. Alierea mecanica (MA) a pulberilor elementare pentru a obtine pulberi de aliaj Ti-Al, Ti-Si si Ti-Cr poate duce la obtinerea de faze stabile, dar un dezavantaj consta în faptul ca pulberile aliate pot fi contaminate cu elemente

provenind din mediul de macinare (bile din otel, WC, agat) si din peretii recipientului.

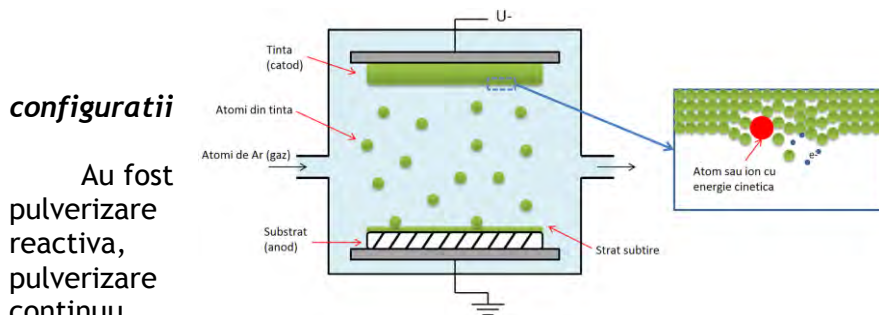
Metoda de obtinere a catozilor (tintelor de pulverizare) influenteaza calitatea depunerilor. In cazul catozilor realizati prin tehnici ale metalurgiei pulberilor, s-a constatat ca temperatura de sinterizare a fost esentiala pentru dezvoltarea unei compozitii de faza unica a catodului. Catozii care au continut faze multiple nu s-au comportat bine din punct de vedere functional, deoarece crearea unui arc electric stabil pe acele suprafete catodice a fost dificila in timpul depunerilor pe substrat.

Au fost descrise metodele de realizare tinte de pulverizare/catozi prin procedeele mentionate mai sus si au fost date diverse exemple de procesare tinte de pulverizare/catozi pe baza de Ti, Al, Ti-Al 75-25 % at., Ti-Al ($TiAl_3$) si Ti-Si ($TiSi_2$), TiN, Ti-Al-N, precum si tinte de pulverizare pe baza de compusi intermetalici din doua sau mai multe elemente metalice (Ti, Al, Ni, Cr, Cu, Co, Fe, W, Si, Mo si Ta).

S-a subliniat faptul ca in literatura de specialitate sunt doar cateva studii privind realizarea tintelor de pulverizare prin procedeul de sinterizare in plasma de scanteie (SPS).



Au fost prezentate metodele PVD uzuale de realizare acoperiri protectoare antiuzura pe baza de aliaje/nitruri de Ti: pulverizare cu magnetron, placare ionica prin arc catodic (Arc-PVD), placare ionica prin fascicul de electroni (EB-PVD), impreuna cu schemele de principiu, mecanismele si caracteristicile proceselor PVD de depunere atomica, precum si a avantajelor si dezavantajelor acestor procese, fiind subliniate particularitatile fiecarei metode PVD de depunere acoperiri dure antiuzura.

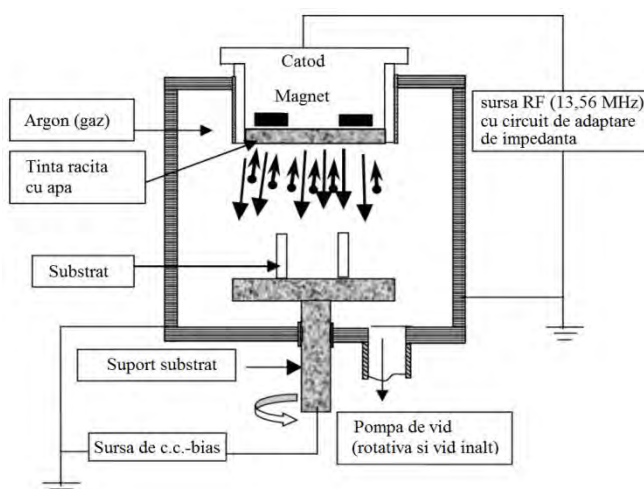


Reprezentare schematica a unei PVD.

descrie detaliat metodele de catodica, pulverizare catodica pulverizare in plasma (PAVD), catodica cu magnetron in curent (DC) si in radiofrecventa (RF), catodica reactiva in sistem

magnetron cu un gaz reactiv, cum ar fi azotul in cazul obtinerii de acoperiri pe baza de nitruri metalice, cu diverse configuratii ale magnetroanelor (conventionale echilibrate, dezechilibrate cu linii de câmp inchise). Au fost prezentate etapele pulverizarii magnetron si parametrii de baza ai pulverizarii catodice cu magnetron si principiul pulverizarii magnetron.

Metoda de pulverizare cu magnetron este în prezent cea mai răspândită metoda dintre metodele PVD de depunere a acoperirilor pentru aplicații rezistente la uzură și la coroziune, electronice, mecanice, chimice și decorative. **Metoda de pulverizare catodica reactiva cu magnetron** se va utiliza și în cadrul proiectului pentru Obiectivul OS1, datorita temperaturii scăzute a procesului PVD de depunere ($< 500^{\circ}\text{C}$), posibilitatii obtinerii unei game variate de acoperiri cu compozitii aflate în intervale largi și cu proprietati imbunatatite, precum și a aspectelor pozitive legate de protecție a mediului, deoarece procedeele PVD fata de cele CVD nu polueaza mediul. Performantele acoperirilor dure, antiuzura pe baza de aliaje/nitruri de Ti depuse pe diverse componente din oțel cu forme geometrice regulate sau complexe vor depinde de geometria și calitatea suprafeței substratului, tratamentele mecanice și termice ale suprafeței substratului înainte și după depunere, tipul, structura și grosimea acoperirii.



Schema de principiu a pulverizării cu un magnetron planar în RF.

Prezentarea situației actuale pe plan național și internațional a relevat faptul că informațiile asupra parametrilor de procesare și a caracteristicilor tehnice ale materialelor de depunere (tinte/catozi) și ale acoperirilor antiuzura pe baza de aliaj nitruri de Ti (Ti-Al, Ti-Cr, Ti-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Al-Si/Ti-Al-N, Ti-Cr-N, Ti-Si-N, Ti-Al-Cr-N, Ti-Al-Si-N) sunt prezentate sumar și diferă între producători, având în vedere și faptul că acoperirile se realizează funcție de cerințele beneficiarilor.

Proprietățile materialului de depunere, precum și echipamentele de depunere și parametrii de lucru influențează semnificativ calitatea acoperirilor. De aceea, sunt necesare studii de cercetare intensive în domeniul materialelor avansate pe baza de compozite și aliaje dure cu proprietăți antiuzura, pentru realizarea de noi materiale de depunere și acoperiri dure antiuzura performante.

Prezentul studiu bibliografic realizat în cadrul Obiectivului OS1 a urmărit să identifice posibilitățile de dezvoltare în cadrul Departamentului de Materiale Metalice, Compozite și Polimerice de noi materiale de depunere (tinte de pulverizare pe baza de aliaj de Ti) și acoperiri dure antiuzura sub formă de straturi subțiri cu grosimea de maxim $2\text{ }\mu\text{m}$ depuse pe substrat din oțel, prin pulverizare reactivă cu magnetron cu un gaz reactiv, cum ar fi azotul în cazul obținerii de acoperiri pe baza de nitruri metalice, care să permită dezvoltarea unor aplicații practice în domenii prioritare (industria producătoare de matrite, inginerie mecanică și inginerie electrică).

În baza studiului documentar realizat/Obiectivul științific OS1, **concluziile rezultate** sunt următoarele:

- ✓ Au fost prezentate metodele de realizare și caracterizare tinte de pulverizare/catozi și acoperiri antiuzura, conform datelor din literatura de specialitate actuală;
- ✓ Au fost discutate avantajele și dezavantajele metodelor de elaborare și procesare pulberi compozite/aliaje pe baza de Ti și de depunere acoperiri antiuzura prin procedee PVD;
- ✓ Au fost stabilite cerințele și compozițiile chimice ale aliajelor de Ti propuse pentru elaborarea tintelor de pulverizare;
- ✓ A fost stabilită tehnologia de procesare a tintelor de pulverizare, și anume procedeul SPS;

- ✓ A fost stabilită tehnologia de depunere a acoperirilor antiuzura, și anume metoda de pulverizare catodică reactivă cu magnetron;
- ✓ S-au stabilit datele de proiectare modele experimentale (ME) definite în OS1 și metodele de caracterizare ținte de pulverizare și acoperiri antiuzura.

Stadiul realizării obiectivului Fazei 1/Obiectivul științific OS1:

În cadrul primei faze a proiectului/Obiectivul științific OS1 s-a realizat un studiu documentar amplu privind evaluarea tehnico-științifică a metodelor cunoscute de realizare și caracterizare materiale de depunere (ținte de pulverizare/catozi) metalice și acoperiri antiuzura depuse pe diverse substraturi.

Studiul documentar a relevat particularitățile fiecărei metode de realizare ținte de pulverizare/catozi și de depunere acoperiri/straturi subțiri, împreună cu avantajele și dezavantajele acestora, fiind identificați parametrii de lucru, precum și cerințele pe care trebuie să le îndeplinească catozii și țintele de pulverizare metalice calitative, substraturile pe care se fac depunerile și caracteristicile necesare obținerii de acoperiri protectoare antiuzura fiabile.

În conformitate cu cele prezentate mai sus, se consideră îndeplinite obiectivele Fazei 1/2019/Obiectivul OS1. Conform Planului de realizare a proiectului/Obiectivul OS1.

În faza următoare a proiectului, conform Planului de realizare a proiectului/Obiectivul OS1 se propune realizarea de ME de materiale de depunere pe baza de aliaje de Ti, pornind de la amestecuri de pulberi compozite pe baza de Ti-Al, Ti-Si sau Ti-Cr cu un conținut de 10-25 % at., respectiv Ti-Al-Cr, Ti-Al-Si sau Ti-Cr-Si cu un conținut de 25-50 % at. Al sau Cr și 5-15 % at. Si, care se vor procesa prin procedeul de sinterizare în plasmă de scanteie (SPS) sub formă de ținte de pulverizare de diametru 50,8 mm (2 inch) x înălțime 2,5-4 mm. Țintele de pulverizare care se vor elabora în Faza 2 a proiectului se vor caracteriza din punct de vedere structural, fizic, chimic, electric și termic și mecanic, urmând ca testarea funcțională a acestora să se realizeze în Faza 3 a proiectului în vederea dezvoltării de ME de acoperiri funcționale antiuzura pe baza de aliaj/nitrură de Ti depuse pe substrat de oțel (C120/K100).

În cadrul Fazei 1/Obiectivul științific OS2 cu titlul “Aliaje metalice cu entropie ridicată (HEA) de tip eutectic AlCoCrFeNi_2 , cu potențial aplicativ în industria de automobile, aviație și în energie”, în Studiul Documentar au fost realizate următoarele studii științifice:

1. Considerări termodinamice privind obținerea aliajelor cu entropie ridicată

În cadrul acestui studiu, pornind de la regulile Hume-Rothery de formare a soluțiilor solide în aliajele cu entropie scăzută care spun că printre cei mai importanți parametri sunt diferența de dimensiune atomică, concentrația electronică, electronegativitatea, au fost prezentați parametrii de precizie a formării soluțiilor solide în aliajele HEA și EHEA și anume: entalpia de amestecare, entropia de configurare, parametrul δ pentru diferența de dimensiune atomică, parametrul Ω care arată competiția dintre entropie și entalpie și concentrația electronilor de valență (VEC). În urma acestui studiu s-au precizat valorile pentru parametrii termodinamici menționați pentru a obține o structură monofazică de tip soluție solidă și s-au specificat valorile acestor parametri pentru care se pot obține structuri bifazice și/sau complexe cu precipitarea unor nano faze.

Condițiile pentru obținerea unei structuri monofazice de tip soluție solidă sunt următoarele:

- Entalpia de amestecare: $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7 \text{ kJ/mol}$;
- Parametrul pentru diferența de dimensiune atomică: $\delta \leq 8,5$;
- Entropia de configurare: $11 \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 19,5 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$;
- Parametrul $\Omega = 1,1$;
- Concentrația electronilor de valență: $\text{VEC} < 6,87$ - Faza stabilă este faza CVC
 $\text{VEC} \geq 8$ - Faza stabilă este CFC; între cele două valori ale VEC, cele 2 faze coexistă

2. Determinarea tipurilor de tratamente termice la care aliajele EHEA pot suferi optimizări ale microstructurii:

Au fost trecute în revistă transformările de fază care au loc în aliajele de tip HEA și anume:

Transformări de fază datorate nucleerii unei faze noi și creșterii acesteia și transformări continue de fază. În cazul transformărilor de fază prin nucleere și creștere, principalele caracteristici sunt difuzia negativă și formarea interfețelor abrupte între faze.

Principalele transformari datorate mecanismele de crestere si nucleere sunt: (i) precipitarea fazelor noi si (ii) transformarea eutectica.

Precipitarea fazelor noi - Precipitarea fazelor noi constituie principalul mecanism de durificare al aliajelor HEA. Temperatura solvus ridicata a fazei durificatoare care precipita permite stabilitatea ei la temperaturi ridicate si durifica aliajul.

Transformarea eutectica - In aliajele HEA transformarea eutectica contribuie la cresterea duritatii si ductitatii, fiind cunoscut faptul ca amestecurile de faze fcc ductila si cvc dura si fragila pot reprezenta un mijloc pentru proiectarea unor aliaje HEA dure si ductile.

3. Metode de obtinere a aliajelor EHEA:

Au fost prezentate principalele metode de obtinerea a aliajelor EHEA sistematizate in conformitate cu metoda de obtinere, astfel: Elaborarea din topitura, Elaborarea in stare solida, Elaborarea din faza gazoasa, Metode de obtinere prin procedee electrochimice.

4. Raport de faza la obiectivul OS2:

Raportul de faza prezinta in introducere definitia aliajelor HEA si EHEA, Situatia actuala pe plan national si international, experienta anterioara a echipei prezentului proiect, Integrarea studiilor mai sus mentionate in raportul de faza, precum si compozitiile chimice ale aliajelor propuse pentru elaborare, Planul de experimentari si concluziile rezultate.

In baza studiilor mentionate, au fost obtinute **urmatoarele rezultate:**

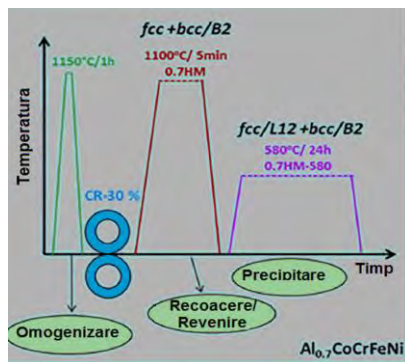
1. Au fost alese compozitiile chimice ale aliajelor EHEA propuse pentru elaborare:

Compozitia chimica a aliajelor EHEA propuse pentru elaborare, % at.

Tip EHEA	Co	Cr	Fe	Ni	Al
CoCrFeNi2Al	16,66	16,66	16,66	33,33	16,66
CoCrFeNi2.1Al	16,39	16,39	16,39	34,43	16,39
CrFeNi2Al	-	20	20	40	20
CrFeNi2.1Al0.9	-	20	20	42	18
CrFeNi2.2Al0.8	-	20	20	44	16

2. Au fost stabilite tehnologiile de procesare

3. S-au identificat tipurile de tratamente termice (TT) care vor fi aplicate aliajelor elaborate

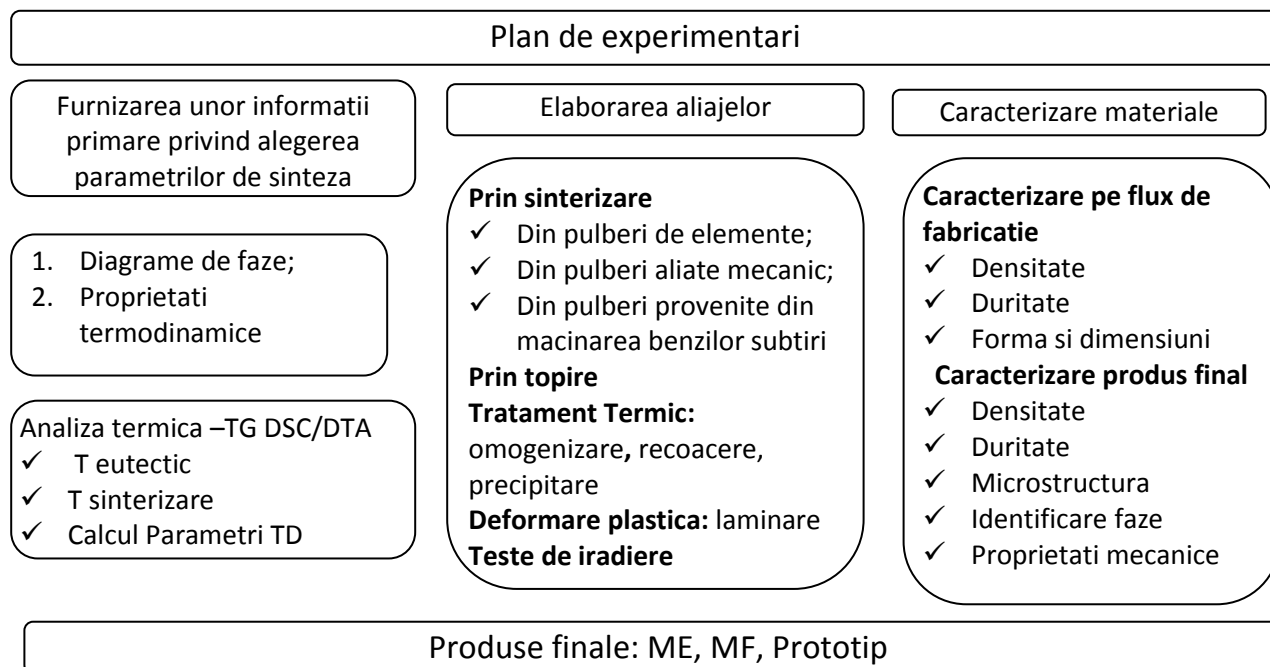


- TT de omogenizare la temperaturi ridicate in atmosfera controlata neutra/reducatoare
- Deformare prin laminare la rece
- Tratament termic de recoacere/revenire la temperaturi ridicate in atmosfera controlata
- Tratament termic de imbatranire pentru precipitarea fazelor durificatoare

Alegerea temperaturilor de tratament si a duratei de mentinere se va face dupa caracterizarea micro-structurala dupa efectuarea analizei termice TG – DSC/DTA

4. S-a stabilit planul de experimentari in vederea realizarii aliajelor cu entropie ridicata de tip eutectic.

Reprezentarea schematica a planului de experimentari prezinta si tehnologiile de procesare care vor fi utilizate si tipurile de tratamente termice ce se vor aplica aliajelor elaborate.



In urma activitatilor realizate in cadrul obiectivului OS2 au fost obtinute **urmatoarele rezultate**:

- **Un studiu stiintific** privind consideratiile termodinamice in raport cu obtinerea unor aliaje de tip HEA si EHEA;
- **Un studiu stiintific** pentru determinarea tipurilor de tratamente termice pe baza tipurilor de transformari de faza care au loc in aliajele de tip EHEA;
- **Un studiu bibliografic** privind metodele de obtinere a aliajelor HEA si EHEA;
- **Un raport de faza** la obiectivul OS2.

In baza studiilor mentionate, concluziile rezultate sunt prezentate dupa cum urmeaza:

- ✓ Au fost alese compozitiile chimice ale aliajelor EHEA propuse pentru elaborare;
- ✓ Au fost stabilite tehnologiile de procesare;
- ✓ S-au identificat tipurile de TT care vor fi aplicate aliajelor elaborate;
- ✓ S-a stabilit planul de experimentari in vederea realizarii aliajelor cu entropie ridicata de tip eutectic.

Stadiul realizarii obiectivului Fazei 1/Obiectivul stiintific OS2

Se considera ca activitatile etapei prezente prevazute pentru obiectivul stiintific OS2 au fost realizate in totalitate.

Obiectivul general al proiectului PN 19310102/Obiectivul stiintific OS3 constă în realizarea de cercetari aplicative pentru dezvoltarea de noi materiale avansate aplicabile in diverse domenii prioritare. In princip, se dorește dezvoltarea si investigarea de aliaje metalice biodegradabile pe baza de Mg (Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Mn), cu potential aplicativ in medicina, ca implanturi ortopedice, in procesul de osteosinteza. Obiectivul specific al acestui proiect este realizarea de noi aliaje pe baza de Mg utilizate ca implanturi sub forma de diverse accesorii metalice, pentru procesul de reconstructie osoasa. Vor fi elaborate aliaje metalice in sistemul complex Mg-Ca/Mn/Zn, care vor asigura proprietatile specifice, de rezistenta mecanica, bio-compatibilitate si bioresorbție, absolut necesare in astfel de aplicatii.

Scopul Obiectivului stiintific OS3 al Fazei 1/2019 a fost realizarea unui **studiu documentar** si actualizarea cunostintelor stiintifice privind metodele de obtinere si caracterizare a materialelor metalice biodegradabile pe baza de Mg (Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Mn), cu aplicatii in medicina, ca implanturi

ortopedice în procesul de osteosinteza materialelor avansate și proiectarea de modele experimentale de aliaje de Mg, pentru îndeplinirea obiectivelor și activităților de cercetare industrială propuse în etapele următoare ale proiectului.

Pentru aceasta, s-a elaborat un studiu de fază/Obiectivul OS3 care conține 14 figuri, 9 tabele și 148 referințe bibliografice, din ultimii 5 ani. În cadrul acestui studiu au fost prezentate considerații privind contextul aplicației și importanța domeniului în cadrul sistemului modern de îngrijire a sănătății - *anual, milioane de oameni suferă de fracturi ale oaselor cauzate de accidente sau boli*; au fost prezentate informații detaliate asupra aliajelor metalice biodegradabile pe bază de Mg, asupra metodelor de fabricație și caracterizare și nu în ultimul rând, este prezentat conceptul modern de proiectare al materialelor și produselor biodegradabile pe bază de Mg. Pentru înțelegerea conceptului, dar și pentru elaborarea de soluții moderne și eficiente de proiectare este prezentat în detaliu procesul și mecanismul de coroziune al aliajelor metalice. Studiul documentar subliniază pe lângă importanța domeniului, în egală măsură, și importanța materialelor/produselor biodegradabile din Mg pentru ortopedie.

Se concluzionează că, *aliajele metalice pe baza de Mg* reprezintă, în acest moment, noua generație de materiale metalice biodegradabile, cu o bună proprietate de osteointegrare; *implanturile biodegradabile*, se dizolvă în organismul uman iar eliminarea acestora după perioada de convalescență a osului fracturat, nu mai este necesară. Prin acest lucru, se asigură un beneficiu considerabil atât pentru pacienți, cât și pentru sistemul public de îngrijire a sănătății, în ceea ce privește costurile.

Se impun câteva *cerințe obligatorii* pentru aliajele de Mg, utilizabile ca *biomateriale biodegradabile, temporare în ortopedie: capacitate naturală de biodegradare, biocompatibilitate excelentă, modulul de elasticitate cât mai mic (asemănător osului biologic) și să fie cât mai ușoare*.

Criteriile de proiectare pentru următoarea generație de aliaje de Mg biodegradabile, trebuie să vizeze o bună combinație între proprietăți mecanice adecvate, un comportament adecvat la coroziune și o bioactivitate excelentă. Nu în ultimul rând, *proiectarea acestor biomateriale degradabile* trebuie să țină cont și de *aspectele practice și de eficiență*, referindu-se la fiabilitate în utilizare, accesibilitate în fabricație, un preț de cost cât mai redus, capacitate ușoară de prelucrare și de sterilizare și respectiv, la aspectul estetic.

Pentru obținerea biomaterialelor metalice Mg se selectează *materii prime de puritate medicală*. Se aleg *procedee de fabricație accesibile* pentru a se putea asigura obținerea unei producții de masă, cu precizii dimensionale corespunzătoare. În același timp, tehnologia nu trebuie să utilizeze substanțe chimice toxice, care ar conduce la deteriorarea implantului. Prin sterilizare pot avea loc modificări ale proprietăților fizice și tribologice ale biomaterialelor; se folosesc diferite procedee de sterilizare: termică, prin iradiere cu radiații gama sau cu flux de electroni, cu soluții apoase pe bază de aldehide și oxid de propilenă, prin autoclavare.

În concluzie, *criteriile de proiectare* pentru următoarea generație de aliaje de Mg biodegradabile ar trebui să vizeze o bună combinație a proprietăților mecanice adecvate, a comportamentului adecvat de coroziune și a bioactivității excelente. Proprietățile mecanice și performanțele de coroziune depind direct de materiile prime, istoricul procesării, tratamentul termic și controlul impurităților. În mod clar, criteriile de selecție și proiectarea specifică a unui implant biodegradabil depind în final de aplicație.

Prin acest proiect, în cadrul Obiectivului OS3 se propune o abordare nouă de obținere de materiale metalice biodegradabile prin metode conventionale (topire-turnare) și/sau neconventionale (metalurgia pulberilor), pentru realizarea de implanturi medicale biodegradabile, cu proprietăți mecanice satisfăcătoare (asemănătoare cu proprietățile osului biologic), biocompatibilitate și cu viteză de degradare controlată. Pentru experimentările din faza următoare, se propune elaborarea aliajelor metalice pe baza de Mg, cu diverse tipuri de elemente de aliere, în sistemul complex Mg-Ca/Mn/Zn.

Din literatura de specialitate (peste 140 referințe bibliografice de actualitate) se impun câteva *cerințe obligatorii* pentru aliajele de Mg, utilizabile ca *biomateriale biodegradabile, temporare în ortopedie*:

(i) Cel mai important, Mg și aliajele sale au o *capacitate naturală de biodegradare* datorită susceptibilității lor la coroziune în soluții apoase, în special dacă acestea conțin ioni de cloruri; În

comparație cu Fe și aliajele sale, implanturile din aliaje de Mg se degradează mai repede în medii fiziologice;

(ii) Mg prezintă *biocompatibilitate* excelentă: ionii de Mg (Mg^{2+}) care se eliberează în timpul implantării și degradării sunt utilizați în metabolismul normal, și până în prezent nu există limite toxice critice sau efecte secundare au fost raportate pentru ionii Mg^{2+} ;

(iii) *Modulul de elasticitate* al Mg (40-45 GPa) se potrivește mai bine cu cel al osului natural (3-20 GPa) în comparație cu materialele metalice convenționale, cum ar fi oțelul inoxidabil (~ 200 GPa), aliajele pe bază de cobalt GPa) și aliaje de titan (~ 115 GPa), reducând astfel efectul de „stress shielding”;

(iv) aliajele de Mg sunt *metale foarte ușoare*, cu o densitate cuprinsă între 1,74 și 2,0 g/cm³, care este mult mai mică decât cea a, de ex. biomedical al aliajelor de Ti (4.4-4.5 g/cm³) și aproape de cea a osului natural (1,8-2,1 g/cm³) ceea ce duce la implanturi mai ușoare în comparație cu alte biomateriale metalice.

Prin acest proiect, în cadrul Obiectivului OS3 se propune o abordare nouă de obținere de materiale metalice biodegradabile prin metode conventionale (topire-turnare) și/sau neconventionale (metalurgia pulberilor), pentru realizarea de implanturi medicale biodegradabile, cu proprietăți mecanice satisfăcătoare (asemanătoare cu proprietățile osului biologic), biocompatibilitate și cu viteză de degradare controlată. Pentru experimentările din faza următoare, se propune elaborarea aliajelor metalice pe baza de Mg, cu diverse tipuri de elemente de aliere, în sistemul complex Mg-Ca/Mn/Zn.

Performantele minime urmărite în cadrul acestui proiect, sunt următoarele:

- ✓ densitate: 1,7 - 2 g/cm³;
- ✓ rezistența la compresiune: min. 50 MPa;
- ✓ rezistența mecanică la întindere: min. 200 MPa;
- ✓ modul de elasticitate: min. 40 GPa;
- ✓ viteza de coroziune (soluție Hank): max. 2,5 $\mu A \cdot cm^{-2}$.

Prezentarea situației actuale pe plan național și internațional a relevat faptul că, în prezent, aliajele de Mg prezintă un potențial mare de aplicabilitate clinică, ca implanturi metalice temporare/biodegradabile (menținute până la vindecarea completă a fracturii/defectului osos), utilizate sub formă de pini, fire, șuruburi, plăcuțe sau stenturi cardiovasculare. Informațiile prezentate sunt susținute de o documentare amplă și la zi.

Având în vedere importanța elementelor de aliere a Mg, care îmbunătățesc semnificativ proprietățile mecanice, controlează viteza de coroziune și influențează răspunsul biologic al aliajului de Mg, pentru cercetările din faza următoare, s-au selectat elementele biologice Ca și Zn, precum și Mn, datorită următoarelor considerente: **Ca** - îmbunătățește proprietățile termice și mecanice, ajută la rafinarea granulației și crește rezistența la alungire; de asemenea, Ca reduce și tensiunile la suprafață; **Zn** - îmbunătățește rezistența la coroziune atunci când este adăugat în aliajele de Mg (cu impurități de Ni și Fe); **Mn** - crește rezistența la coroziune în apă sărată.

Astfel, în *planul de experimentari/Obiectivul OS3* pentru etapa următoare, se propune cercetarea sistemelor binare de aliaje pe baza de Mg, din sistemele: Mg-Ca (Ca = 1-4 % gr.), Mg-Zn (Zn = 1-4 % gr.) și Mg-Mn (Mn = 0,1-0,5 % gr.). Pentru realizarea aliajelor metalice de Mg propuse a fi studiate, se propun tehnicile experimentale: metoda de elaborare prin topire în inducție și turnare în creuzet de grafit/Cu, în atmosfera controlată, și/sau metoda specifică metalurgiei pulberilor. În funcție de metoda de lucru selectată și starea materialului obținut, se vor aborda tehnici de caracterizare specifice: analize microscopice (MO, SEM), analize de difracție (XRD), analiza compoziției chimice (WDXRF), determinarea caracteristicilor mecanice (rezistența la tracțiune și compresiune, modul lui Young), analize termice, teste de coroziune: teste gravimetrice, polarizări potențio-dinamice pentru determinarea parametrilor cinetici de coroziune, spectroscopie de impedanță electro-dinamică.

Stadiul realizării obiectivului Fazei 1/Obiectivul științific OS3

În conformitate cu cele prezentate mai sus, se consideră îndeplinite obiectivele Fazei 1/2019/Obiectivul OS3 și se propune continuarea cercetărilor conform planului de lucru al proiectului.

In urma indeplinirii obiectivelor stiintifice OS1-OS3 si a activitatilor prevazute in Faza 1 din 14.05.2019 a proiectului PN 19310102/2019 s-au obtinut urmatoarele rezultate: 3 studii documentare, pagina web a proiectului, care se va actualiza periodic si raportul de etapa. Cele 3 studii documentare (OS-OS3) realizate constituie baza continuării cercetărilor în etapele următoare ale proiectului PN 19310102/2019.

In cadrul Fazei 2.a/2019 a proiectului PN 19310102/2019 au fost efectuate activitati de cercetare industriala care implica **Activitatea 2.1.** Realizare si caracterizare modele experimentale de materiale compozite si aliaje de Ti/tinte de pulverizare (OS1) si aliaje de AlCoCrFeNi_2 (OS2), **Activitatea 2.2.** Tratamente termice (TT) si caracterizare ME de materiale obtinute inainte si dupa TT (OS2), **Activitatea 2.3.** Elaborare referential de fise de produs (OS1, OS2) si **Activitatea 2.4.** Diseminarea pe scara larga a rezultatelor proiectului prin actualizarea paginii web a proiectului.

In cadrul Obiectivului stiintific OS1 cu titlul "Realizarea de noi aliaje metalice pe baza de Ti (Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si) si utilizarea acestora pentru obtinerea de acoperiri dure antiuzura cu compozitie complexa ternara (Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Cr-N) sau cuaternara (Ti-Al-Si-N, Ti-Al-Cr-N, Ti-Cr-Si-N) depuse pe substrat de otel, cu aplicatii in industria producatoare de matrite, inginerie mecanica si electrica", in Faza 2.a./2019 au fost indeplinite urmatoarele activitati de cercetare industriala aferente nivelului de maturitate tehnologica TRL 2 (ME):

- Au fost alese compozitiile chimice ale aliajelor pe baza de Ti propuse pentru elaborare, pornind de la pulberi elementale pure microcristaline de Ti (dimensiunea particulelor, $d_{90} < 150 \mu\text{m}$, Merck), Al (marca AA100, dimensiunea particulelor $< 100 \mu\text{m}$, SC Alba Aluminiu SRL), Si si Cr (dimensiunea particulelor $< 44 \mu\text{m}$, Alfa Aesar);

- Au fost stabiliti parametrii tehnologici ai procesului de macinare mecanica a pulberilor compozite propuse pentru elaborare: turatia de 150 rpm, timp de macinare de 8 h, mediu de macinare eter de petrol si bile din otel inox, cu un raport bile de otel:amestecuri de pulberi compozite de 8:1;

- Au fost realizate prin macinare mecanica **6 ME de amestecuri mecanice (AM) de pulberi compozite (PC)** pe baza de Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si, avand compozitiile chimice si aspectul morfologic prezentat mai jos:

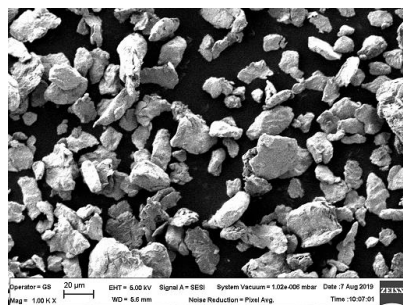
- 1) Ti-Al 75-25 % atomice (84,18-15,82 % masice) (AM1), cod **ME1-PC**;
- 2) Ti-Si 75-25 % atomice (83,64-16,36 % masice) (AM2), cod **ME2-PC**;
- 3) Ti-Cr 75-25 % atomice (73,42-26,58 % masice) (AM3), cod **ME3-PC**;
- 4) Ti-Al-Si 75-25-5 % atomice (80,44-16,19-3,37 % masice) (AM4), cod **ME4-PC**;
- 5) Ti-Al-Cr 75-25-5 % atomice (78,19-15,77-6,07 % masice) (AM5), cod **ME5-PC**;
- 6) Ti-Cr-Si 75-25-5 % atomice (69,94-27,13-2,93 % masice) (AM6), cod **ME6-PC**.

- Caracterizarea pulberilor initiale elementale si a ME de pulberi compozite s-a efectuat conform standardelor in vigoare din punct de vedere fizic, structural, si chimic.

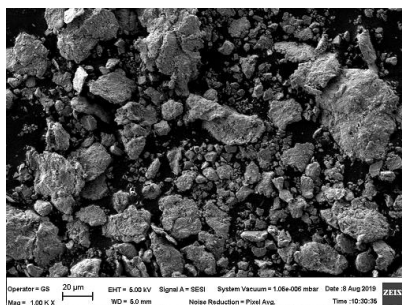
- Analiza XRD a relevat natura policristalina a pulberilor initiale de Ti, Al, Si, Cr, precum si a pulberilor compozite pe baza de Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si (AM1...AM6).

- Dimensiunea de cristalit a fazelor componente din pulberile compozite AM1...AM6 macinate mecanic timp de 8 ore, pentru Ti a scazut de circa 2,3...2,6 ori, de la 79,1 nm la 30,6...34,0 nm ($d_{\text{Ti-AM6}} < d_{\text{Ti-AM2}} < d_{\text{Ti-AM1}} < d_{\text{Ti-AM3}} < d_{\text{Ti-AM5}} < d_{\text{Ti-AM4}} < d_{\text{Ti}}$), pentru Al a scazut de circa 2,1...2,4 ori, de la 124,9 nm la 51,3...60,2 nm ($d_{\text{Al-AM1}} < d_{\text{Al-AM5}} < d_{\text{Al-AM4}} < d_{\text{Al}}$), pentru Si a scazut de circa 1,1...1,2 ori, de la 41,8 nm la 33,7...39,5 nm ($d_{\text{Si-AM2}} < d_{\text{Si-AM6}} < d_{\text{Si-AM4}} < d_{\text{Si}}$), pentru Cr a crescut de circa 1,01...1,6 ori, de la 27,5 nm la 27,7...43,6 nm ($d_{\text{Cr}} < d_{\text{Cr-AM6}} < d_{\text{Cr-AM3}} < d_{\text{Cr-AM5}}$).

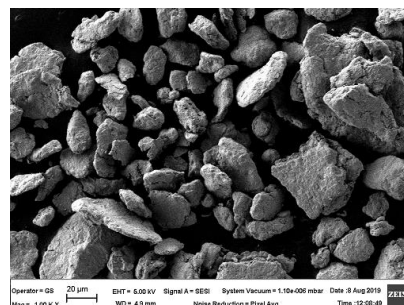
- Analiza chimica elementala a probelor de pulberi initiale de Ti, Al, Si, Cr si de pulberi compozite AM1...AM6 a confirmat puritatea si continutul masic al elementelor componente, care este apropiat de continutul propus in cadrul experimentarilor;



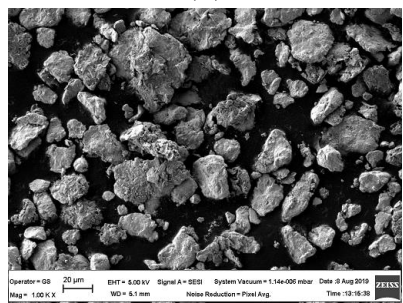
(a)



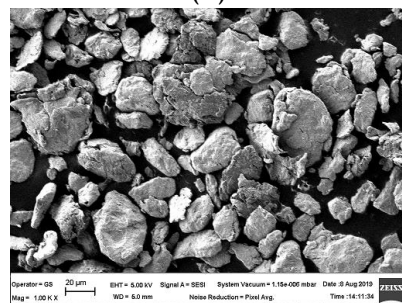
(b)



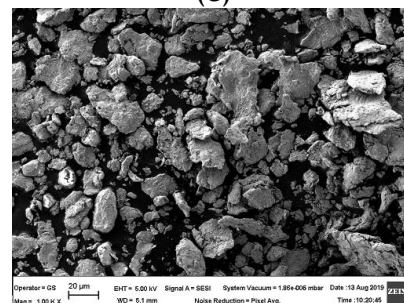
(c)



(d)



(e)



(f)

Imagini SEM ale pulberilor compozite: (a) Ti-Al 75-25 % at. (AM1), (b) Ti-Si 75-25 % at. (AM2), (c) Ti-Cr 75-25 % at. (AM3), (d) Ti-Al-Si 70-25-5 % at. (AM4), (e) Ti-Al-Cr 70-25-5 % at. (AM5), (f) Ti-Cr-Si 70-25-5 % at. (AM6) (marire 1000 x).

Rezultatele analizei cantitative Rietveld a pulberilor initiale de Ti, Al, Si, Cr si a pulberilor compozite pe baza de Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si.

Denumire proba pulbere	Faza cristalografica	Concentratia (% masice)	Dimensiune de cristalit (nm)	Parametrii celulei	
				a (Å)	c (Å)
Ti (Merck)	Ti	100,000	79,1	2,9490	4,6821
Al (Alba Al, Zlatina)	Al	100,000	124,9	a = b = c = 4,0550	
Si (Alfa Aesar)	Si	100,000	41,8	a = b = c = 5,4265	
Cr (Alfa Aesar)	Cr	100,000	27,5	a = b = c = 2,8823	
Ti-Al 75-25 % at. (AM1)	Ti	46,306	31,9	2,9580	4,6954
	Al	53,694	51,3	a = b = c = 4,0573	
Ti-Si 75-25 % at. (AM2)	Ti	60,638	31,2	2,9587	4,6959
	Si	39,362	33,7	a = b = c = 5,4423	
Ti-Cr 75-25 % at. (AM3)	Ti	61,944	32,7	2,9496	4,6817
	Cr	38,056	29,9	a = b = c = 2,8838	
Ti-Al-Si 70-25-5 % at. (AM4)	Ti	44,318	34,0	2,9499	4,6833
	Al	47,974	60,2	a = b = c = 4,0478	
	Si	7,707	39,5	a = b = c = 5,4263	
Ti-Al-Cr 70-25-5 % at. (AM5)	Ti	39,188	32,8	2,9492	4,6820
	Al	56,380	52,8	a = b = c = 4,0471	
	Cr	4,432	43,6	a = b = c = 2,8840	
Ti-Cr-Si 70-25-5 % at. (AM6)	Ti	49,089	30,6	2,9495	4,6814
	Cr	43,771	27,7	a = b = c = 2,8836	
	Si	7,140	34,4	a = b = c = 5,4224	

- Au fost stabiliti parametrii tehnologici ai procedurii de sinterizare in plasma de scanteie (SPS) a pulberilor compozite elaborate in cadrul proiectului;

- Pulberile compozite AM1...AM6 au fost consolidate prin procedeul SPS sub forma de tinte de pulverizare de diametru 50,8 mm (2 inch) x inaltime 2,4-3 mm, care dupa indepartarea foliilor de grafit si slefuirea mecanica au avut dimensiunile d x h de 2,2-2,8 mm, un aspect metalic, uniform si omogen, fara defecte (fisuri, crapaturi) si rugozitatea medie de suprafata $R_a < 0,2 \mu\text{m}$.

- Densitatea liber varsata a pulberilor compozite pe baza de Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si (AM1...AM6) a variat intr-un interval strans ($0,97...1,16 \text{ g/cm}^3$);

- Analiza SEM a relevat structura omogena a pulberilor initiale de Ti, Al, Si, Cr si a pulberilor compozite AM1...AM6 formata din particule cu forma poliedrica neregulata. Operatia de omogenizare mecanica prin macinare in eter de petrol intr-o moara planetara cu bile a condus la o buna omogenizare a amestecurilor de pulberi compozite si la scaderea dimensiunii particulelor initiale.

- Au fost realizate **6 ME tinte de pulverizare ME1-TP...ME6-TP sinterizate** prin procedeul SPS din pulberile compozite AM1...AM6, de diametru 50,8 mm (2 inch) x inaltime 2,2-2,8 mm. Aspectul macrografic al ME de tinte de pulverizare realizate prin SPS este prezentat mai jos.



(a)

(b)

(c)



(d)

(e)

(f)

Aspectul ME-TP realizate prin procedeul SPS din pulberi de:

(a) Ti-Al 75-25 % at. (AM1), (b) Ti-Si 75-25 % at. (AM2), (c) Ti-Cr 75-25 % at. (AM3),
(d) Ti-Al-Si 70-25-5 % at. (AM4), (e) Ti-Al-Cr 70-25-5 % at. (AM5), (f) Ti-Cr-Si 70-25-5 % at. (AM6).

- ME de tinte de pulverizare au fost caracterizate din punct de vedere structural, fizic, electric, chimic si mecanic, in conformitate cu standardele in vigoare.

Rezultatele analizei cantitativa Rietveld a probelor de ME-TP sinterizate prin SPS din pulberi compozite pe baza de Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si (AM1...AM6).

Denumire proba de ME-TP (pulbere folosita la sinterizarea prin SPS)	Faza crista- lografica	Concentrati a (% masice)	Dimensiune de cristalit (nm)	Parametrii celulei	
				a (Å)	c (Å)
ME1-TP (Ti-Al 75-25 % at. (AM1))	Ti ₃ Al	100,000	17,3	5,8562	4,6812
ME2-TP (Ti-Si 75-25 % at. (AM2))	Ti	55,632	8,1	2,9478	4,7227
	Ti ₅ Si ₃	44,368	30,5	7,4464	5,1482

ME3-TP (Ti-Cr 75-25 % at. (AM3))	Ti	7,251	28,8	2,9560	4,7503
	CrTi ₄	76,050	17,0	$a = b = c = 3,1973$	
	Cr ₂ Ti	16,698	17,2	$a = b = c = 6,9409$	
ME4-TP (Ti-Al-Si 70-25-5 % at. (AM4))	Ti ₃ Al	100,000	26,5	5,8003	4,6540
ME5-TP (Ti-Al-Cr 70-25-5 % at. (AM5))	Ti ₃ Al	46,070	27,8	5,8047	4,6604
	CrTi ₄	53,930	15,7	$a = b = c = 3,2124$	
ME6-TP (Ti-Cr-Si 70-25-5 % at. (AM6))	Ti ₅ Si ₃	19,655	3,2	6,4890	5,7142
	Ti ₂ Cr ₃ Si	21,574	10,7	4,9408	8,0626
	Cr _{0,08} Ti _{0,92}	58,771	12,4	$a = b = c = 9,7363$	

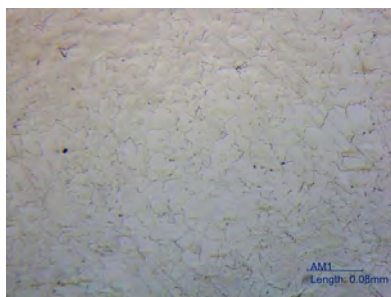
- Au fost obtinute tinte sinterizate foarte dense si omogene la nivel microscopic, asa cum reiese din rezultatele analizei chimice elementale prin XRF, SEM si EDX.

- Investigatiile realizate prin difractia de raze X, microscopie optica, microscopie electronica si cartografierea chimica au evidentiat faze cristaline atat in amestecurile de pulberi compozite AM1...AM6, cat si in tintele de pulverizare ME1-TP...ME6-TP.

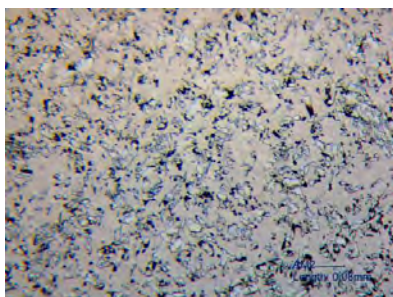
- Toate ME de tinte de pulverizare elaborate prezinta proprietati fizice (densitate de 4,09...4,95 g/cm³), electrice (rezistivitate electrica de $2,20 \times 10^{-6}$... $7,05 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$) si mecanice bune (duritate Vickers HV0.02/10 de 617...852, duritate Martens HM de 4,52...5,98 GPa, modulul lui Young de 97...210 GPa).

Densitatea, porozitatea si rezistivitatea electrica a probelor sinterizate prin SPS din pulberi compozite pe baza de Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si (AM1...AM6).

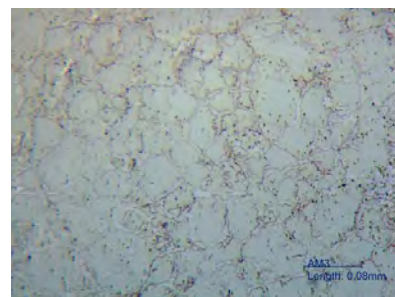
Denumire proba de ME-TP (pulbere folosita la sinterizarea prin SPS)	Faza cristalografica	Concentratia (% masice) (analiza Rietveld)	Densitatea teoretica (g/cm ³)	Densitatea medie realizata (g/cm ³)	Densitatea relativa (%)	Porozitatea (%)	Rezistivitatea electrica ($\Omega \cdot m$)
ME1-TP (Ti-Al 75-25 % at. (AM1))	Ti ₃ Al	100,000	4,21	$4,127 \pm 0,003$	98,03	1,97	$2,20 \times 10^{-6}$
ME2-TP (Ti-Si 75-25 % at. (AM2))	Ti	55,632	4,45	$4,337 \pm 0,003$	97,46	2,54	$2,30 \times 10^{-6}$
	Ti ₅ Si ₃	44,368					
ME3-TP (Ti-Cr 75-25 % at. (AM3))	Ti	7,251	5,02	$4,950 \pm 0,002$	98,61	1,39	$7,05 \times 10^{-6}$
	CrTi ₄	76,050					
	Cr ₂ Ti	16,698					
ME4-TP (Ti-Al-Si 70-25-5 % at. (AM4))	Ti ₃ Al	100,000	4,21	$4,093 \pm 0,003$	97,22	2,78	$3,14 \times 10^{-6}$
ME5-TP (Ti-Al-Cr 70-25-5 % at. (AM5))	Ti ₃ Al	46,070	4,55	$4,207 \pm 0,001$	92,46	7,54	$2,47 \times 10^{-6}$
	CrTi ₄	53,930					
ME6-TP (Ti-Cr-Si 70-25-5 % at. (AM6))	Ti ₅ Si ₃	19,655	4,72	$4,908 \pm 0,002$	98,95	1,05	$5,46 \times 10^{-6}$
	Ti ₂ Cr ₃ Si	21,574					
	Cr _{0,08} Ti _{0,92}	58,771					



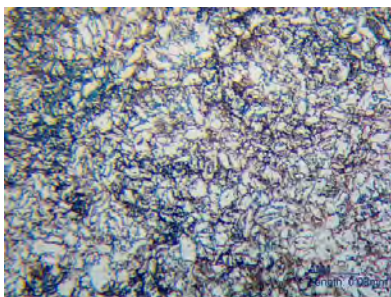
(a)



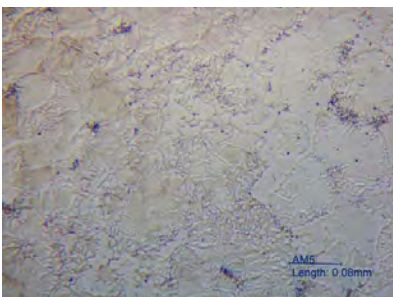
(b)



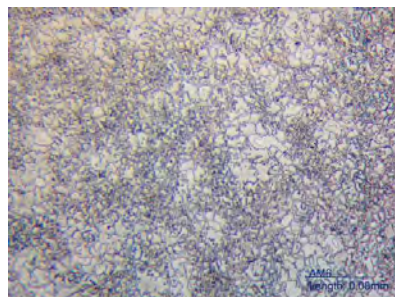
(c)



(d)

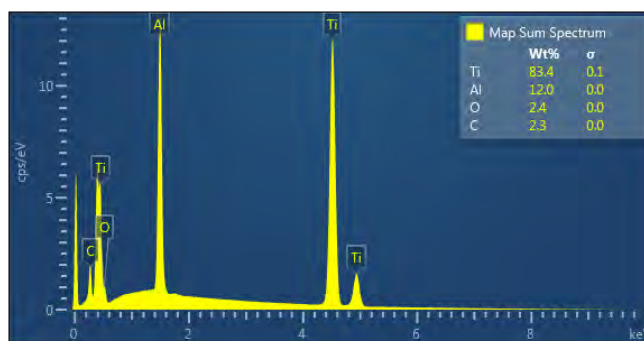
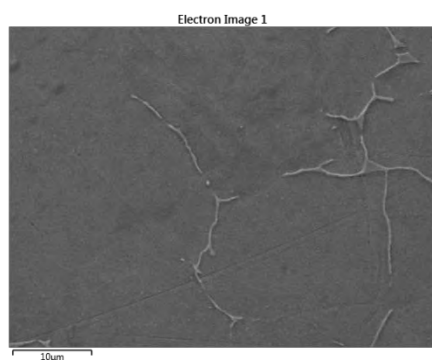


(e)

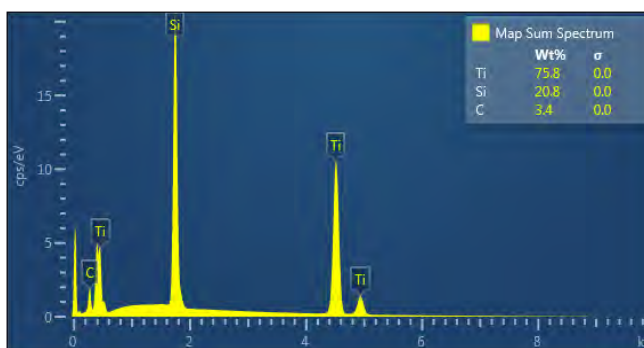
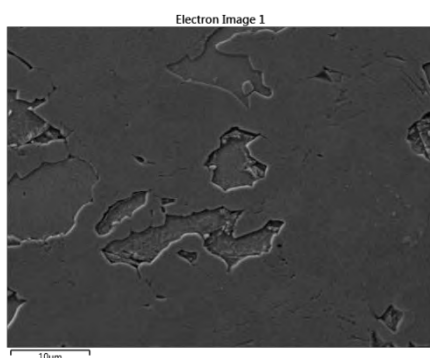


(f)

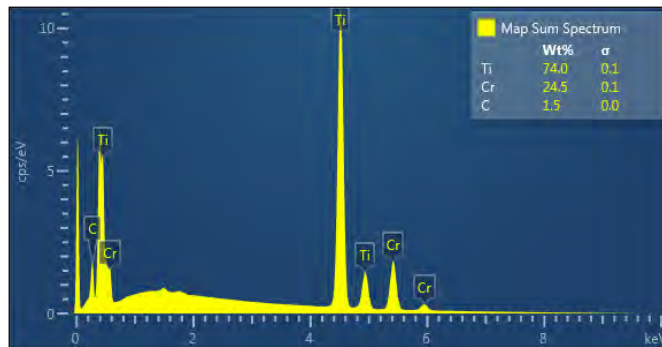
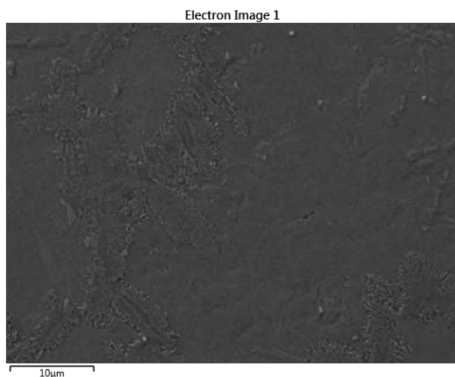
Imagini de microscopie optica ale ME de tinta de pulverizare:
(a) ME1-TP, (b) ME2-TP, (c) ME3-TP, (d) ME4-TP, (e) ME5-TP, (f) ME6-TP, atacate chimic.



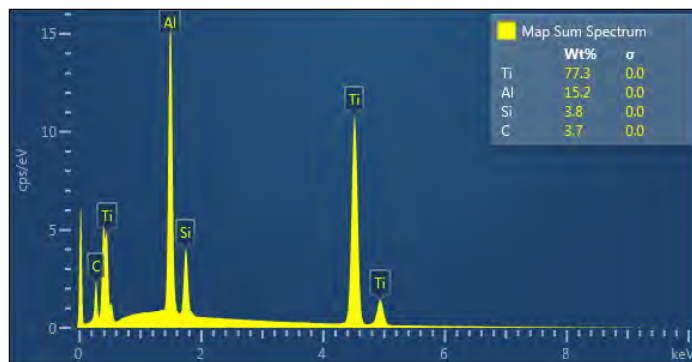
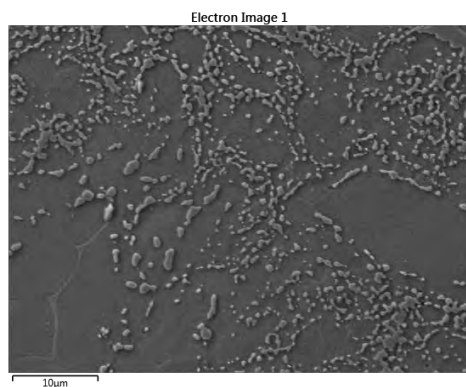
Rezultate EDX ale ME de tinta de pulverizare ME1-TP elaborata prin SPS din pulbere compozita de Ti-Al 75-25 % at. (AM1).



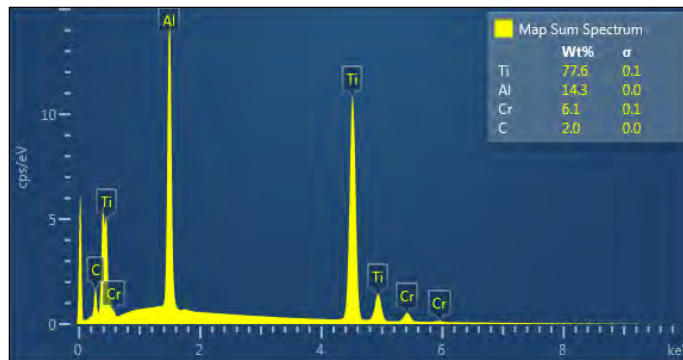
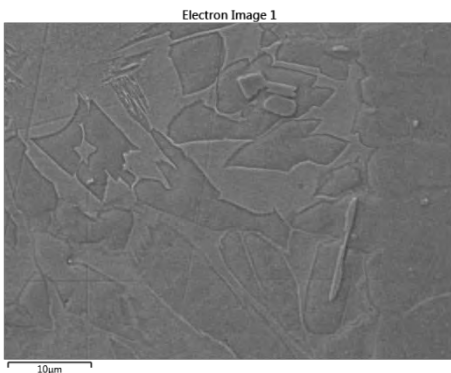
Rezultate EDX ale ME de tinta de pulverizare ME2-TP elaborata prin SPS din pulbere compozita de Ti-Si 75-25 % at. (AM2).



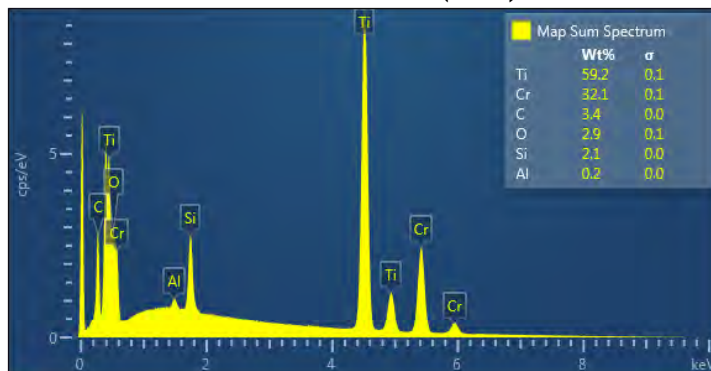
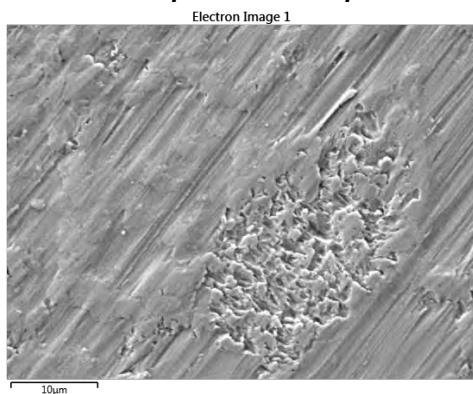
Rezultate EDX ale ME de tinta de pulverizare ME3-TP elaborata prin SPS din pulbere compozita de Ti-Cr 75-25 % at. (AM3).



Rezultate EDX ale ME de tinta de pulverizare ME4-TP elaborata prin SPS din pulbere compozita de Ti-Al-Si 70-25-5 % at. (AM4).



Rezultate EDX ale ME de tinta de pulverizare ME5-TP elaborata prin SPS din pulbere compozita de Ti-Al-Cr 70-25-5 % at. (AM5).



Rezultate EDX ale ME de tinta de pulverizare ME6-TP elaborata prin SPS din pulbere compozita de Ti-Cr-Si 70-25-5 % at. (AM6).

Valorile medii $\pm$ deviatia standard ale caracteristicilor mecanice (H_{IT} , HV, HM, S, h_{max} , si E_{IT}) ale ME de tinte (ME-TP) determinate prin teste de nanoindentare si metoda Oliver & Pharr.

Proba elaborata prin SPS	H_{IT} (GPa)	HV	HM (GPa)	S (mN/ μ m)	h_{max} (nm)	E_{IT} (GPa)
ME1-TP (AM1)	$7,21 \pm 0,54$	667 ± 50	$4,85 \pm 0,33$	$827,55 \pm 39,57$	$1,289 \pm 0,046$	140 ± 11
ME2-TP (AM2)	$8,67 \pm 0,53$	803 ± 49	$5,94 \pm 0,40$	$965,02 \pm 95,34$	$1,163 \pm 0,040$	186 ± 24
ME3-TP (AM3)	$8,07 \pm 0,45$	747 ± 42	$5,36 \pm 0,32$	$830,02 \pm 18,54$	$1,224 \pm 0,036$	150 ± 8
ME4-TP (AM4)	$7,88 \pm 0,64$	730 ± 59	$5,37 \pm 0,35$	$908,16 \pm 22,27$	$1,223 \pm 0,041$	163 ± 6
ME5-TP (AM5)	$7,44 \pm 0,45$	689 ± 42	$5,06 \pm 0,29$	$877,57 \pm 43,47$	$1,260 \pm 0,036$	152 ± 11
ME6-TP (AM6)	$8,49 \pm 0,56$	786 ± 52	$5,43 \pm 0,27$	$765,42 \pm 71,74$	$1,220 \pm 0,030$	110 ± 13

Nota: H_{IT} = duritatea indentata, HV = duritatea Vickers, HM = duritatea Martens, rigiditatea de contact elastic (S), h_{max} = adancimea de penetrare maxima a probei, E_{IT} = modulul de elasticitate al probei.

Valorile medii $\pm$ deviatia standard ale caracteristicilor mecanice (C_{IT} , R_{IT} , W_{elast} , W_{plast} si η_{IT}) ale ME de tinte de pulverizare (ME-TP) determinate prin teste de nanoindentare instrumentata si metoda Oliver & Pharr.

Proba elaborata prin SPS	C_{IT} (%)	R_{IT} (%)	W_{elast} (nJ)	W_{plast} (nJ)	η_{IT} (%)
ME1-TP (AM1)	$3,146 \pm 0,175$	$0,848 \pm 0,002$	$28,950 \pm 2,052$	$64,954 \pm 2,265$	$30,812 \pm 1,191$
ME2-TP (AM2)	$2,874 \pm 0,673$	$0,847 \pm 0,003$	$25,882 \pm 2,199$	$58,262 \pm 4,410$	$30,796 \pm 2,735$
ME3-TP (AM3)	$2,975 \pm 0,193$	$0,838 \pm 0,006$	$30,168 \pm 2,036$	$60,318 \pm 3,451$	$33,368 \pm 2,652$
ME4-TP (AM4)	$2,895 \pm 0,413$	$0,847 \pm 0,003$	$26,577 \pm 0,737$	$60,029 \pm 3,691$	$30,723 \pm 1,559$
ME5-TP (AM5)	$2,697 \pm 0,157$	$0,845 \pm 0,004$	$27,058 \pm 1,301$	$61,789 \pm 2,126$	$30,449 \pm 0,726$
ME6-TP (AM6)	$3,626 \pm 0,729$	$0,847 \pm 0,004$	$31,719 \pm 3,055$	$63,315 \pm 4,203$	$33,389 \pm 3,005$

Nota: C_{IT} = rezistenta la fluaj indentata, R_{IT} = relaxarea indentata, W_{elast} = lucrul mecanic de deformare elastica reversibila, W_{plast} = lucrul mecanic de deformare plastica a indentarii, η_{IT} = zona elastica a lucrului mecanic de indentare

Valorile dimensiunilor epruvetelor, fortei de rupere maxime, deformatiei maxime si a rezistentei la rupere la tractiune ale epruvetelor sinterizate din ME1-TP...ME6-TP.

Denumire proba sinterizata	Dimensiuni epruveta			Deformatia maxima (mm)	Limita de curgere, $R_{p0,2}$ (MPa)	Rezistenta la rupere la tractiune,	Alungire, A (%)
	latime (mm)	grosime (mm)	sectiune initiala S_0				

			(mm ²)			R _m (MPa)	
ME1-TP (AM1)	3,02	2,51	7,58	0,80	69,31	244,27	4,73
ME2-TP (AM2)	2,90	2,45	7,11	0,06	1,50	33,15	0,46
ME3-TP (AM3)	3,38	2,40	8,11	0,38	39,88	173,11	1,69
ME4-TP (AM4)	3,07	2,40	7,37	0,13	52,70	57,14	0,59
ME5-TP (AM5)	3,04	2,60	7,90	0,40	64,44	68,23	1,57
ME6-TP (AM6)	3,15	2,14	6,74	0,42	289,93	347,49	2,57

Valorile dimensiunilor epruvetelor, sarcinii maxime, fortei de rupere, deformatiei maxime si a rezistentei la incovoiere/ruptura ale epruvetelor sinterizate din ME1-TP...ME6-TP.

Denumire proba	Dimensiuni epruveta			Fora de rupere maxima, (N)	Deformatia maxima (mm)	Limita de curgere, Rp _{0,2} (MPa)	Rezistenta la incovoiere/ruptura, R _m (MPa)
	latime (mm)	grosime (mm)	sectiune initiala S ₀ (mm ²)				
ME1-TP (AM1)	3,02	2,61	7,88	357,96	0,09	220,35	522,00
ME2-TP (AM2)	3,01	2,41	7,25	215,07	0,05	-	369,06
ME3-TP (AM3)	3,12	2,31	7,21	263,61	0,11	215,21	475,01
ME4-TP (AM4)	3,01	2,36	7,10	133,77	0,05	-	239,38
ME5-TP (AM5)	3,21	2,51	8,06	268,50	0,07	79,90	398,30
ME6-TP (AM6)	2,96	2,12	6,28	222,45	0,10	204,48	501,64

- Rezistenta la rupere la tractiune a variat in intervalul 33...347,5 MPa si a crescut in seria:

$$R_{m-ME2-TP} < R_{m-ME4-TP} < R_{m-ME5-TP} < R_{m-ME3-TP} < R_{m-ME1-TP} < R_{m-ME6-TP}$$

- Rezistenta la incovoiere/ruptura in 3 puncte a variat in intervalul 239...522 MPa si a crescut in seria:

$$R_{m-ME4-TP} < R_{m-ME2-TP} < R_{m-ME5-TP} < R_{m-ME3-TP} < R_{m-ME6-TP} < R_{m-ME1-TP}$$

- Probele **ME1-TP**, **ME3-TP** si **ME6-TP** prezinta cele mai bune caracteristici fizico-mecanice, fapt ce le recomanda pentru continuarea cercetarilor in vederea obtinerii de acoperiri dure antiuzura care se vor depune prin pulverizare cu magnetron pe substrat din otel.

- A fost elaborat un referential de fisa de produs pentru ME de tinte de pulverizare pe baza de aliaj de Ti (Ti-Al, Ti-Cr si Ti-Cr-Si) obtinute prin procedeul SPS.

- A fost elaborat Raportul Stiintific si Tehnic (RST) al Fazei 2.a/2019, care contine informatii despre modul de elaborare si caracterizare a ME de pulberi compozite si de aliaje pe baza de Ti, rezultatele analizelor si testelor efectuate si interpretarea acestora, un referential de fisa de produs, principalele concluzii rezultate si propunerea de continuare a cercetarilor.

Rezultatele obtinute pentru ME de pulberi compozite pe baza de Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Al-Si, Ti-Al-Cr, Ti-Cr-Si, precum si pentru ME de tinte de pulverizare recomanda utilizarea acestora ca materiale de depuneri acoperiri/straturi subtiri in aplicatii antiuzura, cum ar fi scule de prelucrare si taiere, matrite si dispozitive utilizate in industria metalurgica si mecanica, etc.

Principalele concluzii rezultate sunt prezentate dupa cum urmeaza:

✓ Pulberile compozite obtinute prin macinare mecanica timp de 8 ore in eter de petrol prezinta caracteristici tehnologice bune (densitatea liber varsata de 0,97...1,16 g/cm³) pentru consolidare in matrita din grafit sau otel;

✓ Amestecurile de pulberi compozite elaborate se prezinta sub forma de pulberi microcristaline fine de forma poliedrica neregulata;

✓ Analiza XRD a relevat natura policristalina a amestecurilor de pulberi compozite AM1...AM6, cat si a tintelor sinterizate prin procedeul SPS din pulberile compozite elaborate;

✓ ME de tinte de pulverizare (ME1-TP...ME6-TP) elaborate prin procedeul SPS prezinta dupa slefuirea mecanica dimensiunile d x h de 50,8 mm x 2,2-2,8 mm, un aspect metalic, uniform si omogen, fara defecte (fisuri, crapaturi), cu rugozitatea medie de suprafata R_a < 0,2 µm;

- ✓ Toate ME de tinte elaborate prezinta proprietati fizice (densitate de 4,09...4,95 g/cm³), electrice (rezistivitate electrica de 2,20x10⁻⁶...7,05x10⁻⁶ Ω·m) si mecanice bune (duritate Vickers HV0.02/10 de 617...852, duritate Martens HM de 4,52...5,98 GPa, modulul lui Young de 97...210 GPa);
- ✓ Microstructura tintelor sinterizate elaborate este uniforma;
- ✓ Rezistenta la rupere la tractiune a variat in intervalul 33...347,5 MPa, cele mai mari valori inregistrandu-se pentru materialele ME1-TP (244,27 MPa), ME3-TP (173,11 MPa) si ME6-TP (347,49 MPa);
- ✓ Rezistenta la incovoiere/ruptura in 3 puncte a variat in intervalul 239...522 MPa, cele mai mari valori inregistrandu-se pentru materialele ME1-TP (522 MPa), ME3-TP (475 MPa) si ME6-TP (501,64 MPa);
- ✓ Probele ME1-TP, ME3-TP si ME6-TP prezinta cele mai bune caracteristici fizico-mecanice, fapt ce le recomanda pentru continuarea cercetarilor in vederea obtinerii de acoperiri protectoare dure antiuzura care se vor depune prin pulverizare cu magnetron pe substrat din otel.

Stadiul realizarii obiectivului fazei 2.a/Obiectivul stiintific OS1

Se considera ca activitatile Fazei 2.a/2019 prevazute pentru Obiectivul stiintific OS1 au fost realizate in totalitate si depasite din punctul de vedere al ME propuse (min. 3 ME), fiind obtinute 6 ME de pulberi compozite ME1-PC...ME6-PC si 6 ME de tinte pulverizare ME1-TP...ME6-TP.

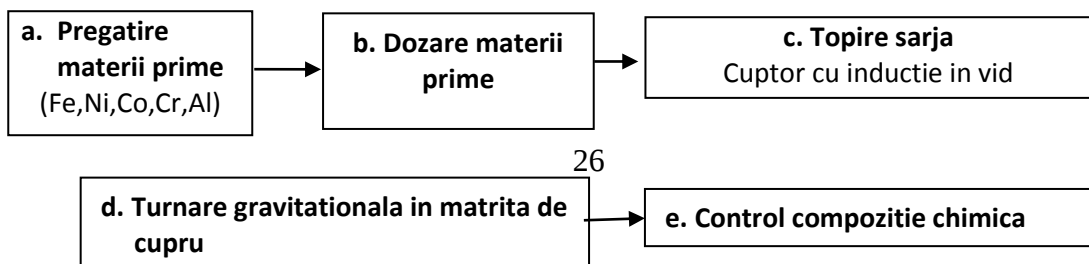
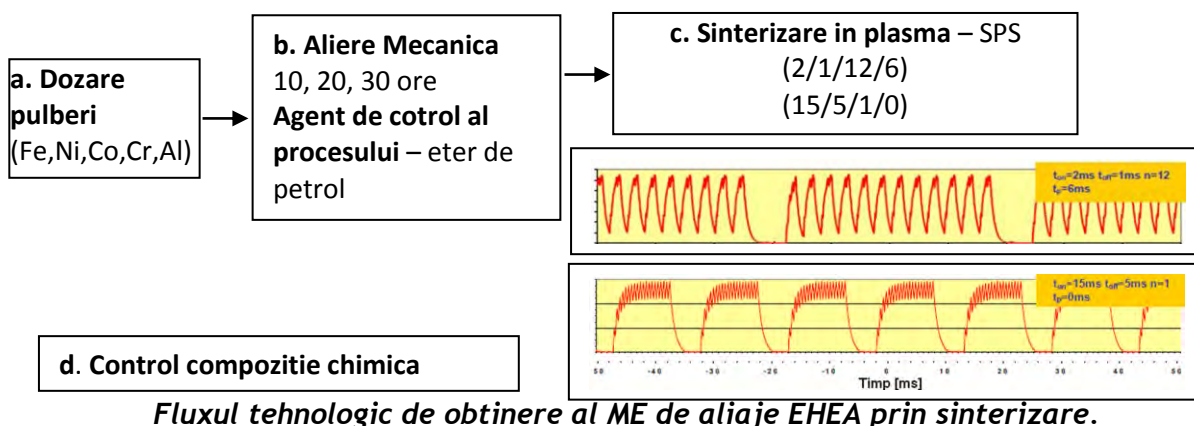
In cadrul Obiectivului stiintific OS2 cu titlul Aliaje metalice cu entropie ridicată (HEA) de tip eutectic AlCoCrFeNi₂, cu potential aplicativ in industria de automobile, aviatie si in energie, **Faza 2.a - Realizare și caracterizare modele experimentale de materiale compozite și aliaje de Ti/tinte de pulverizare (OS1) și aliaje de AlCoCrFeNi₂ (OS2); Tratamente termice (TT) și caracterizare ME de materiale obținute înainte și după TT (OS2); Elaborare referențial de fișe de produs (OS1, OS2)** au fost realizate urmatoarele activitati:

a) Realizare modele experimentale de aliaje de tip AlCoCrFeNi₂ utilizand 2 metode de procesare si anume:

- 1) metoda sinterizarii in plasma de scanteie (SPS) a amestecurilor de pulbere aliate mecanic timp de 30 ore si
- 2) metoda topirii prin inductie urmata de turnare in matrita de cupru.

Compozitia chimica a aliajelor EHEA, % atomice, elaborate in cadrul prezentei faze

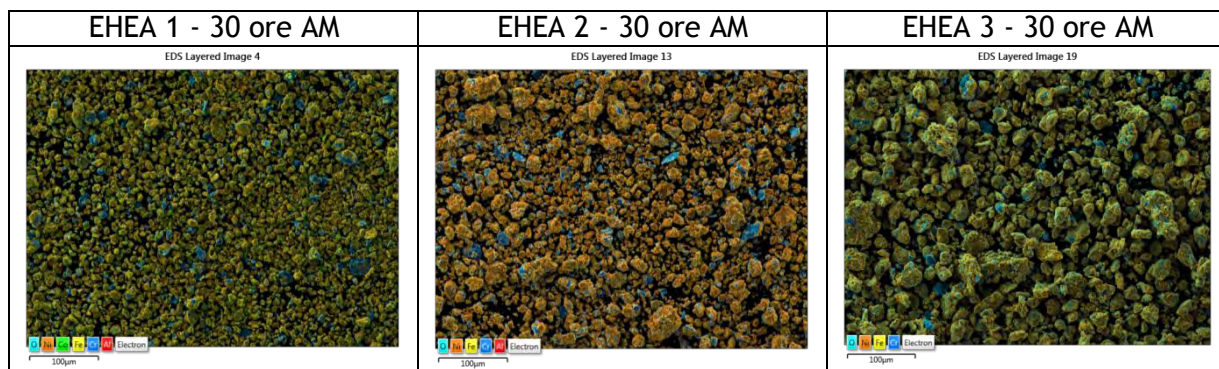
Cod material	Formula chimica EHEA	Co	Cr	Fe	Ni	Al
EHEA 1	CoCrFeNi ₂ .1Al	16.39	16.39	16.39	34.43	16.39
EHEA 2	CrFeNi ₂ .1Al0.9	-	20	20	42	18
EHEA 3	CrFeNi ₂ .2Al0.8	-	20	20	44	16



Fluxul tehnologic utilizat pentru obținerea aliajelor EHEA prin topire.

În vederea realizării ME prin sinterizare, au fost realizate amestecuri de pulberi aliate mecanic timp de 30 ore, codificate HEA 1 - 30 h; HEA 2 - 30 h și HEA 3 - 30 h.

Amestecurile de pulberi se prezintă sub forma unor pulberi mecanocompozite de diferite forme și dimensiuni (în general poliedrice sau ovoidale), cu suprafețe ondulate care indică etapele alierii mecanice și modul în care cele 2 mecanisme principale se succed - fragmentarea și sudarea diferitelor tipuri de particule de pulbere elementală, pentru a atinge alierea la nivel atomic.



Aspecte microstructurale și morfologice și distribuție elementelor constitutive ale amestecului de pulberi.

Din amestecurile de pulberi aliate mecanic timp de 30 ore, s-au obținut modele experimentale (ME) de aliaje EHEA prin sinterizare în plasmă de scanteie (SPS) și prin topire și turnare în matrita de cupru.



ME de aliaje EHEA obținute prin SPS.



ME de aliaje EHEA obținute prin topire.

b) Tratamente termice aplicate aliajelor EHEA

Având în vedere compoziția eutectică a materialelor, s-a considerat oportun aplicarea unui tratament termo-mecanic aliajului EHEA 1 obținut prin topire și turnare în matrita de cupru.

Proba utilizată pentru deformare plastică prin laminare, cu dimensiunile 70 mm x 60 mm x 3 mm a fost supusă unui proces de laminare în trepte succesive până la o reducere a grosimii probei de 33,3 %.

Laminarea s-a executat după dimensiunea de 70 mm respectând sensul inițial de laminare. Condițiile de laminare au fost controlate prin micșorarea spațiului dintre cilindrii de laminare.

c) Caracterizare ME de aliaje EHEA

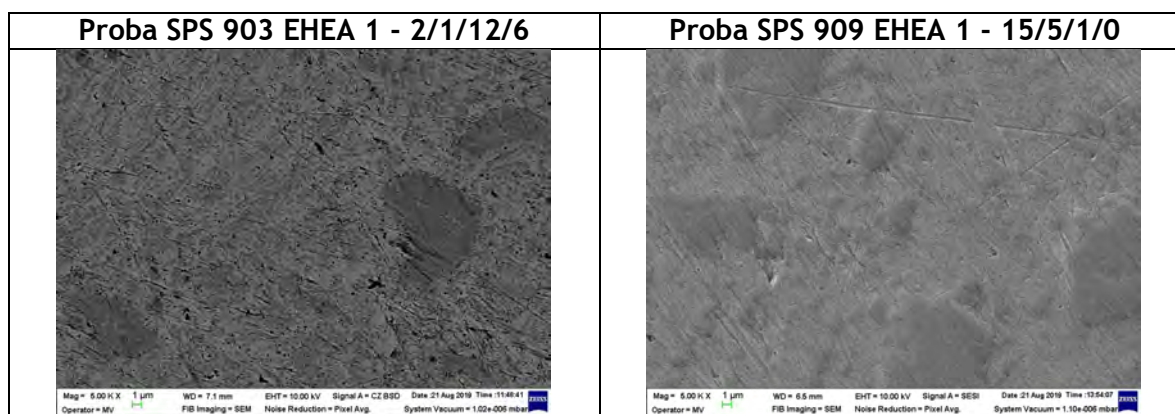
Seturile de ME obținute au fost supuse testelor fizico-mecanice, analizei microstructurale și fazice, analizei chimice cantitative și calitative în vederea determinării proprietăților fizico-chimico-mecanice de material.

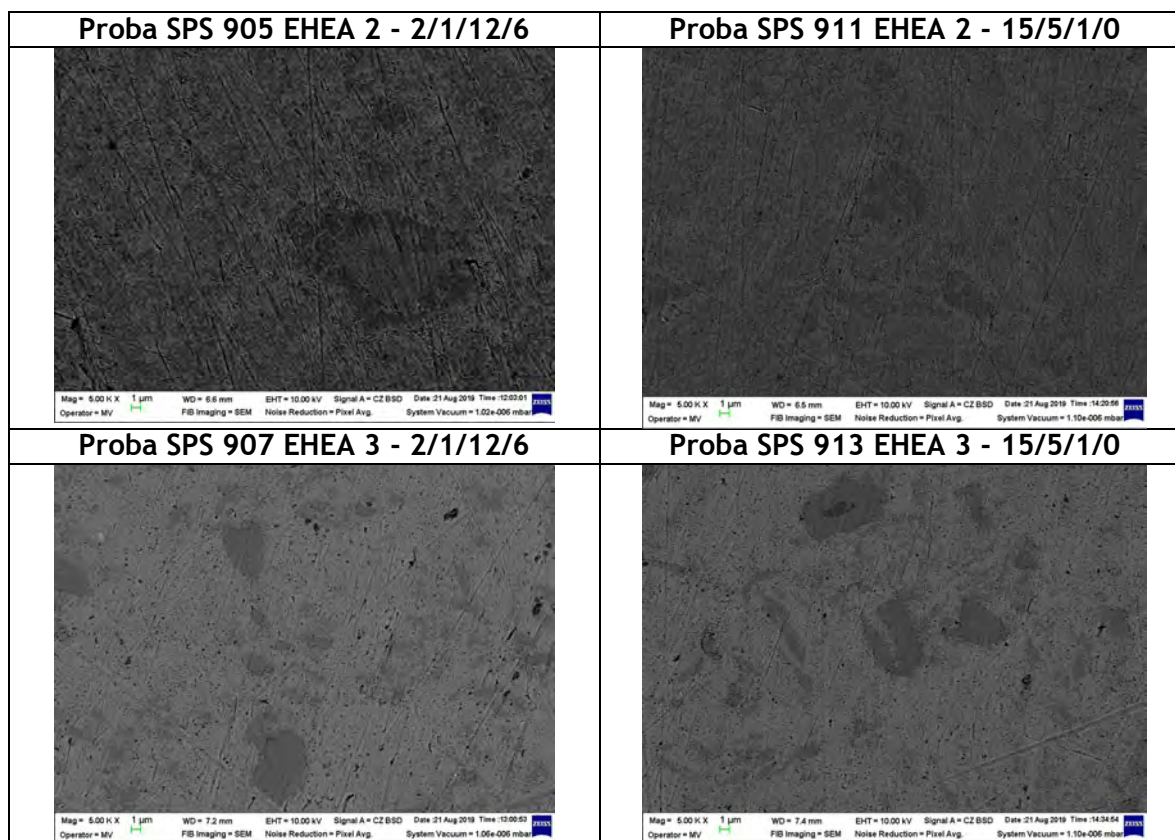
Compozitia chimica obtinuta prin spectroscopie de fluorescenta de raze X pe materialele elaborate prin SPS.

Element	Ni	Fe	Cr	Co	Al
Tip ME	% masa				
ME EHEA1SPr1	39,13±0,50	19,71±0,38	14,93±0,45	18,55±0,37	7,68±3,12
EHEA 1	38,89	17,61	16,40	18,59	8,51
ME EHEA2SPr1	48,19±0,50	24,03±0,30	18,89±0,39		8,89±2,72
EHEA 2	48,26	21,87	20,36	-	9,51
ME EHEA3SPr1	47,68±0,50	32,97±0,30	19,35±0,40		-
EHEA 3	49,94	21,6	20,11	-	8,35

Densitatea ME obtinute prin sinterizare in plasma de scanteie.

Nr. crt.	Cod proba	m (g)	P _{medie} (g/cm ³)
1.	EHEA-1 / P 709 (2/1/12/6) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 903	10,371	7,278±0,006
2.	EHEA-1 / P 709 (2/1/12/6) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 904	10,238	7,263±0,001
3.	EHEA-2 / P 709 (2/1/12/6) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 905	11,039	7,106±0,009
4.	EHEA-2 / P 709 (2/1/12/6) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 906	10,562	7,111±0,008
5.	EHEA-3 / P 709 (2/1/12/6) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 907	10,724	8,024±0,006
6.	EHEA-3 / P 709 (2/1/12/6) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 908	10,197	8,034±0,013
7.	EHEA-1 / P 710 (15/5/1/0) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 909	11,206	7,212±0,012
8.	EHEA-1 / P 710 (15/5/1/0) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 910	10,981	7,239±0,006
9.	EHEA-2 / P 710 (15/5/1/0) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 911	11,245	7,109±0,013
10.	EHEA-2 / P 710 (15/5/1/0) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 912	10,873	7,119±0,006
11.	EHEA-3 / P 710 (15/5/1/0) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 913	10,562	7,971±0,024
12.	EHEA-3 / P 710 (15/5/1/0) 1000°C, 5 min, 60 MPA - SPS 914	10,591	8,004±0,003





Aspecte microstructurale evidentiare in aliajul EHEA 1 sinterizat

Analiza microstructurala a evidenciat pentru ambele scheme de sinterizare si pentru toate ME sinterizate obtinute o structura formata din cel putin doua tipuri de graunți evidenciatii prin nuanțe de culoare diferite in care se afla inglobate precipitate de culoare inchisa de dimensiuni micronice si submicronice.

Imaginile pun in evidenta un numar relativ mic de pori, fapt ce justifica densificarea aproape completa a materialelor. Nu s-a evidenciat aparitia fazei lichide, sugerand ca sinterizarea materialelor s-a realizat in absenta fazei lichide numai prin mecanisme de difuzie.

Analiza EDAX evidenciază compozitia chimica pe faze a ME de aliaje EHEA sinterizate obtinute. - au remarcat, la nivel microscopic, abateri de la compozitia chimica a aliajelor si impurificarea cu oxigen, in special in cazul aliajelor EHEA 3 si EHEA 2.

Microanaliza chimica calitativa EDAX

Proba	Element (% masa)					
EHEA 1 - SPS 909 zona gri deschis	Ni	Al	Co	Fe	Cr	
	38.3	18.5	14.0	13.9	11.8	
EHEA 1 -SPS 909 zona gri inchis	Cr	Fe	Co	Ni	Al	
	73.3	9.1	5.8	4.3	3.3	
EHEA 1 - SPS 903 zona gri deschis	Ni	Fe	Co	Cr	Al	
	34.03	18.23	18.35	14.90	10.23	
EHEA 1 -SPS 903 zona gri inchis	Ni	Fe	Co	Cr	Al	
	23.83	7.62	7.33	46.97	12.40	
EHEA 2 - SPS 905 zona gri deschis	Ni	Fe	Cr	Al	O	
	36.20	25.38	25.66	9.44	3.28	
EHEA 2 - SPS 905 zona gri inchis	Ni	Fe	Cr	Al	O	
	38.32	10.95	31.17	18.25	0.88	

EHEA 2 - SPS 911 zona gri deschis	Ni	Fe	Cr	Al	O	
	43.60	22.18	16.93	14.18	3.08	
EHEA 2 - SPS 911 zona gri inchis	Ni	Fe	Cr	Al	O	
	22.20	7.42	59.72	10.72	0.00	
EHEA 3 - SPS 907 zona gri deschis	Ni	Fe	Cr	O		
	51.12	29.50	13.68	3.08		
EHEA 3 - SPS 907 zona gri inchis	Ni	Fe	Cr	O		
	11.36	14.61	74.03	0.00		
EHEA 3 - SPS 913 zona gri deschis	Ni	Fe	Cr	O		
	50.28	27.82	18.38	1.93		
EHEA 3 - SPS 913 zona gri inchis	Ni	Fe	Cr	O		
	10.74	9.63	77.86	1.77		
EHEA 1 - SPS 903 precipitate	Cr	Ni	Fe	Co	Al	O
	19.4	29.7	13.1	12.5	13.0	12.2
EHEA 1 - SPS 909 precipitate	Cr	Ni	Fe	Co	Al	O
	5.4	33.7	14.7	20.1	20.1	11.8
EHEA 2 - SPS 905 precipitate	Cr	Ni	Fe	Al	O	
	36.6	22.1	19.2	9.2	13.0	
EHEA 2 - SPS 911 precipitate	Cr	Fe	Ni	Al	O	Si
	29.4	21.2	26.9	9.5	12.5	0.4
EHEA 3 - SPS 907 precipitate	Cr	Fe	Ni	O		
	39.1	20.3	24.3	16.4		
EHEA 3 - SPS 913 precipitate	Cr	Fe	Ni	O		
	31.1	20.9	28.6	19.4		

Valorile duritatii, a modului de elasticitate si a fortei de indentare obtinute pe ME sinterizate supuse testelor de nanoindentare

Tip material	Nr proba	Rugozitatea, Ra (μm)	Duritatea Vickers HV	Modulul lui Young (GPa)
EHEA-1 faza dura	SPS 904	0.22±0.07	1183±57	278±70
EHEA 1 faza moale	SPS 904	0.22±0.07	839±78	239±34
EHEA-2	SPS 906	0.21±0.09	712±29	230±11
EHEA-3	SPS 908	0.27±0.10	607±27	272±43
EHEA-1	SPS 910	0.19±0.14	747±59	254±25
EHEA-2	SPS 912	0.10±0.03	702±25	226±5
EHEA-3	SPS 914	0.15±0.05	523±52	252±37

Valorile duritatii Vickers se situeaza in intervalul 520...850 cu exceptia ME EHEA 1 sintetizat dupa schema de aplicare a impulsului electric 2/1/12/6, pentru care s-au inregistrat doua intervale de valori de duritate HV, ceea ce arata ca materialul EHEA 1 este de tip bifazic cfc-cvc, continand o faza dura si o faza moale. Interesant de semnalat ca modulul de elasticitate pentru faza dura nu se modifica semnificativ, ceea ce arata natura ductila a materialului si abilitatile lui pentru deformare.

ME de aliaje EHEA obtinute prin topire si turnare

Compozitia chimica a ME de aliaje EHEA obtinute prin topire si turnare in matrita de cupru este similara retetei compositionale utilizate la elaborarea acestora. Cele mai mari abateri de la compozitia chimica au fost inregistrate pentru Al.

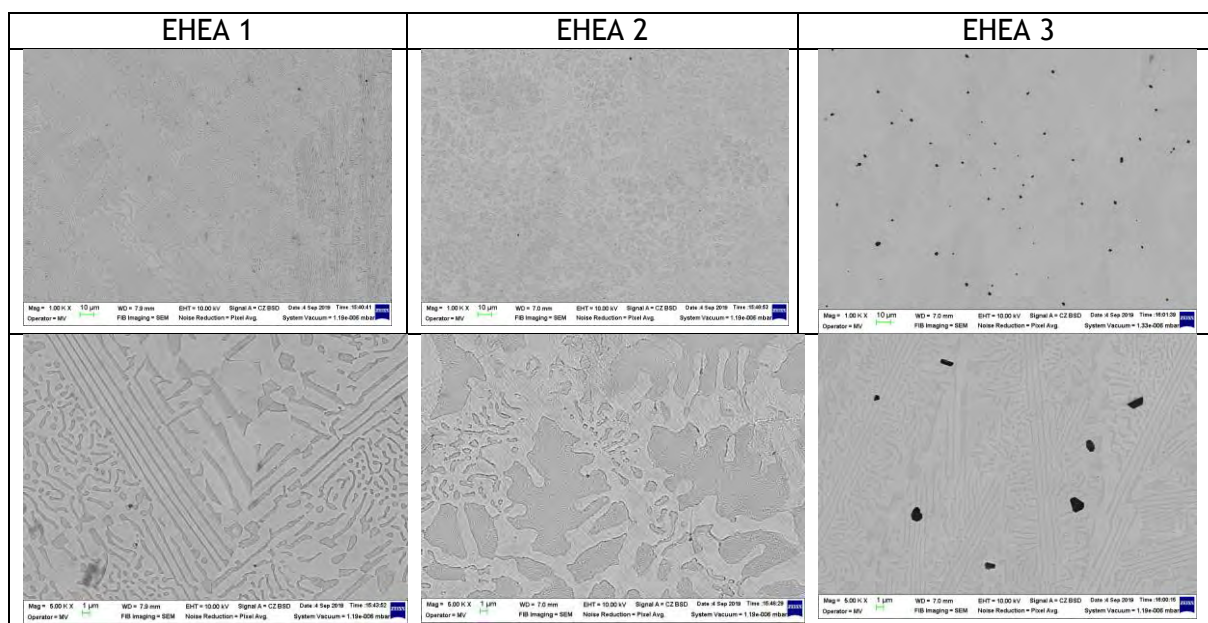
Densitatea materialelor elaborate prin topire si turnare.

Cod proba	m	ρ _{medie}
-----------	---	--------------------

	(g)	(g/cm ³)
EHEA 1	5.751	7.28 ± 0.01
EHEA 2	5.642	7.37 ± 0.30
EHEA 3	5.855	7.36 ± 0.02

Microstructura ME de aliaje EHEA obtinute prin topire si turnare in matrita de cupru

ME de aliaje EHEA elaborate prin topire si turnare in matrita de cupru prezinta o structura hipereutectica, justificata de prezenta in exces a aluminiului in compozitia chimica a ME elaborate. Matricea metalica constituita din faza mai inchisa la culoare este de o faza de eutectic dispusa in retea la limita de graunte.



Aspecte microstructurale evidentiata in ME de aliaje EHEA topite si turnate.

Analiza chimica calitativa EDAX

Microanaliza chimica calitativa efectuata prin spectroscopie de raze X dispersive in energie efectuata pe ansamblul imaginii analizate evidentiaza o usoara scadere a concentratiei de aluminiu, valori ale compozitiei chimice care sunt in discordanta cu cele obtinute prin analiza chimica XRF.

Microanaliza chimica calitativa EDAX efectuata pe ME de aliaje obtinute prin topire si turnare in matrita.

ME	Ni	Co	Fe	Cr	Al
	% atomice				
EHEA 1 - turnat	37,1	17,3	16	15,5	14,2
EHEA 1 - sectiune	36,7	17	16	15,1	15,3
EHEA 1 - laminat	38,5	17,4	16,4	16,1	11,6
EHEA 2 - turnat	44,2	-	20,6	20,1	15,1
EHEA 3 - turnat	47,0	-	19,6	19,2	14,2

Analiza mecanica dinamica

Proprietatile mecanice dinamice ale materialelor pot fi determinate si interpretate utilizand echipamentul de determinare a proprietatilor mecanice dinamice cunoscuta sub denumirea DMA. Aceasta metoda poate furniza informatii importante privind deplasările atomice sau moleculare cu variatia temperaturii sau a frecventei sau a ambelor, de exemplu: difuzivitatea atomilor, pozitia atomilor in retea cristalina, defectele de impachetare - densitatea de defecte si pozitionarea

acestora. Analiza DMA da posibilitatea intelegerii relatiei dintre proprietatile mecanice si structura atomica a materialului.

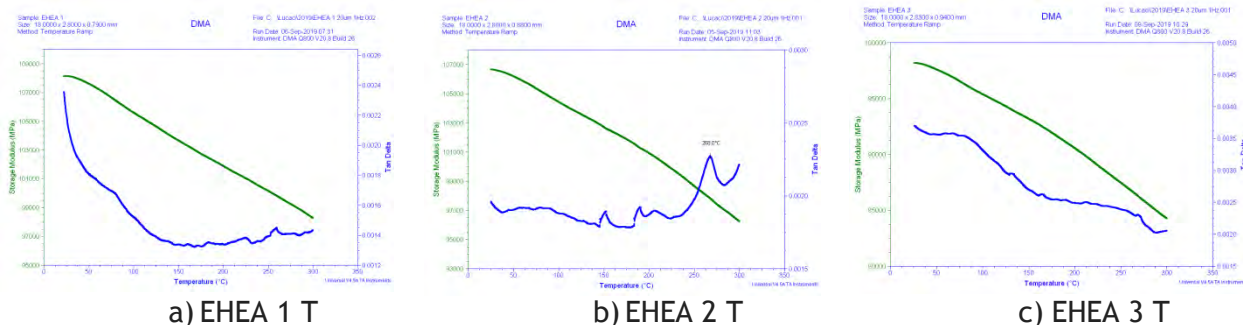
In fapt, analiza DMA determina modulul complex al materialelor atunci cand materialul este supus unei deformari generate de o forta aplicata periodic care este descrisa de urmatoarea formula:

$$E^*(w) = E'(w) + E''(w)$$

in care E^* este modulul complex care reprezinta masura rezistentei materialului la deformare, E' este modulul elastic sau modulul de stocare si reprezinta o masura a energiei elastice stocate in material iar E'' este modulul de viscozitate si este o masura a energiei pierdute.

Frecarea internă este forța care rezistă mișcării dintre elementele care alcătuiesc materialul în timp ce acesta suferă deformare. Frecarea internă este definită ca disiparea energiei mecanice în interiorul unui mediu solid și înseamnă de obicei disiparea de energie legată de abaterile de la legea lui Hooke, așa cum se manifestă prin unele histerezisuri tensiuni-deformatii în cazul încărcării ciclice.

Creșterea rapidă a frecarilor interne indică disiparea evidentă a energiei datorită relaxărilor structurale sub tensiunea periodică aplicată și/sau activării termice pe măsură ce temperatura crește. Această tendință poate include producerea, anihilarea și rearanjarea defectelor din cristale, cum ar fi echilibrarea vacanțelor termice sau recuperarea și recristalizarea după deformarea plastică. Modulul de stocare pentru aliajul dominant FCC scade liniar cu temperatura, în timp ce pentru structurile dominante CVC modulul de stocare devine chiar constant la temperaturi ridicate. Mai multe vârfuri vizibile de frecare internă au fost găsite în aliajele FCC.



Variatia modulului de stocare si a tan-delta (frecarea internă) in functie de temperatura.

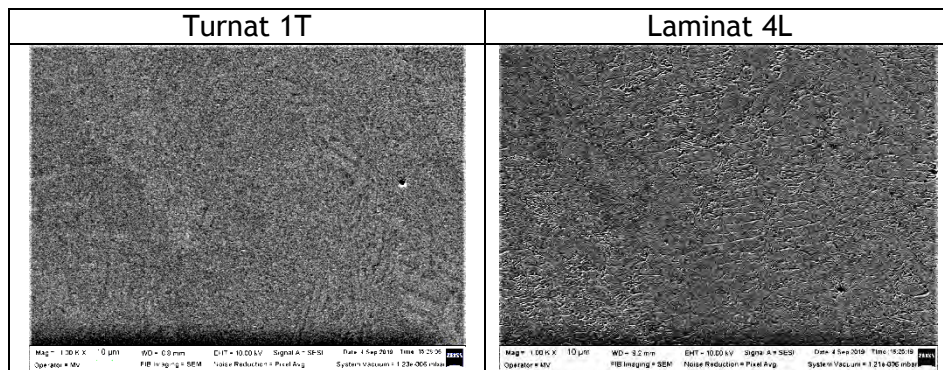
Valorile minime si maxime ale modulului de stocare si ale tan delta

Material	Modul de stocare (GPa)		Tan delta, X 10 ⁻³	
	Max (25 °C)	Min (300 °C)	Max	Min
EHEA 1 T	108	97	2,4	1,4
EHEA 2 T	106	96	2,0	2,3
EHEA 3 T	97	85	3,7	2,1

Cele mai bune valori ale modulului de stocare au fost inregistrate pentru ME EHEA 1 turnat pentru care s-au obtinut si cele mai mici valori ale Tan delata (frecari interne). Aliajul EHEA 2 T prezinta mai multe multe vârfuri vizibile de frecare internă cel mai elocvent situandu-se in dreptul valorii de 268°C pentru care tan delta a prezentat valoarea de $2,31 \times 10^{-3}$.

ME de aliaje EHEA 1 laminat

Analiza microstructurala comparativa evidentiaza influenta deformarii plastice aplicate prin laminare asupra formei si morfologiei graunților cristalini. S-a remarcat tendinta de alungire a graunților paralel cu directia de laminare.

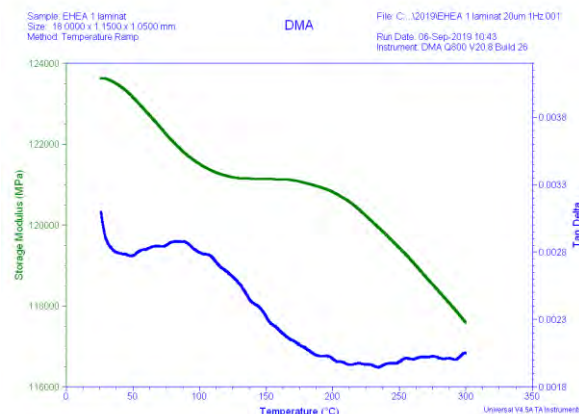
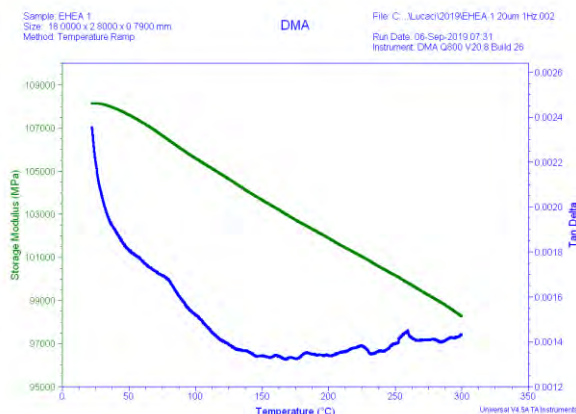


Aspecte structurale comparative EHEA 1 Turnat/Laminat.

Analiza mecanica dinamica evidentiaza o crestere a modulului de stocare fata de materialul turnat dar si o crestere a frecarilor interne induse de deformarea materialului.

Valorile minime si maxime comparative ale modulului de stocare si ale tan delta obtinuta in materialele ETEA 1 T si EHEA 1 L.

Material	Modul de stocare (GPa)		Tan delta, * 10 ⁻³	
	Max (25 °C)	Min (300 °C)	Max	Min
EHEA 1 T	108	97	2,4	1,4
EHEA 1 L	123	117	3	2



Variatia modulului de stocare si a tan-delta (frecarea interna) in functie de temperatura pentru aliajele EHEA 1 T si EHEA 1 L.

Elaborare Referential de fise de produs: A fost elabora un referential de fisa de produs pentru ME de aliaj EHEA 1 obtinute prin sinterizare si prin procedee de topire.

Diseminarea rezultatelor proiectului pe scara larga/Obiectivul stiintific OS2 s-a realizat prin prezentarea orala a lucrarii „Influence of processing route on microstructure and properties of Al_{13.4}FeCrNiCo high entropy alloys”, autori: M. Lucaci, E. Vasile, M. Lungu, E. Manta, A. Iorga, N. Stancu, V. Marinescu, B.G. Sbarcea, D. Talpeanu, la manifestarea internationala Advanced Structures, Materials and Electrical Systems ASMES'2019, 20-22 November 2019, Predeal, Romania care urmeaza sa fie transmisa spre publicare la revista Journal of Optoelectronic and Advanced Materials.

In urma activitatilor realizate in cadrul Fazei 2.a/2019 pentru Obiectivul stiintific OS2 au fost obtinute urmatoarele rezultate:

1. Au fost realizate si caracterizate **3 ME de pulberi mecano compozite de tip EHEA** prin procedeul de aliere mecanica timp de 30 ore in eter de petrol.
2. Au fost realizate si caracterizate **6 ME de aliaje de tip EHEA-S** prin sinterizare utilizand pulberile mecano-compozite obtinute in cadrul prezentei faze.
3. Au fost realizate si caracterizate **3 ME de de aliaje EHEA-T** prin topire cu inductie in vid.
4. A fost realizat si caracterizat **1 ME de aliaj EHEA 1-T** obtinut prin deformare termo-mecanica.
5. A fost realizat un referential de fisa de produs.
6. A fost intocmit Raportul Stiintific si Tehnic (RST) al prezentei etape.
7. A fost transmis spre publicare un abstract la o conferinta internationala.

Principalele concluzii rezultate sunt prezentate dupa cum urmeaza:

- ✓ Pulberile mecano-compozite de tip EHEA obtinute prin aliere mecanica timp de 30 ore prezinta bune proprietati tehnologice de umplere a locasului matritei;
- ✓ Amestecurile de pulberi se prezinta sub forma unor pulberi mecanocompozite de diferite forme si dimensiuni (in general poliedrice sau ovoidale);
- ✓ Analiza EDAX a evidentiat impurificarea cu oxigen a amestecurilor de pulberi, necesitand conditii de protectie suplimentara la manevrarea amestecurilor pe durata procesarii - utilizarea glovebox-ului cu atmosfera protectoare la manipularea amestecului de pulberi;
- ✓ Nu s-a evidentiat aparitia reactiei exoterme la alierea mecanica a amestecului de pulberi;
- ✓ Sinterizarea ME din amestecuri de pulberi nu are loc in prezenta fazei lichide;
- ✓ Microstructura aliajelor elaborate se diferentiaza in functie de metoda de procesare;
- ✓ Valorile duritatii Vickers variaza intre 523 HV si 1182 HV, cele mai mari valori inregistrandu-se pentru materialul EHEA 1;
- ✓ Valorile modulului de elasticitate variaza intre 225 GPa si 278 GPa, cele mai mari valori inregistrandu-se pentru aliajul EHEA 1;
- ✓ Cele mai bune rezultate s-au obtinut pentru ME sinterizate conform schemei de aplicare a impulsului electric (2/1/12/6);
- ✓ ME de aliaje EHEA elaborate prin topire prezinta caracteristici de deformare la rece satisfacatoare.

Stadiul realizarii obiectivului fazei/Obiectivul Stiintific OS2

Se considera ca activitatile Fazei 2.a/2019 prevazute pentru Obiectivul Stiintific OS2 au fost realizate in totalitate si depasite din punctul de vedere al ME propuse (min. 2 ME), fiind realizate 13 ME.

In urma indeplinirii Obiectivelor Stiintifice OS1 si OS2 si activitatilor prevazute in Faza 2.a/2019 a proiectului PN 19310102/2019 s-au obtinut urmatoarele rezultate: **25 modele experimentale (ME)**, din care **12 ME/OS1 (6 ME pulberi compozite ME1-PC...ME6-PC** realizate prin procedeul de macinare mecanica timp de 8 ore in eter de petrol si **6 ME tinte de pulverizare ME1-TP...ME6-TP** sinterizate prin procedeul SPS din pulberile compozite elaborate in cadrul proiectului) si **13 ME/OS2 (3 ME de pulberi mecano compozite de tip EHEA** prin procedeul de aliere mecanica timp de 30 ore in eter de petrol, **6 ME de aliaje de tip EHEA-S** prin sinterizare utilizand pulberile mecano-compozite obtinute in cadrul prezentei faze, **3 ME de de aliaje EHEA-T** prin topire cu inductie in vid, **1 ME de aliaj EHEA 1-T** obtinut prin deformare termo-mecanica), 2 referentiale de fisa de produs (OS1, OS2), 2 abstracte transmise spre publicare in Book of Abstracts a 2 conferinte internationale (OS1, OS2), pagina web a proiectului actualizata si raportul de etapa (OS1, OS2). Se considera ca activitatile Fazei 2.a/2019 prevazute pentru Obiectivele stiintifice OS1 si OS2 au fost realizate in totalitate si se propune continuarea cercetarilor conform planului de lucru al proiectului. Astfel au fost create premisele pentru continuarea cercetarilor propuse a fi realizate in fazele urmatoare ale proiectului PN 19310102/2019.

În cadrul Fazei 2.b/12.09.2019 a proiectului PN 19310102 au fost efectuate activități de cercetare industrială care implică Activitatea 2.1. Realizare și caracterizare modele experimentale de aliaje de Mg (OS3) și Activitatea 2.2. Elaborare referențial: fișa de produs (OS3).

Scopul Obiectivului științific OS3 al Fazei 2.b/2019 a fost realizarea și caracterizarea modelelor experimentale (ME) de pulberi compozite pe baza de Mg și a ME de aliaje de Mg obținute din aceste pulberi compozite prin procedeul SPS (minim 2 ME). De asemenea, a fost întocmit raportul de fază și un referențial de fișa de produs.

În cadrul **Obiectivului științific OS3** au fost efectuate activități de cercetare industrială, care au constat

în (i) realizarea și caracterizarea a 2 ME din amestecuri de pulberi compozite din Mg-Zn (ME1-AM1) și Mg-Zn-Mn (ME2-AM2), precum și (ii) realizarea și caracterizarea a 6 ME (ME1-S...ME6-S) de aliaje de Mg, prin procedeul de sinterizare în plasmă de scanteie (SPS) ale celor două amestecuri de pulberi compozite.

În cadrul experimentărilor/Obiectivul științific OS3 au fost realizate Au fost realizate 2 ME de amestecuri de pulberi compozite pe baza de Mg-Zn 95-5 % atomice, cod ME1-AM1 și Mg-Zn-Mn 94,7-5-0,3% atomice, cod ME2-AM2. Materiile prime folosite în cadrul experimentărilor au fost: pulberi pure de Mg, Zn și Mn, toate pulberile fiind furnizate de Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific, Germania).

Amestecurile de pulberi AM1 și AM2 s-au realizat prin omogenizarea mecanică a pulberilor inițiale, prin procedeul de macinare mecanică timp de 5 ore în eter de petrol într-o moară planetară cu bile de tip Retsch PM 400 cu două porturi, în atmosferă de Ar.

Atât pulberile inițiale de Mg, Zn și Mn, precum și ME de pulberi compozite pe baza de Mg-Zn și Mg-Zn-Mn realizate prin AM, au fost caracterizate din punct de vedere al caracteristicilor structurale (identificare de faze și dimensiune de cristalit), prin analize XRD, fizice (morfologie și dimensiuni particule) și chimice, prin analize SEM. Caracterizarea pulberilor inițiale elementale și a ME de pulberi compozite s-a efectuat conform standardelor în vigoare din punct de vedere fizic, structural, și chimic.

Determinarea calitativă de fază prin difracție de raze X a pulberilor inițiale de Mg, Zn și Mn, precum și a probelor de ME de amestecuri de pulberi macinate mecanic Mg-Zn și Mg-Zn-Mn (AM1 și AM2) s-a realizat cu ajutorul difractometrului D8Discover, Bruker-Germania, configurat pe optică primară cu un tub cu radiație primară de Cu ($\lambda=1.540598\text{\AA}$), oglinda Göebel și pe optică secundară cu un detector 1D LynxEye. Difractogramele au fost înregistrate cu un increment unghiular de 0.04° , la o viteză de scanare de 0.5 s/pas , în domeniu de măsurare $2\theta = 10^\circ-100^\circ$. Analiza calitativă s-a realizat cu ajutorul bazei de date ICDD Release 2014. Considerând fazele cristalografice principale, prin analiza Rietveld au fost determinați parametrii celulei elementare, respectiv dimensiunea medie de cristalit.

Analiza XRD a relevat natura cristalină a pulberilor inițiale de Mg, Zn și Mn, precum și a pulberilor compozite pe baza de Mg, Mg-Zn și Mg-Zn-Mn (ME1-AM1 și ME2-AM2). Din analiza difractogramelor, s-a observat că picurile de difracție sunt ascuțite și înguste, bine definite, corespunzând fazelor cristaline.

- pentru pulberea de Mg, picurile de difracție corespund structurii cristaline hexagonale a Mg având parametrii de rețea $a = 3,206\text{\AA}$ și $c = 5,206\text{\AA}$, în conformitate cu fișa ICDD PDF Nr. 01-089-4244;
- pentru pulberea de Zn, picurile de difracție corespund structurii cristaline hexagonale, cu parametrii de rețea $a = 2,661\text{\AA}$ și $c = 4,945\text{\AA}$, conform fișei ICDD PDF Nr. 01-087-0713;
- pentru pulberea de Mn, picurile de difracție corespund structurii cristaline cubice, având parametrul de rețea $a = b = c = 8,900\text{\AA}$, conform fișei ICDD PDF Nr. 00-020-0180.

În cazul pulberilor compozite de Mg-Zn (ME1-AM1) și respectiv Mg-Zn-Mn (ME2-AM2), s-au evidențiat liniile de difracție corespunzătoare fazelor cristaline de Mg și Zn. De remarcat faptul că, după macinare mecanică, nu s-a detectat prezența oxizilor sau a fierului, ceea ce înseamnă că, atât manipularea pulberilor elementare cât și procesarea acestora prin macinare mecanică, s-a efectuat în mod adecvat.

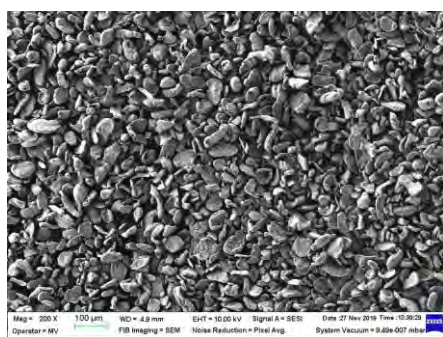
Rezultatele analizei Rietveld a pulberilor inițiale de Mg, Zn și Mn și a pulberilor compozite pe baza de Mg (Mg-Zn și Mg-Zn-Mn), sunt prezentate în tabelul următor.

Rezultatele analizei cantitative Rietveld a pulberilor inițiale de Mg, Zn și Mn, precum și a pulberilor compozite pe baza de Mg (Mg-Zn și Mg-Zn-Mn) macinate mecanic în atmosferă de Ar.

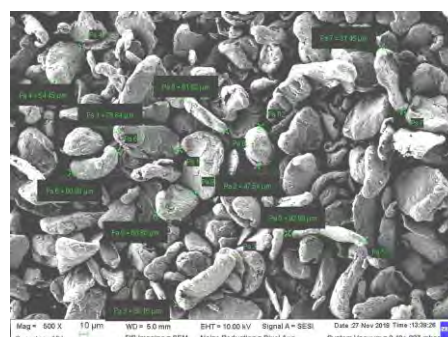
Denumire proba pulbere	Faza cristalografica	Dimensiune de cristalit (nm)	Parametrii celulei	
			<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Mg (Alfa Aesar)	Mg	93,5	3,206	5,206
Zn (Alfa Aesar)	Zn	127,2	2,661	4,945
Mn (Alfa Aesar)	Mn	79,9	$a = b = c = 8,900$	
Mg-Zn (ME1-AM1)	Mg	56,8	3,205	5,205
	Zn	68,5	2,663	4,929
Mg-Zn-Mn (ME2-AM2)	Mg	60,9	3,206	5,205
	Zn	76,4	2,663	4,933

Se remarca efectul de finisare asupra dimensiunii de cristalit a fazelor de Mg si Zn, obtinut in urma procesului de macinare mecanica. Prin urmare, dimensiunea de cristalit a fazelor componente din pulberile compozite ME1-AM1 si ME2-AM2 aliate mecanic, a scazut pentru Mg de circa 1,5-1,6 ori, iar pentru Zn a scazut de circa 1,6...1,8 ori.

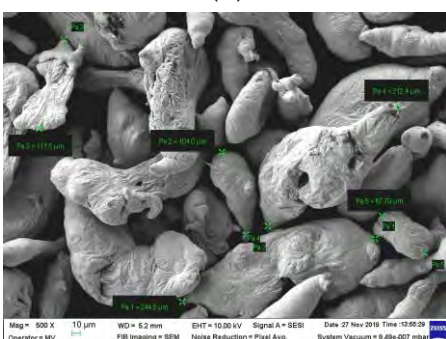
Analiza SEM/EDX a pulberilor initiale de Mg, Zn si Mn, precum si a pulberilor compozite pe baza de Mg (Mg-Zn si Mg-Zn-Mn), s-a efectuat cu un microscop electronic de baleiaj cu sursa de emisie de camp si cu fascicul focalizat de ioni (FESEM-FIB) de tip Auriga Zeiss, dotat cu o sonda EDS SDD, X-Max^N, Oxford Instruments, la mariri diferite (x 200, x 500, x 1000, x 20000, x 50000) si la o tensiune de accelerare de 10 kV.



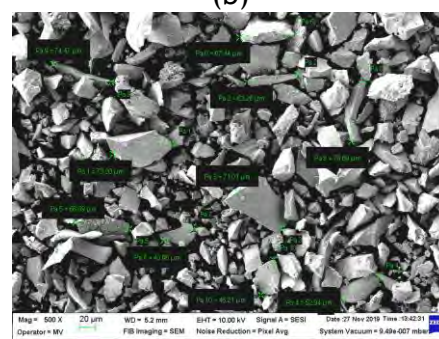
(a)



(b)



(c)



(d)

Imagini de microscopie electronica SEM ale pulberilor initiale:

(a) Mg, x200 si (b) Mg, x500; (c) Zn, x500; (d) Mn, x500.

Din analiza SEM a pulberilor initiale, din punct de vedere al caracteristicilor morfologice, se constata ca, toate particulele de pulberi au forme neregulate (functie de procedeul de obtinere a acestora) si dimensiuni micronice variate. Astfel Mg prezinta particule cu forma neregulata, ovalizata si dimensiuni preponderent uniforme, cuprinse in intervalul 47 - 92 µm, dimensiunea medie de particula fiind de aprox. 69 µm. Zn se prezinta sub forma de particule cu neregularitati accentuate si forme mai lunguiete, iar din punct de vedere dimensional, prezinta o gama dimensionala foarte variata, de exemplu de la 67 µm la 2445 µm, o dimensiune medie de particula fiind de aprox. 775 µm. In ceea ce priveste

pulberea initiala de Mn, din punct de vedere morfologic, particulele de Mn au forma neregulata, cu aspect coltuos si se prezenta, de asemenea, intr-o gama dimensionala variata, in intervalul 40 - 76 μm , avand o dimensiune medie de particula de aprox. 60 μm .

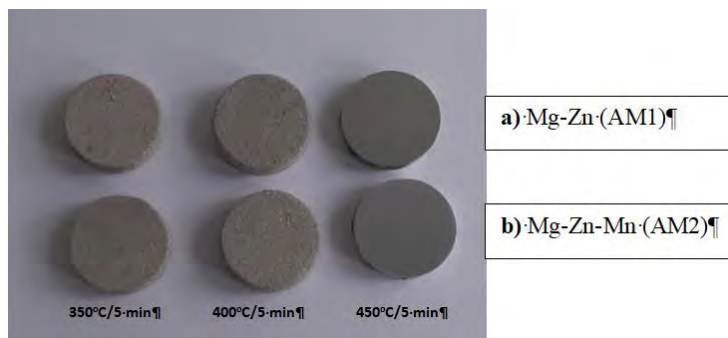
Din analiza compozitiei chimice rezultate din spectrele corespunzatoare ariilor selectate din pulberile initiale, se constata existenta spectrelor fazelor pulberilor initiale de Mg, Zn si Mn.

In cazul pulberilor compozite Mg-Zn si Mg-Zn-Mn, din analiza imaginilor de microscopie SEM se constata o finisare a granulatiei dupa macinare mecanica, cu formarea unor aglomerari de particule, cu dimensiuni uniforme si foarte apropiate, in jur de 40-50 μm si foarte omogene, iar analizele chimice EDX pe ariile selectate din particulele compozite, se constata existenta liniilor spectrale corespunzatoare fazelor constitutive ale pulberilor compozite rezultate, Mg, Zn si Mn.

ME de aliaje de Mg s-au realizat prin procedeul sinterizarii in plasma cu scanteie (SPS) a pulberilor compozite elaborate in cadrul proiectului, la temperaturile de sinterizare de 350-450°C si un timp de mentinere pe temperatura de 5 min, in vid.

Au fost realizate **6 ME de aliaje de Mg (ME1-S...ME6-S)** prin procedeul SPS utilizand pulberile compozite ME1-AM1 si ME2-AM2. ME de aliaje de Mg (ME1-S...ME6-S) au fost realizate sub forma de probe cilindrice sinterizate, utilizand pulberile compozite de Mg-Zn (ME1-AM1) si Mg-Zn-Mn (ME2-AM2) elaborate in cadrul proiectului.

Procesarea pulberilor compozite ME1-AM1 si ME2-AM2, s-a realizat in vid cu o instalatie de sinterizare in plasma de scanteie (SPS) de tip HP D25 (FCT Systeme GmbH, Germania) si matrite de grafit de inalta densitate, cu oala matritei de grafit cu diametru interior de 20 mm si poansoane cilindrice din grafit cu baza cerc de diametru 20 mm. Temperatura de sinterizare a pulberilor compozite a fost de 350-450°C.



Aspectul macrografic al ME-S din aliaje de Mg realizate prin procedeul SPS:

- a) 3 ME-S de aliaj de Mg-Zn 95,5,0 % at. (ME1, ME2, ME3-AM1),
 - b) 3 ME-S de aliaj de Mg-Zn-Mn 94,7-5,0-0,3 % at. (ME4, ME5, ME6-AM2),
- ambele pulberi compozite (AM1 si AM2) fiind sinterizate la 350°C, 400°C si 450°C/5 min.

Caracterizarea celor 6 ME de aliaje de Mg realizate prin procedeul SPS, s-a efectuat din punct de vedere structural (identificare de faze si dimensiune de cristalit, prin analize XRD si microscopie optica, fizic (determinare densitati volumetrice), chimic (determinare compozitie chimica, prin analize EDX) si mecanic (determinare duritate indentata (H_{IT}), duritate Vickers HV, modul de elasticitate (E_{IT})), prin teste de indentare instrumentata.

Determinarea calitativa de faza prin difractie de raze X a probelor de ME de tinte de pulverizare s-a realizat conform modului de lucru prezentat anterior pentru analiza XRD a pulberilor.

Din analiza XRD, pentru ME3-S si ME6-S, rezulta existenta unei structuri monofazice de cristale de solutie solida, cu structura cristalina apropiata de cea a Mg. Rezultatele analizei cantitative Rietveld a probelor de ME3-S si ME6-S sinterizate prin SPS din pulberi compozite Mg-Zn si Mg-Zn-Mn (ME1-AM1 si ME2-AM2) sunt prezentate in tabelul de mai jos.

Rezultatele analizei cantitative Rietveld a probelor de ME sinterizate prin SPS din pulberi compozite pe baza de Mg (AM1 si AM2)

Denumire proba de ME (pulbere folosita la sinterizarea prin SPS)	Dimensiune de cristalit (nm)	Parametrii celulei	
		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
ME 3-S: Mg-Zn (ME1-AM1)	85,8	3,203	5,199
ME6-S: Mg-Zn-Mn (ME2-AM2)	82,2	2,204	5,200

Din analiza rezultatelor analizei XRD se constata existenta unei singure faze cristaline, cu retea hexagonala. Daca ne raportam la parametrul de retea *a*, al celulei elementare a Mg, se constata ca, pentru ME3-S, parametrii de retea ai celulei elementare sunt foarte apropiati de ai Mg. Pentru ME3-S, s-a constatat o reducere a valorii parametrului de retea *a*, cu 1 Å (de la 3,203 Å la 2,203 Å). Acest lucru inseamna ca, in urma procesului de sinterizare, Zn a intrat in faza lichida si s-a acomodat in retea hexagonala a Mg. Pe langa efectul de finisare al dimensiunii de cristalit obtinut in urma procesarii prin macinare mecanica, pentru cel de-al doilea ME (ME6-S), prezenta Mn a contribuit si el la reducerea dimensiunii de cristalit prin reducerea valorii parametrului de retea *a*. Astfel dimensiunea medie de cristalit pentru ME6-S este de 82,2 nm, in comparatie cu cea corespunzatoare ME3-S (85,3 nm), care nu contine Mn.

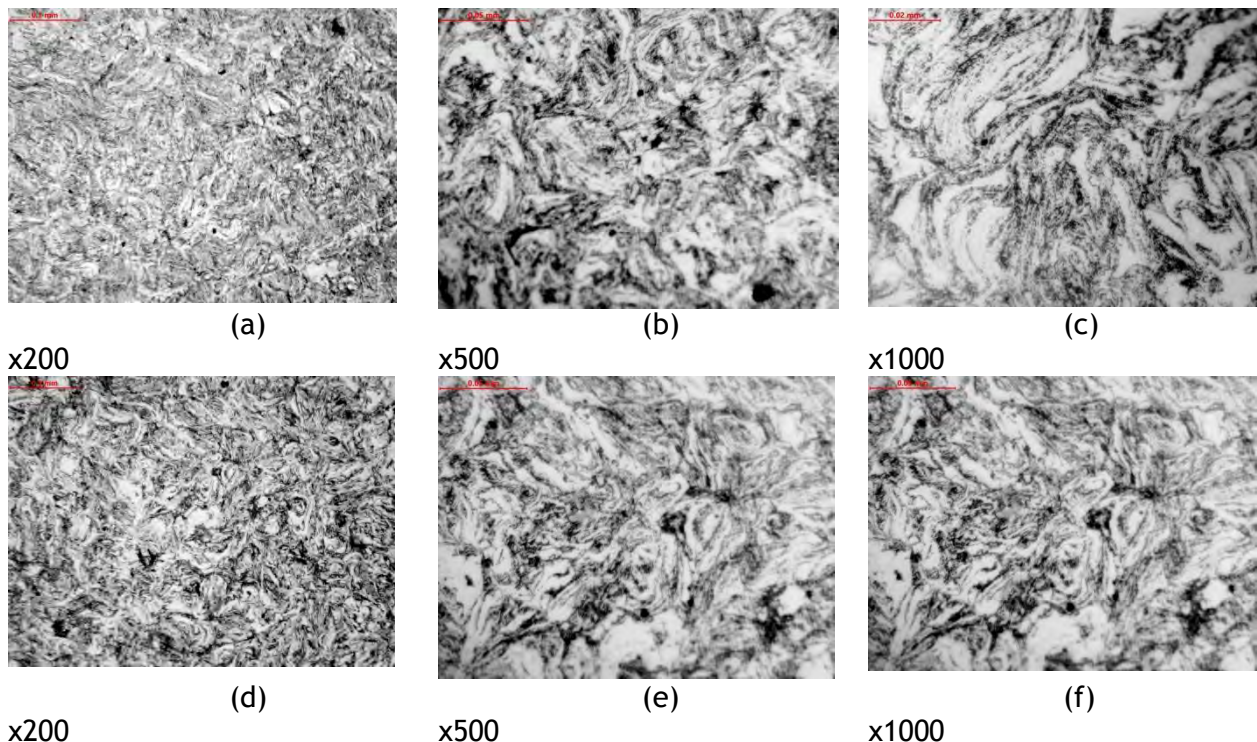
Densitatea ME de aliaje pe baza de Mg elaborate prin procedeul SPS s-a determinat prin metoda volumetrica, avand in vedere gradul mic de compactitate (aprox. 66%) obtinut pe probele sinterizate.

Densitatea probelor sinterizate prin SPS din pulberi compozite pe baza de Mg

Denumire model experimental	Material	T _{sinterizare} /t _{mentinere} (°C)/min	Densitate volumetrica, g/cm ³	Densitate teoretica (ρ _{th}), g/cm ³	Porozitate (P _t), %	Grad de compactitate (ρ _{rel}), %
ME1-S	Mg-5%Zn	350/5	1,1774	1,8063	34,82	65,18
ME2-S	Mg-5%Zn	400/5	1,2039	1,8063	33,35	66,65
ME3-S	Mg-5%Zn	450/5	1,7710	1,8063	1,96	98,04
ME4-S	Mg-5%Zn-0,3%Mn	350/5	1,2013	1,8106	33,65	66,35
ME5-S	Mg-5%Zn-0,3%Mn	400/5	1,2079	1,8106	33,29	66,71
ME6-S	Mg-5%Zn-0,3%Mn	450/5	1,7819	1,8106	1,58	98,42

Densitatile teoretice (ρ_{th}) ale amestecurilor mecanice de pulberi compozite AM1 (Mg-Zn) si AM2 (Mg-Zn-Mn) s-au calculat cu regula amestecului, avand in vedere faptul ca densitatea teoretica a Mg este de 1,738 g/cm³, densitatea teoretica a Zn este 7,14 g/cm³ si densitatea teoretica a Mn este de 7,21 g/cm³. Aceste valori sunt in concordanta cu valorile raportate in literatura de specialitate pentru aliajele de Mg bioresorbabile.

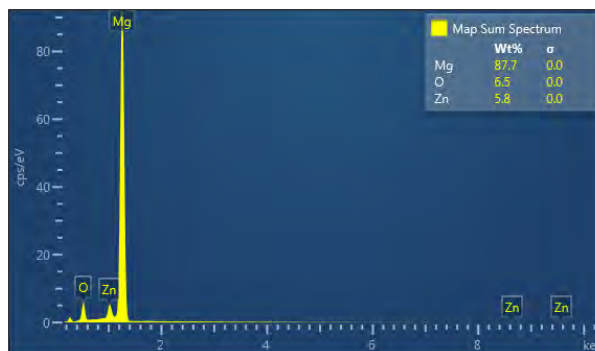
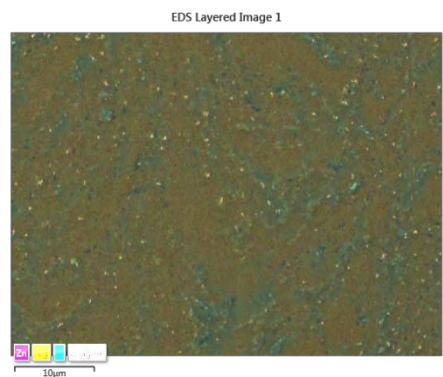
Analiza de microscopie optica (MO), microscopie electronica de baleiaj (SEM) si EDX s-a efectuat pe probe pregatite metalografic (slefuite pe hartie metalografica SiC grit 800, 1000, 1200, 2000, 4000 in mediu apos, lustruite apoi cu suspensie diamantata de 3 μm) pana obtinerea unei suprafete oglinda, pe probe sinterizate de diametru 20,02-20,03 mm si inaltime de 4,7-6,9 mm. Nu s-a folosit atac chimic pentru suprafetele probelor de analizat. Analiza MO a probelor sinterizate s-a realizat la un microscop metalografic inversat Kern OLM 171, la mariri de: x100, x200, x500 si x1000.

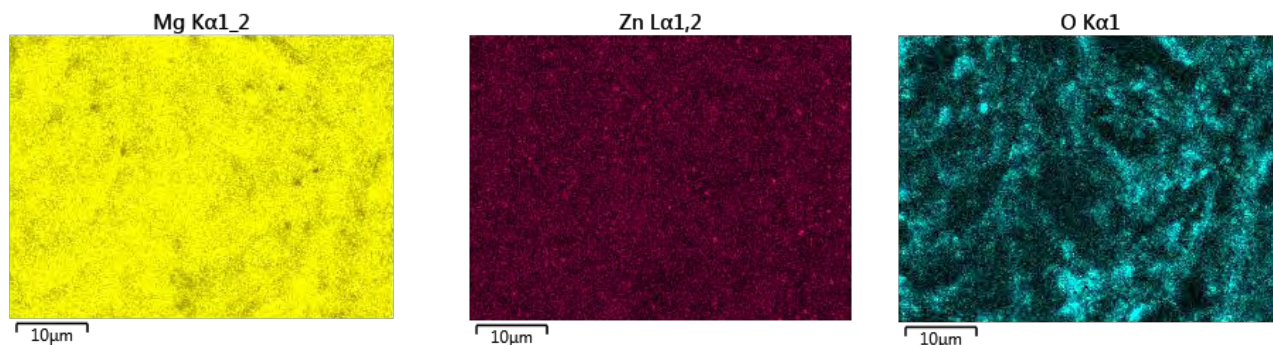


Imagini de microscopie optica ale ME din aliaje de Mg:
(a-c) ME 3-S: Mg-Zn 95-5 % at. (ME1-AM1)) (d-f) ME6-S: Mg-Zn-Mn 94,7-5-0,3 % at. (ME1-AM2)

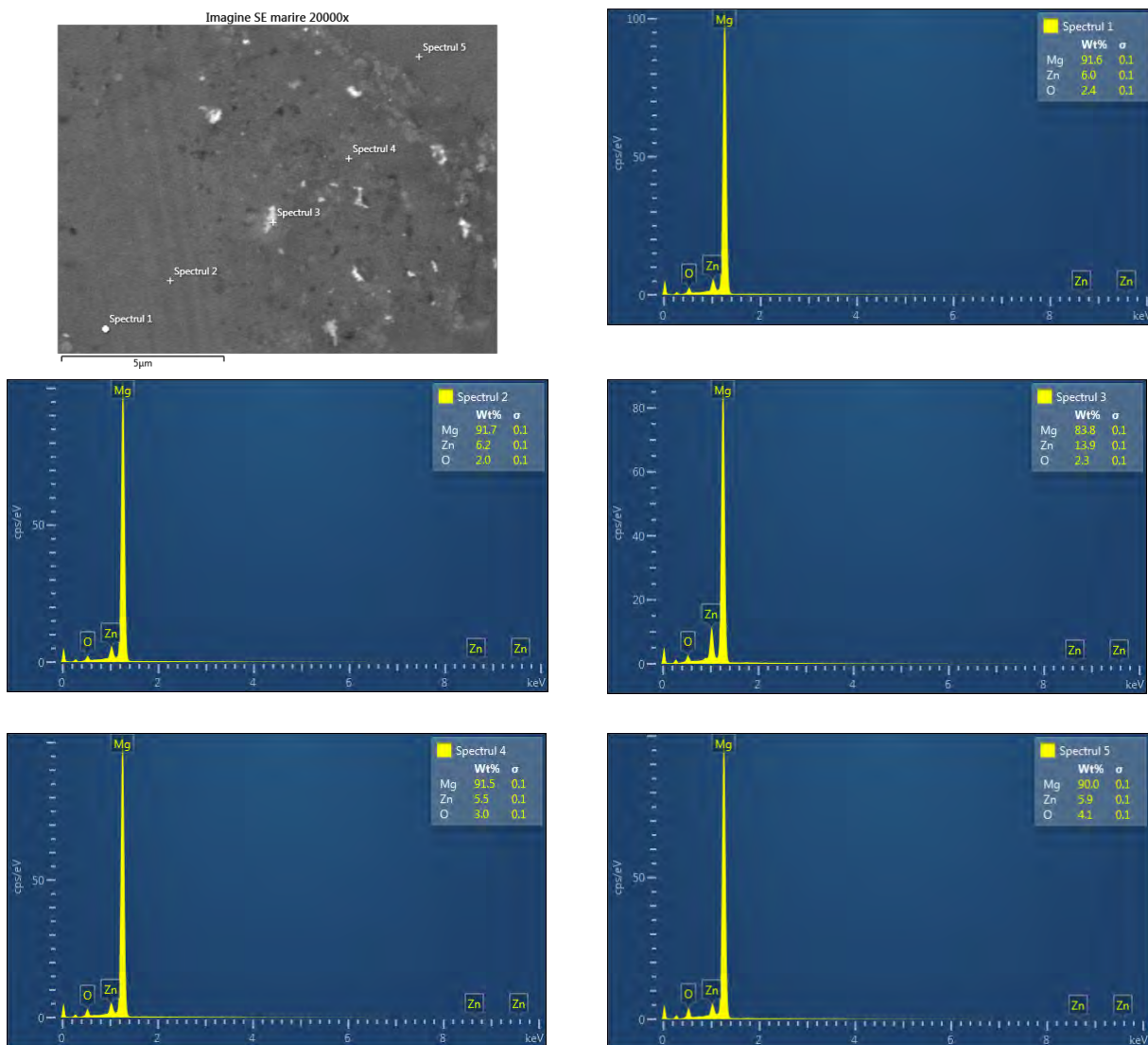
Din analiza imaginilor de microscopie optica ale ME de aliaje pe baza de Mg (ME3-S si ME6-S) obtinute prin sinterizare, se constata, obtinerea unor microstructuri cu un grad mare de omogenitate. Nu se remarca prezenta unor faze suplimentare, asa cum s-a evidentiat si in difractogramele de raze X. Acest lucru inseamna ca, mecanismul de sinterizare a avut loc in faza lichida prin topirea Zn si formarea unei solutii solide omogene.

Din imaginile SEM si analiza EDX ale aliajului de Mg ME3-S elaborat prin SPS se constata ca aliajul Mg-Zn prezinta microstructuri omogene, cu o dispersie uniforma a elementelor Mg si Zn, precum si existenta unor zone nanometrice de Zn topit (100-200 nm) in matricea de baza, cu distributie uniforma pentru aliajul de Mg (ME3-S)). De asemenea, se constata prezenta oxigenului care provine atat de la prelucrarea metalografica dar si din sistemul de analiza. De asemenea, analiza SEM si EDX pentru probele prelevate din ME6-S, releva aspecte asemanatoare in ceea ce priveste caracteristicile structurale si analiza compozitiei chimice.





Rezultate EDX ale ME3-S elaborata prin SPS din pulbere compozita de Mg-Zn (ME3-AM1).



Rezultate EDX ale ME3-S elaborata prin SPS din pulbere compozita de Mg-Zn (ME3-AM1).

Proprietatile mecanice ale ME de aliaje de Mg elaborate au fost determinate prin teste de nanoindentare instrumentata, cu metoda de calcul Oliver & Pharr. Pe fiecare probă s-au efectuat câte 10 măsuratori, fiind prezentate valorile medii.

Valorile duritatii (H_{IT} , HV), modulului lui Young (E_{IT}), adancimii maxime de penetrare a indectorului (h_{max}) si rigiditatii de contact elastic (S).

Proba/cod ME	H _{IT} (GPa)	HV	E _{IT} (GPa)	h _{max} (nm)	S (mN/nm)
Aliaj Mg-5% Zn-0,3% Mn, SPS12, 450°C, 5' (ME6-S)	1,22 ± 0,117	112 ± 11	46 ± 2	3604 ± 158	0,877 ± 0,012
Aliaj Mg-5% Zn, SPS 18, 450°C, 5' (ME3-S)	1,03 ± 0,068	95 ± 6	36 ± 2	3915 ± 120	0,767 ± 0,025
Aliaj Mg-5% Zn-0,3% Mn, SPS10, 400°C, 5' (ME5-S)	0,248 ± 0,069	23 ± 6	10 ± 1,5	7913 ± 955	0,436 ± 0,008
Aliaj Mg-5% Zn, SPS4, 400°C, 5' (ME2-S)	0,130 ± 0,028	12 ± 3	6 ± 2	10697 ± 1028	0,383 ± 0,088
Aliaj Mg-5% Zn-0,3% Mn, SPS17, 350°C, 5' (ME4-S)	0,204 ± 0,030	19 ± 3	11 ± 2	8460 ± 598	0,533 ± 0,079
Aliaj Mg-5% Zn, SPS 3, 350°C, 5' (ME1-S)	0,089 ± 0,036	8 ± 3	9 ± 2	12744 ± 2564	0,68 ± 0,014

**Valorile lucrului mecanic de deformare elastica ($W_{elastic}$), lucrului mecanic de deformare plastica ($W_{plastic}$),
a indicelui de elasticitate (η_{IT}) si a indicelui de plasticitate ($100 - \eta_{IT}$)**

Proba	W _{elast} (nJ)	W _{plast} (nJ)	W _{total} (nJ)	η_{IT} (%)	100 - η_{IT} (%)
Aliaj Mg-5% Zn-0,3% Mn, SPS12, 450°C, 5' (ME6-S)	53,607 ± 1,161	328,28 ± 12,93	381,887 ± 13,371	14,048 ± 0,452	85,952 ± 0,452
Aliaj Mg-5% Zn, SPS 18, 450°C, 5' (ME3-S)	61,364 ± 2,973	370,46 ± 18,887	431,824 ± 17,956	14,237 ± 1,002	85,763 ± 1,002
Aliaj Mg-5% Zn-0,3% Mn, SPS10, 400°C, 5' (ME5-S)	56,57 ± 43,48	1055,78 ± 324,40	1112,35 ± 283,15	5,857 ± 4,664	94,143 ± 4,664
Aliaj Mg-5% Zn, SPS4, 400°C, 5' (ME2-S)	31,558 ± 19,591	1476,192 ± 227,087	1507,71 ± 217,95	2,197 ± 1,658	97,803 ± 1,658
Aliaj Mg-5% Zn-0,3% Mn, SPS17, 350°C, 5' (ME4-S)	67,944 ± 31,644	706,503 ± 396,37	774,45 ± 365,85	11,392 ± 8,969	88,608 ± 8,969
Aliaj Mg-5% Zn, SPS 3, 350°C, 5' (ME1-S)	58,594 ± 12,718	1254,59 ± 428,76	1311,18 ± 416,05	4,868 ± 2,515	95,132 ± 2,515

Aliajele de Mg prezinta variatii ale proprietatilor mecanice, functie de temperatura de sinterizare si de compozitie. Aliajele de Mg-Zn au valori ale duritatii si ale modulului Young mai mici comparative cu cele obtinute pentru aliajele de Mg-Zn-Mn, Mn avand o influenta importanta in finisarea granulatului si implicit, in durificarea matricei. De asemenea, se constata ca valorile duritatii au crescut cu cresterea temperaturii de sinterizare iar in ceea ce priveste valorile modulului Young, cele mai ridicate valori se obtin la cea mai ridicata temperatura de sinterizare.

Diseminarea rezultatelor proiectului pe scara larga/Obiectivul stiintific OS3 s-a realizat prin participare si prezentare (Poster) la „Conference *INGIMED XXth-Biomedical Engineering at the crossroads of concepts in the world and the generations in Romania*” din data de 07.11.2019, cu obtinerea unui Certificat de participare si a unei Diplome de excelenta

In urma activitatilor realizate in cadrul Fazei 2.b/2019 pentru Obiectivul stiintific OS3 au fost obtinute **urmatoarele rezultate:**

1. Au fost realizate 2 ME de pulberi compozite de Mg-Zn, cod ME1-AM1 si Mg-Zn-Mn, cod ME2-AM2, prin procedeul de macinare mecanica;
2. ME de pulberi compozite elaborate au fost caracterizate din punct de vedere fizic, structural si chimic;
3. Au fost realizate 6 ME de aliaje de Mg (ME1-S...ME6-S) prin procedeul SPS utilizand pulberile compozite ME1-AM1 si ME2-AM2 obtinute in cadrul prezentei faze;

4. ME de aliaje de Mg au fost caracterizate din punct de vedere structural, fizic, chimic, mecanic si al comportarii la coroziune;
5. A fost realizat un referential de fisa de produs;
6. A fost intocmit Raportul Stiintific si Tehnic (RST) al prezentei etape;
7. Participare si prezentare (Poster) la „*Conference INGIMED XXth-Biomedical Engineering at the crossroads of concepts in the world and the generations in Romania*” din data de 07.11.2019, cu obtinerea unui Certificat de participare si a unei Diplome de excelenta

Principalele concluzii rezultate sunt prezentate dupa cum urmeaza:

- ✓ Analiza XRD a relevat natura cristalina a pulberilor initiale de Mg, Zn si Mn, precum si a pulberilor compozite pe baza de Mg, Mg-Zn si Mg-Zn-Mn (ME1-AM1 si ME2-AM2);
- ✓ Analiza Rietveld demonstreaza un efect de finisare asupra dimensiunii de cristalit a fazelor de Mg si Zn, rezultat in urma procesului de macinare mecanica, in atmosfera de Ar;
- ✓ Analiza SEM a pulberilor initiale, din punct de vedere al caracteristicilor morfologice, arata ca, toate particulele de pulberi au forme neregulate (functie de procedeul de obtinere a acestora) si dimensiuni micronice variate;
- ✓ Analiza Rietveld a probelor sinterizate prin SPS, cu grad mare de densificare (ME3-S si ME6-S), a relevat existenta unei singure faze cristaline, cu retea hexagonala. Prezenta Mn a contribuit si el la reducerea dimensiunii de cristalit prin reducerea valorii parametrului de retea a.
- ✓ cel mai mare grad de compactitate (98,4% si respectiv 98, 42%), l-au prezentat probele ME3-S si ME6-S, sinterizate la temperatura cea mai ridicata (450°C);
- ✓ Imaginile de microscopie SEM a probelor cu cel mai inalt grad de compactitate, arata ca aliajul Mg-Zn prezinta microstructuri omogene, cu o dispersie uniforma a elementelor Mg si Zn, precum si existenta unor zone nanometrice de Zn topit in matricea de baza, cu distributie uniforma;
- ✓ Probele ME3-S si ME6-S prezinta cele mai bune caracteristici fizico-mecanice, fapt ce le recomanda pentru continuarea cercetarilor in vederea optimizarii parametrilor de procesare si a compozitiilor chimice.

Stadiul realizarii obiectivului Fazei 2.b/Obiectivul stiintific OS3

In urma indeplinirii Obiectivului stiintific OS3 si a activitatilor prevazute in Faza 2.b din 28.11.2019 a proiectului PN 19310102/2019, s-au obtinut urmatoarele rezultate: **8 modele experimentale (ME)**, din care **2 ME pulberi compozite ME1-AM1 si ME2-AM2** realizate prin procedeul de macinare mecanica si **6 ME de aliaje de Mg (ME1-S...ME6-S)** sinterizate prin procedeul SPS si realizate din pulberile compozite elaborate in cadrul proiectului, 1 referential: fisa de produs, 1 participare si prezentare (Poster) la „*Conference INGIMED XXth-Biomedical Engineering at the crossroads of concepts in the world and the generations in Romania*” din data de 07.11.2019, cu obtinerea unui Certificat de participare si a unei Diplome de excelenta si 1 raport de etapa.

Se considera ca activitatile Fazei 2.b/2019 prevazute pentru Obiectivul stiintific OS3 au fost realizate in totalitate si depasite din punctul de vedere al ME propuse (min. 2 ME), fiind realizate 8 ME.

De asemenea, in luna noiembrie 2019 au mai fost realizate in cadrul **Obiectivului stiintific OS 1** al proiectul PN 19310102/20191 o participare si prezentare (Poster) la *2nd International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering EmergeMAT, 06-08 November 2019 - Bucharest, Romania* si o participare si prezentare (comunicare orala) la *The first International Conference on Electrical Engineering ICPE-CA, ASMES'2019 - Advanced Structures, Materials and Electrical Systems, 20-22 November 2019, Predeal, Romania*.

In concluzie, toate Obiectivele stiintifice OS1-OS3 ale proiectului Nucleu PN 19310102/2019 prevazute in fazele din anul 2019 au fost indeplinite si se propune continuarea cercetarilor pentru realizarea obiectivelor proiectului OS1-OS3 din cadrul fazelor urmatoare, conform planului de realizare a proiectului.

PN19310103 - Materiale magnetice micro și nano structurate, procese și sisteme cu aplicații în tehnologii emergente

Cercetările din cadrul etapei 1a raportate la obiectivul (O6) au vizat elaborarea unui studiu documentar privind prepararea unui nou material nanostructurat oxidic magnetic biocompatibil utilizat în aplicații medicale (imagistică medicală), din care a rezultat că:

- ✓ pentru aplicațiile biomedicale este preferată utilizarea biomaterialelor magnetice care sunt de obicei utilizate sub formă de particule care pot fi fero-, para-, feri-, antiferi- sau superparamagnetice. Particulele superparamagnetice prezintă avantajul că au o suprafață specifică mare, sedimentează lent și se redispersază ușor și uniform în mediul de dispersie; particulele feromagnetice prezintă proprietăți magnetice foarte puternice;
- ✓ proprietățile magnetice (magnetizarea spontană intrinsecă, anizotropia magnetică, sensibilitatea la câmp înalt, temperatura Curie) depind puternic de dimensiunea și cristalinitatea nanoparticulelor;
- ✓ particulele sferice de magnetită/maghemită cu diametru de 5 - 20 nm, stabile în apă, reprezintă particule ideale pentru cele mai multe forme de diagnosticare sau terapie, prezentând atât biocompatibilitate cât și toxicitate redusă. Suspensia de particule poate fi injectată direct la locul unde este necesar tratamentul;
- ✓ stabilitatea coloidală și mai multe proprietăți magnetice ale fluidului magnetic, preparat pentru injectare, sunt dependente atât de dimensiuni, cât și de chimia la suprafață care dau naștere la repulsii statice și coulombiene.

Nanoparticule de oxid de fier pot avea formă sferică atunci când se prepară în soluție sau în gaz. Cele mai utilizate metode în soluție care conduc la sinteza nanoparticulelor magnetice de oxid de fier (maghemita/magnetită) sferice, pentru bioaplicații include: co-precipitarea, microemulsionarea, precipitarea sau microemulsionarea cu sonare, metoda poliolilor, descompunerea termică a unor precursori complecși, metoda hidrotermală, metoda solvotermală, metoda sol-gel, metoda electrochimică și respectiv piroliza cu atomizare/ Piroliza cu laser CO₂).

Nanoparticulele magnetice sunt bine tolerate fiziologic, însă după ce sunt injectate în circulația sângelui, acestea sunt acoperite rapid de proteinele plasmatică. Acest proces este cunoscut sub numele de opsonizare și este important pentru cazul în care particulele sunt injectate. Opsonizarea face ca particulele să fie recunoscute de sistemul defensiv major al organismului RES (un sistem difuz de celule specializate care sunt fagocitar asociate cu țesutul conectiv al ficatului, splinei și nodulilor limfocitari).

Pentru a evita RES se recurge la reducerea dimensiunilor particulelor prin schimbarea parametrilor de proces sau a tehnicilor de sinteză.

O altă strategie pentru a evita RES este acoperirea suprafețelor care poate schimba proprietățile fizico-chimice intrinseci ale nanoparticulelor.

Particulele care au o suprafață hidrofobă mare sunt acoperite eficient cu componente plasmatică și sunt astfel îndepărtate rapid din circulație, în timp ce particulele care sunt mai hidrofile pot rezista la acest proces de acoperire și sunt îndepărtate mult mai încet din circulație.

Mai mulți compuși cu grupări funcționale de carboxil, fosfat și sulfat sunt cunoscuți că se leagă de particulele de oxid de fier și le stabilizează.

De asemenea, în scop medical, nanostructurile de oxid de fier se pot stabili cu un strat de lanțuri polimere hidrofile.

Polimerul hidrofil cu care se protejează și stabilizează nanoparticulele magnetice în timpul/după procesul de sinteză trebuie să fie biocompatibil pentru a preveni formarea unor agregate mari, schimbarea structurii inițiale și biodegradarea când sunt expuse unui sistem biologic sau unui câmp magnetic.

Una dintre cele mai promițătoare tehnici pentru protejarea și stabilizarea nanoparticulelor magnetice este încapsularea în rețele - matrice polimerice organice.

Încapsularea se realizează fie prin dispersarea nanoparticulelor magnetice într-o fază continuă și încapsularea în polimer (prin precipitare nanoparticulelor magnetice în soluția de polimer), fie prin microemulsie inversă

Pentru prepararea de compozite hidrofile se folosesc dispersanți naturali/polimeri naturali (ex. alginat, albumină, dextran, chitosan, gelatina, acizi polilactici, amidon, lipozomi, etil celuloză) sau polimeri sintetici (polivinilpirolidonă (PVP), copolimerul acid lactic-acid glicolic, polietilen oxid (PEO), polietilenglicolul (PEG), alcoolul polivinilic (PVA), polietilenimina (PEI)).

Prin varierea masei moleculare a (co)polimerului, structurii chimice a polimerului, densității de grefare și a mecanismului de grefare pe suprafața particulelor de oxid de fier este posibilă modelarea proprietăților nanoparticulelor oxidice magnetice.

Microfirele feromagnetice pot constitui elementele active ale unor senzori. Acestea pot fi utilizate și într-o gamă largă de aplicații în aeronautică (aviație), cum ar fi senzor de câmp magnetic, senzor de tensiuni mecanice sau de temperatură. Avantajele unor astfel de senzori sunt masa lor mică, dimensiunile reduse și costul redus, toate acestea ne conduc la ideea că acești senzori pe bază de microfire feromagnetice sunt candidați pentru vehicule aeriene mici fără pilot -drone. În figura de mai jos sunt sugerate posibile locuri în care ar putea fi montați diferitele tipuri de senzori.

Senzorii de câmp magnetic pot fi utilizați, de exemplu, în scopuri de navigare pentru determinarea poziției. Ei pot înlocui sau cel puțin ajuta busolele existente. O altă posibilă aplicare a senzorilor magnetici este în unitățile de măsură inerțiale, unde pot fi folosiți ca senzori inerțiali împreună cu un accelerometru și giroscop.

Având în vedere faptul că alți senzori pot fi sensibili la câmpurile magnetice perturbatoare, senzorii bazați pe microfirele feromagnetice pot fi utilizați pentru monitorizarea câmpurilor magnetice perturbatoare care apar, de exemplu, din surse electrice, dispozitive electrice/electronice și cabluri electrice plasate pe plăcile de comandă. Aceste date de ieșire pot fi utilizate în consecință pentru a compensa câmpurile magnetice perturbatoare menționate.

Senzorii bazați pe microfirele feromagnetice pot fi utilizați ca senzori de temperatură, de exemplu, pentru monitorizarea mediului ambiant sau pentru măsurători meteorologice. Senzorii de temperatură pot fi de asemenea utilizați pentru că nu necesită compensarea dependenței de temperatură, acest lucru reprezintă o problemă în cazul că multor tipuri de senzori datorită faptului că ei sunt caracterizați prin sensibilitate încrucișată și dependență de temperatură nu este neglijabilă.

Senzorii de tensiune pe bază de microfire oferă o mare promisiune, de exemplu, pentru monitorizarea construcției avioanelor și monitorizarea integrității structurii. De asemenea, sarcina operațională (încărcarea masică) poate fi monitorizată cu acest tip de senzori. Acești senzori pot dovedi, de asemenea, valoarea lor în testarea oboselii sau detectarea fisurilor. Acești senzori pot fi absolut fără contact. Acest fapt, coroborat cu dimensiunile reduse ale microfirelor, oferă posibilitatea integrării lor direct în material. Microfirele pot fi ușor introduse în mai multe tipuri diferite de structuri, fără a cauza deteriorări structurale sau fără a afecta negativ caracteristicile materialelor. Alături de numeroasele sale avantaje, ei au o limitare - senzorii pot fi utilizați doar în interiorul materialelor nemagnetice.

Pentru modelarea numerică a proprietăților magnetice ale microfirelor magnetice problema descrisă îndeplinește condițiile regimului magnetostatic (MS). Ipotezele definitorii ale acestui regim sunt:

- corpurile sunt imobile;
- marimile fizice sunt constante în timp;
- nu au loc transformări de energie, deci vom presupune densitatea de curent nulă;
- interesează distribuția câmpului magnetic, care nefiind influențată de câmpul electric vom presupune ca acesta din urmă este nul.

Pentru o magnetizare $M = 1.19e^6 A/m$ se obțin următoarele rezultate:

Modelarea numerică pentru un microfir de diametrul 7 μm

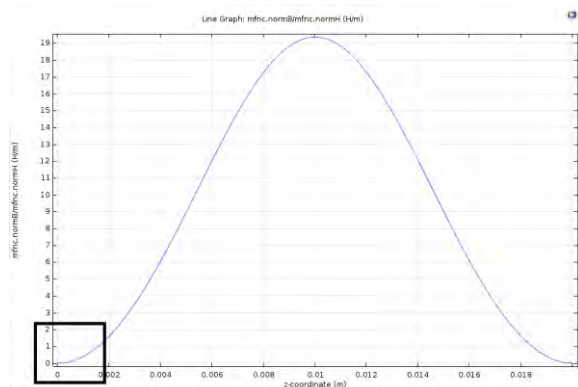


Figura 17. Variatia permeabilitatii in lungimea firului magnetic

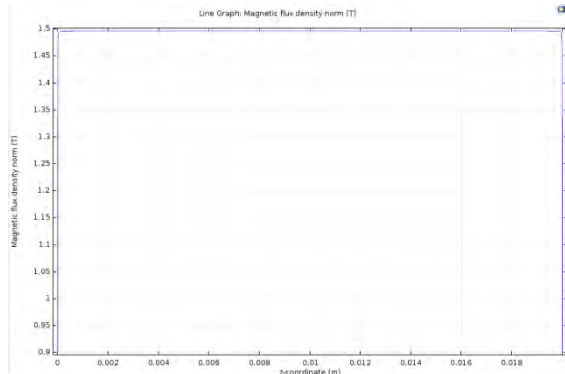


Figura 18. Variatia inductiei magnetice B in lungimea firului magnetic

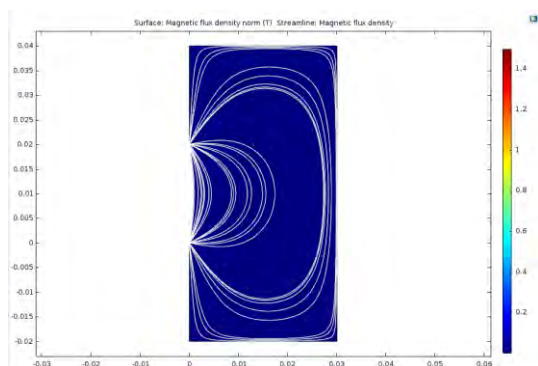


Figura 19. Liniile campului magnetic

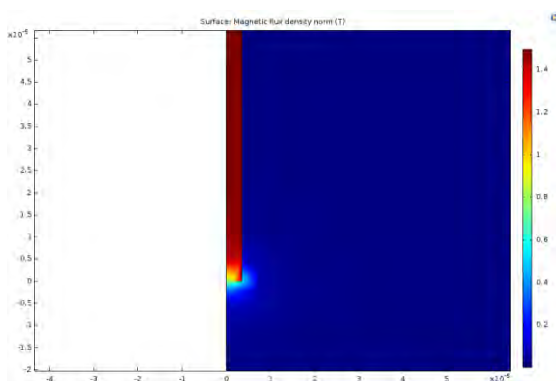


Figura 20. Campul magnetic la unul din capetele firului in harta de culoare

Modelarea numerica pentru fir de diametru $1\mu\text{m}$

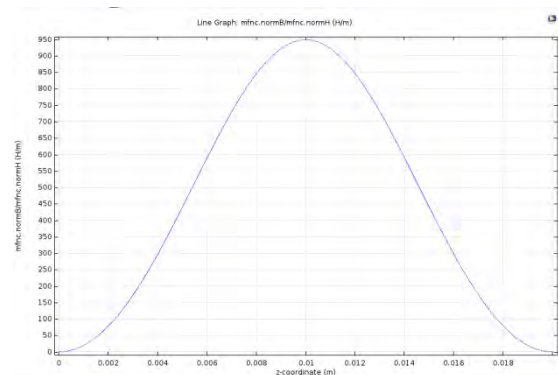


Figura 21. Variatia permeabilitatii in lungimea firului magnetic

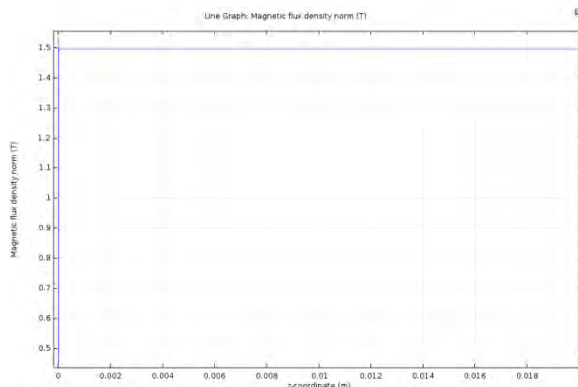


Figura 22. Variatia inductiei magnetice B in lungimea firului magnetic

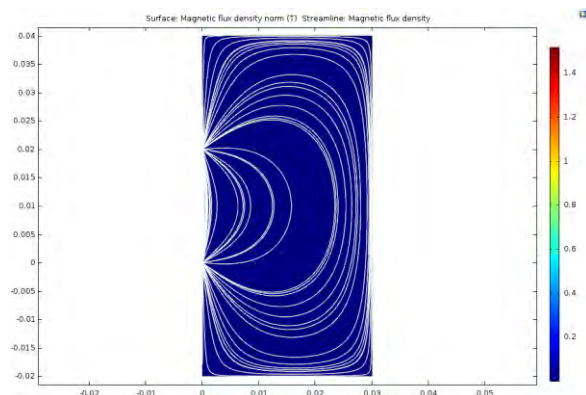


Figura 23. Liniile campului magnetic

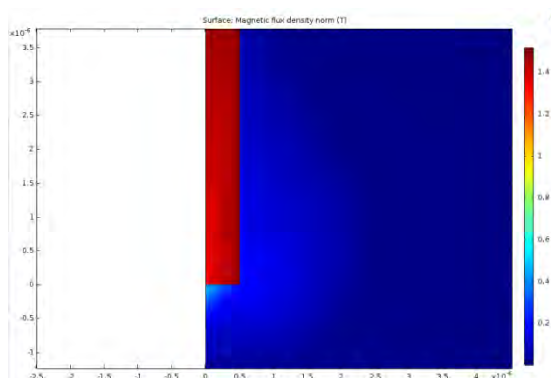


Figura 24. Campul magnetic la unul din capetele firului in harta de culoare

Stadiul realizării obiectivului Fazei 1b

În cadrul etapei 1b, în cadrul obiectivului 2 a fost testat sistemul de recuperare; s-au realizat o serie de teste de temperatură. Astfel cuptorul a fost încălzit până la temperatura de 1200 °C și a fost cronometrat timpul în care atinge această temperatură. (unitatea de control a temperaturii a fost programată pe puterea ei maximă). Temperatura programată a fost atinsă în 4 ore jumătate, iar inerția cuptorului a fost de 2 K, atingându-se pentru scurt timp temperatura de 1202 °C. De menționat este faptul că această inerție poate fi redusă dacă puțin înainte de a se atinge temperatura de 1200 °C, variatorul de putere este reglat pe o putere mai mică. Diferite grafice obținute în urma măsurărilor termice sunt prezentate în figura 1.1

Obiectivul principal al acestei etape, pentru obiectivul 3, a constat în realizarea unui studiu documentar privind eficacitatea electromagnetica (SEdB) a panourilor de tip ghid de undă și a materialelor cu proprietăți magnetice și evaluarea proprietăților de ecranare electromagnetica a materialelor compozite alcătuite din structuri de ghiduri de undă de tip fagure obținute folosind tehnologia 3D printing și materiale cu proprietăți magnetice inserate în interstițiile panoului fagure. În prima parte au fost studiate aspectele referitoare la ecranarea electromagnetica a panourilor de ghiduri de undă. Efectul de ecranare electromagnetica se datorează modului de funcționare a ghidurilor de undă sub frecvența de tăiere. Frecvența de tăiere a ghidului de undă este frecvența sub care ghidul de undă nu va mai transmite undă electromagnetica și este dată de dimensiunea secțiunii transversale a ghidului de undă. Eficacitatea ecranării electromagnetice a unui ghid de undă depinde de raportul dintre lungimea ghidului și dimensiunea sa transversală. În ceea ce privește panourile metalice perforate, au fost efectuate cercetări care au implicat simulări prin metoda elementelor finite ce au dus la concluzia că SEdB a unui panou de ghiduri de undă depinde în primul rând de dimensiunea transversală și lungimea fiecărui ghid de undă și este aproape independentă de numărul de ghiduri de undă. Panourile de ghiduri de undă propuse în cadrul proiectului vor fi realizate prin acoperirea cu un strat metalic a unei structuri obținute dintr-un material dielectric prin tehnologia 3D printing. În acest caz, trebuie luat în considerare efectul pe care îl are grosimea stratului metalic asupra eficacității ecranării panourilor de ghiduri de undă astfel realizate. În acest sens, considerându-se cazul cel mai dezavantajos în care ghidurile de undă au doar un singur strat de metal, s-a aratat că SEdB a panoului nu depășește SEdB a stratului metalic. De asemenea, la nivel experimental s-a aratat că o creștere a grosimii stratului metalic peste 2 μm nu a condus la o îmbunătățire suplimentară a SEdB a panoului de ghiduri de undă. Un alt subiect al acestei faze l-a constituit ecranarea electromagnetica a materialelor cu proprietăți magnetice. Ecranarea electromagnetica a materialelor magnetice se bazează în principal pe mecanismul de absorbție care este cu atât mai mare cu cât permeabilitatea magnetică este mai mare. Materialele magnetice sunt relativ buni absorbanti de energie la frecvențe joase în comparație cu materialele nemagnetice. Evaluarea lui SEdB într-o manieră realistă depinde de utilizarea valorii corecte a permeabilității. Înșă, materialele magnetice sunt supuse și răspund la efectele de mediu externe materialului, unul dintre ele fiind mediul magnetic ambiental. Cazul tipic al unui ecran plasat în campul magnetic terestru de tip DC peste care se suprapune un camp magnetic de 50/60 Hz care produce un efect de histererezis și (la un minim)

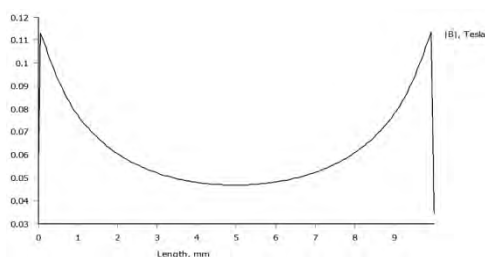
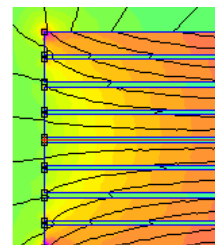
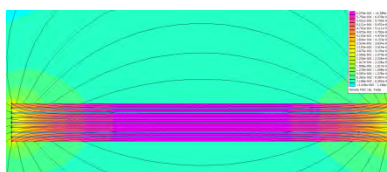
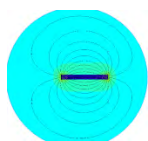
semnalul de ecranat permite estimarea unei permeabilitati efective, μ_e , care sa fie folosita pentru calcularea SEdB si care este de ordinul unei zecimi din permeabilitatea maxima, μ_m . Materialele compozite realizate prin incorporarea intr-un material gazda (matrice) a unor incluziuni (particule) cu dimensiuni mult mai mici decat lungimea de unda in amestec pot fi analizate folosind metoda omogenizarii. Atunci cand un astfel de material compozit este plasat in camp electromagnetic, campul electromagnetic se imprastie ca si cum s-ar imprastia dintr-un obiect cu proprietati echivalente cu cele efective, ϵ_{ef} , μ_{ef} , σ_{ef} care pot fi definite folosind anumite reguli de amestecare cum ar fi cea a lui Bruggeman. In cadrul proiectului vor fi realizate placi cu proprietati de ecranare electromagnetica alcatuite din structuri conductive de tip fagure ale caror interstitii (ghiduri de unda) sunt umplete cu diferite micro/nano pulberi cu proprietati magnetice. Folosind imprimanta tridimensionala din dotarea Institutului, se vor realiza placi perforate de tip fagure dintr-un material dielectric (ABS) care vor fi acoperite pe toate fetele cu un strat de material conductor, obtinandu-se astfel o structura conductiva neomogena cu proprietati de ecranare electromagnetica. In final, perforatiile placilor de tip fagure (devenite ghiduri de unda) se vor umple cu diferite micro/nano pulberi cu proprietati magnetice. Se previzioneaza ca eficacitatea ecranarii electromagnetice (SEdB) a unor astfel de materiale va fi data de eficacitatea ecranarii structurii de tip ghid de unda (fagure) la care se adauga contributia materialului cu proprietati magnetice inserat in ghidurile sale de unda. Folosind relatiile teoretice existente, a fost calculata SEdB ale unei structuri de tip ghid de unda (fagure) acoperita cu un strat de argint si cea unui material magnetic compozit (rasina epoxidica + pulbere de fier) cu aceeasi grosime ca cea a panoului fagure. Rezultatele obtinute indica faptul ca adaugarea materialului magnetic aduce o imbunatatire a SEdB a panoului fagure atat in camp departat cat si in camp apropiat si ca aceasta imbunatatire depinde atat de proprietatile materialului magnetic cat si de grosimea lui. Desi un numar substantial de compusi multiferoici monofazici au fost investigati pe larg, nu s-a descoperit inca un material care sa prezinte un cuplaj magnetoelectric mare si util din punct de vedere tehnologic la temperatura camerei. O solutie a fost dezvoltarea de materiale compozite multiferoice.

Magneții permanenți (MP) sunt componente critice pentru motoarele electrice și generatoarele de energie. Proprietățile cheie ale magneților permanenți, în special coercitivitatea și magnetizarea remanentă, depind puternic de microstructură. Înțelegerea procesării metalurgice, a stabilității fazelor și a modificărilor microstructurale sunt esențiale pentru proiectarea și îmbunătățirea magneților permanenți.

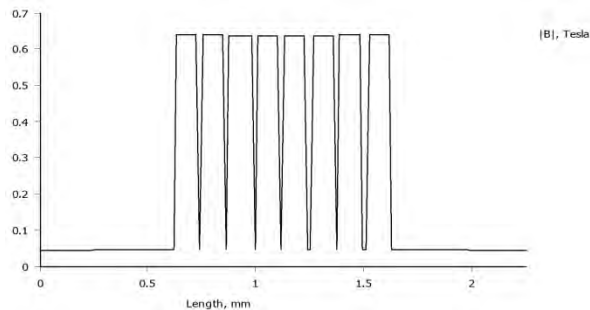
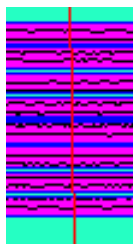
Simularea pe calculator este o punte de legătură între teoriile și observațiile experimentale. În modelarea și analiza bazată pe fizica formează o legătură între proprietățile microscopice și macroscopice

In cadrul etapei actuale s-au urmarit:

Modelarea proprietatilor magnetice ale nanofirelor feromagnetice. Astfel a fost utilizat programul FEMM 42, obținându-se următoarele:

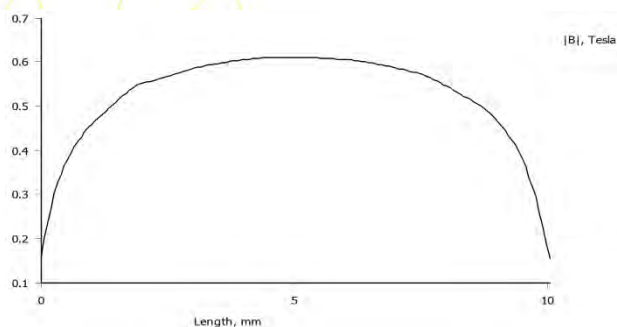
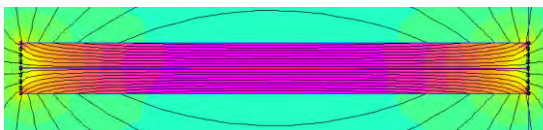
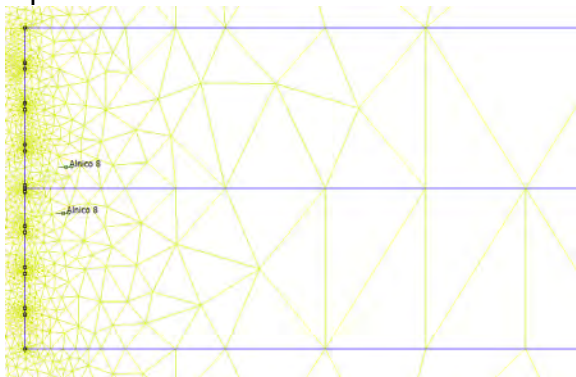


Variatia inductiei, longitudinal, dupa linia rosie trasata simetric intre cele 8 fire

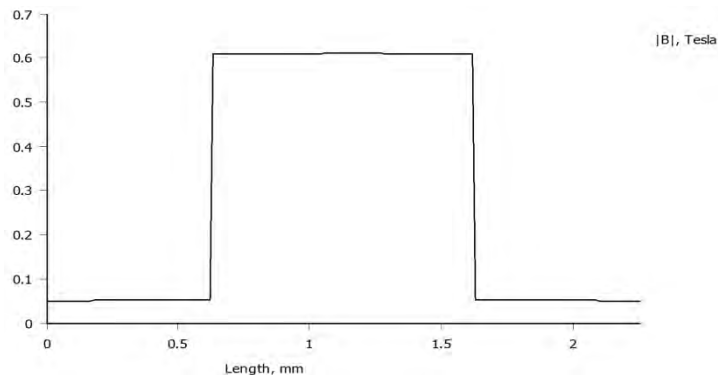
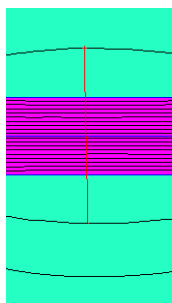


Variatia inductiei, transversal ,dupa linia rosie trasata perpendicular pe cele 8 fire

Daca luam in considerare ca spatial dintre fire este foarte mic, in raport cu dimensiunea mica a microfirelor, putem considera cele opt fire ca un intreg si putem determina inductia axiala si cea perpendicular astfel:



Variatia inductiei longitudinal, dupa linia rosie.



Variatia inductiei transversal, dupa linia rosie.

Elementul finit micromagnetic poate fi un instrument foarte precis pentru a analiza comportamentele magnetice. Acesta poate fi utilizat pentru a investiga fenomenul multi-domeniu în nano-dispozitive și determinarea proprietăților magnetice ale suportului de înregistrare, cum ar fi modurile de inversare, timpul de comutare și câmpul de comutare, în special atunci când mărimea graunților și numărul de graunți pe bit se apropie de limitele fizice.

Compozitele multiferoice sunt definite ca fiind compusi in care starile electrice, magnetice si piezoelectrice sa coexiste in interiorul materialului. In compozitele multiferoice fazele de ordonare feroice sunt separate fizic unele de altele, spre deosebire de multiferoicii monofazati, care sunt compusi omogeni si izotropi chimici. Dintre toate tipurile de compozite, atentia a fost atrasa de compozite ME de tip 2-2 ce utilizeaza straturi magnetostrictive si piezoelectrice si pentru care s-a gasit un coeficient ME de cateva sute de milivolti per centimetru Oe la temperatura ambianta, datorita reducerii problemelor de scurgeri. Geometria unui compozit laminat este structura „sandwich”, unde stratul piezoelectric este intre doua straturi magnetostrictive. La aplicarea unui camp magnetic, deformarea din stratul magnetostrictiv este transferat stratului piezoelectric, rezultand sarcini electrice. Compozitele ME pot fi realizate in diferite configuratii [4.1-4.5] inclusiv disc, dreptunghiulare si inel. Aceste configuratii diferite pot opera in numeroase moduri de vibratie. Pana in prezent, au fost raportate diferite compozite laminate cu diferite compozitii de material de PZT sau PMN-PT si magnetostrictivul Terfenol-D sau metglas. Dintre aceste laminate, laminatele ME bazate pe PZT prezinta coeficienti de tensiune magnetoelectrice, de ordinul a catorva V / cm · Oe. In ultimii ani, metglasul este folosit pe scara larga ca material magnetostrictiv datorita coeficientului sau piezomagnetic foarte mare, comparativ cu cel al altor materiale magnetostrictive. Lipirea celor doua straturi de aliaj magnetic si ceramica piezoelectrica s-a efectuat cu lianti de polimer. Durata vietii in astfel de compozite ME sunt determinate de polimerii lianti utilizati. Diferite compozite ceramice laminate cu faza magnetica realizata din ferita au fost raportate pentru diferite cupluri de material (Tabelul I).

Tabel 1. Variate faze constituente utilizate pentru compozitele ceramice ME.

Faza piezoelectrica	Faza magnetica
BaTiO ₃ (BTO)	Ferita de Ni (NFO)
PZT	Ferita de Co (CFO)
Pb(Mn,Nb)O ₃ (PMN)	Ferita de Li (LFO)
PbTiO ₃ (PTO)	Ferita de Cu, ferita de Mn
(Sr,Ba)Nb ₂ O ₅	(La,M)MnO ₃ (M=Ca, Sr)

Cuplajul la interfata este dependent de neomogenitatile suprafetei si reactia chimica dintre constituinti in timpul sinterizarii, precum si deformatiilor neajustate.

Ca un rezumat, fig. 14, prezinta cele mai bune valori ale lui α_{ME} obtinute pentru diferite combinatii de material in compozit ME bulk si sub forma de film avand diferite conectivitati 0-3, 1-3 si 2-2 [4.6].

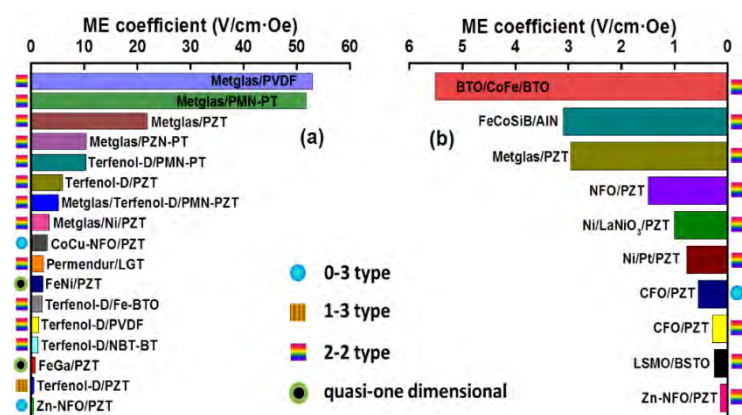


Fig. 14. Valori ale coeficientului de cuplaj ME la rezonanta in diferite sisteme de material: (a) bulk si (b) compozit ME pe baza de film. [4.1, 4.3, 4.4, 4.5,].

Avand in vedere ca rezultatele preconizate pentru atingerea obiectivelor fazei I au fost indeplinite (studiu privind obtinerea materialelor compozite multiferoice), se considera oportuna

continuarea proiectului cu faza II in titulata „Realizare si caracterizare a ME de materiale, procese si sisteme cu aplicatii in tehnologii emergente conform Ob 5”.

Pentru obiectivul 2., în prezenta etapă pentru testarea sistemului s-au realizat o serie de teste de temperatura. Astfel cuptorul a fost încălzit până la temperatura de 1200 °C și a fost cronometrat

timpul în care atinge aceasta temperatură. (unitatea de control a temperaturii a fost programată pe puterea ei maximă). Temperatura programată a fost atinsă în 4 ore jumătate, iar inerția cuptorului a fost de 2 K, atingându-se pentru scurt timp temperatura de 1202 °C. De menționat este faptul ca aceasta inerție poate fi redusă dacă puțin înainte de a se atinge temperatura de 1200 °C, variatorul de putere este reglat pe o putere mai mică. Diferite grafice obținute în urma măsurărilor termice sunt prezentate în figura 1.1

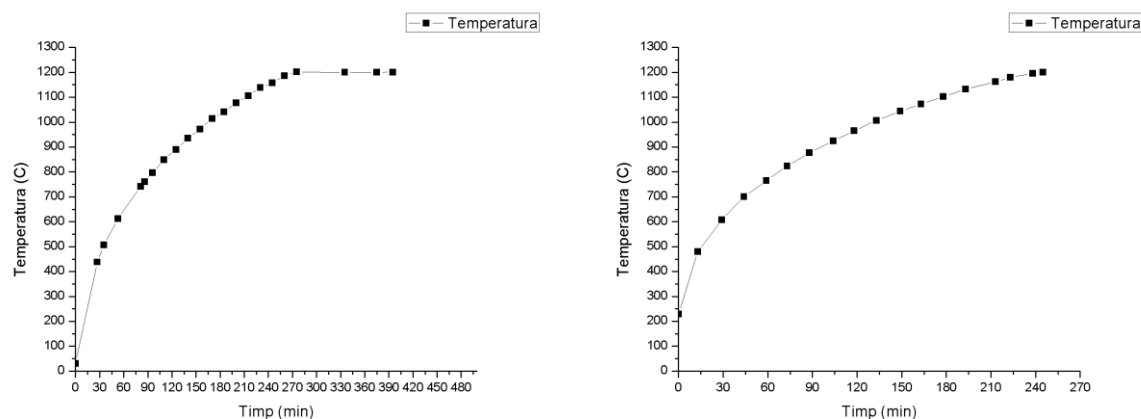


Figura 1.1 Încălzirea cuptorului exprimata in minute

Pentru a determina zona de temperatură omogenă a cuptorului, cuptorul a fost programat pe temperatura de 845 °C, iar un termocuplu a fost plimbat în interiorul tubului. Acest termocuplu a fost introdus în totalitate în interiorul tubului (aceasta poziție reprezintă 0 cm), după care a fost extras din tub cu un pas de 1 cm. Pentru fiecare poziționare a fost lăsat 5 min pentru ca temperatura citită să se poata stabiliza. În figura 1.2 se poate observa variația zonei considerate de noi ca fiind de temperatură omogenă.

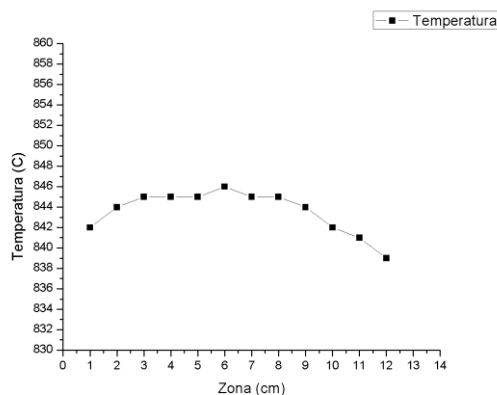


Figura 1.2 Determinarea zonei de temperatură omogenă

Dacă la testarea instalației de vid a fost înregistrat un vid de $5,2 \times 10^{-8}$ mbar, atunci când sonda a fost montata pe incinta tubului de tratament, vidul înregistrat a fost de $2,1 \times 10^{-7}$ mbar așa cum poate fi văzut din figura 1.2



Figura 1.2 Nivelul vidului înregistrat în incinta camerei de tratament

În urma realizării sistemului de reciclare a magnetilor permanenți și a testării acestuia, am concluzionat că parametri obținuți în urma testelor satisfac condițiile critice și necesare unei bune desfășurări de proces, în scopul realizării de pulberi de magneti permanenți reciclați cu o anizotropie ridicată.

În prezenta fază a fost testată și verificată instalația de HDDR. Astfel a fost determinată zona de temperatură omogenă; a fost adaptată instalația de încălzire a sistemului prin adăugarea unui modul de control al temperaturii, pentru a reduce inerția termică la atingerea unei temperaturi programate; a fost finalizat sistemul de inserție/desorptie a gazului.

În cadrul proiectului a fost îndeplinit obiectivul și se consideră oportună continuarea cercetărilor prin începerea testărilor pe diferite deseuri magnetice de Nd-Fe-B cu scopul de a determina temperatura exactă de descompunere a materialului, testarea a diferitelor rate de desorptie, astfel încât să se obțină transferul orientării particulei inițiale către noii grăunți submicronici creați, având ca scop principal dezvoltare de particule de anizotropie ridicată.

Pentru obiectivul 3 au fost prezentate aspectele teoretice privind ecranarea electromagnetică a panourilor de tip fagure și a materialelor cu proprietăți magnetice precum și modul de realizare a unor materiale cu proprietăți de ecranare electromagnetică folosind panouri de ghiduri de undă, având ca precursor tehnologia 3D printing, cu interstiii umplute cu materiale cu proprietăți magnetice. De asemenea, a fost stabilită o modalitate de evaluare analitică a SEdB pentru astfel de structuri compuse din panouri fagure și materiale cu proprietăți magnetice.

În ceea ce privește ecranarea panourilor de ghiduri de undă se desprind următoarele concluzii: SEdB a panourilor de ghiduri de undă depinde de dimensiunile ghidului de undă unitar; la frecvențe joase, SEdB a panourilor de ghiduri de undă obținute prin acoperirea unei structuri perforate dielectrice cu un strat metalic nu depășește SEdB a stratului metalic depus în cazul cel mai dezavantajos în care ghidurile de undă sunt acoperite cu metal doar pe o suprafață.

Concluzii privind ecranarea electromagnetică a materialelor cu proprietăți magnetice:

- SEdB depinde atât de proprietățile materialelor (ϵ , μ , σ) cât și de grosimea lor;
- proprietățile de ecranare ale materialelor magnetice sunt cu atât mai bune cu cât permeabilitatea lor magnetică este mai bună;
- permeabilitatea magnetică a materialelor scade odată cu creșterea frecvenței semnalului electromagnetic;
- folosind unele reguli de omogenizare (de exemplu formula lui Bruggeman) se pot determina parametrii de material efectivi (ϵ_{ef} , μ_{ef} , σ_{ef}) ai materialelor compozite (matrice + material de umplere) și prin urmare și eficacitatea lor de ecranare electromagnetică.

Concluzii privind realizarea materialelor compozite cu proprietăți de ecranare electromagnetică propuse în cadrul proiectului:

- aceste materiale se obțin prin introducerea unor pulberi cu proprietăți magnetice în interstiiile unor panouri de ghiduri de undă;

- panourile de ghiduri de unda se realizeaza prin acoperirea cu un strat metalic (Cu, Ag, Al) a unor structuri dielectrice perforate obtinute folosind tehnologia 3D printing. Structurile dielectrice perforate pot fi realizate din rasini fotopolimerice, poliamida, ABS, Nylon, policarbonat etc.
- pentru umplerea interstitiilor cu pulberi magnetice astfel incat acestea sa ramana fixate in interior, pulberile cu proprietati magnetice pot fi amestecate cu un material polimeric (de exemplu, rasina epoxidica) sau compactate;
- rezultatele calculelor analitice efectuate indica faptul ca umplerea interstitiilor cu materiale magnetice imbunatateste SEdB atat in camp departat cat si in camp apropiat;
- aceasta imbunatatire a SEdB depinde atat de proprietatile materialului magnetic cat si de grosimea lui.

Aceasta lucrare prezinta aspectele teoretice privind ecranarea electromagnetica a panourilor de tip fagure si a materialelor cu proprietati magnetice precum si modul de realizare a unor materiale cu proprietati de ecranare electromagnetica folosind panouri de ghiduri de unda, avand ca precursor tehnologia 3D printing, cu interstitii umplute cu materiale cu proprietati magnetice. De asemenea, a fost stabilita o modalitate de evaluare analitica a SEdB pentru astfel de structuri compuse din panouri fagure si materiale cu proprietati magnetice.

In ceea ce priveste ecranarea panourilor de ghiduri de unda se desprind urmatoarele concluzii:

- SEdB a panourilor de ghiduri de unda depinde de dimensiunile ghidului de unda unitar;
- la frecvente joase, SEdB a panourilor de ghiduri de unda obtinute prin acoperirea unei structuri perforate dielectrice cu un strat metalic nu depaseste SEdB a stratului metalic depus in cazul cel mai dezavantajos in care ghidurile de unda sunt acoperite cu metal doar pe o suprafata.

Concluzii privind ecranarea electromagnetica a materialelor cu proprietati magnetice:

- SEdB depinde atat de proprietatile materialelor (ϵ , μ , σ) cat si de grosimea lor;
- proprietatile de ecranare ale materialelor magnetice sunt cu atat mai bune cu cat permeabilitatea lor magnetica este mai buna;
- permeabilitatea magnetica a materialelor scade odata cu cresterea frecventei semnalului electromagnetic;
- folosind unele reguli de omogenizare (de exemplu formula lui Bruggeman) se pot determina parametrii de material efectivi (ϵ_{ef} , μ_{ef} , σ_{ef}) ai materialelor compozite (matrice + material de umplere) si prin urmare si eficacitatea lor de ecranare electromagnetica.

Concluzii privind realizarea materialelor compozite cu proprietati de ecranare electromagnetica propuse in cadrul proiectului:

- aceste materiale se obtin prin introducerea unor pulberi cu proprietati magnetice in interstitiile unor panouri de ghiduri de unda;
- panourile de ghiduri de unda se realizeaza prin acoperirea cu un strat metalic (Cu, Ag, Al) a unor structuri dielectrice perforate obtinute folosind tehnologia 3D printing. Structurile dielectrice perforate pot fi realizate din rasini fotopolimerice, poliamida, ABS, Nylon, policarbonat etc.
- pentru umplerea interstitiilor cu pulberi magnetice astfel incat acestea sa ramana fixate in interior, pulberile cu proprietati magnetice pot fi amestecate cu un material polimeric (de exemplu, rasina epoxidica) sau compactate;
- rezultatele calculelor analitice efectuate indica faptul ca umplerea interstitiilor cu materiale magnetice imbunatateste SEdB atat in camp departat cat si in camp apropiat;
- aceasta imbunatatire a SEdB depinde atat de proprietatile materialului magnetic cat si de grosimea lui.

In cadrul Obiectivului 4 s-a aratat ca elementul finit micromagnetic poate fi un instrument foarte precis pentru a analiza comportamentele magnetice. Acesta poate fi utilizat pentru a investiga fenomenul multi-domeniu în nano-dispozitive și determinarea proprietăților magnetice ale suportului de înregistrare, cum ar fi modurile de inversare, timpul de comutare și câmpul de comutare, în special atunci când mărimea grăunților și numărul de grăunți pe bit se apropie de limitele fizice. Cu toate

acestea, cererea pentru calculul extensiv a fost, în general limitată datorită timpul extrem de mare pentru realizarea unei modelari (câteva luni). Descoperirile recente în calcul și tehnici numerice, cum ar fi calculul de cluster și FFTM, dețin o posibilitate interesantă pentru micromagnetism, în tratarea problemelor fizice practice cu cerințe satisfăcătoare de viteză și memorie.

Pentru acest obiectiv se propune continuarea activitatilor prin obținerea de nanofire feromagnetice și caracterizarea acestora precum și obținerea și caracterizarea de benzi Alnico. În acest sens au fost începute procedurile de îmbunătățire ale instalației de tras nanofire feromagnetice precum și realizarea unui cuptor de tratament termo-magnetic.

Diseminarea rezultatelor a fost făcută prin transmiterea și acceptarea unei lucrări sub forma de poster la IBWAP 2019 cu titlul „Processing, microstructure and magnetic properties of alnico ribbons”, autori, Eugen MANTA, Eros PATROI, Delia PATROI, Alexandru IORGA, Gabriela SBARCEA

In cadrul Obiectivului 5 s-a aratat ca Compozitul laminat de tip 2-2 este de fapt un ansamblu de unul sau mai multe straturi piezoelectrice cu unul sau mai multe straturi magnetostrictive. Acesta este un compozit realizat prin lipire a doua straturi de material piezoelectric si unul magnetoelectric.

Aceasta metoda face posibila depasirea problemelor legate de reactiile chimice dintre diferitele straturi, curentii turbionari, defectele de cuplare si probleme de aliniere a dipolurilor electrice prin prepolarizare.

Pentru aceste compozite laminate sunt posibile imbunatatiri, si anume:

- alegerea materialelor cu coeficienti magnetostrictivi si piezoelectricsi inalti;
- legarea straturilor magnetostrictive si piezoelectrice prin folosirea unor adezivi care sa conduca la cresterea cuplajului mecanic;
- cresterea raportului intre grosimea stratului magnetostrictiv, "tm" si grosimea stratului piezoelectric "tp". Cu cat stratul piezoelectric este mai subtire, cu atat mai mult va fi mai sensibil la deformari induse, prin urmare, la campul magnetic care trebuie masurat. Cu toate acestea, aceasta optiune este dificila, deoarece raspunsul senzorului scade atunci cand raportul t_m / t_p creste;
- optimizarea orientarii relative a straturilor magnetostrictive si piezoelectrice. Aceste orientări sunt numite respectiv T-T, L-T, T-L și L-L. Prima literă indică semnificația faptului ca magnetizarea stratului magnetic (T: transversal, L: longitudinal) iar a doua litera indică direcția de polarizare a stratului piezoelectric (T: Transversal, L: Longitudinal)

Stadiul realizării obiectivului Fazei 2a

Obiectivul 1. In cadrul acestei faze, s-au turnat prin succiune 4 aliaje pe baza de FeCrNi si FeCo sub forma de baghete in cuptorul cu inductie Heraeus. Esantioane din baghetele realizate au fost caracterizate (XRF) cu privire la compozitia calitativa si cantitativa, s-a determinat temperatura Curie (T_c) pentru fiecare dintre ele cu ajutorul aparatului STA 409 PC (Netzsch, Germania) prin înregistrarea semnalului TG si s-au realizat masuratori magnetice pentru determinarea magnetizatiei si campului coercitiv al celor 4 aliaje studiate. Din aceste baghete, cu ajutorul instalatiei de tras microfire, s-au realizat microfire metalice cu un invelis de sticla ca etapa premergatoare pentru faza 3. Toate aliajele au putut fi trase sub forma de microfire. Aliajele studiate au fost supuse si unor caracterizari complexe: din punct de vedere morfostructural cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) și XRF, prin tehnica difracției de raze X (XRD) în vederea determinării fazelor cristalografice, masuratori pentru determinarea temperaturii Curie si masuratori pentru determinarea proprietatilor magnetice. In aceasta etapa s-a realizat si un dispozitiv pentru masurarea impedantei microfiredelor.

Obiectiv 2. In cadrul acestei faze s-a finalizat si testat sistemul de laborator de reciclare de tip HDDR. Pentru testarea sistemului s-au facut teste de vid, de temperatura si de presiune. Aceste teste s-au realizat pe deseuri magnetice. In prealabi aceste deseuri magnetice au fost caracterizate microstructural si compozitional. S-a observat o microstructura tipica de magneti sinterizati, cu graunti in gama de 5 -20 de micrometri. Compozitia chimica a acestor mageti a fost determinata ca fiind Nd-Pr-Dy-Fe-Co-Nb-B. In urma testarilor facute s-a realizat ajustarea presiunii de hidrogen pentru aceste deseuri magnetice (prin varierea presiunii de hidrogen intr-o gama cuprinsa intre 30 kPa si 90

kPa). Pulberea rezultata, in urma tratamentului la diferite presiuni de hidrogen, a fost caracterizata in raze X, pentru a determina daca presiune de hidrogen este suficienta pentru a putea descompune pulberea conform relatiei urmatoare: $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 2.7\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NdH}_{2.7} + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$. Deasemeni a fost realizata o procedura de lucru pentru acest sistem.

Obiectiv 6

Cercetările din cadrul acestei etape (Ob. VI) au vizat realizarea a trei ME de nanomaterial oxidic magnetic de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) incapsulat intr-un invelis hidrofil biocompatibil prin trei metode de sinteza [3.1-3.6]:

- metoda coprecipitarii, in sistemul de sinteza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - NH_4OH - H_2O (proba R1);
- metoda microemulsiei, in sistemul de sinteza $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FeO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ - PEI (proba R3) si
- metoda polioli lucrând in trei variante de sinteza:
 - sistemul de sinteza $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PEI (proba R4);
 - sistemul de sinteza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - PEG - PVP - CH_3COONa (proba PI-b);
 - sistemul de sinteza $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - PEG - PEI - CH_3COONa (proba PII-b).

Aceste experimentari au fost realizate cu scopul obtinerii unei metode simple si eficiente de sinteza a unui material oxidic magnetic biocompatibil - maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu particule sferice, hidrofile si dimensiuni < 15 nm, cu aplicatii in imagistica medicală.

Metodele de preparare ale nanoparticulelor au determinat cristalinitatea, mărimea și forma particulelor, intervalul de distribuție a mărimii particulelor, chimia suprafeței și ca o consecință stabilitatea coloidală, proprietățile magnetice și aplicațiile acestora.

In acest scop in sinteze au fost variati următorii parametri: natura sarii de Fe (clorura, acetat, lactat), natura agentului de precipitare (amoniac, acetat de Na), raportul molar sare de Fe(II) - Fe(III) - reactiv de precipitare, natura polimerului folosit in sinteza (polivinilpirolidona PVP, polietilenimina PEI), conditiile de uscare, de spalare si respectiv de tratament termic.

Probele obtinute au fost investigate din punct de vedere al influentei tipului de polimer si al tratamentului termic la temperatura joasa (100°C , in vid/ 270°C , presiune atmosferica) asupra structurii si dimensiunii nanoparticulelor de oxid de fier.

Încapsularea nanoparticulelor de oxid de fier s-a realizat fie prin dispersarea nanoparticulelor magnetice într-o fază continuă, urmata de încapsularea în polimer (prin precipitare nanoparticulelor magnetice în solutia de polimer), fie prin microemulsie.

Modelele experimentale sintetizate au fost caracterizate structural (XRD si FT-IR), morfologic (SEM), compozitional (EDX) si din punct de vedere al proprietatilor magnetice (VSM).

Rezultate, stadiul realizării obiectivelor fazei, 2a

Obiectiv 1

In cadrul acestei etape au fost obtinute urmatoarele rezultate:

- s-au elaborat si turnat 4 aliaje; toate aliajele pot fi trase in microfire iar doua dintre acestea, prezinta o temperatura Curie de interes scopului propus al proiectului;
- doua rapoarte de incercari: difractie de raze X si masuratori magnetice asupra aliajelor elaborate;
- diseminarea rezultatelor - lucrare ISI publicata "Ferromagnetic microwires with low curie temperature for sensor applications" Alexandru IORGA, Mirela M. CODESCU, Eugen MANTA, Eros A. PATROI, George DUMITRU, Delia PATROI, Virgil MARINESCU, Alexandru LIXANDRU, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 81, Iss. 3, 2019 ISSN 1454-2331.

În cadrul activitatilor desfasurate (Obiectiv 1) a fost realizat un număr de 4 compoziții elementare nominale de șarje experimentale - seria de probe experimentale IA6 - IA9 (Tabel 1.1), din care ulterior au fost trase microfire.

Tabel 1.1. Compozitii aliaje

Aliaj	Fe %masice	Cr %masice	Ni %masice	Co %masice	B %masice	Si %masice
IA 6	4.57	12.95	-	73.18	3	6.31
IA 7	8.84	-	21.1	61.17	2.94	5.95
IA 8	10.58	-	14.36	65.55	3.14	6.73
IA 9	8.28	-	52.5	28.96	3.11	7.15

Materiile prime metalice utilizate au prezentat puritate tehnica avansata, respectiv: Cr, Ni, Mn, Co de puritate electrolitica (plachete rezultate din electroliza), Fe este de tip Armco (extramoale) si prealiaj CoB (cu 15% B) si Si de puritate > 98,5%.

Topirea - elaborarea s-a realizat in cuptorul Leybold-Heraeus, cu incalzire prin inductie la 10 kHz. Elementele componente au fost introduse in creuzet in ordinea descrescanda a temperaturii de topire, s-a pornit cuptorul si s-a ridicat temperatura; cand acestea s-au topit, la 1500°C, s-a introdus in sarja Si. Temperatura a fost verificata cu pirometrul optic.

Dupa topirea tuturor elementelor, s-a continuat incalzirea si la 1600°C, dupa indepartarea eventualei zguri, s-a tras aliajul in baghete de cuarț de ø5 mm, prin succiune cu ajutorul unei pompe de vid. Baghetele obtinute (cate doua din fiecare aliaj), denumite IA X.1, respectiv IA X.2, au fost caracterizate pentru a stabili compozitia chimica calitativa si cantitativa. De mentionat este faptul ca analiza compozitionala prin XRF (Tabel 1.2) nu poate pune in evidenta si prezenta elementului bor iar in analiza, acesta a fost considerat ca cel initial.

Tabel 1.2. Analiza XRF privind compozitia chimica

Proba din bagheta	Fe %masice	Cr %masice	Ni %masice	Co %masice	Si %masice	B %masice
IA 6.1	6,54	7,08	-	79,52	3,86	3
IA 6.2	5,93	15,25	-	70,54	5,28	3
IA 7.1	21,04	-	10,45	62,24	3,33	2,94
IA 7.2	20,56	-	10,58	62,53	3,07	2,94
IA 8.1	19,00	-	12,63	61,25	3,77	3,14
IA 8.2	20,52	-	12,27	60,07	3,67	3,14
IA 9.1	10,19	-	51,62	30,92	3,87	3,11
IA 9.2	10,00	-	53,47	29,42	3,71	3,11

Prin comparatie (compozitie propusa - compozitie realizata), se poate observa ca metalele componente cu procent mare de aliere sunt ușor de stăpânit pentru a atinge valoarea nominala propusă însă, după cum era de așteptat, elementele cu procent mic de aliere sunt mai greu de atins la valoarea propusă. La unele aliaje (IA 6), exista o diferenta majora de compozitie intre cele doua baghete (6.1 si 6.2) insa celelalte prezinta o compozitie asemanatoare in ambele baghete, deci se consideră ca per ansamblu șarjele corespund din punct de vedere compozițional cu cele inițial propuse.

Totodata, pe langa analiza compozitionala prin XRF a baghetelor obtinute, s-a determinat compoziția chimica, calitativă și cantitativă si prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cu ajutorul microscopului electronic de înalta rezoluție, Carl Zeiss Auriga, utilizand analiza EDS. Compozitia chimica este prezentata in tabelul 1.3.

Tabel 1.3 Analiza SEM privind compozitia chimica

Proba din bagheta	Fe %masice	Cr %masice	Ni %masice	Co %masice	Si %masice	B %masice
IA 6.1	5.2	7,8	-	75,1	6.1	5.8

IA 6.2	4.7	17.2	-	67.1	5,1	5.9
IA 7.1	8.8	-	19.8	58.4	5.3	6.6
IA 7.2	8.7	-	19.7	57.6	5.3	6.3
IA 8.1	10.5	-	19.3	56.4	5.9	4.7
IA 8.2	10.7	-	19.1	57.7	5.3	7.2
IA 9.1	8.5	-	50.7	28.3	6.3	5.7
IA 9.2	8.4	-	49.9	28	6.6	6.4

Din aliajele elaborate s-au debitat discuri (diametru 5 mm si inaltime de 1 mm) pentru caracterizarea aliajelor din punct de vedere magnetic; astfel pentru fiecare dintre acestea s-au trasat curbele de histerezis la temperatura camerei cu ajutorul magnetometrului cu proba vibranta (VSM Lake Shore 7300). In tabelul 1.4 sunt prezentate datele obtinute in urma masuratorilor magnetice pentru probele IA6 - IA 9.

Tabel 1.4 Date obtinute in urma masuratorilor magnetice

No crt	Cod proba	B _r (T)	B _s (T)	H _c (kA/m)
1	IA 6.1	0.036	1.21	24.35
2	IA 6.2	0.031	1.10	21.59
3	IA 7.1	0.034	1.49	22.19
4	IA 7.2	0.039	1.49	22.80
5	IA 8.1	0.037	1.63	21.86
6	IA 8.2	0.042	1.63	22.12
7	IA 9.1	0.032	1.16	24.08
8	IA 9.2	0.030	1.15	24.41

Se poate observa ca cele 4 aliaje sunt feromagnetice moi cu un camp coercitiv H_c intre 21 - 25 kA/m. Inductia la saturatie are o valoare de 1.10 T pentru IA 6.2 si ajunge pana la 1.63 T pentru aliajul IA 8. Diferente mari de valori se inregistreaza la cele doua baghete din aliajul IA 6; acest lucru se explica prin diferenta compositionala dintre acestea. Setul de măsurători a punctului Curie s-a efectuat pe probe cilindrice (ø 5mm si h = 1mm), cu ajutorul aparatului STA 409 PC (Netzsch, Germania) prin înregistrarea semnalului TG.

Pentru verificarea calibrării aparatului au fost măsurate 6 etaloane magnetice din trusa de calibrare furnizată de firma Netzsch. Valorile standard ale temperaturii Curie și cele măsurate (inflexie și endset) pentru cele 6 etaloane magnetice sunt prezentate in tabelul 1.6.

În literatura de specialitate se consideră ca temperatură Curie fie punctul de inflexie a curbei TG, fie punctul de final (*endset*) al tranziției. Prin compararea valorilor standard ale acestor etaloane cu punctele de inflexie și de *endset* ale curbelor obținute (tabel 1.5), se observă că cea mai bună corelare o au valorile de *endset*.

Tabel 1.5. Valorile standard ale temperaturii Curie și cele măsurate (inflexie și endset) pentru cele 6 etaloane magnetice

Etalon	T _C (°C)	T _{inflexie} (°C)	T _{endset} (°C)
A	75	56.3	73.7
B	161	154.4	159.1
C	259	235.9	259.0
D	358	356.2	358.2
E	494	499.3	506.5
F	770	767.9	770.3

Valorile temperaturii Curie pentru aliajele măsurate IA 6 - IA 9 (punctele de endset) sunt prezentate în tabelul 1.6.

Tabel 1.6. Valorile temperaturii Curie pentru aliajele măsurate IA 6 - IA 9 (punctele de endset).

Proba	$T_{C1endset} (^{\circ}C)$	$T_{C2endset} (^{\circ}C)$
IA 6.1	76.8	274.9
IA 6.2	89.2	-
IA 7.1	178.5	309.3
IA 7.2	174.7	292.7
IA 8.1	218.6	
IA 8.2	214.5	
IA 9.1	249.2	-
IA 9.2	247.6	-

Valoarea temperaturii Curie depinde în mod esențial de compoziția chimică și practic nu depinde de structura materialului. Din analiza XRD a aliajelor, reiese faptul că toate acestea prezintă mai multe faze cristalografice.

Tabel 1.5. Faze cristalografice identificate în aliajele IA 6 - IA 9 în urma analizei XRD

Aliaj	Faze cristalografice
IA 6.1	(Co _{0.9} Si _{0.1}) hexagonal
	Co ₂ Si ortorombic
	Fe ₁₁ Si ₅
	Co ₃ Cr hexagonal
IA 6.2	(Co _{0.9} Si _{0.1}) hexagonal
	Fe _{1.6} Cr _{0.4} tetragonal
IA 7.1	Fe Ni ₃ cubic
	Ni ₃₁ Si ₁₂ hexagonal
	Co B tetragonal
IA 7.2	Fe Ni ₃ cubic
	B Co ₂ tetragonal
	Ni ₃₁ Si ₁₂ hexagonal
IA 8.1	Co B ₂ tetragonal
	Fe Ni cubic
	Ni ₃₁ Si ₁₂ hexagonal
IA 8.2	Fe Ni ₃ cubic
	Co ₂ B tetragonal
	Ni ₃₁ Si ₁₂ hexagonal
IA 9.1	Ni ₃₁ Si ₁₂ hexagonal
	B Co ₂ tetragonal
	Co ₂ Fe B ortorombic
IA 9.2	Ni ₃₁ Si ₁₂ hexagonal
	B Co ₂ tetragonal
	Co ₂ Fe B ortorombic

În cadrul acestei etape s-a realizat și un dispozitiv necesar pentru măsurarea impedanței microfiredelor (Fig.1.1, 1.2).

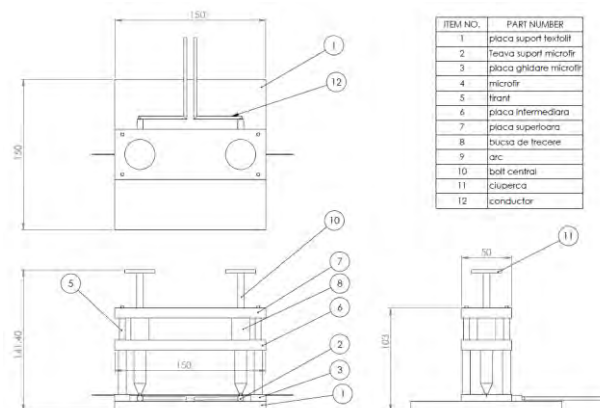


Fig. 1.1 Schema dispozitivului de masurare impedanta microfie



Fig. 1.2 Dispozitiv pentru masurare impedanta microfie

Obiectiv 2

In aceasta etapa in urma acestor testari a fost realizat urmatorul procedeu de lucru destinat instalatiei de reciclare de tip HDDR.

Procedeu de lucru.

1. Sistemul de vid (alcatuit din pompa de vid preliminar si pompa de vid inaintat/ de difuzie) se cupleaza la retea electrica a institutului.
2. Se porneste apa pentru racirea pompei de difuzie
3. Se deschid robinetii (*dupa cum este ilustrat in figura 2.1 prin cifra 1*) si se lasa ca pompa de vid preliminar sa evacueze incinta pompei de difuzie.
4. Se incarca tubul de tratament si se conecteaza la instalatia de reciclare (*dupa cum este ilustrat in figura 2.1 prin cifra 2*)
5. Se evacueaza calea sistemului de reciclare si incinta tubului de tratament prin deschiderea robinetilor 3, 4, 5 asa cum este prezentat in figura 2.1
6. Tubul de tratament se introduce in interiorul camerei de ardere a cuptorului (*dupa cum este ilustrat in figura 2.1 prin cifra 6*)
7. Se porneste apa pentru racirea tubului in care are loc tratamentul
8. Se inchide robinetul 3 si se deschid robinetii 7 si 8
9. In acest fel se introduce in interiorul tubului argon
10. Cand se citeste pe manometrul 9 o presiune de 1 bar se inchide robinetul 7

11. Se deschide robinetul 3 pentru a evacua argon si se lasa sa se stabilizeze vidul
12. Se deschide robinetul 10, astfel se introduce hidrogen in interiorul tubului
13. Se urmareste manometrul 9 iar cand presiunea de hidrogen este atinsa se inchid robinetii 10 si 4
14. Se deschid robinetii 11 si 12 astfel devine activ bypass-ul pentru controlul ratei de desorbtie
15. Cu robinetii 13 se poate varia rata de desorbtie
16. Se activeaza comutatorul 14 al cutiei de control al temperaturii (*dupa cum este ilustrat in figura 2.1 prin cifra 15*)
17. Cu ajutorul cutiei de control al temperaturii 15 se seteaza temperatura cuptorului pe temperatura dorita
18. PROCESUL A INCEPUT
19. Se urmareste manometrul 9 pentru a mentine constanta presiunea de hidrogen (odata cu cresterea temperaturii presiunea de hidrogen o sa creasca -in intervalul 30⁰C- 600⁰C - astfel robinetul 3 trebuie deschis pentru a evacua suprapresiunea de hidrogen. Peste 650⁰C presiunea de hidrogen incepe sa scada astfel robinetul 10 trebuie deschis pentru a readuce presiunea de hidrogen la nivelul dorit)
20. Dupa terminarea etapei de descompunere prin intermediul robinetilor 13 se seteaza o rata de desorptie dorita si se deschide robinetul 3. Astfel hidrogenul din incinta camerei de tratamente si implicit hidrogenul rezultat in urma reactiei de desorbtie o sa fie tras si evacuat de catre sistemul de vid
21. Este strict esential ca pe parcursul desorbtiei si recombinaarii presiunea de hidrogen sa fie mentinutata la o presiune de 5 kPa
22. Cu 30 de minute inainte de a incepe procesul de racire se permite desorbtia totala a hidrogenului si vidarea incintei de tratament
23. Dupa terminarea etapei de desorbtie si recombinaare tubul de tratament se scoate din cuptor pentru a permite o racire rapida. Pe parcursul racirii in incinta de tratament trebuie mentinut vidul
24. Comutatorul 14 al cutiei de control al temperaturii este tras pentru a opri incalzirea cuptorului
25. Atunci cand temperatura in interiorul camerei de tratament atinge temperatura camerei se opreste evacuarea incintei prin inchiderea robinetului 3
26. Pompa de vid cu difuzie este oprita
27. Deasemeni se opreste racirea tubului.
28. Se introduce in interiorul tubului argon prin deschiderea robinetului 7
29. Termocuplul se scoate cu grija din incinta tubului de tratament, astfel incat sa fie evita orice pierdere a presiunii de argon
30. Cand termocuplul a fost suficient de mult extras din interiorul incintei de tratament se inchide robinetul 16
31. Tubul se deconecteaza de la sistemul de reciclare si se transeaza intr-un Argon Box pentru a permite extractia probelor.
32. ATENTIE DUPA TRATAMENT ESTE POSIBIL CA PULBEREA SA REACTIONEZE VIOLENT LA CONTACTUL CU ATMOSFERA - EVITATI ACEST LUCRU
33. Cand temperatura pompei de difuzie permite se opreste alimentarea cu apa a sistemului de racire al difuziei
34. Se opreste pompa de vid preliminar
35. Se inchid robinetii principali (aflati pe perete) al sistemului de gaz al insitutului (Argonul si Hidrogenul)



Fig. 2.1 Reprezentare procedeu de lucru

Pentru a testa sistemul de laborator de reciclare de tip HDDR au fost folosite deseuri magnetice. Compozitia chimica a acestor magneti este prezentata in tabelul 2.1

Tabelul 2.1 compozitia chimica a deseurilor magnetice prelucrate

	Fe [%masice]	Nd [%masice]	Dy [%masice]	Pr [%masice]	Co [%masice]	Nb [%masice]
proba 1	65,83	27,54	3,88	1,47	0,69	0,44
proba 2	65,79	27,06	3,99	2,06	0,67	0,42
proba 3	66,11	26,41	3,99	2,02	0,86	0,45
proba 4	66,54	26,88	3,97	1,47	0,73	0,41
proba 5	66,23	27,35	3,67	1,65	0,68	0,42
proba 6	66,47	26,27	3,66	2,14	1,06	0,41
proba 7	67,49	22,79	3,69	5,06	0,43	0,54
proba 8	66,10	26,62	3,83	2,00	1,03	0,42
proba 9	66,51	26,95	3,98	1,54	0,61	0,42

Dupa cum se poate observa variatia valorilor elementelor constitutive este insignifianta si se poate concluziona ca deseurile magnetice analizate au aceiasi compozitie chimica. De precizat este faptul ca aceasta compozitie este specifica numai acestei situatii si ca compozitia variaza in functie de deseurile magnetice care sunt prelucrate.

Microstructura deseurilor magnetice este prezentata in figura 2.2. Imaginile ne arata microstructura tipica pentru un magnet siterizat cu dimensiuni de particula cuprinse intre 4 micro-metri si 20 de micro-metri.

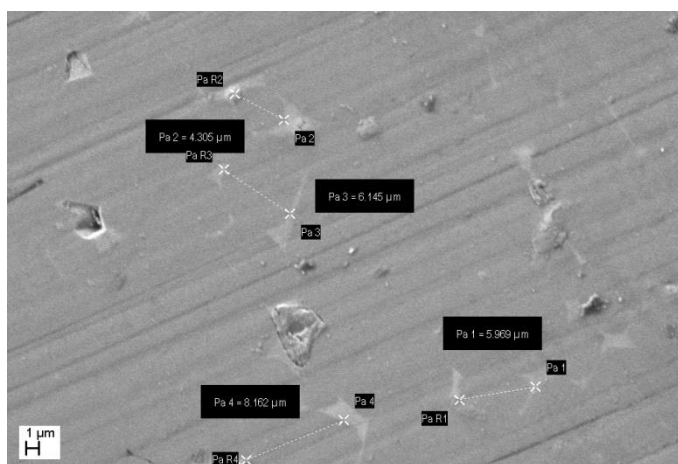
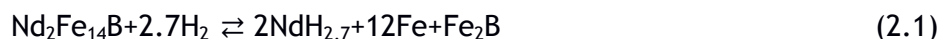


Figura 2.2 Microstructura din magnet dese

Pentru determinarea presiunii de hidrogen necesare descompunerii pulberii conform relatiei 2.1, pulberea a fost procesata prin oprirea procesului HDDR inaintea etapei de desorbtie a hidrogenului, asa cum este ilustrat in figura 2.3. Facand acest lucru pulberea a fost racita pana la temperatura camerei sub presiune de hidrogen, astfel incat sa se evite recombinarea pulberii.



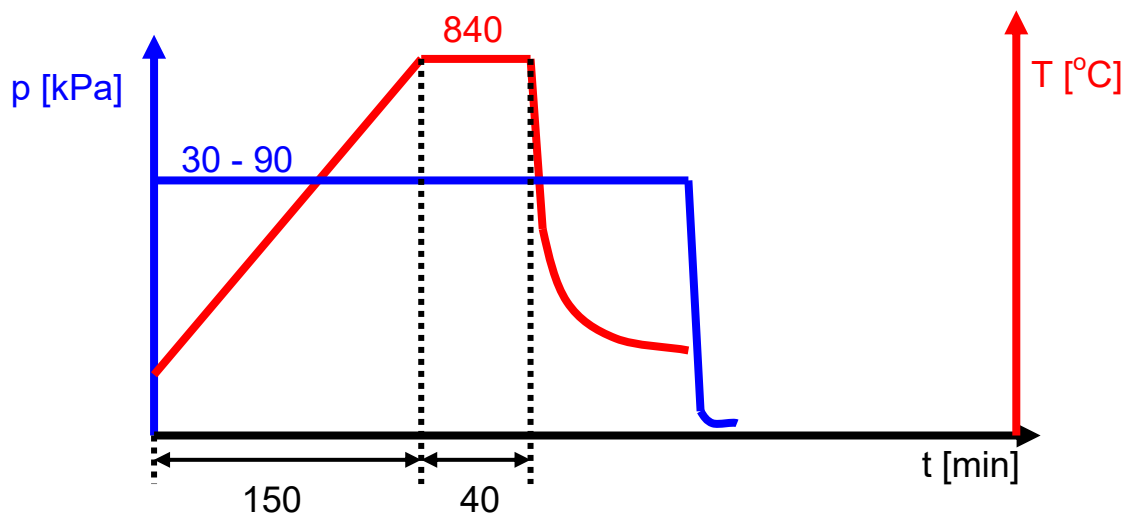


Fig. 2.3 Schita care ilustreaza procesul de HDDR in prima jumatate a acestuia si anume procesul de hidrogenare si descompunere a pulberii

Difractogramele pulberii obtinute in etapa de descompunere, pulberi obtinute la diferite presiuni de hidrogen, sunt prezentate in figurile 2.4 si 2.5. Difractogramele pulberii total descompuse prezinta doar reflexii ale fazelor NdH_x , Fe_2B si $\alpha\text{-Fe}$, pe cand pulberea partial descompusa prezinta reflexii aditionale corespunzatoare fazei $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})\text{H}_x$, faza care nu a reactionat deoarece conditiile necesare descompunerii nu au fost indeplinite (in difractograme fiind reprezentate de reflexiile nemarcate).

Se poate observa ca pulberea prelucrata la o presiune de hidrogen cuprinsa intre 30 kPa si 60 kPa este partial descompusa. Prin cresterea presiunii de hidrogen faza $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})\text{H}_{1.04}$ isi continua transformarea formand $\alpha\text{-Fe}$, $\text{NdH}_{2.61}$, $\text{PrH}_{2.37}$ si Fe_2B , iar ca si consecinta reflexiile fazei $(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})\text{H}_{1.04}$ scad [2.1, 2.2]. Se poate spune ca presiunea hidrogenului, la care reactia incepe, nu este suficienta pentru a depasi presiunea de echilibru a reactiei, care ne arata in ce directie va evolua reactia, spre stanga formandu-se $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sau spre dreapta formand $\alpha\text{-Fe}$, $\text{NdH}_{(2\pm x)}$ si Fe_2B . Punctul de echilibru al reactiei este influentat de energia libera Gibbs a hidrurilor de metal, care pentru NdH_x scade [2.3, 2.4], ceea ce inseamna ca reactia devine mult mai stabila odata cu cresterea presiunii de hidrogen. Energia libera Gibbs a rezultatului reactiei se micsoreaza odata cu cresterea presiunii de hidrogen, pe cand in partea stanga a reactiei energia libera Gibbs este aproape neschimbata. Este deasemeni stiut ca reactia de descompunere incepe de la granita bogata in pamanturi rare, care ajuta la difuzarea hidrogenului catre centrul particulelor [2.5]. Difractogramele au fost folosite pentru a determina cea mai scazuta presiune de hidrogen a procesului, unde pulberea este total descompusa. S-a urmarit ca in difactograme, la o anumita presiune de hidrogen, sa se gasesca numai reflexii ale fazelor: $\alpha\text{-Fe}$, $\text{NdH}_{2.61}$, $\text{PrH}_{2.37}$ si Fe_2B .

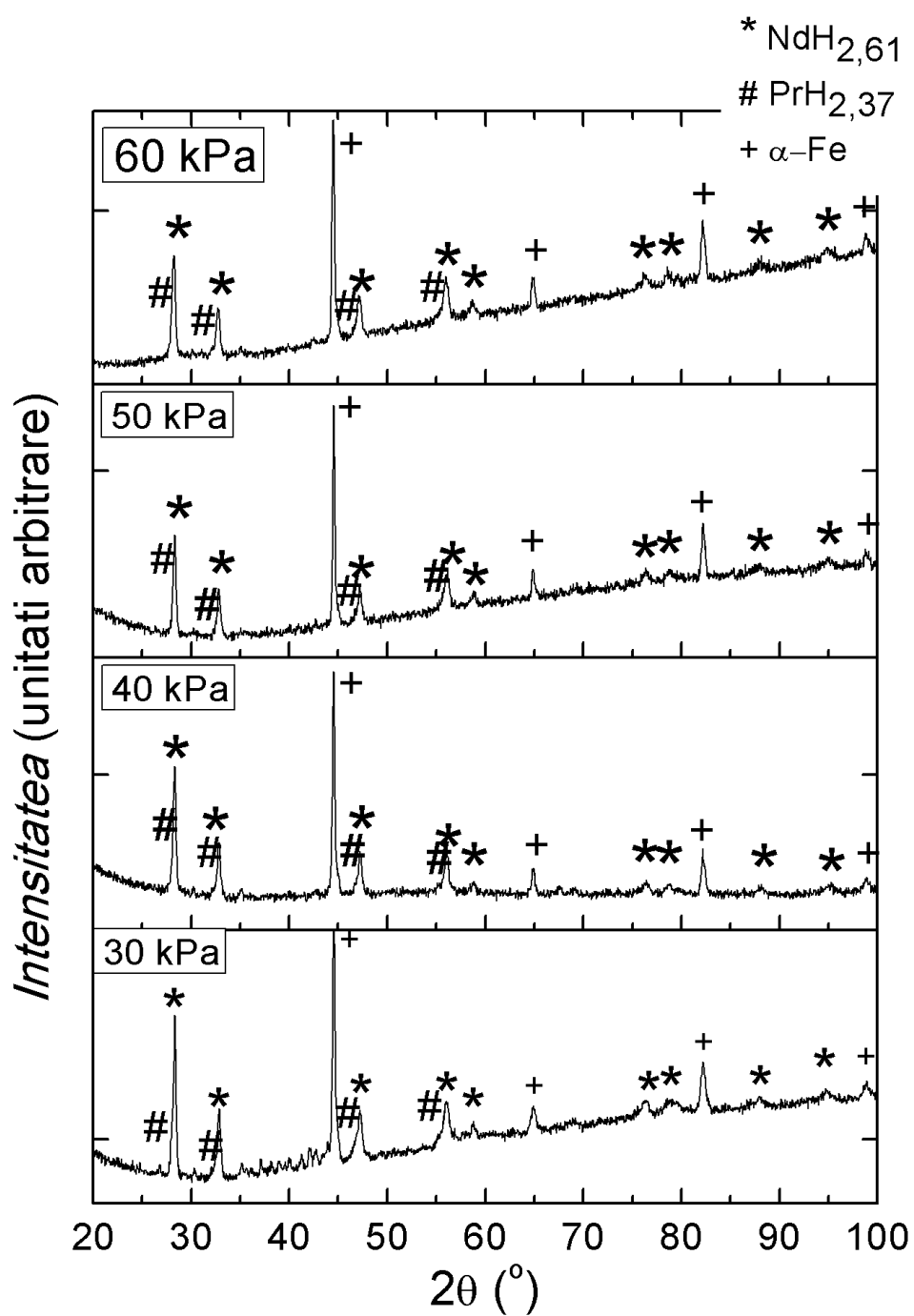


Fig. 2.4 Difractograme ale deseurilor magnetice dupa etapa de descompunere, pulberi procesate la diferite presiuni de hidrogen

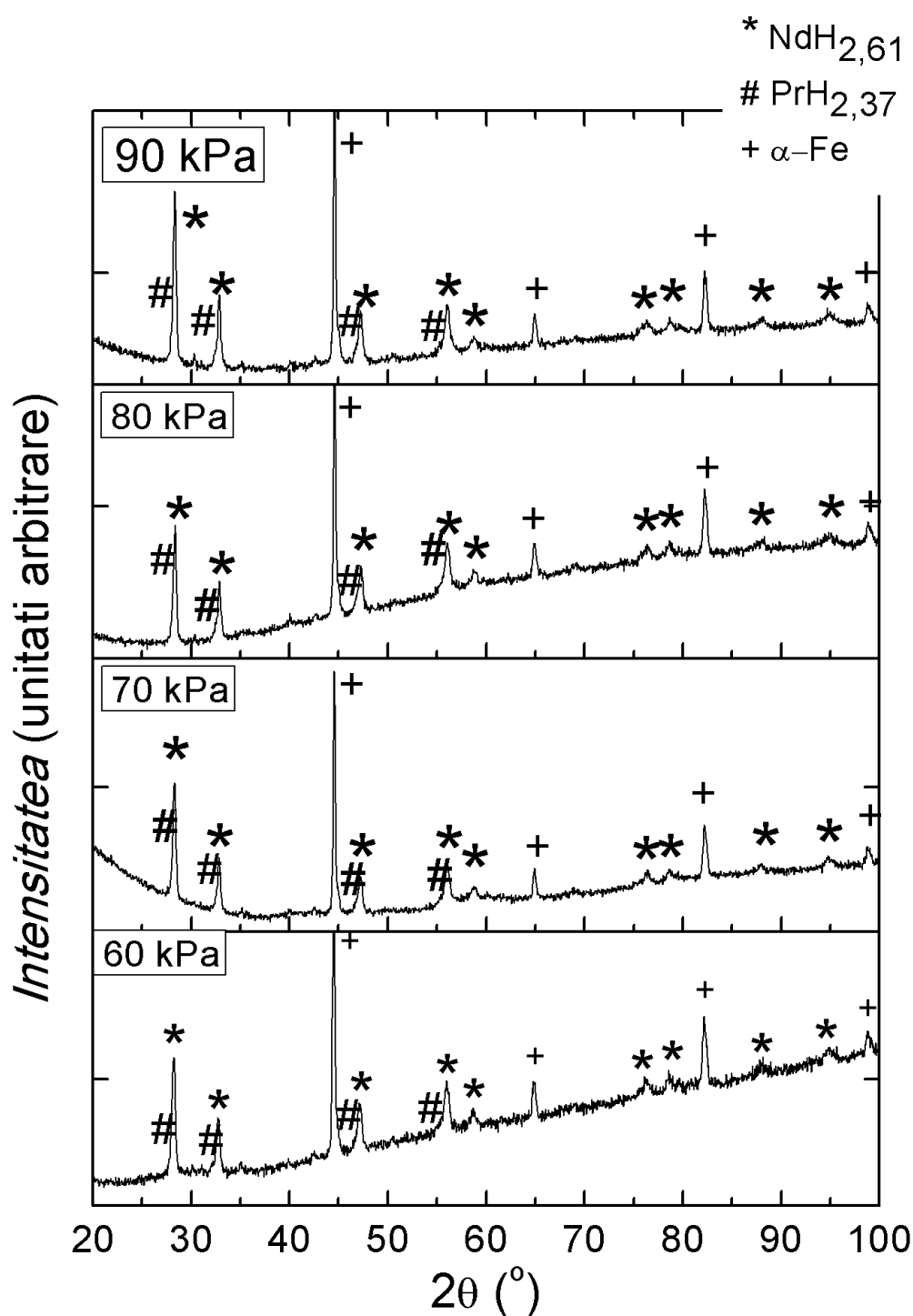


Figura 2.5 Difractograme ale deseurilor magnetice dupa etapa de descompunere, pulberi procesate la diferite presiuni de hidrogen

În urma testărilor s-a concluzionat că la o presiune de hidrogen cuprinsă între 30 și 60 kPa reacția de descompunere nu se finalizează, ceea ce înseamnă că pentru probele obținute la aceste presiuni, pe lângă cele 3 faze dorite mai avem și o fază de $(\text{Nd-Fe-B})\text{H}_x$, ceea ce nu este dorit. Pentru presiuni mai mari de 60 kPa această reacție de descompunere are loc în totalitate. Pentru a avea o imagine mai bună asupra impactului pe care îl are variația presiunii de hidrogen în timpul

procesul HDDR si asupra proprietatilor magnetice a magnetilor reciclati, aceste difactograme vor fi analizate prin prisma masuratorilor magnetice pentru pulberi obtinute la diferite presiuni de hidrogen. Acest studiu urmeaza sa fie dezvoltat in urmatoarea etapa a proiectului.

Obiectiv 6

A fost atinsa ținta stabilita: elaborarea si caracterizarea ME de material magnetic oxidic hidrofil biocompatibil preparat prin trei variante de sinteza chimica (metoda coprecipitarii, metoda microemulsiei, metoda poliol (3 variante)), conform Ob.6.

Modelele experimentale sintetizate au fost caracterizate structural (XRD si FT-IR), morfologic (SEM), compozitional (EDX) si din punct de vedere al proprietatilor magnetice (VSM).

Rezultatele au aratat ca metoda de sinteza poliol (realizata in trei variante) poate conduce la obtinerea in situ (probele R4, PII-b) sau prin aplicarea unui tratament termic la temperatura joasa (probele PI-b 100°C, PII-b 100°C) a unor nanoparticule de maghemita incapsulate intr-un invelis hidrofil biocompatibil de polimer, de forma sferica si dimensiuni necesare pentru aplicatii medicale < 15 nm (tabelul 3.1).

Tabelul 3.1 Rezultatele obtinute in urma caracterizarii (XRD, SEM si VSM) a pulberilor de materiale magnetice oxidice hidrofile biocompatibile preparate prin trei variante de sinteza chimica

Nr. cr t	Metoda de obtinere/ Denumire proba	Natura fazei cristalin e (XRD)	Structu ra cristali na	Dimensiun ea medie de cristalit (nm) (XRD)	Forma nanoparticul elor (SEM)	Dimensiun ea particulel or (nm) (SEM)	Masuratori magnetice		
							M _r (emu/ g)	M _s (emu/ g)	H _c (Oe)
1.	Metoda Coprecipitar ii 1a	Magnetit a	cubica	21	sferica	9 - 44	51.02	133.05	280. 1
	R1 (100°C)	Maghemi ta	cubica	13.7	sferica	8 - 15	19.60	54.35	233. 5
2.	Metoda microemulsi ei/ proba R3	Maghemi ta	cubica	7.9	sferica	9 - 14	23.00	69.06	226. 4
	R3 - sp	Maghemi ta	cubica	13.0	sferica	7 - 18	22.98	64.36	225. 7
3.	Metoda poliol/ proba R4	Maghemi ta	cubica	7.3	sferica	8 - 13	17.27	53.15	233. 4
	proba R4'	Maghemi ta	cubica	9.9	sferica	6 - 11	19.23	57.83	236. 6
4.	Metoda poliol/ proba PI-b	Magnetit a	cubica	7.6	sferica	9 - 12	18.80	63.32	232. 5
	proba PI-b 100°C	Maghemi ta	cubica	9.2	sferica	6 - 14	11.84	53.93	224. 1
	proba PI-b 270°C	Maghemi ta	cubica	7.7	sferica	9 - 42	11.63	45.29	232. 5
5.	Metoda poliol/ proba PII-b	Maghemi ta	cubica	18.4	sferica	6 - 14	16.96	54.43	235
	proba PII-b 100°C	Maghemi ta	cubica	10.9	sferica	7- 14	15.56	51.88	261. 2

	proba PII-b 270°C	Maghemita	cubica	11,6	sferica	6 - 15	11.25	30.98	234. 8
--	----------------------	-----------	--------	------	---------	--------	-------	-------	-----------

Probele obtinute prin metoda poliol au fost investigate din punct de vedere al influentei tipului de polimer folosit in sinteza si al tratamentului termic aplicat ulterior, asupra structurii si dimensiunii nanoparticulelor de oxid de fier astfel preparate.

Difractogramele de raze X realizate pe aceste pulberi de oxid de fier (Fig. 3.1, Fig. 3.2, Fig. 3.3) au indicat prezența unor interferențe caracteristice maghemitei. S-a obtinut *maghemita* $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cu structura cristalina cubica, cu parametrul de retea $a=b=c= 8.393 \text{ \AA}$ (proba R4), $8.391 \text{ \AA}$ (proba PI-b 100°C), $8.396 \text{ \AA}$ (proba PII-b 100°C), valori in acord cu valorile teoretice. Dimensiunea medie a cristalitelor (evaluata prin aplicarea analizei Rietveld) a fost $< 11 \text{ nm}$.

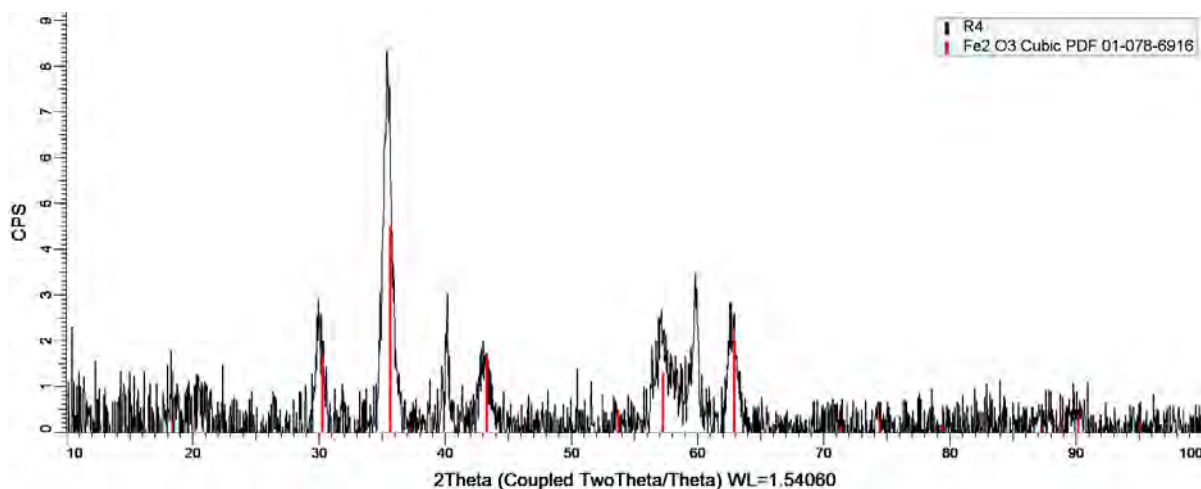


Fig. 3.1 Difractograma de raze X a nanoparticulelor de maghemita incapsulata in polimer biocompatibil (proba R4)

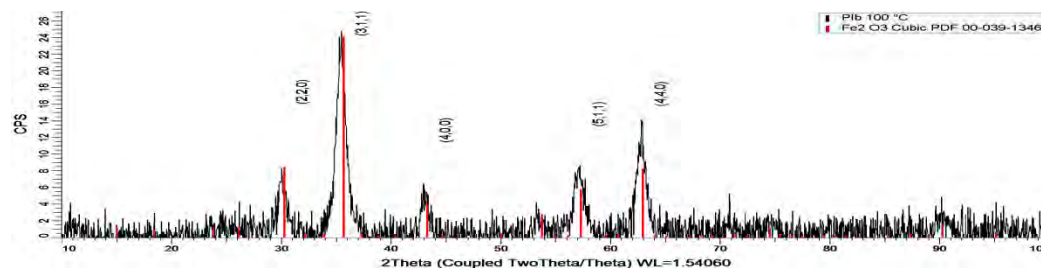


Fig. 3.2 Difractograma de raze X a nanoparticulelor de maghemita incapsulata in polimer biocompatibil (proba PI-b 100°C)

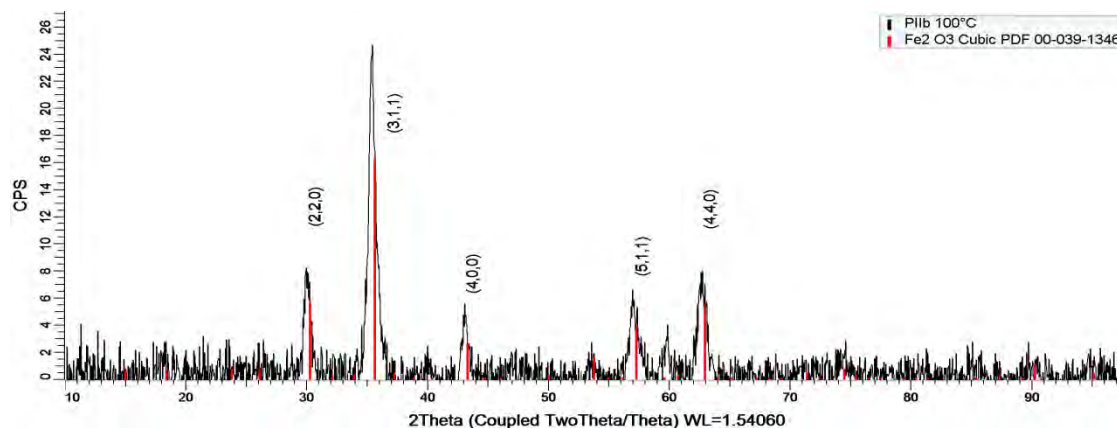


Fig. 3.3 Difractograma de raze X a nanoparticulelor de maghemita incapsulata in polimer biocompatibil (proba PII-b 100°C)

Imaginile SEM (Fig. 3.4, Fig.3.5, Fig.3.6) ale particulelor de maghemita incapsulate in PEI/PVP prin metoda poliol evidentiaza forma sferica a acestora si dimensiuni cuprinse in intervalul 8 - 13 nm (proba R4), 6 - 14 nm (proba PI-b 100°C) si 6 - 14 nm (proba PII-b 100°C).

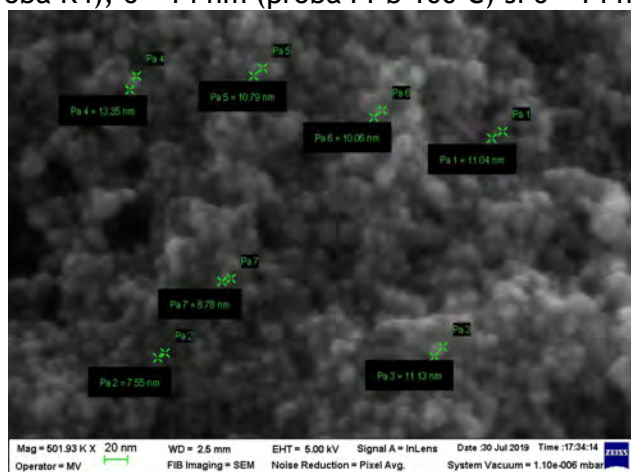


Fig.3.4 Imaginea SEM a nanoparticulelor de maghemita incapsulate in PEI (proba R4)

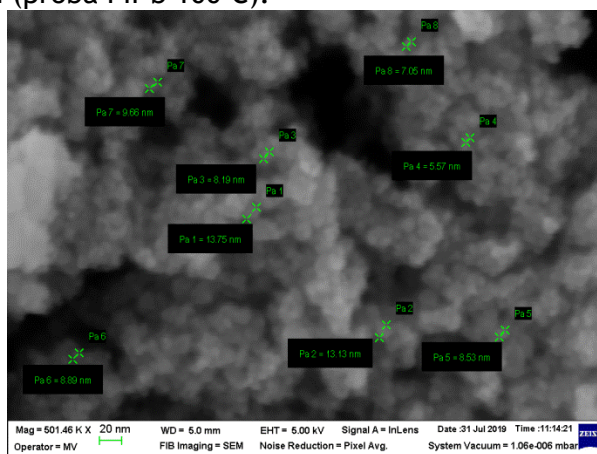


Fig.3.5 Imaginea SEM a nanoparticulelor de maghemita incapsulate in PV (proba PI-b 100°C)

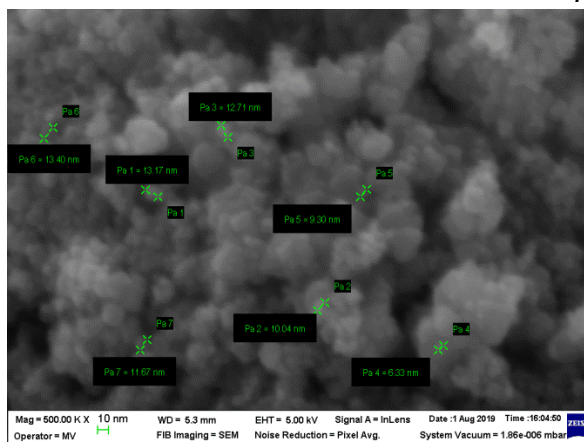


Fig.3.6 Imaginea SEM a nanoparticulelor de maghemita incapsulate in PEI (proba PII-b 100°C)

In spectrele FT-IR (Fig.3.7, Fig.3.8) pe probele de nanoparticule de maghemita incapsulate in polimerul biocompatibil PEI s-a observat prezenta picurilor de la 1635 cm^{-1} (proba R4) si 1641 cm^{-1} (proba PII-b 100°C), atribuite vibratiei de deformare δ a legaturii (N-H) din structura PEI.

De asemenea s-a observat, in cazul proba R4, prezenta la 1061 cm^{-1} (Fig. 3.7) a picului datorat modului de vibratie de deformare $\delta(\text{C-H})$ si la 1455 cm^{-1} datorat vibratiei de deformare $\delta(-\text{CH}_2-)$. De asemenea s-a pus in evidenta prezenta picurilor de absorbtie de la 2924 cm^{-1} (Fig. 3.7), 2925 cm^{-1} (Fig 3.8) atribuite vibratiei de intindere asimetrica $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$. Toate acestea au sustinut prezenta polimerului PEI pe suprafata nanoparticulelor de oxid de fier astfel preparate.

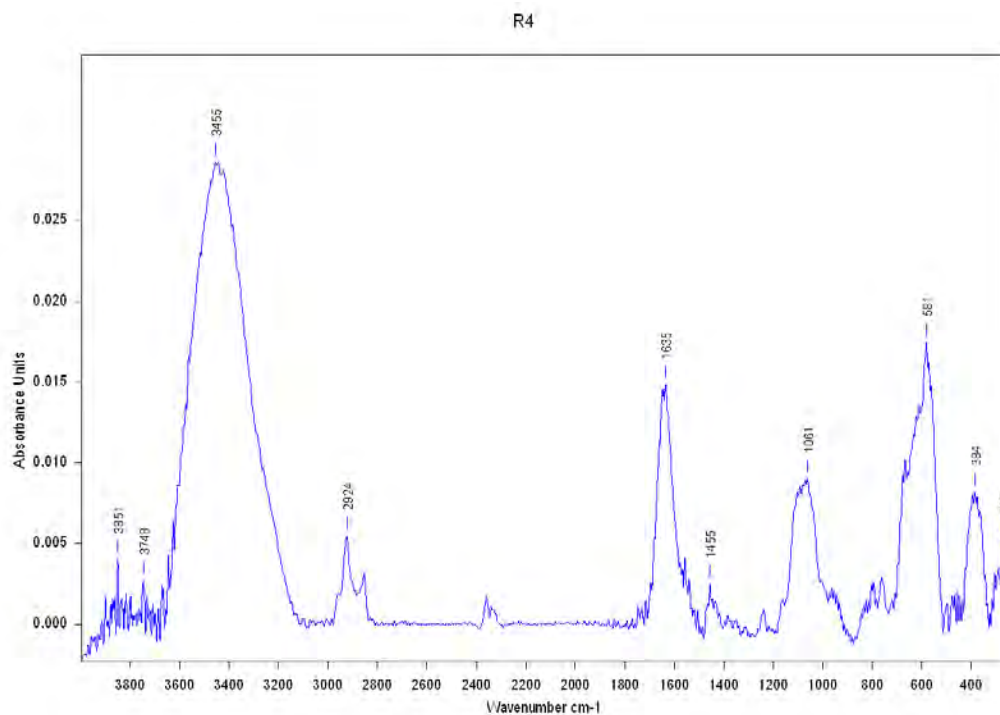


Fig. 3.7 Spectrul FT-IR obtinut pe proba R4

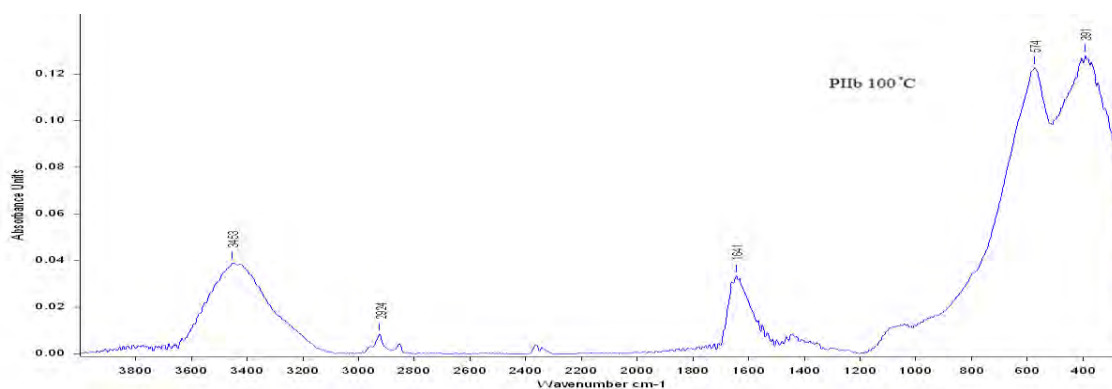


Fig. 3.8 Spectrul FT-IR obtinut pe proba PII-b 100°C

În cazul analizei spectrului FT-IR al probei PI-b 100°C (nanoparticule încapsulate în polimerul biocompatibil PVP) s-a putut observa prezența picului corespunzător vibrației de absorbție atribuit grupării carbonil la 1634 cm^{-1} din structura PVP.

De asemenea s-a observat prezența a două benzi la 2857 cm^{-1} și 2926 cm^{-1} atribuite vibrației de alungire $\nu_s(\text{CH}_2)$ și $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ din structura inelului pirol, ceea ce susține prezența polimerului PVP pe suprafața nanoparticulelor de oxid de fier.

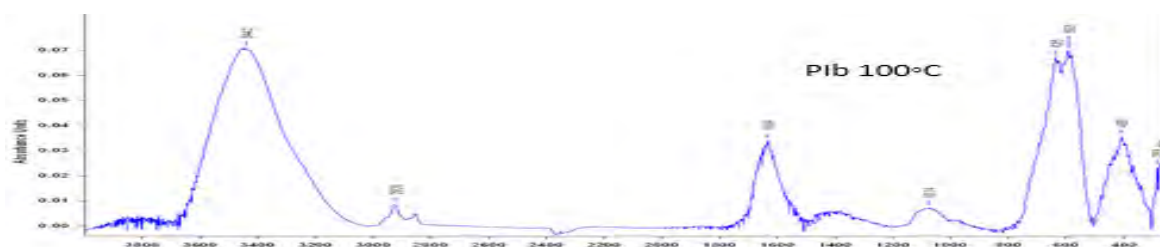


Fig. 3.6 Spectrul FTIR obtinut pe proba PI-b 100°C

Din analiza elementală (EDX) reiese prezenta doar a elementelor Fe, O din $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și respectiv elementul C, N datorate invelisului de polimer (PVP, PEI) utilizat în sinteză;

Toate probele încapsulate în polimer au prezentat o comportare feromagnetică la temperatura camerei, cu $M_s = 57,83 \text{ emu/g}$ (proba R4), $53,93 \text{ emu/g}$ (proba PI-b 100°C) și $51,88 \text{ emu/g}$ (proba PII-b 100°C).

Rezultatele optime privind structura cristalină, dimensiunea, forma particulelor și valoarea M_s permit continuarea cercetărilor în vederea optimizării modelului experimental (obținut prin metoda polioli) și caracterizarea avansată pentru aplicații medicale.

Stadiul realizării obiectivului Fazei 2b

Unul din obiectivele principale ale acestei etape este de a realiza și caracteriza, din punct de vedere al ecranării electromagnetice, un model experimental de material compozit care să fie compus dintr-un panou de ghiduri de undă (panou fagure) și o pulbere dintr-un material cu proprietăți magnetice care umple ghidurile de undă ale respectivului panou.

De asemenea, urmărind scopul final al acestei teme de cercetare care se referă la dezvoltarea de materiale compozite cu proprietăți de ecranare electromagnetică folosind tehnologia 3D printing, au fost realizate două panouri de tip fagure care constau dintr-o matrice dielectrică obținută prin imprimare tridimensională acoperită cu un strat de material conductor. Acestea vor fi folosite în fazele următoare ale proiectului pentru realizarea de modele experimentale de material compozit cu proprietăți electrice/magnetice pentru ecranare electromagnetică având ca precursor tehnologia 3D printing.

Pentru realizarea modelului experimental de material compozit cu proprietăți de ecranare electromagnetică, a fost folosit un panou de tip fagure din aluminiu sudat cu perforații (ghiduri de undă) hexagonale având dimensiunea transversală a ghidului de undă unitar $a = 2 \text{ mm}$ și grosimea $t = 14 \text{ mm}$ și o pulbere de fier (αFe micronică) cu concentrație de fier de 99.62% , cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între $30 \mu\text{m}$ și $350 \mu\text{m}$ și permeabilitate magnetică relativă $\mu_r = 5$. Această pulbere de fier a fost turnată peste panoul fagure de aluminiu astfel încât să umple ghidurile de undă. Pentru ca pulberea să nu se scurgă din ghidurile de undă pe cele două fețe ale fagurelui de aluminiu au fost lipite foi de carton. Pentru a putea fi caracterizată din punct de vedere al eficacității ecranării electromagnetice folosind o celulă de măsură TEM, proba de material compozit a fost pregătită în formă de șaibă cu dimensiunile celulei de măsură.

Pentru caracterizarea modelului experimental din punct de vedere al eficacității ecranării electromagnetice, a fost folosită o configurație de măsură pentru determinarea eficacității ecranării electromagnetice (SE_{dB}) care implică folosirea unei celule TEM ca suport de probă. Gama dinamică de măsură a acestui sistem de măsură este de aproximativ 120 dB .

Pentru a asigura faptul că se obțin rezultate corecte, au fost efectuate mai multe teste folosind ca receptor de măsură atât osciloscopul cât și analizorul de spectru și, pe lângă modelul experimental realizat din fagure de aluminiu și pulbere de fier, au mai fost testate două probe: o probă de tip fagure de aluminiu sudat cu grosimea $t = 6 \text{ mm}$ și o probă de tip fagure de aluminiu sudat cu grosime egală cu cea a modelului experimental (14 mm).

Pentru determinarea SE_{dB} , semnalul de la ieșirea celulei TEM a fost măsurat în două situații: cu celula fără probă și cu proba montată în celulă. Nivelul semnalului la intrarea în celula de măsură TEM a fost menținut același pe parcursul celor două măsurători. Rezultatele măsurătorilor indică o creștere a eficacității ecranării electromagnetice cu peste 50 dB la frecvențe sub 2 MHz după turnarea pulberii de fier în ghidurile de undă ale fagurelui de aluminiu, valoarea SE_{dB} pentru modelul experimental realizat depășind 120 dB la frecvențe mai mici de 2 MHz .

Un alt obiectiv al acestei faze se referă la realizarea unor panouri de tip fagure cu proprietăți de ecranare electromagnetică utilizând tehnologia 3D printing. Astfel, au fost realizate două panouri de tip fagure care constau dintr-o matrice dielectrică obținută prin imprimare tridimensională acoperită cu un strat de material conductor. Materialul folosit pentru obținerea matricii dielectrice prin imprimare tridimensională este ABS (Acrilonitril-butadien-stiren) iar pentru acoperirea acesteia cu strat conductor s-a ales o vopsea pe bază de argint cu o rezistență de suprafață $< 0.015 \Omega/\text{sq}$ la o grosime de strat de $25 \mu\text{m}$. Acoperirea cu strat conductor s-a efectuat prin imersarea panoului perforat

într-o baie de vopsea pe bază de argint iar uscarea s-a făcut în aer liber. Aceste panouri fagure acoperite cu vopsea de argint realizate vor fi folosite în fazele următoare ale proiectului pentru a realiza materiale compozite cu proprietăți de ecranare electromagnetică având ca precursor tehnologia 3D printing. Pentru caracterizarea acestora din punct de vedere al capacităților de ecranare electromagnetică se va utiliza un sistem de măsură cu incintă ecranată care va permite caracterizarea materialelor în ceea ce privește capacitățile de ecranare electromagnetică într-un spectru extins de frecvențe.

Un alt obiectiv principal al prezentei etape a constat în realizarea și caracterizarea de ME de materiale, procese și sisteme cu aplicații în tehnologii emergente pentru structuri nanocompozite bidimensionale magnetic semidure obținute prin noi tehnologii .

În vederea obținerii aliajelor Alnico au fost elaborate și turnate în cuptorul cu inducție, în vid / atmosferă controlată (argon) aliaje Alnico cu și fără adaos de Ti. Din aliajele în stare turnată s-au prelevat cantitățile necesare retopirii și turnării în instalația de solidificare ultrarapidă prin turnare pe tambur rotitor, prin așa-numitul procedeu melt-spinning. Retopirea aliajelor s-a realizat în creuzete de cuarț, care au duză de ejectare a topiturii sub forma unei fante, dimensiunile acestora fiind precizate în tabelul 3.1.

Condițiile de procesare ale aliajelor prin procedeul melt-spinning sunt precizate în tabelul 3.1, iar aspecte din timpul turnării pe tambur rotitor sunt prezentate în figurile 3.1 - 3.2. Se precizează faptul că pentru toate benzile procesate, creuzetul de cuarț s-a situat la o înclinare de 90° față de tamburul rotitor.

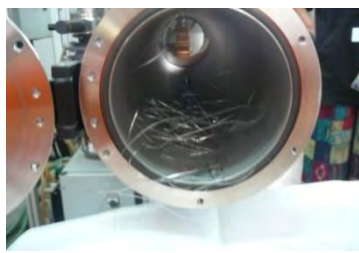
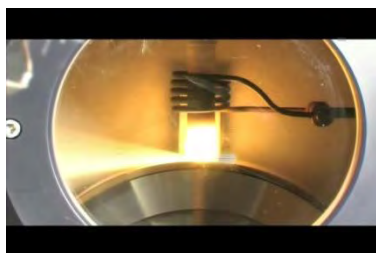


Fig. 3.1 Aspecte din timpul operației de elaborare / turnare pe tambur rotitor a aliajelor Alnico



Fig. 3.2 Aspecte din timpul prelevării din “buzunarul” sistemului melt-spinning a benzilor de aliaj Alnico

Tabelul 3.1. Condițiile de procesare prin procedeul melt-spinning a aliajelor Alnico investigate

Nr. crt	Codificare aliaj	Viteză liniară tambur (m/s)	Presiune purjare Ar (bar)	Temperatura purjare (°C)	$\Phi_{\text{duza creuzet}}$ (mm)	Distanța creuzet-tambur (mm)
1	Alnico- EM1	15	0.4	1600	1	0.5
2	Anico cu Ti - EM2	36	0.4	1650	1	0.5
3	Alnico - EM3	15	0.4	1600	1	0.5
4	Anico cu Ti -	36	0.4	1650	1	0.5

	EM4				
--	-----	--	--	--	--

După fiecare din etapele de procesare a aliajelor, din acestea s-au prelevat eșantioane, care au fost investigate în scopul caracterizării structurale, microstructurale și compoziționale, prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj cuplată cu analize cu microsonda EDS.

În figura 3.3 se prezintă difractograma experimentală a probei EM1. Analiza calitativă pune în evidență prezența unei faze principale de $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.14}\text{Al}_{0.08}\text{Cu}_{0.03}$ (at%), respectiv se observă prezența unor faze cristalografice adiționale de $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$ (at%) cristalizată cubic simplu, ce aparține grupului spațial Pm-3m (221), respectiv o fază reziduală de $\text{Fe}_3\text{Co}_3\text{B}_2$, reprezentată minoritar în cadrul difractogramei experimentale.

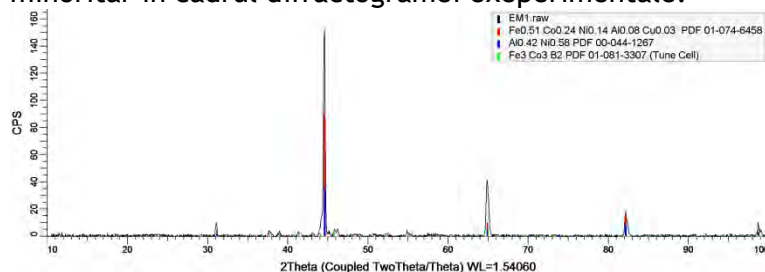


Fig.3.3 Difractograma probei EM1

În figura 3.4 se prezintă difractograma experimentală a probei EM2. Analiza calitativă pune în evidență prezența fazei cristalografice principale de $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$ (at%) cristalizată cubic simplu, ce aparține grupului spațial Pm-3m (221), a unei faze adiționale de $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.14}\text{Al}_{0.08}\text{Cu}_{0.03}$ (at%), cu structură cubică cu volum centrat ce aparține grupului spațial Im-3m (229), respectiv se observă prezența unor faze reziduale/intermediare de Co_3B (at%), $\text{Al}_{12.1}(\text{Co}_{0.88}\text{Ni}_{0.12})_4$ (at%), și $(\text{Al}_{0.17}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.33})\text{Co}_3$ (at%) reprezentate minoritar în cadrul difractogramei experimentale. Din punct de vedere semi-cantitativ, prin analiza Rietveld s-a pus în evidență prezența fazei $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$ (at%) în proporție de peste 90% caracterizată prin prezența maximelor de difracție la pozițiile unghiulare 2θ : 31.02° , 44.44° , 64.66° , 81.84° , respectiv 98.29° , asociate planelor cristaline (001), (011), (002), (211) respectiv (022).

Din măsurătorile magnetice rezultă că aliajele în stare turnată au caracteristicile magnetice apropiate ca și valoare. Aliajul fără adaosul de titan prezintă o magnetizație la saturație și remanență mai mare decât cel cu Ti, dar câmpul coercitiv este apropiat ca și valoare.

Cel de al treilea obiectiv principal al fazei curente a fost cel de experimentări de obținere a unui Model Experimental de material compozit multiferoic tip 2-2

Pentru a obține un compozit lamelar multiferoic de tip 2-2, s-a pornit de la un bi-strat, compus dintr-un material PZT obținut în INCIE ICPE-CA și un metal. Au fost alese diferite tipuri de metale (ex. Fe, Ni) de diferite grosimi, mărimi și în diferite forme geometrice. Toate probele metalice au fost izotrope din punct de vedere magnetic, exceptând NdFeB care a fost cu magnetizație longitudinală. Componenta ceramică a fost în diverse forme geometrice și grosimi, toate cu polarizație în grosime. Pentru laminarea celor două tipuri de materiale s-a utilizat o rășină epoxy din comerț.

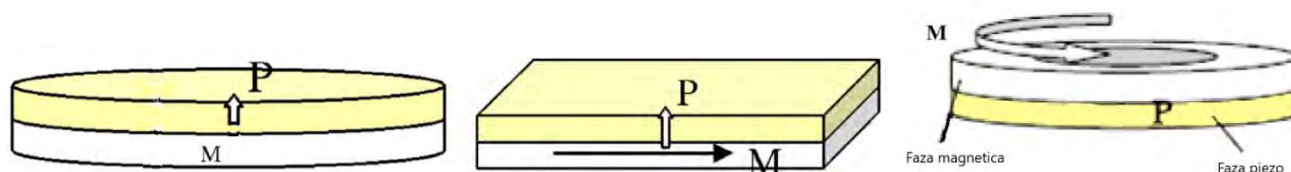


Fig. 1. Tipuri de material compozit multiferoic realizat.

S-a utilizat acest tip 2 - 2, de compozit multiferoic, deoarece conform literaturii de specialitate, există un avantaj și anume faptul că scurgerea de curent datorată concentrației mari de fază feritică cu rezistivitate scăzută este diminuată. În acest caz particular, conectivitatea

poate fi îmbunătățită prin condițiile de polarizare a stratului piezoelectric. Literatura de specialitate arată că metoda de aliere cu epoxi este cea mai potrivită pentru compozitele laminate ME bazate pe aliaje magnetice și ceramică piezoelectrică. Prin această metodă, materiale cu proprietăți complet diferite pot fi legate împreună mecanic, și prin urmare poate permite realizarea unei creșteri suplimentare a coeficienților ME. O altă metodă de aliere și anume aceea prin co-sinterizare este imposibilă, deoarece temperatura ridicată de sinterizare pentru PZT duce la oxidarea materialului magnetic. Lipirea cu epoxi poate rezolva cu ușurință această problemă, fără sinterizare la temperaturi ridicate. Au fost raportate de către Dong et al., astfel de compozite laminate de tip PZT/Terfenol-D, un coeficient ME urias, α_{ME} cu valoare de 4.6 V /cm-Oe la frecvență cvasistatică și de 40 V /cm-Oe, la frecvența de rezonanță electromecanică.

Noi am încercat alipirea de ceramică PZT (sub forma de disc, pătrat, inel) cu diverse materiale metalice (sub formă de pătrat, inel, precum și sub formă de disc) dar cu dimensiuni mai mari decât cele ale ceramicii PZT, cum ar fi Ni sau Fe. Valoarea de magnetostricțiune în Fe variază de la -8×10^{-6} la -10×10^{-6} , iar pentru Ni variază de la -32×10^{-6} la -35×10^{-6} .

Caracterizare electrică -Materialul piezoelectric pentru toate cazurile a fost realizat în INC DIE ICPE-CA, fiind un material tip PZT modificat. Pentru proba sub formă de inel cu diametrul exterior de 10mm, diametrul interior de 4.90mm și înălțimea de 1mm, caracteristica de impedanță în funcție de frecvență este dată în fig 2. Ca fază magnetică (magnetostrictivă) s-a utilizat un inel de Fe, cu diametrul de 12mm și grosimea de 0,77 respectiv 1,62mm.

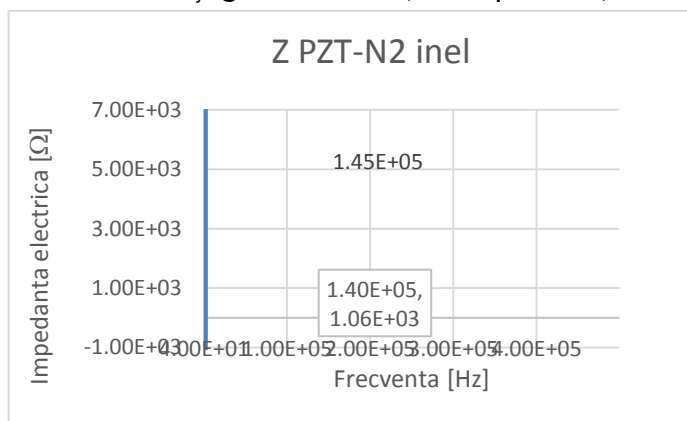


Fig. 2. Impedanță funcție de frecvență pentru inelul PZT-N2.

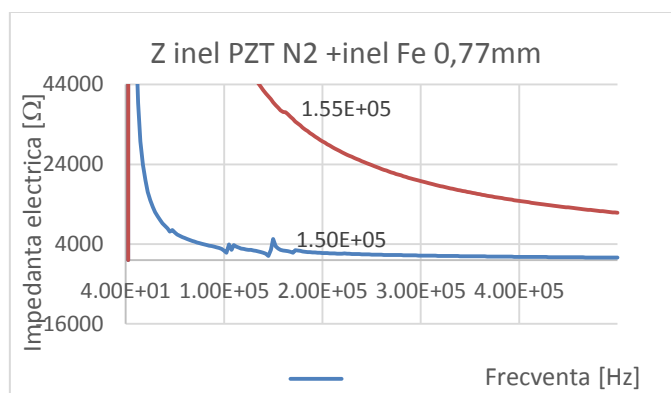


Fig 3. Impedanță funcție de frecvență pentru compozitul sub formă de inelul PZT-N2/Fe.

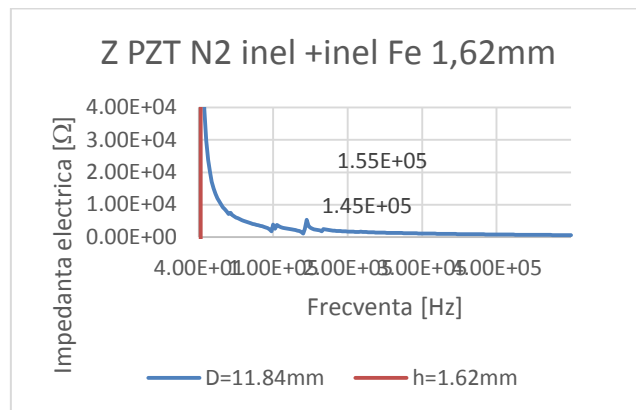


Fig 4. Impedanța funcție de frecvență pentru compozitul sub forma de inel PZT-N2/Fe.

Se constată că utilizarea inelului de fier de dimensiuni de 1,62mm sau 0,77mm duce la creșterea impedanței foarte mult. De asemenea se constată că frecvența în ambele cazuri este deplasată către dreapta, deplasarea fiind mult mai mare cu cât inelul de fier are grosimea mai mare (de la $1,50 \times 10^5 \text{ Hz}$ la $1,55 \times 10^5 \text{ Hz}$ pentru inelul de Fe de 0,77mm, față de $1,45 \times 10^5 \text{ Hz}$ la $1,55 \times 10^5 \text{ Hz}$ pentru inelul de Fe de 1,62mm).

Rezultate, stadiul realizării obiectivelor fazei 2b

În cadrul **Obiectivului 3** a fost realizat modelul experimental (ME) de material compozit cu proprietăți electrice/magnetice pentru ecranare electromagnetică. S-a folosit un panou fagure cu ghiduri de undă hexagonale din aluminiu sudat cu dimensiunea transversală a ghidului de undă unitar $a = 2 \text{ mm}$ și grosimea $t = 14 \text{ mm}$ și o pulbere de fier (αFe micronică) cu concentrație de fier de 99.62% , cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între $30 \mu\text{m}$ și $350 \mu\text{m}$ și permeabilitate magnetică relativă $\mu_r = 5$.

Pentru obținerea matricilor de material dielectric s-a folosit imprimanta tridimensională tip Fortus 360mc LE din dotarea institutului nostru care folosește tehnologia Fused Deposition Modelling (FDM) realizând piesele dorite prin fuziunea strat după strat a materialelor termoplastice topite.

Materialul folosit pentru imprimarea matricilor de material dielectric este ABS (Acrilonitril-butadien-stiren) cu o rezistență la rupere de 36 MPa, alungire la întindere de 4% și temperatura la care se deformează sub o anumită sarcină (HDT - Heat Deflection Temperature) de 96°C . Matricea de material dielectric este un panou din material electric izolant cu perforații pe toată suprafața - un panou de tip fagure. Urmărind calculele efectuate în prima etapă s-a ales ca perforațiile matricii dielectrice să fie de forma unui hexagon cu latura a de 2.3 mm iar grosimea plăcii t (adică lungimea perforațiilor) de 15 mm (Fig. 1.5a). De asemenea, a mai fost realizat un panou perforat din ABS cu aceeași grosime dar cu perforații de formă ovală având dimensiunea transversală maximă $a = 1.8 \text{ mm}$ (Fig. 1.5b).

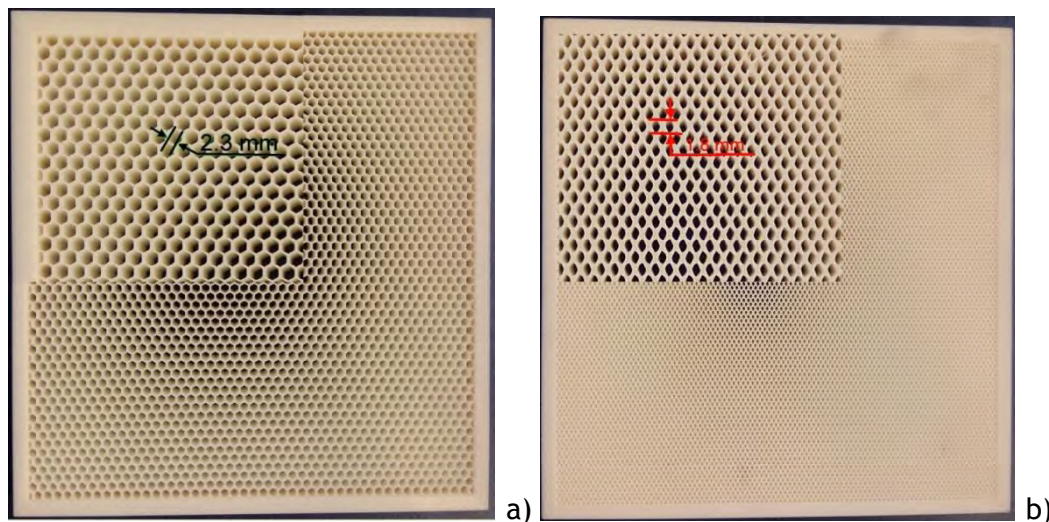


Fig. 1.5. Panourile din material dielectric perforate realizate folosind tehnologia 3D printing: a) cu perforații hexagonale ($a = 2.3 \text{ mm}$, $t = 15 \text{ mm}$); b) cu perforații ovale ($a = 1.8 \text{ mm}$, $t = 15 \text{ mm}$)

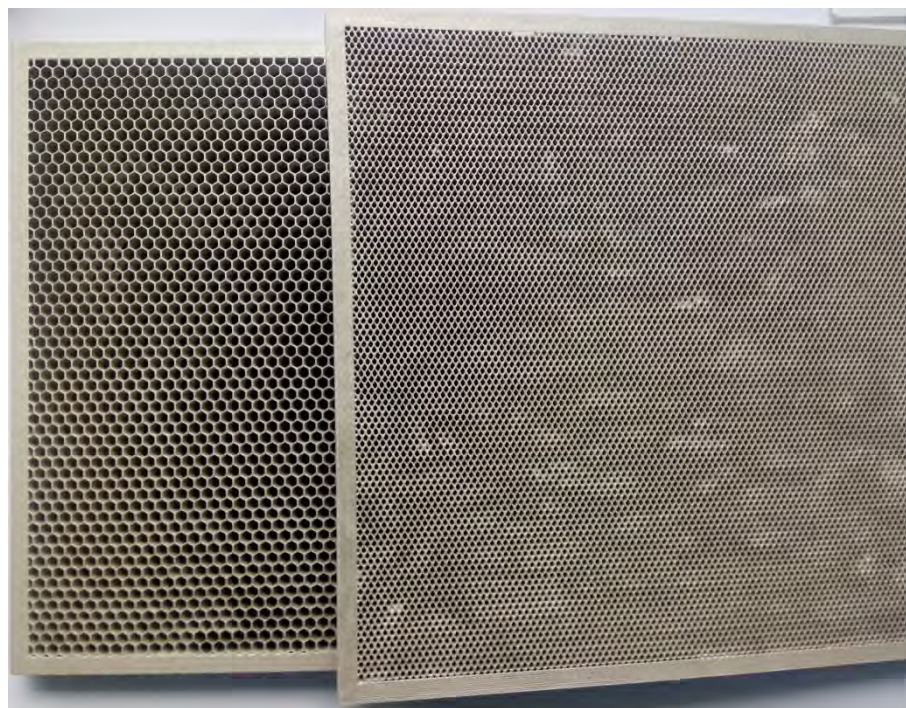


Fig. 1.6. Panouri fagure realizate prin tehnologia 3D printing acoperite cu un strat conductor de vopsea pe bază de argint

Acoperirea cu un strat conductor transformă perforațiile în ghiduri de undă și panoul într-un ecran electromagnetic care, în această formă, poate fi folosit la ecranarea gurilor de ventilație ale incintelor ecranate.

Pentru acoperirea cu strat conductor s-a ales o vopsea pe bază de argint de la firma Holland Shielding cu rășină termoplastică ca liant și diluabilă cu un amestec MEK (Metil Ethyl Ketone)/Diacetonalcool în proporție 2:1. Vopseaua se usucă în 4-16 ore în aer liber sau în 20 minute la uscare forțată la $60-70^\circ\text{C}$. Conform producătorului, în forma uscată, această vopsea are o rezistență de suprafață $<0.015 \Omega/\text{sq}$ la o grosime de strat de $25 \mu\text{m}$ și o eficacitate a ecranării electromagnetice de 60 dB la o grosime de $25 \mu\text{m}$ și frecvența de 1 GHz. [1.15]

Acoperirea cu strat conductor s-a efectuat prin imersarea panoului perforat într-o baie de vopsea pe bază de argint. Uscarea s-a făcut în aer liber. Cele două panouri perforate acoperite cu un

strat de vopsea pe bază de argint sunt prezentate în Fig. 1.6. Grosimea stratului conductor depus este de aproximativ 4 μm . Măsurarea grosimii stratului conductor s-a realizat utilizând microscopul interferometric Veeco din dotarea institutului.

Pentru determinarea experimentală a eficacității ecranării electromagnetice pentru modelul experimental de material compozit realizat a fost folosită configurația de măsură prezentată în Fig. 1.10 și 1.11. Gama dinamică a acestei configurații de măsură a fost determinată experimental la o putere maximă a semnalului de intrare de 50 W și este de aproximativ 120 dB.

Intrucât grosimea panoului de tip fagure de aluminiu sudat ($t = 14 \text{ mm}$) este prea mare pentru ca proba în formă de șaibă să poată fi prinsă între flanșele celulei TEM de măsură, șaiba din fagurele de aluminiu folosită la realizarea ME a fost realizată cu diametrul interior de 38 mm și cel exterior de 92 mm astfel încât contactul electric cu celula de măsură să fie asigurat prin contactul direct cu suprafața internă a conductorului extern al celulei, respectiv cu suprafața externă a conductorului intern.

Pentru a asigura faptul că se obțin rezultate corecte, în cazul probei de tip fagure fără umplutură de material magnetic măsurarea semnalului s-a efectuat utilizând atât analizorul de spectru cât și osciloscopul. De asemenea, pentru verificarea rezultatelor, a mai fost executată o probă de tip fagure de aluminiu sudat cu grosimea $t = 6 \text{ mm}$ și cu dimensiunile (diametrul interior de 30 mm și cel exterior de 100 mm) care permit montarea între flanșele celulei TEM.

Tabelele 1 și 2 prezintă datele înregistrate în timpul măsurătorilor cu celula TEM fără probă și cu proba de tip fagure de aluminiu sudat (cu $a = 2 \text{ mm}$ și $t = 14 \text{ mm}$) montată în celulă. Examinând Tabelele 1 și 2 se observă că măsurătorile au fost efectuate menținând în ambele cazuri aceeași putere de semnal la intrarea în celula TEM: 50 W. Datele înregistrate în cazul probei fagure de 6 mm și în cazul modelului experimental (ME) de material compozit obținut prin umplerea unei șaibe de tip fagure de aluminiu cu pulbere de fier sunt prezentate în Tabelele 3, respectiv 4.

Tabelul 1. Datele înregistrate la măsurătorile efectuate cu celula TEM fără probă

Frecven ța [MHz]	Nivel semnal ieșire generat or [dBm]	Ieșire amplificator				Atenuat or [dB]	Analizo r	Oscilosco p	Nivel semnal la recept or [mW]
		Puter e direct ă [W]	Putere reflecta tă [W]	Puter e direct ă [dBm]	Putere reflecta tă [dBm]		Nivel semnal la recept or [dBm]	Nivel semnal la receptor [mV]	
0.1	-5.4	50	0	46.99		40	6.4	467	4.37
0.2	-5.2	50	0	46.99		40	6.41	465	4.38
0.5	-4.5	50	0	46.99		40	6.42	472	4.39
1	-4.5	50	0	46.99		40	6.37	473	4.34
2	-4.5	50	0	46.99		40	6.35	472	4.32
5	-5.2	50	0	46.99		40	6.57	470	4.54
10	-6.1	50	0	46.99		40	6.04	464	4.02
20	-7.9	50	0	46.99		40	5.96	455	3.94
50	-6.7	50	0	46.99		40	6.12	448	4.09
100	-3.1	50	0	46.99		40	5.65	433	3.67
200	-3.6	50	0	46.99		40	5.36	419	3.44
500	-3.4	50	0	46.99		40	2.21	278	1.66
1000	-3.4	50	0	46.99		40	1.42	215	1.39

Tabel 2. Datele înregistrate la măsurătorile efectuate cu proba fagure de 14 mm în celulă

Frecven ța [MHz]	Nivel semnal ieșire generat or [dBm]	Ieșire amplificator				Atenuat or [dB]	Analizo r Nivel semnal la recept or [dBm]	Oscilosco p Nivel semnal la receptor [mV]	Nivel semnal la recept or [mW]
		Puter e direct ă [W]	Putere reflecta tă [W]	Puter e direct ă [dBm]	Putere reflecta tă [dBm]				
0.1	-3.3	29	21	44.62	43.22	0	-28.4	7.8	0.0014
0.2	2.8	29	21	44.62	43.22	0	-27.2	9.5	0.0019
0.5	-2.8	28	21	44.47	43.22	0	-25.2	12.1	0.0030
1	-2.8	29	21	44.62	43.22	0	-23.4	15.5	0.0046
2	-3.1	29	21	44.62	43.22	0	-21	21.1	0.0079
5	-5.6	29	21	44.62	43.22	0	-17.5	31	0.0178
10	-12.5	29	21	44.62	43.22	0	-15.4	47	0.0288
20	-9.5	29	21	44.62	43.22	0	-13.1	50	0.0490
50	-6.8	29	21	44.62	43.22	0	-10.1	67.5	0.0977
100	-3.5	29	21	44.62	43.22	0	-8	82.5	0.1585
200	-7.5	27	23	44.31	43.62	0	-4.4	124	0.3631
500	-5.2	29	21	44.62	43.22	0	0.67	206	1.1668
1000	-3.7	30	20	44.77	43.01	0	-6	80	0.2512

Tabelul 3. Datele înregistrate la măsurătorile efectuate cu proba fagure de 6 mm în celulă

Frecven ța [MHz]	Nivel semnal ieșire generat or [dBm]	Ieșire amplificator				Atenuat or [dB]	Analizo r Nivel semnal la recept or [dBm]	Oscilosco p Nivel semnal la receptor [mV]	Nivel semnal la recept or [mW]
		Puter e direct ă [W]	Putere reflecta tă [W]	Puter e direct ă [dBm]	Putere reflecta tă [dBm]				
0.1	-3.3	29	21	44.62	43.22	0		9.5	
0.2	2.8	29	21	44.62	43.22	0		16	
0.5	-2.8	28	21	44.47	43.22	0		28.8	
1	-2.8	29	21	44.62	43.22	0		44	
2	-3.1	29	21	44.62	43.22	0		65	
5	-5.6	29	21	44.62	43.22	0		101	
10	-12.5	29	21	44.62	43.22	0		134	
20	-9.5	29	21	44.62	43.22	0		197	
50	-6.8	29	21	44.62	43.22	0		342	
100	-3.5	29	21	44.62	43.22	0		515	

200	-7.5	27	23	44.31	43.62	0		1150	
500	-5.2	29	21	44.62	43.22	0		995	
1000	-3.7	30	20	44.77	43.01	0		2150	

Tabelul 4. Datele înregistrate la măsurătorile efectuate cu ME montat în celulă

Frecvența [MHz]	Nivel semnal ieșire generator [dBm]	Ieșire amplificator				Atenuator [dB]	Analizor Nivel semnal la receptor [dBm]	Osciloscop Nivel semnal la receptor [mV]	Nivel semnal la receptor [mW]
		Putere directă [W]	Putere reflectată [W]	Putere directă [dBm]	Putere reflectată [dBm]				
0.1	-3.3	29	21	44.62	43.22	0	-78		
0.2	2.8	29	21	44.62	43.22	0	-78		
0.5	-2.8	28	21	44.47	43.22	0	-78		
1	-2.8	29	21	44.62	43.22	0	-78		
2	-3.1	29	21	44.62	43.22	0	-78		
5	-5.6	29	21	44.62	43.22	0	-68		
10	-12.5	29	21	44.62	43.22	0	-61	0.3	
20	-9.5	29	21	44.62	43.22	0		0.6	
50	-6.8	29	21	44.62	43.22	0		1.7	
100	-3.5	29	21	44.62	43.22	0		4.37	
200	-7.5	27	23	44.31	43.62	0		11.8	
500	-5.2	29	21	44.62	43.22	0		34	
1000	-3.7	30	20	44.77	43.01	0		40	

Valorile SE_{dB} determinate în urma măsurătorilor pentru cele trei probe (Fagure 14 mm, Fagure 6 mm și ME) sunt prezentate în Tabelul 5 și Fig. 1.12.

Tabel 5. SE_{dB} determinată experimental pentru probele Fagure de 14 mm și 6 mm și ME

a	Frecvență [MHz]	SE [dB]			
		Fagure 14 mm		Fagure 6 mm	ME
		p	Analizor		
	0.1	75.54	74.8	73.83	124.35
	0.2	73.79	73.61	69.27	124.35
	0.5	71.82	71.62	64.29	124.35
	1	69.69	69.77	60.63	124.35
	2	66.99	67.35	57.22	124.35
	5	63.61	64.07	53.36	114.57
	10	59.89	61.44	50.79	107.04
	20	59.18	59.06	47.27	97.60
	50	56.44	56.22	42.35	88.42
	100	54.40	53.65	38.49	79.92
	200	50.58	49.76	31.23	71.01
	500	42.60	41.54	28.92	58.25

1000	48.59	47.42	20.00	54.61
------	-------	-------	-------	-------

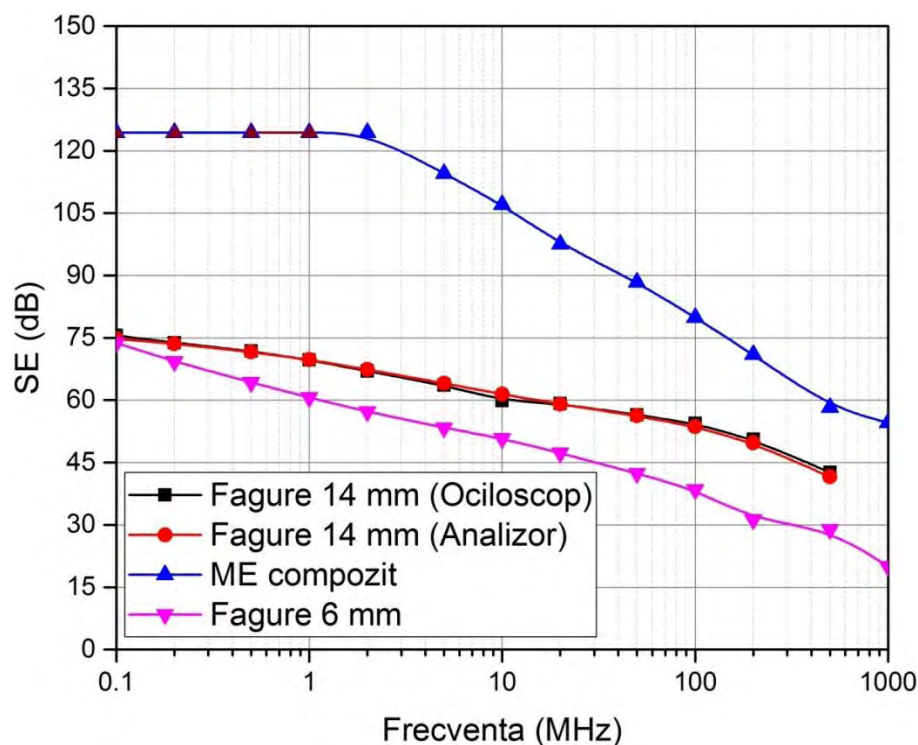


Fig. 1.12. SE_{dB} pentru probele măsurate

Așa cum era de așteptat având în vedere funcționarea ghidurilor de undă la frecvențe sub frecvența de tăiere, din Fig. 1.12 se observă că eficacitatea ecranării electromagnetice (SE_{dB}) scade cu creșterea frecvenței pentru toate probele.

SE_{dB} a probei fagure cu grosime de 6 mm este mai mică decât cea a probei fagure de 14 mm, așa cum este de așteptat întrucât din relațiile teoretice rezultă că atenuarea scade odată cu scăderea grosimii fagurelui, ceea ce indică faptul că între proba fagure cu grosime de 14 mm și celula de măsură s-a realizat un contact electric adecvat chiar dacă grosimea mare nu a permis prinderea probei între flanșele celulei TEM.

Un alt obiectiv principal al prezentei etape a constat în realizarea și caracterizarea de ME de materiale, procese și sisteme cu aplicații în tehnologii emergente pentru structuri nanocompozite bidimensionale magnetic semidure obținute prin noi tehnologii.

În vederea obținerii aliajelor Alnico au fost elaborate și turnate în cuptorul cu inducție, în vid / atmosferă controlată (argon) aliaje Alnico cu și fără adaos de Ti. Din aliajele în stare turnată s-au prelevat cantitățile necesare retopirii și turnării în instalația de solidificare ultrarapidă prin turnare pe tambur rotitor, prin așa-numitul procedeu melt-spinning. Retopirea aliajelor s-a realizat în creuzete de cuarț, care au duză de ejectare a topiturii sub forma unei fante, dimensiunile acestora fiind precizate în tabelul 3.1.

Condițiile de procesare ale aliajelor prin procedeul melt-spinning sunt precizate în tabelul 3.1, iar aspecte din timpul turnării pe tambur rotitor sunt prezentate în figurile 3.1 - 3.2. Se precizează faptul că pentru toate benzile procesate, creuzetul de cuarț s-a situat la o înclinare de 90° față de tamburul rotitor.

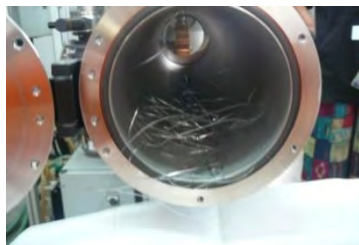
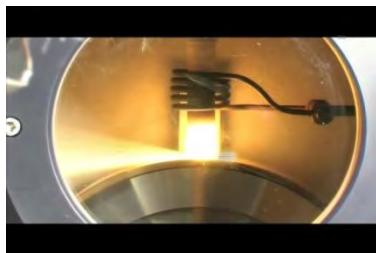


Fig. 3.1 Aspecte din timpul operației de elaborare / turnare pe tambur rotitor a aliajelor Alnico



Fig. 3.2 Aspecte din timpul prelevării din ‘buzunarul’ sistemului melt-spinning a benzilor de aliaj Alnico

Tabelul 3.1. Condițiile de procesare prin procedeul melt-spinning a aliajelor Alnico investigate

Nr. crt	Codificare aliaj	Viteză liniară tambur (m/s)	Presiune purjare Ar (bar)	Temperatura purjare (°C)	$\Phi_{\text{duza creuzet}}$ (mm)	Distanța creuzet-tambur (mm)
1	Alnico- EM1	15	0.4	1600	1	0.5
2	Anico cu Ti - EM2	36	0.4	1650	1	0.5
3	Alnico - EM3	15	0.4	1600	1	0.5
4	Anico cu Ti - EM4	36	0.4	1650	1	0.5

După fiecare din etapele de procesare a aliajelor, din acestea s-au prelevat eșantioane, care au fost investigate în scopul caracterizării structurale, microstructurale și compoziționale, prin difracție de raze X, microscopie electronică de baleiaj cuplată cu analize cu microsonda EDS.

În figura 3.3 se prezintă difractograma experimentală a probei EM1. Analiza calitativă pune în evidență prezența unei faze principale de $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.14}\text{Al}_{0.08}\text{Cu}_{0.03}$ (at%), respectiv se observă prezența unor faze cristalografice adiționale de $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$ (at%) cristalizată cubic simplu, ce aparține grupului spațial Pm-3m (221), respectiv o fază reziduală de $\text{Fe}_3\text{Co}_3\text{B}_2$, reprezentată minoritar în cadrul difractogramei exeperimentale.

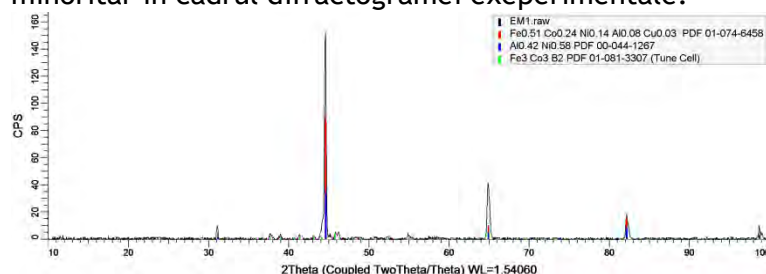


Fig.3.3 Difractograma probei EM1

În figura 3.4 se prezintă difractograma experimentală a probei EM2. Analiza calitativă pune în evidență prezența fazei cristalografice principale de $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$ (at%) cristalizată cubic simplu, ce

apartine grupului spațial Pm-3m (221), a unei faze adiționale de $\text{Fe}_{0.51}\text{Co}_{0.24}\text{Ni}_{0.14}\text{Al}_{0.08}\text{Cu}_{0.03}$ (at%), cu structură cubică cu volum centrat ce apartine grupului spațial Im-3m (229), respectiv se observă prezența unor faze reziduale/intermediare de Co_3B (at%), $\text{Al}_{12.1}(\text{Co}_{0.88}\text{Ni}_{0.12})_4$ (at%), și $(\text{Al}_{0.17}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.33})\text{Co}_3$ (at%) reprezentate minoritar în cadrul difractogramei experimentale. Din punct de vedere semi-cantitativ, prin analiza Rietveld s-a pus în evidență prezența fazei $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$ (at%) în proporție de peste 90% caracterizată prin prezența maximelor de difracție la pozițiile unghiulare 2θ : 31.02° , 44.44° , 64.66° , 81.84° , respectiv 98.29° , asociate planelor cristaline (001), (011), (002), (211) respectiv (022).

Din măsurătorile magnetice rezultă că aliajele în stare turnată au caracteristicile magnetice apropiate ca și valoare. Aliajul fără adaosul de titan prezintă o magnetizație la saturație și reanență mai mare decât cel cu Ti, dar câmpul coercitiv este apropiat ca și valoare.

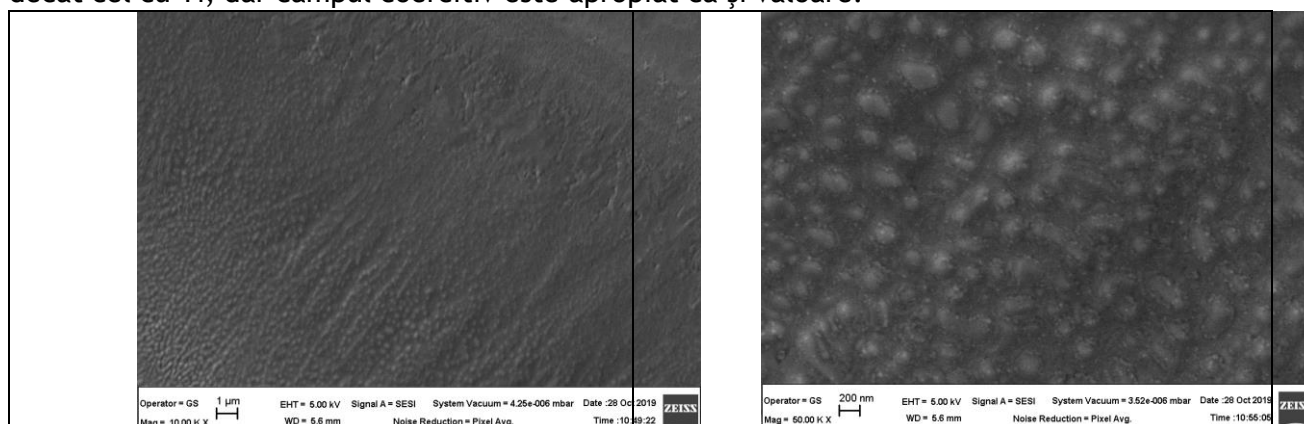


Figura 3.9: Proba EM 1 a - micrografie SEM cu magnificatie de 10000x detectorul SEI

Figura 3.10: Proba EM 1 a - micrografie SEM cu magnificatie de 50000x detectorul SEI

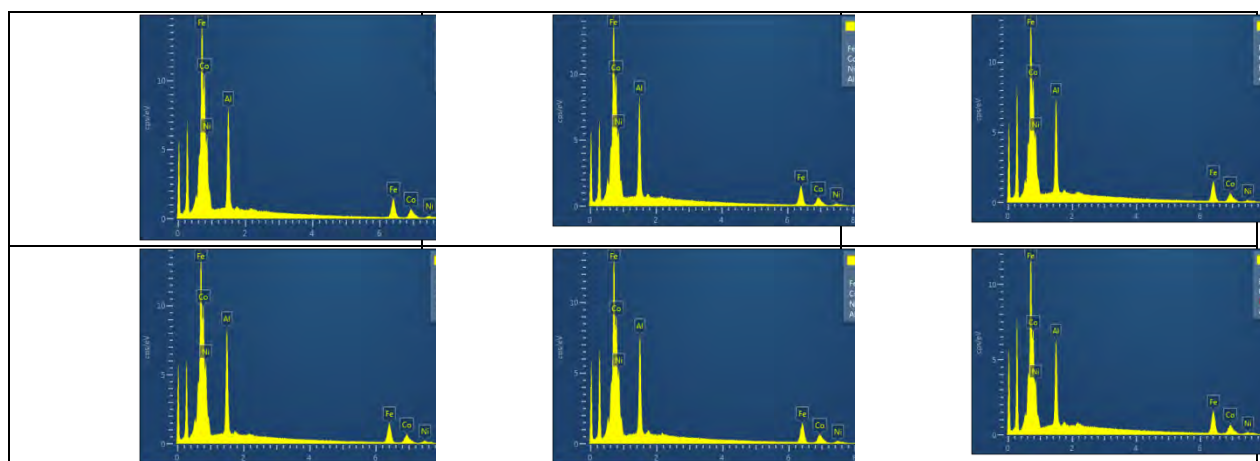


Figura 3.11 : Proba EM1a- analiza spectrala dispersiva de energie in puncte, achizitionate pe suprafata probei de interes- spectrele achizitionate cu mini-tabelul de compozitii exprimate in procente masice.

Micrografiile SEM din figurile 3.9 si 3.10 achizitionate pe proba EM1a arata o morfologie uniforma cristalina cu o structura fina , si cu aparitia unor precipitate nanometrice.Nu se observa diferente topografice, proba are o grosime uniforma.

Spectrele analizelor dispersive de energie evidentiaza o compozitie chimica elementala avand ca baza Fe-Co cu aditiv de Ni-Al. Elementele care variaza sunt Fe, Ni si Al elementul Co ramane constant.

Cel de al treilea obiectiv principal al fazei curente a fost cel de experimentări de obținere a unui Model Experimental de material compozit multiferoic tip 2-2

Pentru a obține un compozit lamelar multiferoic de tip 2-2, s-a pornit de la un bi-strat, compus dintr-un material PZT obținut în INCDIE ICPE-CA și un metal. Au fost alese diferite tipuri de metale (ex. Fe, Ni) de diferite grosimi, mărimi și în diferite forme geometrice. Toate probele metalice au fost izotrope din punct de vedere magnetic, exceptând NdFeB care a fost cu magnetizație longitudinală. Componenta ceramică a fost în diverse forme geometrice și grosimi, toate cu polarizație în grosime. Pentru laminarea celor două tipuri de materiale s-a utilizat o rășină epoxy din comerț.

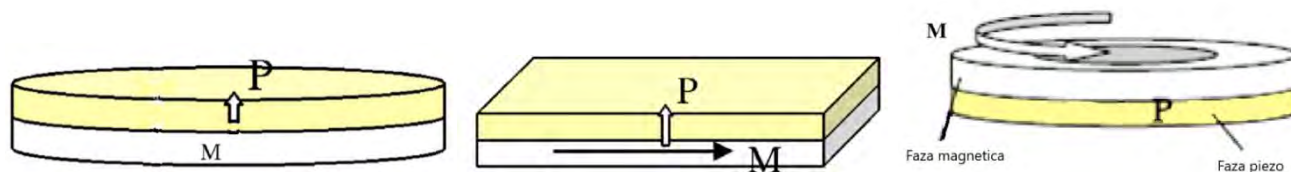


Fig. 1. Tipuri de material compozit multiferoic realizat.

S-a utilizat acest tip 2 - 2, de compozit multiferoic, deoarece conform literaturii de specialitate, există un avantaj și anume faptul că scurgerea de curent datorată concentrației mari de fază feritică cu rezistivitate scăzută este diminuată. În acest caz particular, conectivitatea poate fi îmbunătățită prin condițiile de polarizare a stratului piezoelectric. Literatura de specialitate arată că metoda de aliere cu epoxi este cea mai potrivită pentru compozitele laminate ME bazate pe aliaje magnetice și ceramică piezoelectrică. Prin această metodă, materiale cu proprietăți complet diferite pot fi legate împreună mecanic, și prin urmare poate permite realizarea unei creșteri suplimentare a coeficienților ME. O altă metodă de aliere și anume aceea prin co-sinterizare este imposibilă, deoarece temperatura ridicată de sinterizare pentru PZT duce la oxidarea materialului magnetic. Lipirea cu epoxi poate rezolva cu ușurință această problemă, fără sinterizare la temperaturi ridicate. Au fost raportate de către Dong et al., astfel de compozite laminate de tip PZT/Terfenol-D, un coeficient ME urias, α_{ME} cu valoare de 4.6 V /cm-Oe la frecvență cvasistatică și de 40 V /cm-Oe, la frecvența de rezonanță electromecanică.

Noi am încercat alipirea de ceramică PZT (sub forma de disc, pătrat, inel) cu diverse materiale metalice (sub formă de pătrat, inel, precum și sub formă de disc) dar cu dimensiuni mai mari decât cele ale ceramicii PZT, cum ar fi Ni sau Fe. Valoarea de magnetostricțiune în Fe variază de la -8×10^{-6} la -10×10^{-6} , iar pentru Ni variază de la -32×10^{-6} la -35×10^{-6} .

Caracterizare electrică -Materialul piezoelectric pentru toate cazurile a fost realizat în INCDIE ICPE-CA, fiind un material tip PZT modificat. Pentru proba sub formă de inel cu diametrul exterior de 10mm, diametrul interior de 4.90mm și înălțimea de 1mm, caracteristica de impedanță în funcție de frecvență este dată în fig 2. Ca fază magnetică (magnetostrictivă) s-a utilizat un inel de Fe, cu diametrul de 12mm și grosimea de 0,77 respectiv 1,62mm.

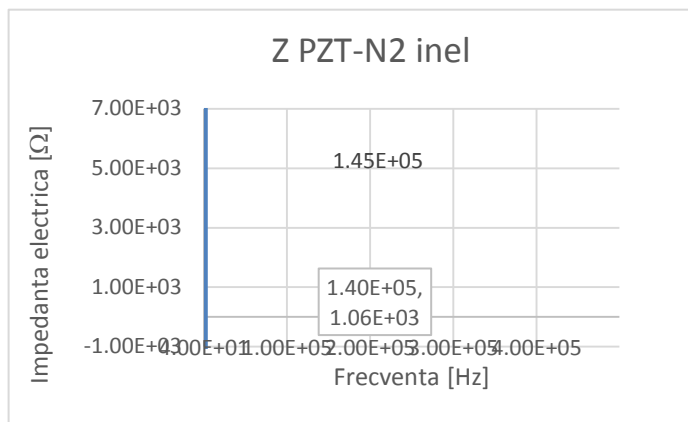


Fig. 2. Impedanță funcție de frecvență pentru inelul PZT-N2.

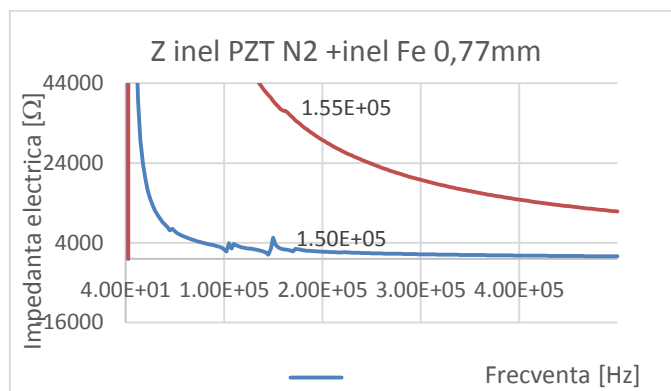


Fig 3. Impedanță funcție de frecvență pentru compozitul sub formă de inelul PZT-N2/Fe.

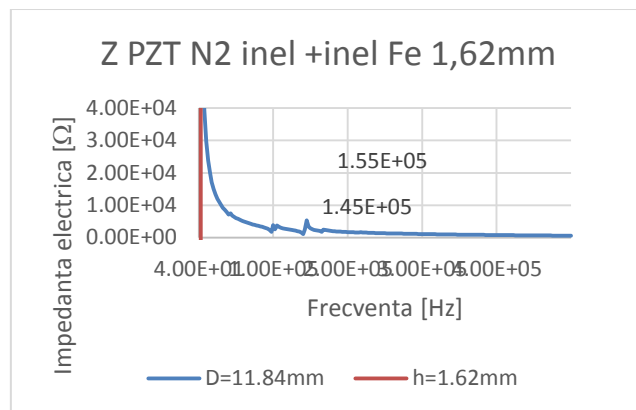


Fig 4. Impedanța funcție de frecvență pentru compozitul sub forma de inel PZT-N2/Fe.

Se constată că utilizarea inelului de fier de dimensiuni de 1,62mm sau 0,77mm duce la creșterea impedanței foarte mult. De asemenea se constată că frecvența în ambele cazuri este deplasată către dreapta, deplasarea fiind mult mai mare cu cât inelul de fier are grosimea mai mare (de la $1,50 \times 10^5 \text{ Hz}$ la $1,55 \times 10^5 \text{ Hz}$ pentru inelul de Fe de 0,77mm, față de $1,45 \times 10^5 \text{ Hz}$ la $1,55 \times 10^5 \text{ Hz}$ pentru inelul de Fe de 1,62mm).

În această fază a proiectului au fost realizate următoarele:

- model experimental de material compozit cu proprietăți de ecranare electromagnetică obținut prin umplerea ghidurilor de undă ale unui panou fagure de aluminiu sudat cu pulbere de fier micronică;
- evaluarea eficacității ecranării electromagnetice (SE_{dB}) a modelului experimental realizat pe baza relațiilor teoretice existente;
- panouri fagure cu proprietăți de ecranare electromagnetică care constau din panouri perforate obținute prin tehnologia 3D printing acoperite cu vopsea pe bază de argint;
- verificarea corectitudinii rezultatelor măsurărilor efectuate cu montajul experimental utilizat prin măsurarea mai multor probe folosind ca receptor atât un osciloscop cât și un analizor de spectru;
- caracterizarea modelului experimental de material compozit cu proprietăți de ecranare electromagnetică realizată prin determinarea experimentală a eficacității ecranării electromagnetice (SE_{dB}) utilizând celula TEM;
- rezultatele experimentale obținute indică o creștere substanțială a SE_{dB} după adăugarea pulberii de fier în perforațiile fagurelui de aluminiu, pentru ME realizat obținându-se o SE_{dB} cu valori ce depășesc 124 dB la frecvențe sub 2 MHz.
- 4 modele experimentale de aliaje Anico cu și fără Ti în condiții diferite prin turnare pe tambur rotitor, obținându-se benzi precursorare.
- Toate modelele experimentale au fost caracterizate din punct de vedere structural și magnetic.
- Probele realizate din aliajele au fost caracterizate preliminar din punct de vedere structural (prin difracție de raze X), microstructural (prin microscopie electronică de baleiaj SEM).
- Din difracția de raze X rezulta că aliaje fără Ti, EM1 și EM3 au faza majoritară α , iar la aliajele cu Ti faza majoritară este α_1 . La o viteză a tamburului mai mare apare doar faza α .
- Din măsurătorile magnetice rezulta că aliajul fără adaosul de titan prezintă o magnetizare la saturare și remanentă mai mare decât cel cu Ti, dar câmpul coercitiv este apropiat ca și valoare.
- Cercetările din cadrul acestui proiect vor continua cu tratamente termice în câmp magnetic ale aliajelor obținute în această fază.
- Plecând de la definiția de mai sus au fost realizate 3 modele experimentale de compozite laminate multiferoice, prin lipirea unui strat piezoelectric cu un strat magnetoelectric cu un aliaj epoxidic din comert.
- Au fost utilizate în acest sens materiale piezoelectrice diverse PZT-F, PZT-N, PZT-M;
- S-au utilizat diverse geometrii de material piezoelectric;
- Apoi au fost utilizate ca material magnetoelectric Ni, Fe, NdFeB, în diverse geometrii (disc, pătrat, dreptunghi).
- S-a constatat că tipul de material piezoelectric cât și geometria acestuia influențează caracteristicile electrice ale compozitului;
- De asemenea, tipul de material magnetoelectric cât și geometria acestuia influențează caracteristicile electrice ale compozitului.
- În toate cazurile impedanța electrică crește, frecvența de rezonanță deplasându-se către frecvențe mai înalte;
- Pentru aplicația de sensor, caracteristicile de material compozit lamelar, ce urmează a fi realizat este materialul obținut pe bază de Ni, caz în care au fost obținute cu valori în domeniu de interes, atât pentru impedanță cât și pentru frecvența de rezonanță, material ce îl vom considera în continuare model experimental.
- S-a realizat un studiu privind condiționarea semnalului electric în vederea detectării câmpurilor magnetic/electric prin măsurarea coeficientului de cuplaj magnetoelectric.
- Pentru aceste compozite laminate sunt posibile îmbunătățiri, și anume:
- alegerea materialelor cu coeficienți magnetostrictivi și piezoelectrice înalți;
- legarea straturilor magnetostrictive și piezoelectrice prin folosirea unor adezivi care să conducă la creșterea cuplajului mecanic;
- creșterea raportului între grosimea stratului magnetostrictiv, " t_m " și grosimea stratului piezoelectric " t_p ". Cu cât stratul piezoelectric este mai subțire, cu atât mai mult va fi mai

sensibil la deformări induse, prin urmare, la câmpul magnetic care trebuie măsurat. Cu toate acestea, această opțiune este dificilă, deoarece răspunsul senzorului scade atunci când raportul t_m / t_p crește;

Stadiul realizării obiectivului Fazei 3a

Obiectiv 1. În cadrul acestei faze, cu ajutorul instalației de tras microfire, s-au obținut 24 de tipuri de microfire metalice cu un înveliș de sticlă. Aceste microfire s-au obținut din cele 4 aliaje IA6 - IA9 obținute sub forma de 8 baghete în faza precedentă, la diferite viteze de tragere. Microfirele obținute au fost supuse unor caracterizări complexe: din punct de vedere morfostructural cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) în scopul determinării grosimii miezului metalic și a învelișului de sticlă, masuratori preliminare pentru determinarea temperaturii Curie și prin tehnica difracției de raze X (XRD) în vederea determinării fazelor cristalografice.

Din măsurătorile și caracterizarile realizate a rezultat ca dimensiunile microfirelor (grosimea stratului de sticlă și grosimea miezului metalic), nu depind de viteza de tragere, ci de compoziția aliajului, astfel ca, la parametrii similari de tragere, cele 4 aliaje utilizate, au grosimi diferite.

Ca remarcă globală, se poate observa distribuția uniformă a compoziției chimice. Retopirea baghetei în vid, în instalația de tras microfire, a dus la o omogenizare a aliajului astfel ca, compozițiile înregistrate se încadrează în valorile compoziționale ale aliajelor stabilite în etapa de elaborare a lor.

Obiectiv 2. Principalul obiectiv al acestei activități a fost de a testa și îmbunătăți sistemul de laborator de reciclare de tip HDDR. Aceste teste s-au realizat pe deseuri magnetice. În prealabil aceste deseuri magnetice au fost caracterizate microstructural și compozițional. Compoziția chimică a acestor mageti a fost determinată ca fiind Nd-Pr-Dy-Fe-Co-Nb-B. În urma testărilor făcute s-a realizat ajustarea presiunii de hidrogen pentru aceste deseuri magnetice (prin varierea presiunii de hidrogen într-o gamă cuprinsă între 30 kPa și 90 kPa). De asemenea a fost îmbunătățită procedura de lucru pentru acest sistem.

Obiectiv 6. În cadrul acestei faze a fost realizat un model experimental perfecționat de nanomaterial oxidic magnetic de γ -Fe₂O₃ (maghemita) încapsulat în polimer hidrofил biocompatibil, cu aplicații în imagistică medicală.

În acest scop, pornind de la un model experimental de material oxidic magnetic obținut în etapa anterioară (metoda polioli), s-au preparat nanopulberi magnetice de oxid de fier în patru sisteme diferite de sinteză:

- sistemul I: (Fe(CO₂CH₃)₂ - PEG - PEI proba codificată cu simbolul R5) realizată în două etape cu polimer PEI cu masă moleculară mare ($M = 60000$ g/mol) ;
- sistemul II: Fe(CO₂CH₃)₂ - PEG - PEI realizat cu polimer PEI cu masă moleculară joasă ($M = 1200$ g/mol) și structură liniară (proba codificată cu simbolul R6);
- sistemul III: Fe(CO₂CH₃)₂ - PEG - PVP - C₆H₁₄N₂O₇ realizat cu PVP cu masă moleculară joasă ($M = 10000$ g/mol) și agent de dispersie C₆H₁₄N₂O₇ (proba codificată cu simbolul R7-c);
- sistemul IV: Fe(CO₂CH₃)₂ - PEG - PEI (proba codificată cu simbolul R5) realizată cu PEI cu masă moleculară mare ($M = 60000$ g/mol), la timp de reacție crescut de la 3 ore la 5 ore.

În acest scop în sinteze au fost variați următorii parametri de sinteză: condițiile de desfășurare a sintezei (1 etapă/2 etape), natura polimerului biocompatibil și hidrofил, mase moleculare diferite pentru același polimer (PVP $M = 40000$ g/mol și respectiv $M = 10000$ g/mol; PEI $M = 60000$ g/mol și respectiv PEI $M = 1200$ g/mol), structura diferită a polimerului biocompatibil și hidrofил: liniară (PEI $M = 1200$ g/mol) și ramificată (PEI $M = 60000$ g/mol), timp de reacție variabil (1 oră/2 ore la $t = 100^{\circ}\text{C}$ și respectiv 2 ore/3 ore la $t = 230^{\circ}\text{C}$), prezenta unui agent de dispersie (citrat de amoniu).

Nanopulberile magnetice de oxid de fier încapsulate în polimer, obținute în cele patru sisteme, au fost caracterizate din punct de vedere structural (XRD), morfologic (SEM), spectral (FTIR) și din punct de vedere al stabilității în suspensii apoase (analiza distribuției dimensionale și mărimii nanoparticulelor și potențialul zeta).

Rezultate, stadiul realizării obiectivelor fazei 3a

Obiectiv 1. Aliajul obținut sub forma de bagheta cu diametrul de 5mm se introduce în tubul de sticlă prin partea inferioară a inductorului, astfel încât metalul încălzit și topit să atingă pereții tubului de sticlă (a se vedea figura 1.1). În același timp, se răsuțește tubul de sticlă în jurul axului sau se adaugă metal, până când tot interiorul tubului va fi umplut cu aliaj.

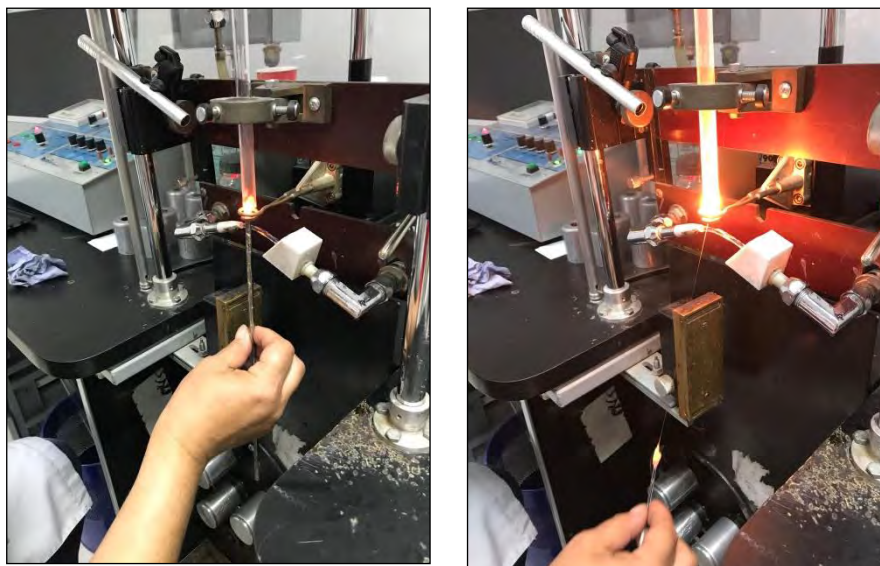


Figura 1.1. Aspecte din timpul operației de topire și obținere a microfirului

Dacă suprafața secțiunii sticlei nu este umplută cu aliaj, încep să se desfășoare procesele de oxidare și ardere a unor componente din aliaj. La introducerea aliajului, tubul de sticlă trebuie să fie situat la o distanță minimă de inductor, pentru ca picătura formată să fie situată la o distanță de aproximativ 1 mm de la marginea sticlei. Acest lucru este necesar pentru ca sticla care se înmoaie de la metalul topit să acopere tot metalul introdus în ea. Altfel sticla, care se află mai jos de aceasta limită, rămâne în stare solidă și ca urmare împiedică preluarea surplusurilor de sticlă prin inductor. După ce a fost introdus aliajul în tub, este necesar să se formeze cât mai repede învelișul din sticlă, ce împiedică oxidarea intensă a aliajului topit. Operatorul cu ajutorul unui alt tub de sticlă (cu un diametru mult mai mic, de preferință ca aceasta sticlă să fie de cuarț) agăță sticla și cu mișcări lente se acoperă toată suprafața de metal cu sticla. Apoi, când picătura este acoperită în întregime cu sticla înmuiată, agățăm sticla ce s-a format în partea de jos a picăturii și prin mișcări circulare tragem surplusurile de sticlă. În timpul acestui proces apare riscul ca picătura să cadă. De aceea, în procesul de formare a picăturii, operatorul trebuie să accelereze alimentarea cu sticla în zona inductorului.

Pe tot parcursul procesului de curățare a picăturii, operatorul reglează manual alimentarea cu tubul de sticlă, pentru a preveni oxidarea intensă și arderea aliajului.

Dacă picătura este prea voluminoasă, atunci trebuie ca ea să fie micșorată. Pentru aceasta operatorul agăță sticla în partea de jos cu ajutorul altui tub de sticlă (de cuarț) și cu o mișcare bruscă în jos detașează o porțiune mică de aliaj din picătura. După ce picătura s-a format, firul trebuie agățat de bobina sistemului de bobinare. După ce picătura a fost formată și firul a fost agățat de bobină, este necesar să se unească bagheta de aliaj cu picătura pentru a asigura continuitatea procesului. Inițial capătul tijei trebuie să fie la o distanță de aproximativ 1 cm de picătura. Se pornește mecanismul de alimentare cu bagheta de aliaj la o viteză medie. Jetul de răcire se ajustează lângă microfir, abia peste 2-3 minute, când bagheta de metal are temperatura necesară.



Figura 1.2. Mosoare cu microfibre din aliajele IA 6 - IA 9

Din cele 8 baghete (4 compozitii de aliaj), au fost obtinute 24 de modele de microfibre, la 3 viteze de tragere diferite (spooling) dupa cum urmeaza: (1) 2.14m/min, (2) 2.35 m/min, (3) 2.51 m/min. Determinarea grosimii microfibreilor (cu sticla si a miezului metalic) s-a realizat cu ajutorul microscopului de inalta rezolutie (SEM) Carl Zeiss Auriga.

Tabel 1.1. Diametru microfir/miez metalic

Cod Aliaj	(1)		(2)		(3)	
	Ø microfir [µm]	Ø miez metalic [µm]	Ø microfir [µm]	Ø miez metalic [µm]	Ø microfir [µm]	Ø miez metalic [µm]
IA 6.1	31.85	18.71	40.21	18.94	40.75	19.90
IA 6.2	28.37	12.86	25.76	8.67	23.21	9.39
IA 7.1	33.75	29.55	19.43	9.68	24.73	30.68
IA 7.2	29.86	9.07	36.72	27.12	19.99	16.39
IA 8.1	34.49	19.09	22.61	12.56	30.59	14.47
IA 8.2	43.24	28.70	37.25	22.38	19.33	13.83
IA 9.2	24.85	17.43	34.17	14.70	39.20	21.96

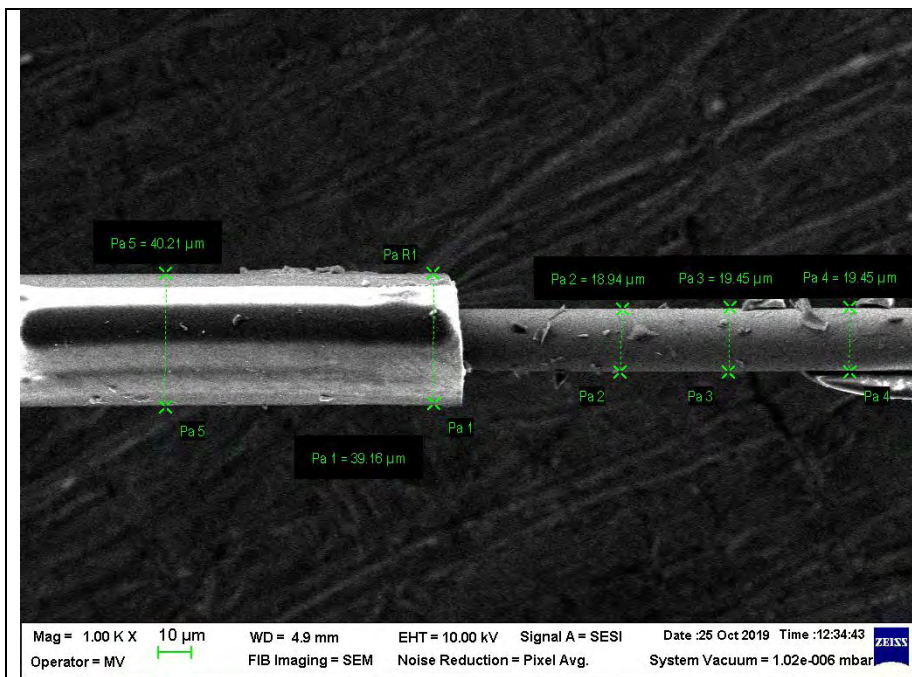


Figura1.3.
Microfir IA 6.1-2

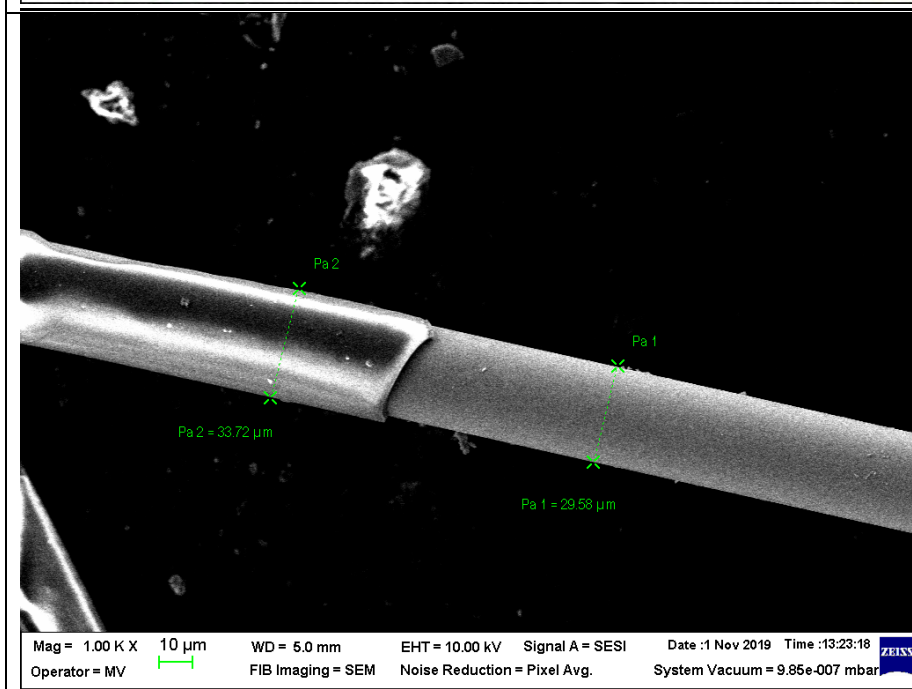


Figura 1.4.
Microfir IA 7.1-1

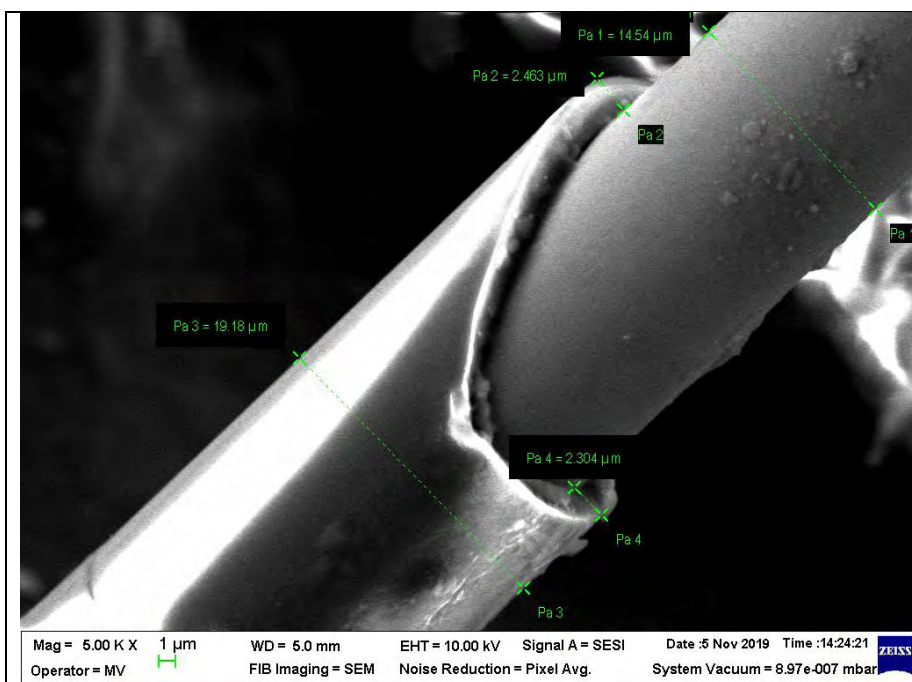


Figura 1.5.
Microfir IA 8.2-3

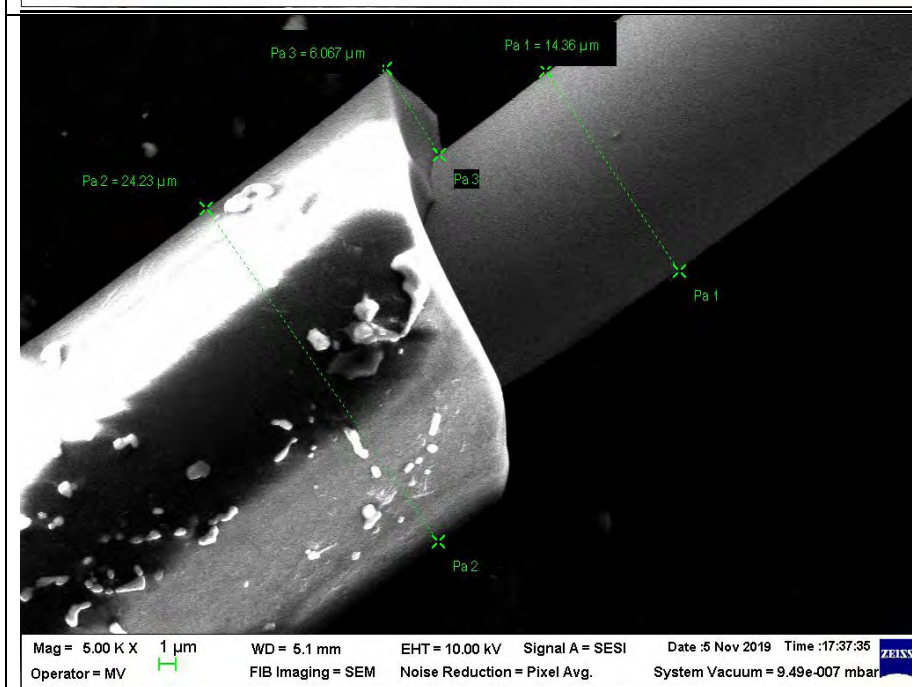


Figura 1.6.
Microfir IA 9.2-2

Din imaginile SEM s-a constatat ca grosimea microfiredelor si a miezului metalic este constanta pe toata lungimea sa insa analizand dimensiunile microfiredelor (grosimea stratului de sticla si grosimea miezului metalic), se poate constata ca dimensiunile acestora nu depind de cei trei parametri de tragere, ci de compozitia aliajului, astfel ca, la parametri similari de tragere, cele 4 aliaje utilizate, au grosimi diferite.

Analiza chimica elementara a microfiredelor obtinute

Compozitia chimica, calitativa si cantitativa a microfiredelor obtinute, s-a realizat prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) cu ajutorul microscopului electronic de inalta rezolutie, Carl Zeiss Auriga, utilizand analiza EDS. Rezultatele sunt prezentate in figurile 1.7 - 1.14 si tabelul 1.2.

Tabel 1.2. Analiza SEM privind compozitia chimica

Cod aliaj	Fe %masice		Cr %masice		Ni %masice		Co %masice		Si %masice		B %masice	
	bg.	fir	bg	fir	bg	fir	bg	fir	bg	fir	bg	fir
IA 6.1	5.2	4.9	7.8	6.8	-	-	75.1	75.9	6.1	4.8	5.8	7.7
IA 6.2	4.7	4.1	17.2	13.9	-	-	67.1	65.6	5.1	4.2	5.9	12.1
IA 7.1	8.8	8.3	-	-	19.8	22.1	58.4	59.1	5.3	5.3	6.6	5.1
IA 7.2	8.7	8.0	-	-	19.7	22.4	57.6	59.0	5.3	4.6	6.3	6.0
IA 8.1	10.5	9.9	-	-	19.3	21.1	56.4	57.6	5.9	5.0	4.7	6.5
IA 8.2	10.7	10.3	-	-	19.1	21.7	57.7	59.5	5.3	4.8	7.2	3.6
IA 9.1	8.5	7.4	-	-	50.7	51.7	28.3	26.8	6.3	5.5	5.7	8.6
IA 9.2	8.4	7.5	-	-	49.9	52.7	28.0	26.5	6.6	5.1	6.4	8.3

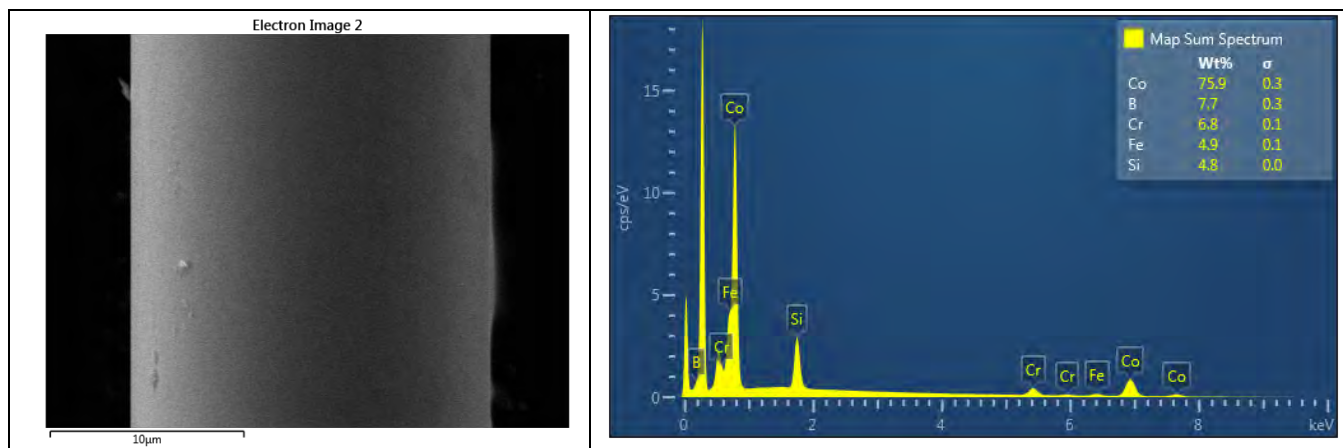


Figura 1.7. Proba IA 6.1, marire 10000 X, cartografiere elementală

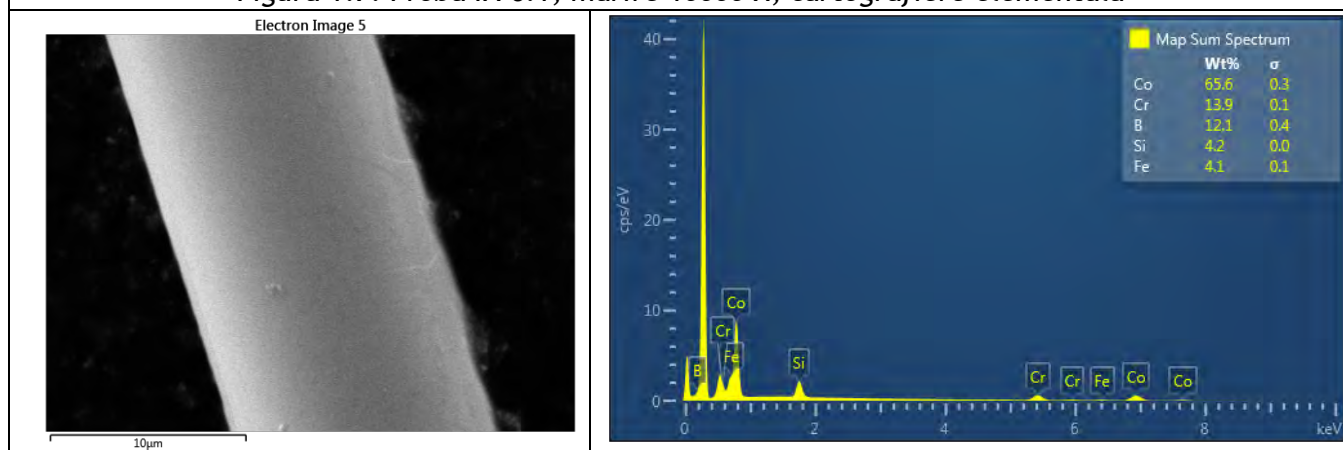


Figura 1.8. Proba IA 6.2, marire 10000 X, cartografiere elementală

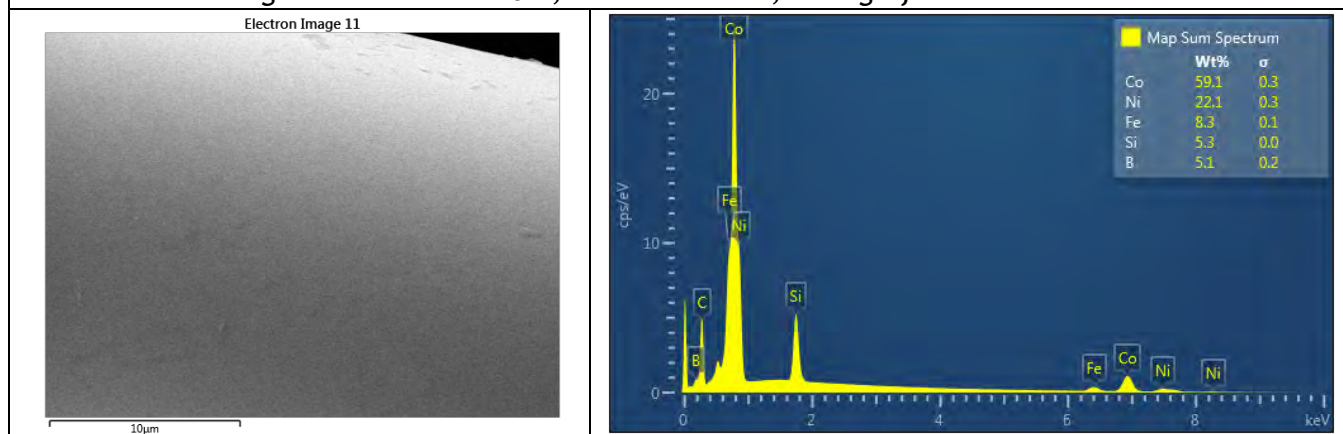


Figura 1.9. Proba IA 7.1, marire 10000 X, cartografiere elementala

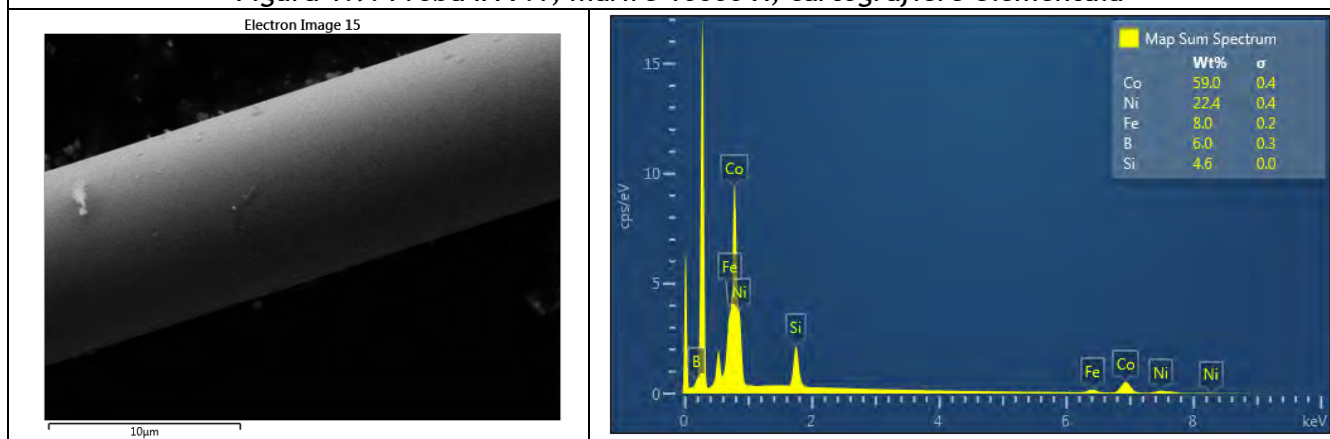


Figura 1.10. Proba IA 7.2, marire 10000 X, cartografiere elementala

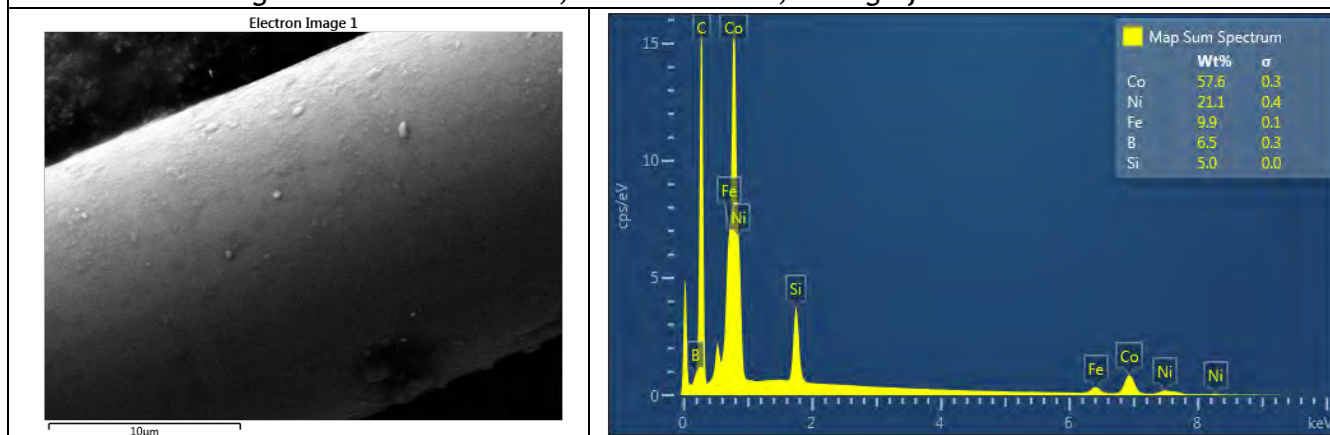


Figura 1.11. Proba IA 8.1, marire 10000 X, cartografiere elementala

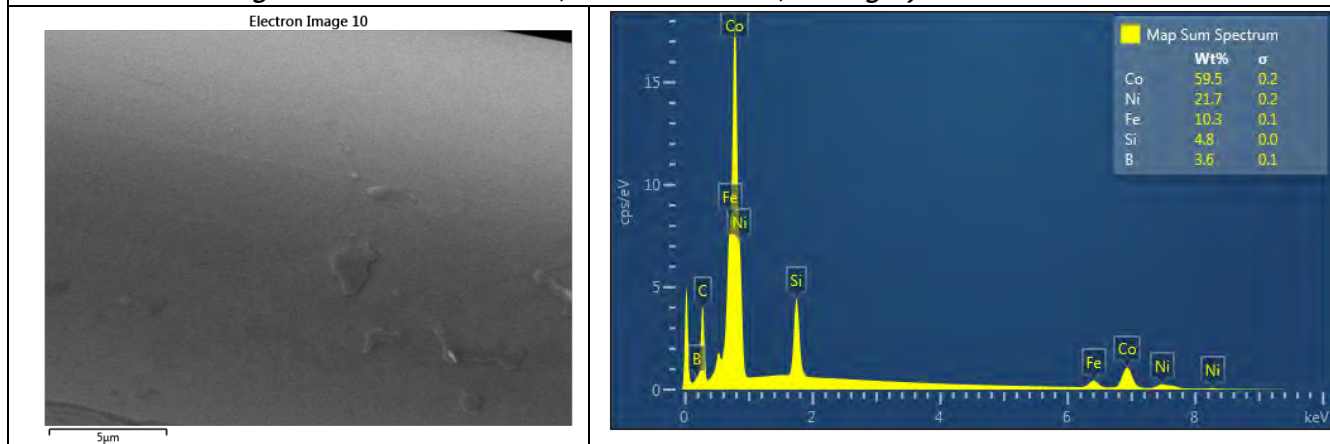


Figura 1.12. Proba IA 8.2, marire 10000 X, cartografiere elementala

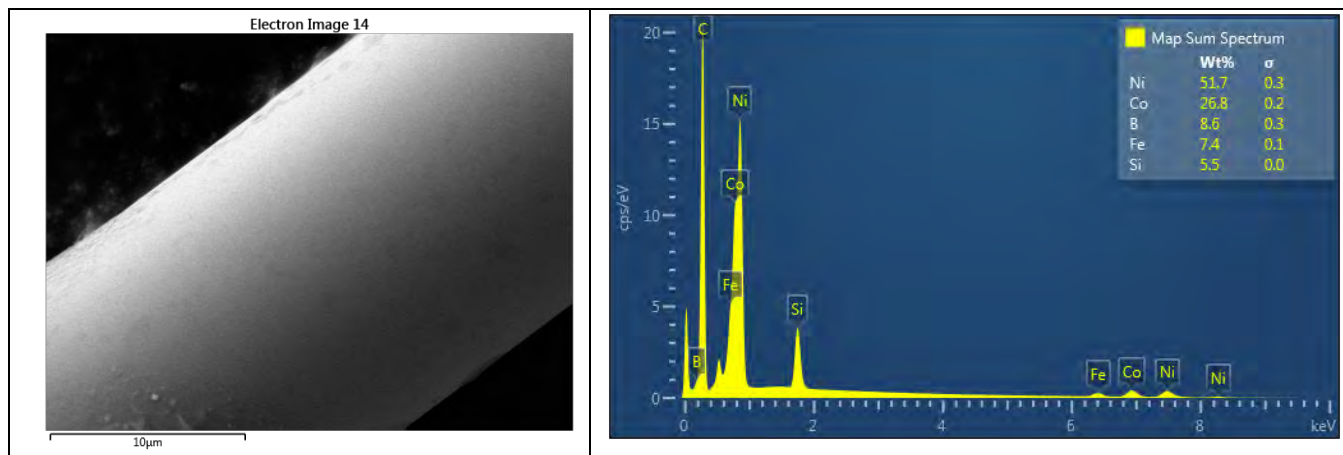


Figura 1.13. Proba IA 9.1, marire 10000 X, cartografiere elementala

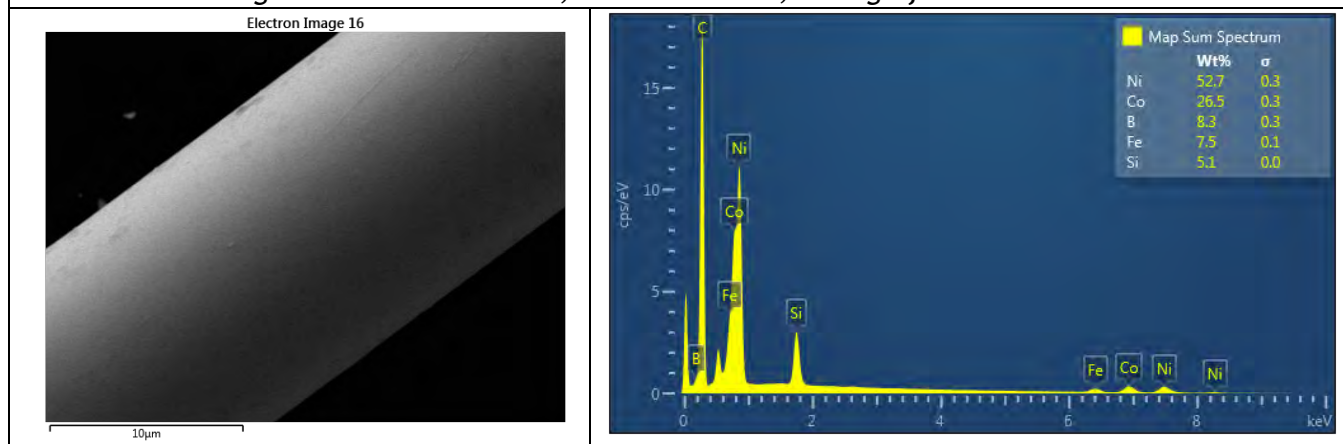


Figura 1.14. Proba IA 9.2, marire 10000 X, cartografiere elementala

În cazul microfiredor din aliajele IA 6 - IA 9, analiza chimică s-a realizat pe o suprafață a miezului metalic. Ca remarcă globală, în ambele cazuri se poate observa distribuția uniformă a compoziției chimice. Retopirea baghetei în vid, în instalația de tras microfiredor, a dus la o omogenizare a aliajului astfel ca, compozițiile înregistrate se încadrează în valorile compoziționale ale aliajelor stabilite în etapa de elaborare a lor.

Caracterizări prin tehnica difracției de raze X (XRD) ale microfiredorilor obținute

Determinările au fost realizate cu ajutorul difractometrului BRUKER AXS D8 DISCOVER, Bruker Germania, configurat în geometrie θ - 2θ , în radiație paralelă asigurată de optica primară constituită de tubul de raze X cu anod de Cu, succedat de oglinda Göebel 0,6 mm. Microfiredorile, în forma obținută (fără a se fi îndepărtat învelișul de sticlă), au fost așezate sub forma unor manunchiuri etalate pe un suport de probă de cuarț, comercial (tăiat în așa manieră încât să nu genereze reflexii) și difractograma a fost înregistrată cu ajutorul detectorului multicanal LynxEye 1D, cu un increment unghiular de $0,04^\circ$, timp de eșantionare de 5s/pas, în domeniul unghiular 10 - 100° . Analiza calitativă s-a realizat cu ajutorul bazei de date ICDD Release 2014. Eșantioanele de microfiredor au fost montate pe un suport de cuarț prin atasare la acesta cu alcool izopropilic.

În figura 1.15 sunt prezentate difractogramele celor 4 tipuri de microfiredor. Difractogramele prezintă un caracter amorf al microfiredorilor, singurele maxime de difracție prezente fiind cele datorate suportului pe care acestea au fost montate. Caracterul amorf al acestora se datorează faptului că microfiredorile, la tragerea pe mosor, sunt racite cu apă.

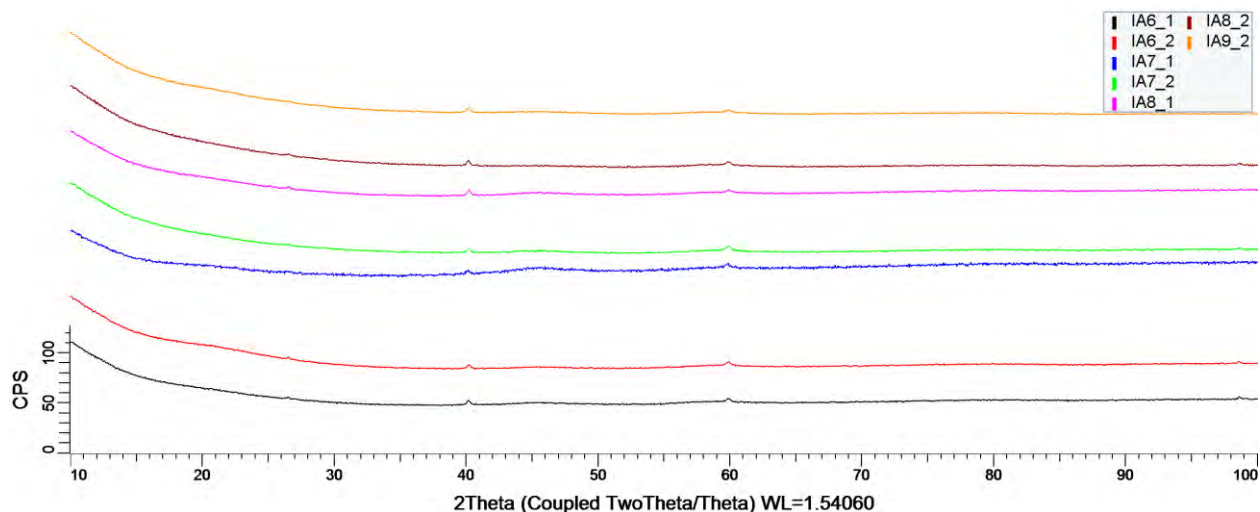


Figura 1.15. Difractograme microfibre IA6 - IA9

Masuratori preliminare pentru determinarea punctului Curie pe microfibre

Acest set de măsurători preliminare s-a efectuat pe probe de microfibră, cu ajutorul aparatului STA 409 PC (Netzsch, Germania) prin înregistrarea semnalului TG. Pentru crearea unui câmp magnetic asupra probei, s-a folosit o instalație cu 2 magneți pe baza de neodim, dispuși la aceeași înălțime de o parte și de alta a probei (figura 1.16). În acest *setup*, proba magnetică este trasă în sus, valoarea aparentă a masei fiind diminuată cu câteva miligrame/zeci de miligrame, în funcție de probă.

Proba de microfibră IA9 2-1 a fost bobinată pe un mosor din aluminiu improvizat (poza) și a fost pusă într-un creuzet din platină. Acesta a fost pus în aparatul STA 409 PC în vederea înregistrării semnalului TG (masă aparentă) și DTA (efectul termic). Pentru crearea unui câmp magnetic asupra probei, s-a folosit instalația cu 2 magneți de neodim.



Figura 1.16. Echipamentul STA 409 PC utilizat la determinarea temperaturii Curie



Figura 1.17. Bobina din microfibră

La aplicarea câmpului magnetic, efectul acestuia asupra masei probei este foarte slab (circa 0,1 - 0,2 mg). Proba a fost încălzită pînă la 600°C cu 10°C/min în atmosferă de azot, apoi răcită. Pe segmentul de încălzire (figura 1.18, curbele roșii) nu se observă nicio variație semnificativă a masei, ceea ce indică lipsa transformării Curie. În schimb, la peste 500°C proba suferă un proces exoterm,

evidențiat printr-un maxim cu onset la 520 și vîrf la 530,4 °C, cel mai probabil o cristalizare. La 600 °C procesul de cristalizare este încheiat.

La răcirea probei (figura 1.18, curbele albastre), curba DTA nu indică nicio transformare, respectiv cristalizarea este ireversibilă. Semnalul masei, însă, la răcire sub 365,3 °C (onset) prezintă o pantă puternic descendentă, semn al creșterii puternice a magnetizării probei (reamintim că în setup-ul folosit, proba magnetică este trasă în sus de magneți, respectiv o scădere a masei aparente a probei înseamnă o creștere a magnetizării, și invers, o creștere a masei aparente sugerează o pierdere a magnetizării). La finalul măsurătorii (la o temperatură de circa 80 °C), efectul cîmpului magnetic asupra probei cristalizate era de aproape 30 mg, deci o creștere a magnetizării de 100-200 ori.

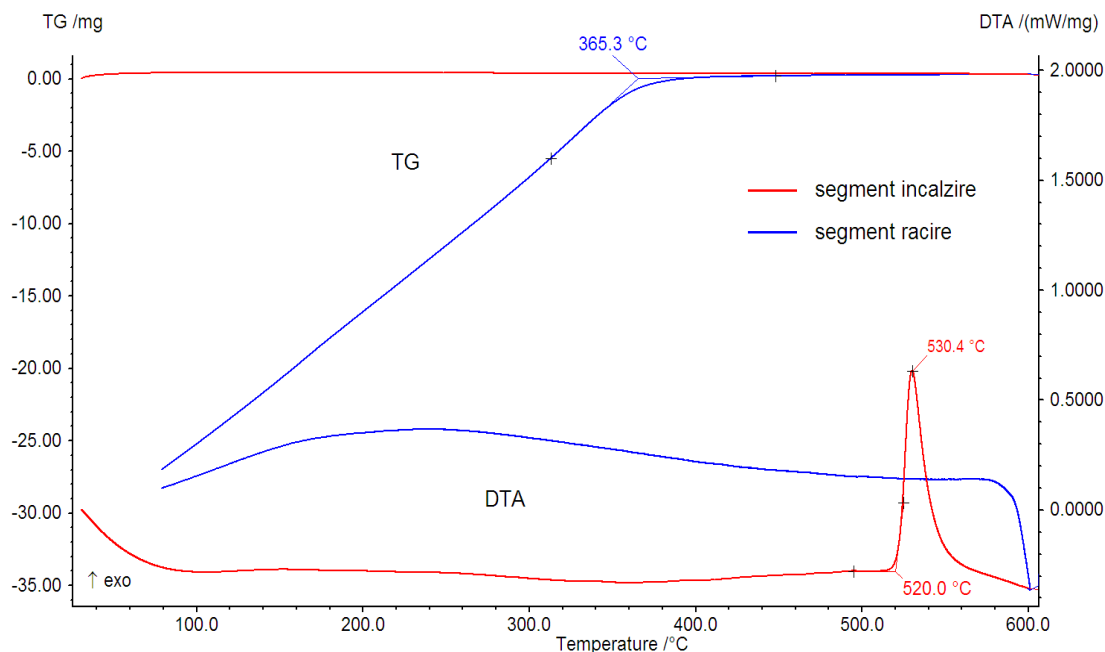


Figura 1.18. Curbele TG și DTA pentru proba microfir IA9.2-1 (segment de încălzire și răcire).

Pentru verificarea rezultatului astfel obținut (transformare Curie la 365,3 °C), proba răcită la temperatura camerei a fost măsurată din nou (figura 1.19). La încălzire, semnalul masei aparente prezintă o creștere (indicînd pierderea magnetizării), iar la 368,3 °C (punctul Curie) prezintă un onset după care masa rămîne constantă (masa reală a probei nemagnetizate). Există astfel o concordanță foarte bună între valoarea temperaturii Curie obținută la răcire și la încălzire (diferență de doar 3 °C).



Fig. 2.2 Sistemul de vid

- b) Sistemul de tratament termic este format din cuptor plus sistemul de monitorizare și control al temperaturii. Acesta este prezentat în figura 2.3



Fig. 2.3 Sistemul de tratament termic

- c) Sistemul de purjare și control al gazelor tehnice este prezentat în figura 2.4



Fig. 2.4 Sistemul de purjare și control al gazelor tehnice

După execuția sistemului în cadrul etapei anterioare au fost realizate teste preliminare pentru obținerea procesului de HDDR. O ilustrare a sistemului funcțional de laborator este prezentată în figura 2.5



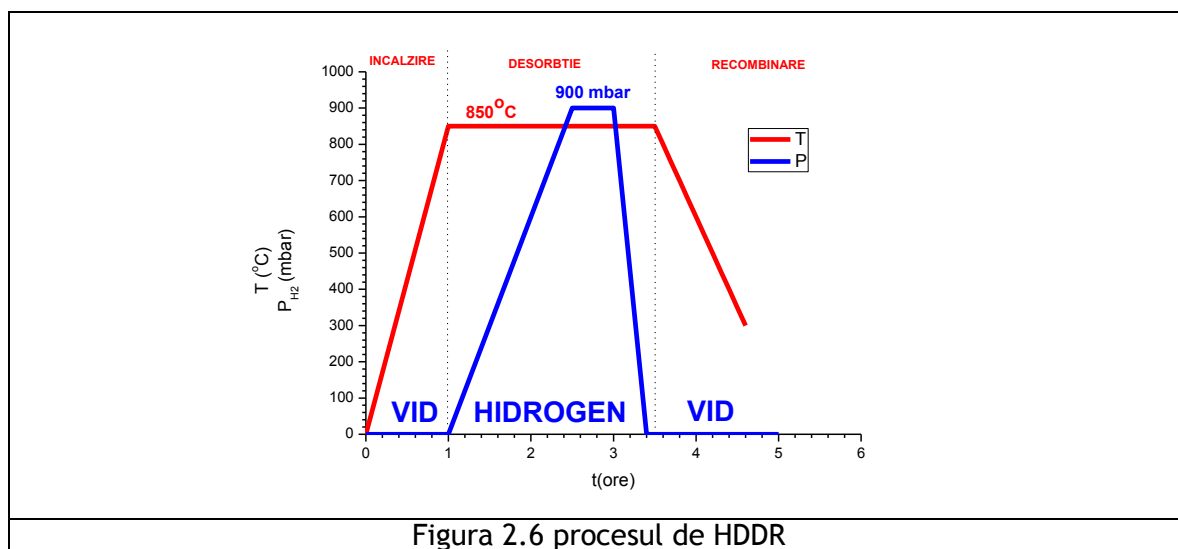
Figura 2.5 Sistemul de laborator de reciclare de tip HDDR

În urma acestor testări a fost realizat următorul procedeu de lucru destinat instalației de reciclare.

Procedeu de lucru îmbunătățit.

36. Sistemul de vid (alcatuit din pompa de vid preliminar și pompa de vid înaintă/ de difuzie) se cuplează la rețeaua electrică a institutului. Atât pompa de vid preliminar cât și pompa de vid înaintat
37. Se încarcă cu deșeuri tubul de tratament și se conectează la instalația de reciclare
38. Se evacuează calea sistemului de reciclare și incinta tubului de tratament
39. Tubul de tratament se introduce în interiorul camerei de ardere a cuputorului; Se pornește apa pentru răcirea tubului în care are loc tratamentul
40. Se efectuează un proces de "prespălare" cu Argon.
41. Se vedează întreg sistemul
42. Se pornește cuptorul și se setează temperatura de 850 grade Celsius.
43. În momentul stabilizării temperaturii se introduce treptat Hidrogen în incintă până la valoarea dorită. (în cazul nostru mai mare de 0,8 Bar)
44. Se urmărește manometrul pentru a menține constantă presiunea de hidrogen
45. După terminarea etapei de descompunere prin intermediul robinetilor se setează o rată de desorbție dorită. Astfel hidrogenul din incinta camerei de tratamente și implicit hidrogenul rezultat în urma reacției de desorbție o să fie tras și evacuat de către sistemul de vid
46. Atunci când temperatura în interiorul camerei de tratament atinge temperatura camerei se oprește evacuarea incintei.
47. Pompa de vid cu difuzie este oprită
48. Deasemeni se oprește răcirea tubului.
49. Se introduce în interiorul tubului Argon
50. Termocuplul se scoate cu grijă din incinta tubului de tratament, astfel încât să fie înalturată orice urmă de pierdere a presiunii de argon
51. Tubul se deconectează de la sistemul de reciclare și se transferă într-un mediu protejat cu Argon pentru a permite manipularea probelor.
52. Atenție după tratament este posibil ca pulberea să reacționeze violent la contactul cu atmosfera evitați acest lucru
53. Când temperatura difuziei permite se oprește alimentarea cu apă a sistemului de răcire al difuziei
54. Se oprește pompa de vid preliminar
55. Se închid robinetii principali (aflați pe perete) al sistemului de gaz al institutului (Argonul și Hidrogenul)

Schematic procesul este descris în figura 2.6



Pentru a testa sistemul de laborator de reciclare de tip HDDR au fost supuse tratamentului deșeurilor magnetice rezultate în urma activităților desfășurate de institut. Aceste deșeurii magnetice au fost caracterizate înainte de a fi procesate. Compoziția chimică a acestor magneți este prezentată în tabelul 2.1

Tabelul 2.1 compozitia chimica a deseurilor magnetice prelucrate.

	Fe [%masice]	Nd [%masice]	Dy [%masice]	Pr [%masice]	Co [%masice]	Nb [%masice]
proba 1	65,83	27,54	3,88	1,47	0,69	0,44
proba 2	65,79	27,06	3,99	2,06	0,67	0,42

După cum se poate observa variația valorilor elementelor constitutive este insignifiantă și se poate concluziona că deșeurile magnetice analizate au aceeași compoziție chimică.

Microstructura deșeurilor magnetice este prezentată în figura 2.7 și figura 2.8. Imaginile ne arată microstructura tipică pentru un magnet sinterizat cu dimensiuni de particula cuprinse între 4 micro-metri și 20 de micro-metri

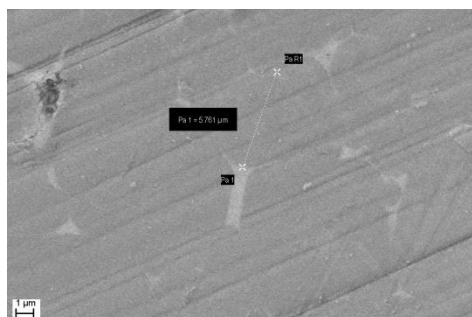


Figura 2.7 Microstructura din deșeu de magnet

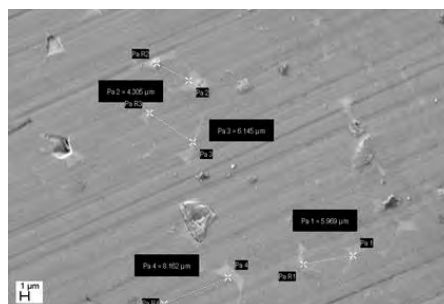


Figura 2.8 Microstructura din deșeu de magnet

Deșeurile au fost mojarate și investigate cu difractometrul de raze X. În figura 2.9 este prezentată difractograma acestui material.

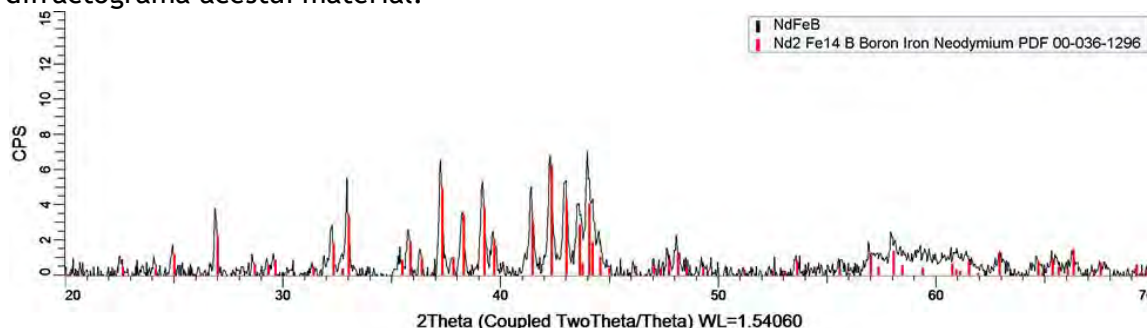


Figura 2.9 difractograma pulberii de deșeu.

Datele extrase din această investigație sunt:

Eșantion : deșeu de NdFeB

Quantitative Analysis - Rietveld

Phase 1 : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 100.000 %

Structure 1

Phase name Structure

Spacegroup P42/mnm

Wt% - Rietveld 100.000

Crystallite Size : Cry Size Lorentzian (nm) 38.4

Lattice parameters:

a (Å) 8.8152343

c (Å) 12.2111852

Fișa teoretică a magnetului de tip $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ relevă următoarele valori:

a=8.7933Å

c=12.1799Å

Microstructura acestor tipuri de deseuri de magneti sinterizati consta in particule de $(\text{Nd,Dy,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ înconjurate de o granita de graunti compusa din Nd-Pr. Aceasta distributie a elementelor este prezentata in figura 2.10 .

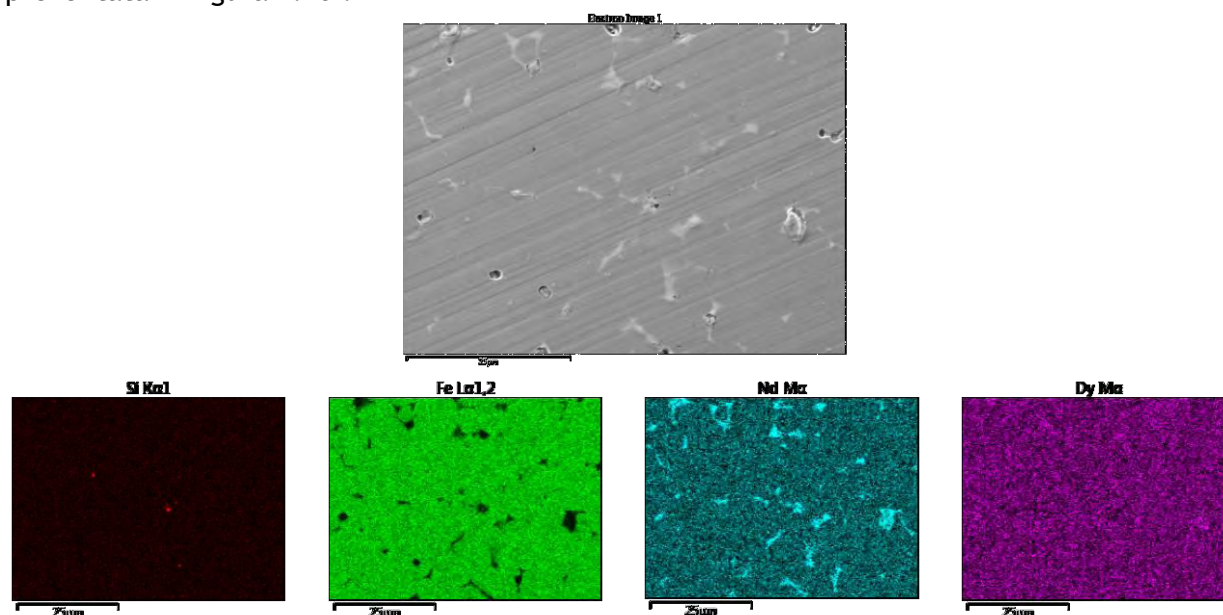


Figura 2.10 Imagine SEM - distribuția elementelor în cazul unor deșeuri magnetice procesate.

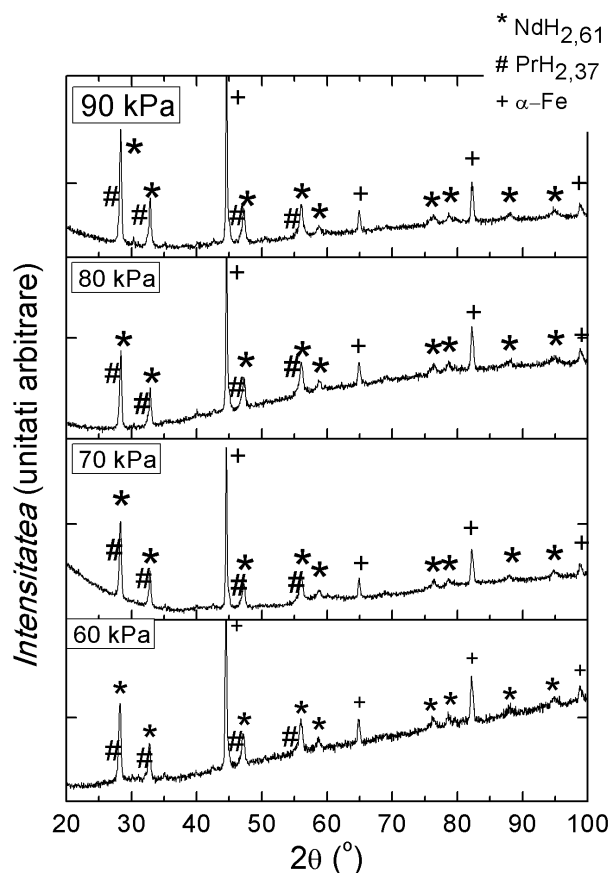


Figura 2.11 Difractograme ale deseurilor magnetice dupa etapa de descompunere, pulberi procesate la diferite presiuni de hidrogen

Obiectiv 6. A fost atinsa ținta stabilita: elaborarea si caracterizarea ME perfectionat de material magnetic oxidic de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) incapsulat in polimer hidrofil biocompatibil, preparat prin patru variante de sinteza chimica (metoda poliol), conform Ob.6.

Nanopulberile magnetice de oxid de fier incapsulate in polimer, obtinute in cele patru sisteme, au fost caracterizate din punct de vedere structural (XRD), morfologic (SEM), spectral (FTIR) si din punct de vedere al stabilitatii in suspensii apoase (analiza distribuției dimensionale si mărimii nanoparticulelor si potentialul zeta).

De asemenea modelele experimentale realizate in etapa anterioara (probele R4, Plb-100, PlIb-100) au fost caracterizate in aceasta etapa din punct de vedere al stabilitatii in suspensii apoase (analiza distribuției dimensionale si mărimii nanoparticulelor si potentialul zeta).

Modelul experimental - proba R4 a prezentat un diametru mediu hidrodinamic de 189,2 nm si un potential zeta de -32,97 mV (Fig.3.1) ceea ce indica o buna stabilitate in suspensia apoasa; de asemenea si modelul experimental - proba Plb-100 a prezentat o buna stabilitate in suspensie apoasa avand un diametru mediu hidrodinamic de 161,3 nm si un potential zeta de -34,77 mV.

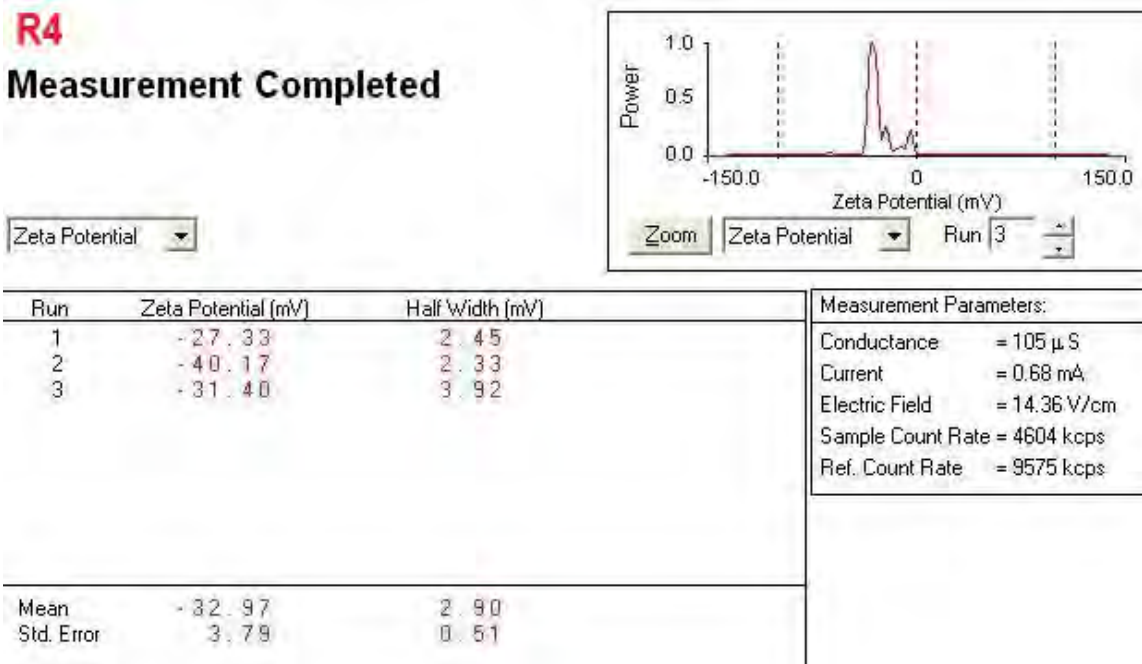


Fig. 3.1 Potentialul zeta (mV) inregistrat pe proba R4

În această etapă s-au preparat nanopulberi magnetice de oxid de fier în patru sisteme diferite de sinteză prin metoda poliol:

- sistemul I: $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PEI proba codificată cu simbolul R5) realizată în două etape cu polimer PEI cu masă moleculară mare ($M = 60000$ g/mol) ;
- sistemul II: $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PEI realizat cu polimer PEI cu masă moleculară joasă ($M = 1200$ g/mol) și structură liniară (proba codificată cu simbolul R6);
- sistemul III: $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PVP - $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ realizat cu PVP cu masă moleculară joasă ($M = 10000$ g/mol) și agent de dispersie $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ (proba codificată cu simbolul R7-c);
- sistemul IV: $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PEI (proba codificată cu simbolul R5) realizată cu PEI cu masă moleculară mare ($M = 60000$ g/mol), la timp de reacție crescut de la 3 ore la 5 ore.

Metoda de sinteză poliol, realizată în două etape în sistemul (I) $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PEI (PEI $M = 60000$ g/mol), a condus la obținerea unor nanoparticule de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig 3.2) de formă sferică, însă cu dimensiuni > 15 nm (proba R5); prezenta celui de al 2-lea strat de polimer PEI a crescut dimensiunile nanoparticulelor (Fig 3.3).

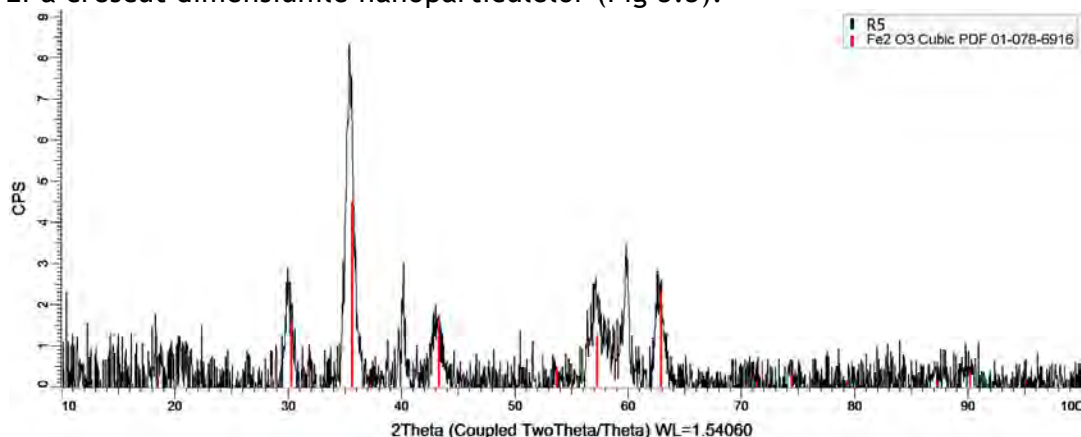


Fig. 3.2. Difractograma de raze X a nanoparticulelor de maghemita încapsulată în 2 etape în polimer hidrofîl biocompatibil PEI (proba R5)

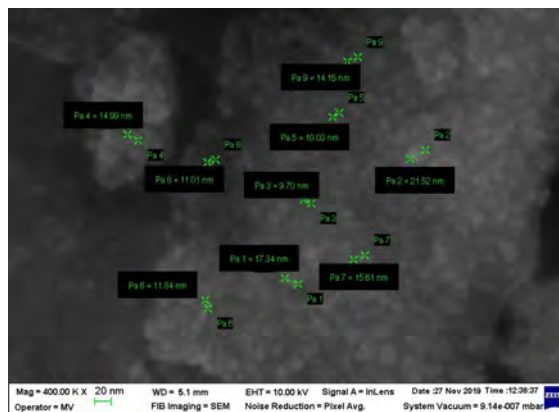


Fig. 3.3 Imaginea SEM a nanoparticulelor de maghemita incapsulata in PEI (proba R5)

Realizarea sintezei in sistemul II: $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PEI (PEI cu structura liniara cu $M = 1200$) - (proba R6) a condus la obtinerea unor structuri de magnetite (Fig 3.4) incapsulate in polimer PEI de forma columnara, cu dimensiuni 14 μm care nu permit realizarea unei dispersii in apa (PZ nu a putut fi masurat).

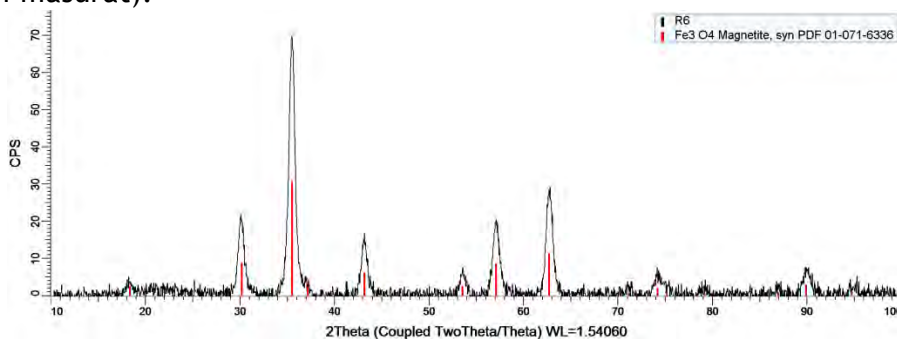


Fig. 3.4 Difractograma de raze X a nanoparticulelor de magnetita incapsulata in polimer PEI cu structura liniara (proba R6)

Sinteza in sistemul III: $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - PEG - PEI - $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$, in prezenta agentului de dispersie citrat de amoniu (proba R7-c) a condus la obtinerea unor nanoparticule de maghemita γ - Fe_2O_3 de forma sferica, cu dimensiuni < 15 nm (Fig 3.5) si potential zeta PZ = - 40,63 mV (Fig 3.6). Deci prezintă o stabilitate bună.

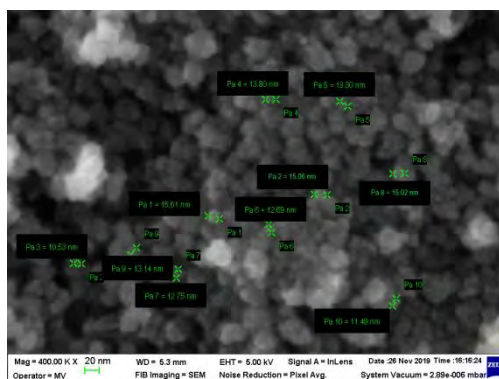
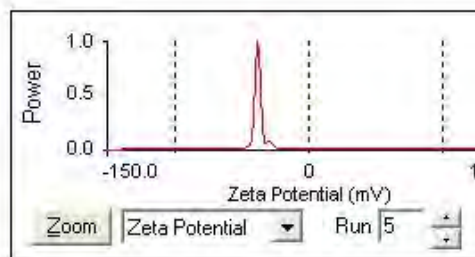


Fig. 3.5 Imaginea SEM a nanoparticulelor de maghemita incapsulata in PVP cu agent de dispersie (proba R7-c)

R7 - c

Measurement Completed

Zeta Potential



Run	Zeta Potential [mV]	Half Width [mV]	Measurement Parameters: Conductance = 62 μ S Current = 0.45 mA Electric Field = 15.54 V/ Sample Count Rate = 3834 kcp Ref. Count Rate = 9330 kcp
1	-41.32	2.40	
2	-38.85	2.38	
3	-41.33	2.40	
4	-43.35	3.15	
5	-38.30	2.54	
Mean	-40.63	2.57	
Std. Error	0.92	0.15	

Fig. 3.6 Potentialul zeta (mV) inregistrat pe proba R7-c

In cazul sistemului IV: $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ - PEG - PEI nu s-au obtinut nanoparticule de maghemita. Difractograma XRD a evidenciat formarea unor nanoparticule de magnetita de forma sferica. Marirea timpului de reactie conform investigatiei SEM a condus la micșorarea dimensiunii nanoparticulelor de oxid de fier (6 - 13 nm). Valoarea PZ de -13 mV scoate in evidenta instabilitatea acestora in apa (nanoparticulele nu pot fi utilizate in diagnosticare in domeniul medical).

Incapsularea nanoparticulelor de oxid de fier intr-un polimer hidrofil (PEI, PVP) in cazul sistemelor I si III (probele R5 si R7-c), precum si in cazul ME de nanoparticule oxidice magnetice biocompatibile obtinute in etapa anterioara (proba R4 si proba Plb-100) confera acestora o hidrofilizare, manifestata prin valori ale potențialului zeta puternic negative (~ -30 ...-40 mV), deci o tendință accentuată de a forma dispersii apoase stabile pe principii de respingere electrostatica.

Incapsularea nanoparticulelor de oxid de fier in polimer (PEI, PVP), in cazul tuturor sistemelor de sinteza realizate, a fost confirmata de spectrele FTIR realizate.

In urma varierii parametrilor experimentali s-a constatat ca valoarea potentialului zeta pentru proba R4 a crescut de la - 32,97 mV la - 40,63 mV (proba R7-c) , ceea ce indica o buna stabilitate pentru aplicatii medicale.

PN19310104 - Dispozitive și microsisteme de recunoaștere a agenților poluanți pentru monitorizarea și protecția mediului.

Obiectivul principal al acestui proiect consta in dezvoltarea unor sisteme analitice rapide pentru determinari calitative/cantitative sau semi-cantitative a: 1. agenti poluanti, anume: pesticide de tip carbamat, in mod particular:carbendazim, a carui identificare se va face la finalul proiectului din matrici complexe de diferite fructe, legume si sucuri (probe reale) si 2: metalelor grele (Cd, Pb) din ape de suprafata si subterane. Sistemele analitice dezvoltate se vor baza pe senzori electrochimici si colorimetrici, precum si pe integrarea acestora in sisteme de analiza mobile cu posibilitatea efectuarii de teste in teren independente de un mediu specializat de laborator.

Prezentul proiect isi propune sa aduca o contributie importanta la sustinerea politicilor nationale si internationale privind protectia mediului in vederea eficientizarii utilizarii resurselor. Planificarea activitatilor de dezvoltare tehnologica în cadrul prezentului proiect se concentreaza pe doua obiective principale specifice:

- OS. 1. Echipament de detectie analitica a pesticidelor de tip carbamat
- OS. 2. Sistem pentru detectia metalelor grele din ape de suprafata si subterane

Pentru anul 2019 au fost urmarite urmatoarele activitati:

Model experimental senzor pentru detectie pesticide (carbendazim). Caracterizarea electrochimica a modelului experimental. Prelucrare date (OS1). Studii si experimentari materiale cromofore cu raspuns optic la ioni de metale grele (Cd^{2+} , Pb^{2+})(OS2)si, Conceptie si modelare sistem integrat de masurare (Schema bloc, protocol de masurare, descrierea rolului modulelor). Conceptia si realizarea canalelor individuale de masurare (Scheme electronice, module individuale realizate]. Conceptia si realizarea sursei de alimentare (OS1) .Sinteza si caracterizarea structurala si morfologica a suportilor mezoporosi MCM 41, SBA 15;

In anul 2019 au fost atinse si realizate urmatoarele:

1. A fost obtinut 1 ME senzor detectie carbendazim (OS1) (prin modificarea chimica a unui electrod printat de tip SPE) insotit de un Raport de caracterizare al modelului experimental obtinut(OS1), un studiu de literatura (OS2) privind materiale cromofore cu raspuns optic la ioni de metale grele (Cd^{2+} , Pb^{2+})si un scurt raport privind experimentarile initiale in vederea obtinerii de senzori colorimetrici destinati detectiei de metale grele din ape uzate/de suprafata.

✚ Astfel, au fost realizate **8 variante experimentale de oxizi grafenici** in vederea depunerii si modificarii electrozilor de tip SPE :

- Oxid de grafena (GO)
- Oxid de grafena redus (GOr)
- Oxid de grafena modificat cu SiO_2 (GOr- SiO_2)
- Oxid de grafena redus si modificat cu B-CD (B-ciclodextrina) tratat la 600C (1-GOr-B-CD)
- Oxid de grafena redus si modificat cu B-CD (B-ciclodextrina) tratat la 1200C
- (2-GOr-B-CD)

functionalizarea oxizilor grafenici obtinuti s-a realizat in vederea amplificarii semnalului obtinut ca urmare a reactiei dintre electrodul de lucru modificat cu grafena cu pesticidul de interes (carbendazim)

✚ Au fost realizate 3 tipuri de activari ale substratului de depunere (electrodul de lucru al SPE)

2. Tab.nr. 1. Conditii de activare electrochimica a electrozilor de tip SPE

varianta 1	- 0.2V...-1V;	100mV/s;	H2SO4 0.5M (30 de cicluri)
varianta 2	5 ciclari	-100 mV/s. -400 mV/s; 50mV/s;	0.1M HCl/KCl
varianta 3	-470 mV- +730mV	150mV/s; 100mV/s	K4Fe(CN)6x3H2O + 0.2M KCl

Din seria electrozilor activati prin cele trei metode a fost selectata in vederea modificarii chimice, varianta care are raspunsul electrochimic cel mai puternic (Icrt): varianta de activare in $K_4(FeCN)_6 \cdot 3H_2O$.

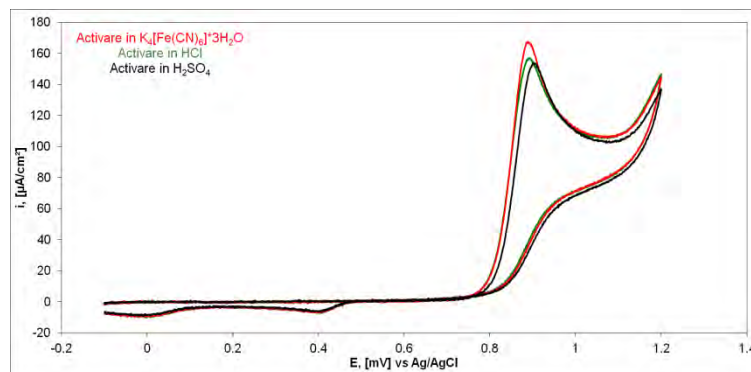


Fig.1. Voltametrie ciclica electrozi printati de tip SPE activati conform variantelor 1,2,3 tab. nr.1.

- *Electrozii SPE activati prin metoda 3 conf. tab.nr.1 au fost ulterior supusi modificarii cu fiecare din cele 8 variante experimentale amintite mai sus.*
- *Electrozii modificati rezultati au fost testati ca senzori in solutii cu concentratie fixa de carbendazim (1mM) urmarindu-se raspunsul lor electrochimic (tradus in valoarea maxima a curentului) obtinut prin voltametrie ciclica. Raspunsul cel mai intens (in valoarea intensitatii de pic a curentului) a fost dat de varianta de electrod SPE modificat cu GO (redus) functionalizat cu B-ciclodextrina si tratat termic.*
- *Electrozii modificati rezultati au fost testati ca senzori in solutii cu concentratie fixa de carbendazim (1mM) urmarindu-se raspunsul lor electrochimic (tradus in valoarea maxima a curentului) obtinut prin voltametrie ciclica. Raspunsul cel mai intens (in valoarea intensitatii de pic a curentului) a fost dat de varianta de electrod SPE modificat cu GO (redus) functionalizat cu B-ciclodextrina si tratat termic . Aceasta varianta a fost selectata ca model experimental de senzor pentru detectia carbendazimului. Modelul experimental a fost supus in continuare la testari succesive la diferite concentratii de pesticid in domeniul 1 μM - 1 mM.*

Tab. Nr.2. Variatia intensitatii de peak a curentului functie de concentratia de carbendazim testata (conform curbei de calibrare -fig. 6)

Model experimental senzor detectie carbendazim/tip de electrod	Concentratie de carbendazim testata	Intensitatea de peak a curentului
Electrod SPE modificat cu oxid grafenic functionalizat cu B- ciclodextrina si activat termic	1000 μM	2.70 mA/cm ²
	500 μM	2.49 mA/cm ²
	250 μM	2.36 mA/cm ²
	100 μM	1.97 mA/cm ²
	50 μM	1.66 mA/cm ²
	10 μM	1.53 mA/cm ²
	1 μM	0.78 mA/cm ²

- Au fost obtinute 8 variante de oxizi grafenici utilizati ca element sensibil in dezvoltarea de senzori destinati detectiei de pesticide (carbendazim)

- Au fost obtinute variante experimentale de electrozi modificati cu filme de oxizi grafenici. Etapele obtinerii unui electrod modificat in vederea obtinerii unui model experimental de senzor pentru detectia carbendazimului au constat in:
 - activare electrochimica electrozi de tip screen printed electrode (SPE);
 - depunere pe suprafata electrodului de lucru al unui SPE a filmelor de oxizi grafenici functionalizati sau nu
- Conform testarilor electrochimice privind comportarea electrozilor obtinuti fata de pesticidul de interes se afirma ca : toate variantele experimentale de electrozi modificati au raspuns/identificat carbendazimul in sistemul studiat (domeniul de potential ales, electrolit)
- Raspunsul electrochimic privind prezenta carbendazimului in sistemul studiat este cu atat mai intens cu cat viteza de baleere este mai mare (100mV/s)(deci recunoasterea analitica este favorizata de procese rapide).
- Varianta de electrod modificat obtinut prin activare in $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ + 0.2M KCl (-470 mV-+730mV) si modificat cu oxid grafenic functionalizat cu B-ciclodextrina datorita semnalului puternic de identificare al carbendazimului se considera model experimental de senzor destinat detectiei carbendazimului.
- S-a elaborat un raport de caracterizare al modelului experimental de senzor destinat detectiei carbendazimului pe baza curbelor de voltametrie ciclica obtinute. Domeniul de concentratii baleat si detectat: $1000\mu M$ - $1\mu M$ (0.19 ppm).

Precizare: limita max. admisibila de carbendazim in fructe si legume: 0.1-0.7 ppm

In etapa a doua (OS1) s-a urmarit optimizarea variantei de potenciostat livrata in etapele anterioare prin automatizarea schimbarii domeniului de masurare si implementarea unui domeniu unificat de exprimare a domeniului de masurare prin modificarea semnalului de iesire de la ± 8 V la ± 10 V (deci, marirea domeniului de masurare de la ± 8 la ± 10 V) cat si introducerea de posibilitati multiple de compensarea erorilor de masurare.

Versiunea anterioară de potențostat a fost proiectata cu următoarele specificații:

- domeniu de tensiune generată: ± 10 V,
- domeniile curenților măsurați: $\pm 8\mu A$, $\pm 80\mu A$, $\pm 800\mu A$, $\pm 8000\mu A$.

Aceste domenii au fost impuse de tensiunea de alimentare a amplificatoarelor operaționale tip TC913 (± 8 V), tensiune ce a fost utilizată pentru întreaga schemă electronică.

Majoritatea măsurătorilor au fost realizate în domeniul de curent $\pm 80\mu A$, care raportat la suprafața electrodului de lucru ($0,1\text{cm}^2$) rezultă într-un domeniu de măsurare a densităților de curent de $\pm 800\mu A/\text{cm}^2$.

În urma utilizării repetate a acestui model au fost sesizate câteva posibile optimizari:

- posibilitatea măsurării simultane pe mai multe canale,
- extinderea domeniilor de măsurare a curenților pe domenii standard,
- selectarea automată a domeniilor de măsurare,

Optimizari ale Modelului Experimental de Potențostat

Au fost concepute și realizate patru canale individuale, identice, de potențostat. Schema de principiu a unui canal poate fi observată în figura 3.

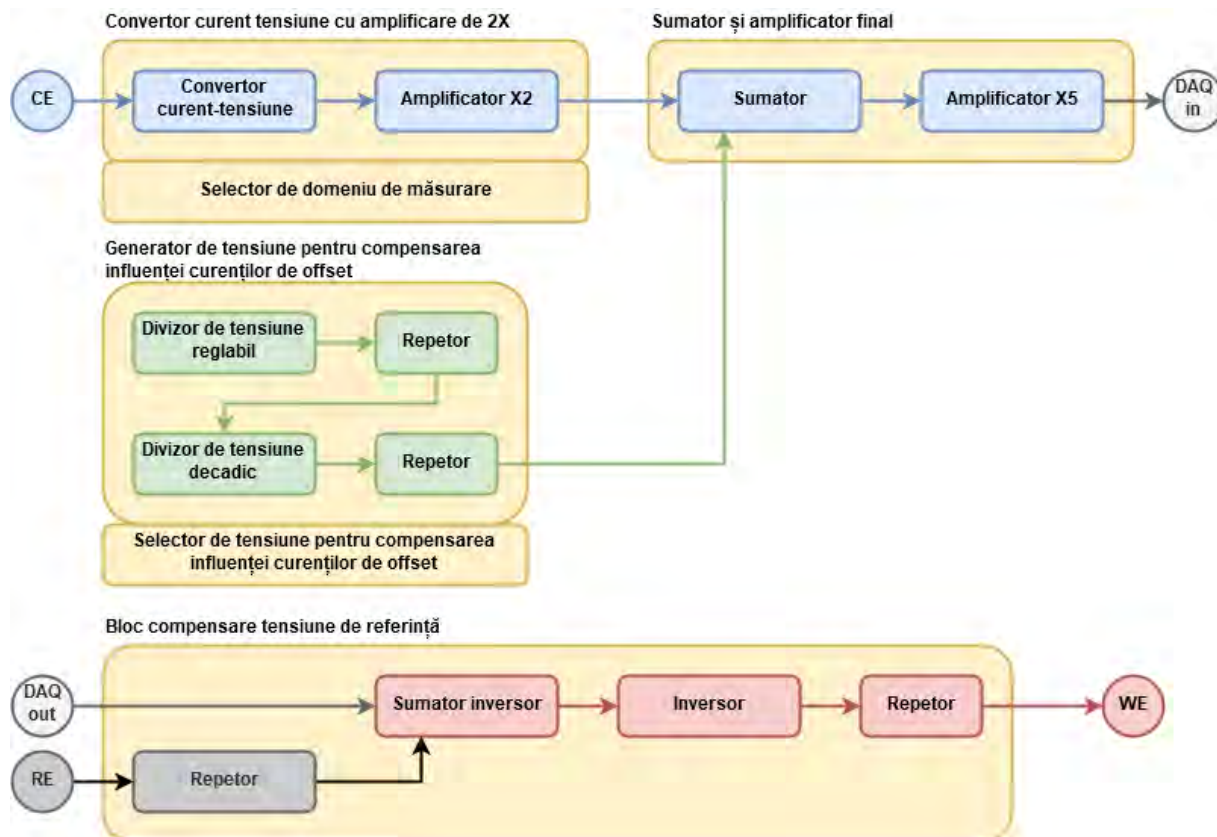


Fig. 2. Schema bloc a unui canal de tip potențostat

A fost livrată concepția și modelarea sistemului integrat de măsurare și un protocol de detecție al pesticidului de interes (Schema bloc, protocol de măsurare, descrierea rolului modulelor). Au fost realizate canalele individuale de măsurare al sistemului de detecție (Scheme electronice, module individuale realizate]. și realizată sursa de alimentare aferentă sistemului

S-au conceput și s-au realizat patru canale analogice de tip potențostat, fiecare având patru domenii de măsurare selectabile. S-a conceput și s-au realizat surse de alimentare cu tensiunile de ieșire ± 15 V, ± 5 V, $+5$ V și reglabil $+3,3$ V ... $+5,5$ V. S-a achiziționat o placă interfață tip NI USB-6002 OEM

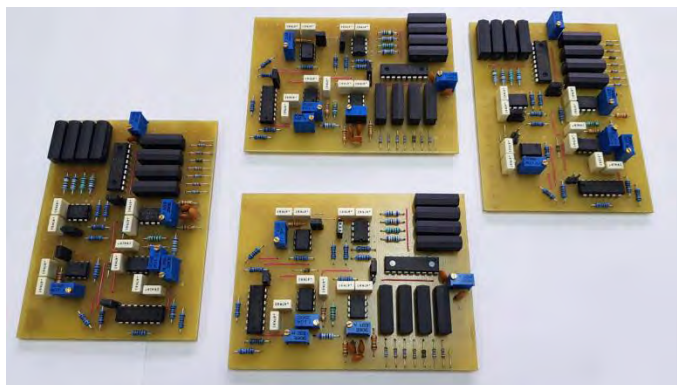


Fig. 3. canale de masura de tip potentiostat

Pentru Obiectivul 2 al proiectului: S-au sintetizat și caracterizat structural și morfologic suporti mezoporosi pe baza de siliciu tip MCM-41, SBA 15, MCM48, HMS, PMOs; au fost selectate două modele

experimentale de suport mezoporosi destinați impregnării cu substanțe cromofore specifice detecției ionilor de metale grele din ape uzate/de suprafață.

S-a realizat un studiu de literatură privind detecția colorimetrică cu agenți cromofori a ionilor de metale grele Cd^{2+} , Pb^{2+} și Hg^{2+} din ape.

- Agenții cromofori studiați sunt: derivați ditiocarbamați Ag^+ și Hg^{2+} , a calix(4)arene ionofor pentru Pb^{2+} , 1,4-dithia-crown-4 ionofor pentru Hg^{2+} , 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) cu selectivitate în ordine descrescătoare la Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , rodamina B funcționalizată cu iso-tiocianat pentru detecția ionului Pb^{2+} și rodamina 6G funcționalizată cu derivat de feniltiouree sau cu feniltiosemicarbazida și imobilizată în membrana de nylon

- Au fost studiate, condițiile de formare a complexelor colorați, pH, solvent, precum și caracteristici ca: domenii de concentrații, limite de detecție; metodele instrumentale de detecție fiind spectrometria UV-VIS și fluorescența

- Au fost realizate experimente preliminare pentru detecția ionilor Cd^{2+} , Pb^{2+} și Hg^{2+} utilizând rodamina B ca agent cromofor

Amestecurile rodamina B și soluțiile de săruri au fost preparate în proporții de:

Rodamina B: HgCl_2 = 1:1; 1:0,5; 1:0,2 și 1:0,1

Rodamina B: PbCl_2 = 1:1 și 1:0,5

Rodamina B: CdCl_2 = 1:1 și 1:0,5

Toate soluțiile de săruri preparate au pH 5.

Probele conținând ioni metalici cu compozițiile rodamina-ion metalic specificate mai sus, aduse la pH 5 în apă au fost analizate prin spectrometrie UV-VIS și fluorescența. S-a obținut pentru Cd și Hg un maxim de absorbție la 550 nm, excepție făcând ionul Pb^{2+} cu un maxim de absorbție la 560 nm. În cazul analizei prin fluorescența maximul de emisie pentru probele cu ioni Cd^{2+} și Hg^{2+} s-a înregistrat la 584 nm. În ambele analize efectuate cele mai intense semnale sau obținut pentru sistemele de complexi rodaminan B/ion metalic de 1:1.

Indicatorii asociați acestei etapei finale a proiectului PN 19310104 au fost îndepliniți, astfel:

OS1: S-au conceput și s-au realizat patru canale analogice de tip potențiostat, fiecare având patru domenii de măsurare selectabile.

S-a conceput și s-au realizat surse de alimentare cu tensiunile de ieșire $\pm 15\text{ V}$, $\pm 5\text{ V}$, $+5\text{ V}$ și reglabil $+3,3\text{ V}$... $+5,5\text{ V}$. În etapa următoare se are în vedere: OS1: Se va programa protocolul I2C pentru controlul canalelor, va fi scris codul sursă pentru utilizarea potențostatului multicanal, cele patru canale urmând a fi integrate într-un sistem automat de măsurare. Optimizare model experimental senzor detecție carbendazim.

OS2: Prin metoda sol gel s-au sintetizat 2 modele experimentale de materiale cu structură poroasă din SiO_2 utilizând surfactant neionic Synperonic L64 (polietilena polipropilen glicol bloc copolimer), metoda specifică pentru SiO_2 mezoporos SBA 15 reacție catalizată acid și cu surfactant ionic TMAB (bromura de tetrametil amoniu) reacție catalizată de bază specifică SiO_2 cu structură MCM 41, ca sursă pentru obținerea SiO_2 s-a utilizat TEOS (tetraetil ortosilicat).. probele au fost calcinate la 550°C timp de 5 ore. Prin analiza prin difracție de raze X a rezultat o structură amorfă a SiO_2 iar prin analiza IR a rezultat că în ambele materiale sintetizate și calcinate a rezultat doar SiO_2 cu picurile specifice la 1115 cm^{-1} și 798 cm^{-1} atribuite simetric și asimetric stretching pentru gruparea Si-O-Si. De altfel și analiza elementară prin metoda EDX a evidențiat puritatea SiO_2 obținându-se procente Si 45,7-46,4 % și O 54,3 -53,6% în urma celor 2 sinteze respectând stoechiometria oxidului. Morfologia SiO_2 a fost pusă în evidență prin SEM astfel: SiO_2 cu structură mezoporoasă tip SBA 15 compusă din microsferă obținută cu surfactant Synperonic L64 cu diametre de 3-4 μm și o structură mezoporoasă de SiO_2 tip MCM 41 cu particule hexagonale utilizând surfactant TMAB.

S-a efectuat un studiu privitor la utilizarea agenți de cuplare optică având grupări cromofore pentru dozare colorimetrică și fluorescență a ionilor de metale grele, Cd^{2+} , Pb^{2+} și Hg^{2+} cu specificarea structurii moleculelor cromofore și caracteristicile de detecție: detecția prin fluorescență a ionului Pb^{2+} cu calix 4-resorcinarena-tetrahidrazida cu înglobare de Ag NP; - dozarea colorimetrică a ionului

Hg^{2+} cu ditizona imobilizata pe membrana polimerica acetat de celuloza (AC); detectie ion Cd^{2+} cu baze Schiff.

A fost testata detectia colorimetrica a ionilor Cd^{2+} si Pb^{2+} cu reactiv de cuplare Na dimetil ditiocarbamat solutie 1% in mediu bazic 9-10 corectat cu 1 picatura de amoniac. Metoda a dat rezultate pentru Cd^{2+} in domeniul de concentratii 0,125-0,5 mg/ml pentru care s-a obtinut un maxim de absorbtie la lungimea de unda 345-349 nm. Dozarea in aceleasi conditii a ionului Pb^{2+} nu a prezentat un raspuns concludent. S-a efectuat dozarea colorimetrica a ionului Pb^{2+} cu Rodamina B solutie de concentratie $10^{-4}\%$ pe domeniul de concentratii a ionului Pb^{2+} 125-1000 ppm Pb^{2+} la care se adauga 1 ml solutie de rodamina B, reactia de cuplare si formare a complexului colorat are loc la pH 7,5, obtinandu-se absorbante intre 0,0948 -0,1338, la maxim de absorbtie 550 nm.

In etapele urmatoare se vor efectua sinteze prin functionalizarea cu diferite grupari functionale a reactivilor de cuplare optica Rodamina B , Na- dimetil ditiocarbamat, precum si alti compusi de cuplare optica ca ditizona si calix -4- arene, pentru detectia ionilor de metale grele Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} si experimentari cu reactivi specifici de cuplare -molecule complexe cromofore pentru detectia ionilor de metale grele pentru stabilirea sensibilitatii , selectivitatii, limitei de detectie.

PN19310201- Cresterea eficienței echipamentelor de producere a energiei din surse regenerabile prin utilizarea a noi metode de caracterizare a curgerii fluidelor de lucru.

Faza nr.1: Măsurători sincrone de câmpuri de viteze, presiuni și debite în curgeri complexe: turbulente, bifazice și cu gradient advers de presiune

Proiectul își propune prin obiectivul „O1 - Evaluarea regimurilor cavitaționale în curgerile divergente ale rotoarelor hidraulice”, studiul comportamentului curgerilor rotaționale, în diferite stadii de dezvoltare a vortexului cavitațional, utilizând tehnici de măsura avansate de tip PIV. Măsurătorile de presiuni în curgeri nestaționare propuse în cadrul proiectului sunt realizate utilizând infrastructura din dotare respectiv *Stand pentru studiul curgerilor bifazice, rotaționale, cu gradient advers de presiune*, ce face obiectul brevetului 131118/30.10.2018 [8], [9] și sistemul de măsurare a curgerilor în fluide PIV.



Fig. 1. Stand pentru studiul curgerilor bifazice, rotaționale, cu gradient advers de presiune

Provocarea acestei teme consta în determinarea coeficienților adimensionali de cavitație și de presiune prin raportarea la presiuni de referință, pentru a putea extrapola rezultatele la fenomenul industrial.

Adaptarea standului și implementarea sistemului de măsurare

Standul (figura 1) a fost adaptat pentru studiul curgerii cavitaționale prin dotarea acestuia cu aparatură specifică montată în punctele critice:

- un senzor în miniatura poziționat în centrul vortexului cavitațional,
- doi senzori de presiune montați unul pe peretele conductei în amonte zonei de masura și un altul pe conducta în zona de măsură,
- un debitmetru cu ultrasunete.

De asemenea a fost dezvoltat și un soft de achiziție și sincronizare a parametrilor mășurați. Măsurarea debitului se face cu debitmetru ultrasonic TDS-100M, cu o acuratețe de 1% și o repetabilitate de 0,2%.

3.1.2. Realizare softului de achiziție și sincronizare și interfața grafică asociată

Livrabil: Soft de achiziție și sincronizare și interfața grafică asociată

Pentru derularea experimentelor a fost necesar realizarea unui program care să comunice cu placa de achiziție și să permită configurarea și achiziția de date. Unul dintre principalele aspecte considerate în dezvoltarea aplicației este volumul mare de date eșantionate pentru caracterizarea fenomenului. Datorită frecvenței mari de eșantionare, până la 2 MHz pe fiecare canal, un volum foarte mare de date trebuie să fie preluat de la placa de achiziție, prelucrat și salvat înainte ca buffer-ul intern al plăcii să fie suprascris - ceea ce ar duce la pierderi de date și posibil rezultate eronate.

O altă dificultate legată de frecvența mare de eșantionare este necesitatea alocării unor spații mari de memorie (de tip RAM). Chiar dacă există suficientă memorie disponibilă, aceasta este de obicei fragmentată - fragmentare care crește în timp datorită modului în care sistemului de operare

gestionează memoria, iar o încercare de alocare mai mare decât cel mai mare fragment disponibil va conduce la apariția unor erori ce opresc aplicația.

În acest sens, s-au realizat anumite module pentru testare și calibrare (descrise în raportul în extenso), utile la pregătirea măsurătorilor și verificarea stabilității aplicației.

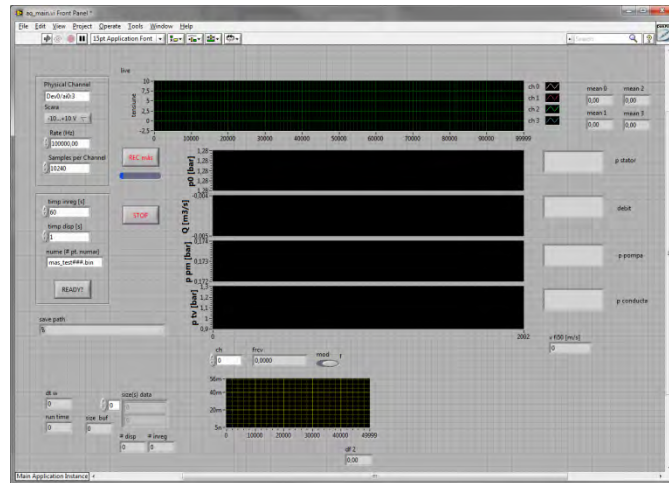


Figura 10. Panoul de control al aplicației principale

3.1.3. Măsurători sincrone de câmpuri de viteze, presiuni, debite - Studiu de caz

În acest capitol sunt prezentate prelucrări ale rezultatelor pentru definirea unei probleme specifice fenomenului analizat, și anume detecția și evoluția cavitației. Măsurătorile experimentale efectuate în secțiunea de dezvoltare a vortexului central arată evoluția presiunii în funcție de creșterea vitezei de curgere a apei prin circuitul hidraulic (fig.15).

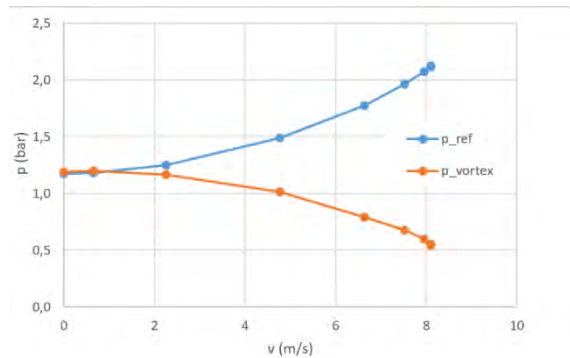


Figura 15 Evoluția presiunilor în centrul vortexului

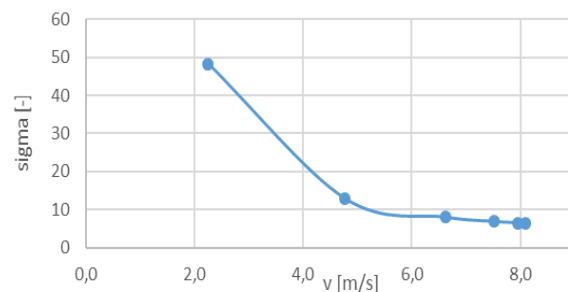


Figura 16. Evoluția coeficientului de cavitație cu creșterea vitezei de curgere a apei

Coeficientul de cavitație σ este calculat la diferite regimuri de funcționare a instalației în raport cu evoluția vitezei medii a apei (fig.16). Se observă descreșterea coeficientului σ odată cu creșterea vitezei. Pentru evaluarea coeficientului σ , datele achiziționate au fost ajustate (fiteuite) cu o curba polinomială de gradul doi. Coeficientul de cavitație σ (1) este calculat cu ecuația (8):

$$\sigma = \frac{2(p_{ref} - p_v)}{\rho v_{ref}^2} \quad (8)$$

În etapa următoare a acestui obiectiv (O1), intitulată “Caracterizarea experimentală a parametrilor curgerii la diferite stadii de cavitație” se va determina coeficientul de presiune c_p , care corelat cu coeficientul σ , va oferi informații valoroase referitoare la dezvoltarea cavitației incipiente în mașini hidraulice.

În paralel cu experimentul, vizualizările permit detectarea regimurilor cavitaționale (fig.17), fără a oferi informații despre nivelul de dezvoltare al cavitației.

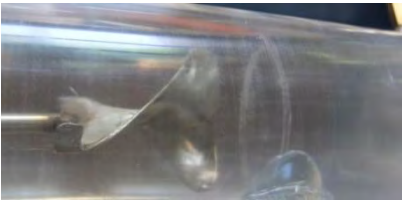
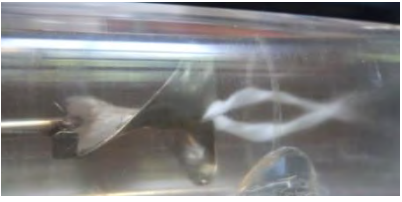
U_{mean} [m/s]	Vizualizarea fenomenului	Tip de cavitație
2.6 m/s		Non cavitație
5.3 m/s		Cavitație incipientă
7.4 m/s		Cavitație dezvoltată
8.1 m/s		Cavitație dezvoltată
8.9 m/s		Cavitație dezvoltată

Figura 17. Vizualizarea cavitației

Postprocesarea măsurătorilor sincrone pentru curgeri turbulente

Datele provenite din măsurători sunt inerent afectate de erori, sau altfel spus, există incertitudinii de măsurare. Algoritmii de post procesare au rolul de a diminua efectele cauzate de incertitudinea de măsurare, precum și transformarea acestora într-o formă utilizabilă.

Întrucât acest gen de prelucrări este laborios și costisitor din punct de vedere al timpului de calcul, de cele mai multe ori se realizează după finalizarea măsurătorilor.

Algoritmii de post procesare a măsurătorilor sincrone pentru acest tip de curgeri turbulente au fost implementați în Matlab - mediu de programare orientat pe calculul de matrice, pentru a simplifica filtrarea semnalelor, prelucrările statistice și alte determinări. Post procesarea este descrisă pe larg în raportul extins

Informațiile obținute au fost corelate cu măsurătorile PIV executate în aceleași condiții, la aceleași regimuri de curgere. În cazul acestei campanii de măsurători, placa de achiziție și sistemul PIV nu au fost sincronizate, însă în etapele următoare va fi introdusă și această sincronizare.

Zona de studiu permite vizualizarea apariției și evoluției vortexului cavitațional dar și investigarea câmpului curgerii și prin tehnologia PIV. Calibrarea imaginii a fost realizată cu o miră (fig 18) special proiectată pentru a se potrivi în segmentul de studiu, în planul de măsură.

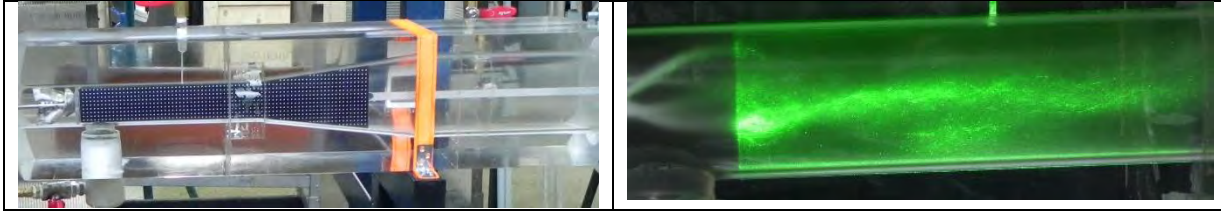


Figura 18. Calibrarea instalației experimentale și a echipamentului PIV

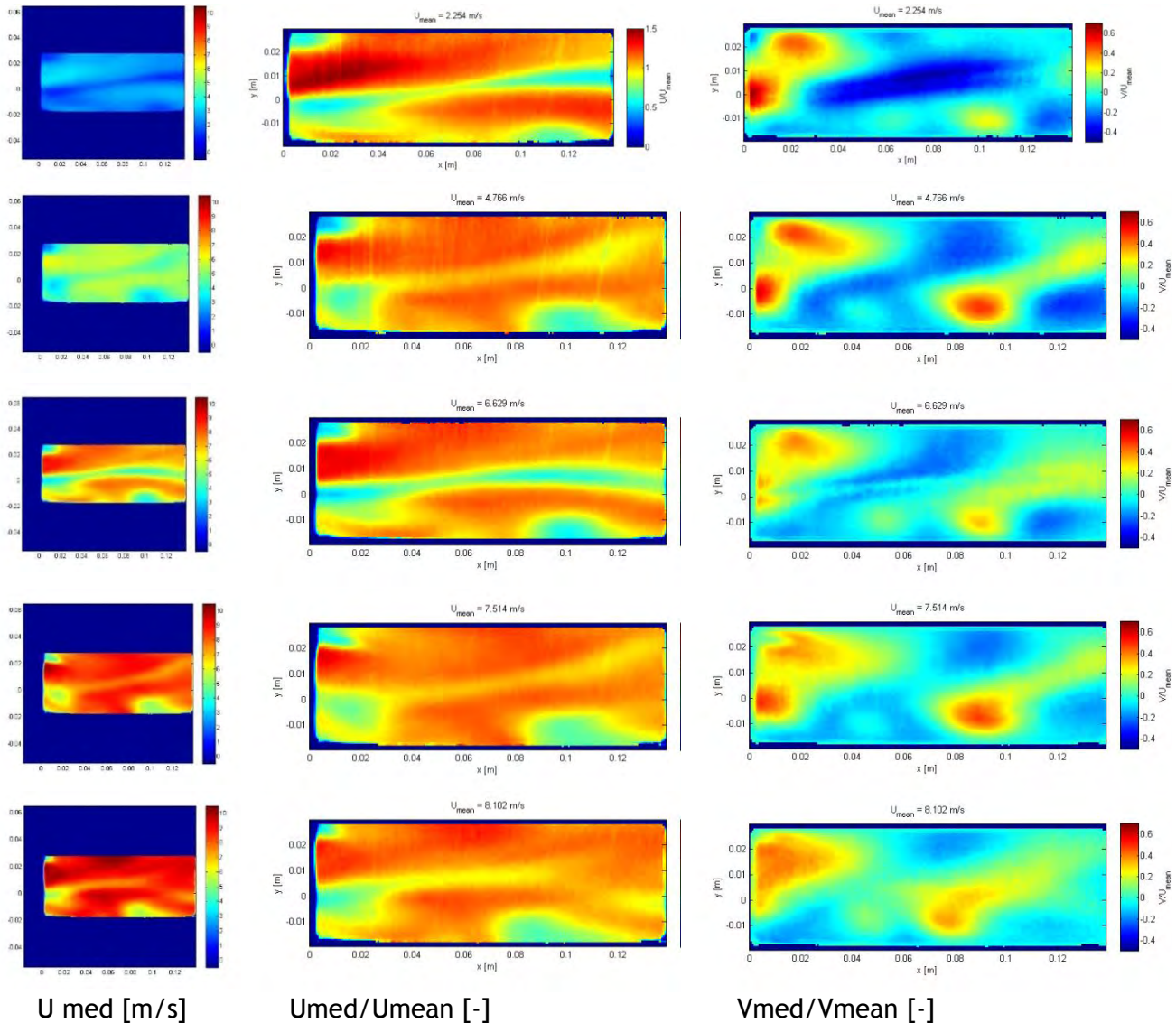


Figura 19. Câmpuri de viteza rezultate din măsurători PIV, în aval de stator: U componenta axială a vitezei, V componenta radială

Pentru îmbunătățirea acurateții rezultatelor postprocesării datelor, s-au considerat doar datele în intervalul 3σ (σ - deviație standard) față de media valorilor.

În figura 19 componentele vitezei pentru fiecare punct de funcționare au fost raportate la viteza medie de curgere în secțiunea de măsură (obținută din debitul mediu măsurat cu un debitmetru cu ultrasunete). În curgerea noncavitațională sau în curgerea cu cavitație incipientă gradientii de viteză sunt mai puternici și se diminuează odată cu dezvoltarea cavitației. Se poate observa dezvoltarea vortexului iar structura curgerii turbionare nu se schimbă odată cu creșterea debitului (vortexul are aceleași caracteristici morfologice).

În figura 19, este prezentat un exemplu de rezultat ca urmare a prelucrărilor măsurătorilor realizate cu sistemul PIV, reprezentând o hartă pseudocolorată a componentelor 2D a vitezei raportate la viteza medie rezultată din măsurătorile cu placa de achiziție și aplicația descrise în capitolul anterior.

În cadrul acestei faze s-a dezvoltat un program pentru măsurători sincrone în curgeri turbulente, cu dezvoltare de vortex cavitational, având scopul de a caracteriza acest tip de curgere, în speță curgerile din avalul rotoarelor. Aceste tipuri de curgeri sunt generatoare de cavitație - un fenomen nociv pentru instalațiile / agregatele în care se dezvoltă. Studiul experimental al fenomenelor rotaționale se desfășoară cu dificultate datorită lipsei unor metode adecvate de măsurare sincronă a parametrilor curgerii dar și a unei metode generalizate de prelucrare a datelor experimentale obținute utilizând programe specifice de procesare și postprocesare. Programul dezvoltat are ca scop măsurarea sincronă și continuă a 4 parametri: debit, presiune pe peretele conductei, presiune în interiorul vortexului și presiune în amonte zonei de studiu (presiunea de referință). Aceste valori permit calcularea unor parametri (de exemplu coeficientul de cavitație) utilizați în descrierea fenomenului cavitațional. Pentru derularea experimentelor s-a dezvoltat un program în limbajul Labview care să comunice cu placa de achiziție și să permită configurarea, achiziția și procesarea de date.

Aplicația descrisă în acest raport a fost testată pe un stand dedicat studiului curgerilor bifazice, rotaționale, cu gradient advers de presiune, pentru a se dovedi eficiența. Astfel modelul funcțional de instalație a fost îmbunătățit și adaptat pentru studiul curgerii cavitaționale prin dotarea acestuia cu aparatură specifică montată în punctele critice:

- un senzor în miniatura poziționat în centrul vortexului cavitational,
- doi senzori de presiune montați unul pe peretele conductei în amonte zonei de măsură și unul altul pe conductă în zona de măsură respectiv în zona de determinare a cavitației,
- un debitmetru cu ultrasunete,
- un program de achiziție, sincronizare și procesare a parametrilor mășurați.

Rezultatele obținute au fost corelate cu măsurătorile PIV executate în aceleași condiții, la aceleași regimuri de curgere în scopul sincronizării plăcii de achiziție cu sistemul Particle Image Velocimetry. Este prezentat un exemplu de rezultat ca urmare a prelucrărilor măsurătorilor realizate cu sistemul PIV, reprezentând o hartă pseudocolorată a componentelor 2D (componenta axială și V componenta radială) raportate la viteza medie rezultată din măsurătorile cu placa de achiziție și aplicația realizată în cadrul acestei faze.

Pentru a caracteriza comportamentul cavitațional la ieșirea din rotoarele mașinilor hidraulice se va studia în continuare integrarea cavitației în reprezentarea analitică a profilurilor de viteză ce vor rezulta aplicând tehnologia PIV în zona de vizualizare a standului de încercări. În prezent se lucrează la dezvoltarea metodei de măsurare a fracției de goluri pentru identificarea procentajului de vapori cavitaționali în fiecare regim de curgere, simultan cu câmpul de viteză a apei și cu cei patru parametri prezentați în acest raport (debit, presiune pe perete, presiune în centrul vortexului și presiunea de referință).

Faza nr.2: Caracterizarea experimentală a parametrilor curgerii în rezervoare de amestecare

Procese de amestecare ocupă un loc important în buna desfășurare a proceselor din numeroase industrii prelucrătoare (chimică, alimentară, farmaceutică etc.) Procesele de prelucrare ce implică reacții chimice (oxidarea hidrocarburilor, de exemplu) sau biochimice cum ar fi fermentația aerobă sau anaerobă, tratarea apelor reziduale, ș.a.m.d., necesită un contact intim între diferitele

componente ale amestecului. În acest caz scopul amestecării este acela de a maximiza suprafața interfacială accelerând astfel desfășurarea proceselor respective.

Dinamica sistemelor multifazice reprezintă o problemă complexă atât datorită interacțiunilor dintre particulele individuale cât și datorită interacțiunilor acestora cu fluidele în care se găsesc. Amestecarea, ca fază distinctă de fabricație, se efectuează cu dispozitive speciale denumite generic agitatoare/rotoare și are ca scop obținerea unor gradienti uniformi de concentrație și/sau temperatură. Amestecarea este un proces complex a cărui eficiență depinde în principal de modelul de curgere generat de rotor. Cerințele de amestecare variază în funcție de problema ce trebuie rezolvată. Prin urmare, selectarea unui rotor adecvat pentru un anumit tip de amestec este determinată în primul rând de modele de curgere și profilurile de viteză pe care acesta este capabil să le genereze.

Obiectivul 2 al proiectului își propune abordarea mai multor aplicații în vederea creșterii eficienței energetice a echipamentelor și instalațiilor industriale prevăzute cu rotoare hidraulice pentru propulsia și amestecarea fluidelor de lucru.

3.2.1. Descriere instalație experimentală

Pornind de la echipamentul de măsurare a vitezei fluidelor prin tehnica PIV (Particle Image Velocimetry) existent în cadrul Laboratorului de Surse Regenerabile de Energie, cercetările privind curgerea în amestecătoare efectuate de cercetătorii ICPE-CA au fost demarate în proiectului Nucleu 39/2018, unde a fost concepută o instalație pentru studiul curgerii induse de rotoare în vase cilindrice de tipul reactoarelor utilizate în industria chimică, alimentară, farmaceutică, energetică, etc. La conceperea instalației s-au luat în considerare aspecte constructive specifice desfășurării activităților experimentale de laborator. Astfel, pentru a permite o bună vizualizare a fenomenelor hidrodinamice din interior, rezervoarele sunt realizate din plexiglas transparent. De asemenea, pentru a putea reproduce cât mai multe tipuri de curgeri caracteristice proceselor industriale, instalația permite modificarea anumitor cote de montaj (cota de montaj a rotorului), sau de funcționare (înălțimea și diametrul coloanei de lichid, turația rotorului).

Echipamentul PIV existent utilizează metoda de măsură stereoscopică permițând evaluarea celor 3 componente ale vitezei simultan, într-un plan, obținând-se câmpuri instantanee de viteze. Gama de viteze de lucru este: pentru aer 0 - 200 m/s; pentru apă 0 - 50 m/s. Pachetul software de achiziție, control și prelucrare a datelor experimentale permite:

- calculul următoarelor mărimi: câmpurile instantanee și medii de viteză (media pe serie de imagini, media de ansamblu), tensorii de vorticitate și tensiuni de forfecare.
- afișarea în timp real a unor mărimi instantanee pentru verificarea parametrilor de măsură - câmpuri de viteze instantanee, diagramele de corelare
- reprezentare grafică avansată care să permită realizarea graficelor de reprezentare pentru variabilele de măsură (semnale analogice, viteze, abateri medii pătratice)
- analiză spectrală
- tratarea imaginilor cu algoritmi cunoscuți (filtre morfologice, filtre joase, filtre înalte).
- post procesarea datelor: ProperOrthogonalDecomposition, posibilitatea de generare de grile de calcul de corelare adaptative.
- exportul datelor (imagini și date prelucrate) într-un format: BMP, JPG, TIF, Tecplot DAT, TXT.

Experimentări

Pentru caracterizarea experimentală a parametrilor curgerii în instalația experimentală realizată, a fost utilizată tehnica de măsură Particle Image Velocimetry (PIV). Tehnica se bazează pe intercorelarea de imagini ale curgerii unui fluid, înregistrate de senzori de tip CCD. Curgerea este înșămânțată în prealabil cu particule fine solide sau lichide. Principiul esențial al acestei metode de măsură este determinarea vitezelor locale ale curgerii pornind de la deplasările locale ale particulelor. Dacă în timpul unui interval de timp foarte scurt Δt , o particulă se deplasează din poziția x la poziția $x+\Delta x$, viteza locală de deplasare poate fi exprimată:

$$v(\vec{x}, t) = \frac{\Delta \vec{x}(\vec{x}, t)}{\Delta t}$$

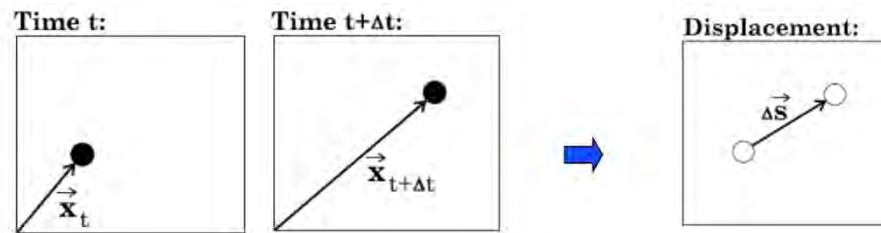


Fig. 1, Principiul de bază pentru determinarea unui vector de viteză

În acest scop se înregistrează semnalul difuzat de particule, pe două imagini succesive, separate în timp cu Δt (fig. 1). Se aplică apoi un tratament statistic spațial de intercorelare asupra imaginilor digitizate în funcție de nivelul lor de gri. Pentru a putea obține vectorii locali de viteză, se împart imaginile în ferestre mici numite celule de calcul. Cu cât rețeaua este mai fină, cu atât câmpul de viteză este mai bine caracterizat în spațiu. Deplasarea este evaluată în subdomeniile definite de rețeaua de calcul, prin determinarea poziției maximumului de corelare (vârf maxim de corelare). Pentru ca deplasarea cea mai probabilă calculată să fie corectă, trebuie ca fiecare celulă din rețea să conțină un număr suficient de particule. Numărul maxim admis de particule este de 8 într-o celulă [1].

Măsurătorile sunt corecte atunci când deplasarea medie, în pixeli, nu depășește sfertul numărului de pixeli ai dimensiunii celei rețele de calcul [2].

Întrucât perechea unei singure imagini conține sute sau mii de particule, imaginile sunt împărțite în sub-zone mici, așa-numite celule de calcul (8 până la 64 pixeli).

Fiecare regiune (fig. 2) este analizată printr-o metodă de corelare pentru a găsi vectorul local de deplasare Δs și pentru a calcula câmpul vectorului de viteză [3].

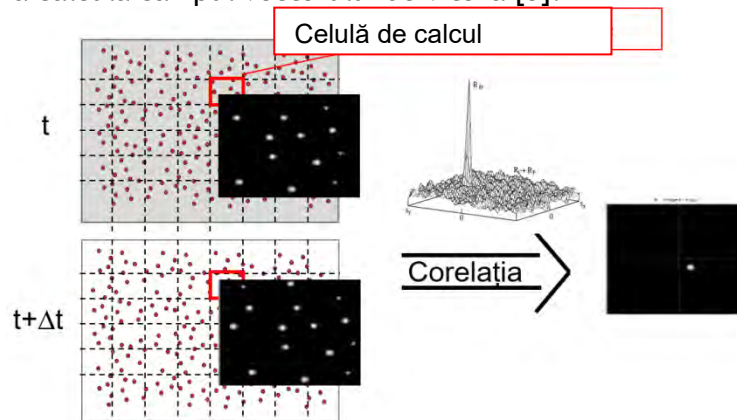


Fig. 2, Depistarea vectorilor locali de deplasare pe celule de calcul

Calibrarea procesului

Calibrarea imaginilor PIV este realizată folosind o miră de calibrare cu precizie ridicată care permite calculul funcției de transfer dintre imaginile preluate de la cameră și sistemul de referință al domeniului de măsură. Planul laser și planul camerei sunt focalizate în planul mirei de calibrare, care devine ulterior planul de măsură. După înregistrarea imaginii mirei în programul de calcul (Dantec Studio) și construcția rețelei de calcul în domeniul de măsură, mira este îndepărtată din bazin și măsurătorile experimentale pot fi derulate.

Calibrarea constă în poziționarea mirei în domeniul de măsură (fig. 3) și sincronizarea planului laser cu planul camerei fotografice și cu un sistem de reglare a poziției elicei (fig. 4). De asemenea frecvența de achiziție a imaginilor, intervalul de timp dintre cadrele duble ale laserului (double frame), timpul dintre cele două impulsuri și durata acestora, precum și timpul de expunere al camerei sunt astfel sincronizate încât achiziția imaginilor să se facă pentru aceeași poziție a elicei.

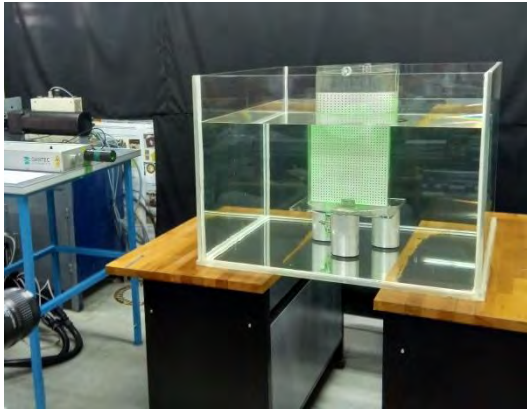


Fig. 3, Calibrarea sistemului utilizând mira de calibrare

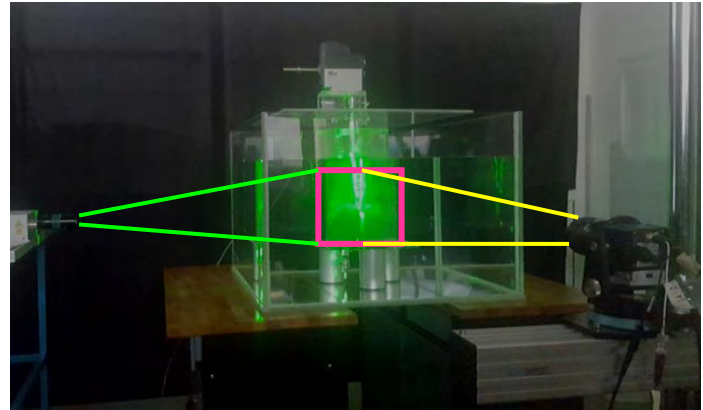


Fig. 4, Sincronizarea sistemului PIV cu sistemul de amestecare

Laserul utilizat este DualPower TR 15-1000, cu un puls Nd:YAG 30mJ, o lungime de undă de 527nm și durată pulsului de 150ns. Planul laser este plasat perpendicular pe planul camerei cu senzor CCD, FlowSenseEO_4M-32, cu rezoluție de 2072×2072 pixeli. Camera este folosită în modul de expunere „double frame”, cu un timp de expunere pentru cadrul 1 de 15 μ s.

Particulele de însămânțare utilizate (S-HGS) sunt sfere de sticlă goale la interior, acoperite cu un strat de argint, având diametru de 10 μ m și densitatea apropiată de cea a apei, de 1.4 g/cm³. Particulele au fost alese astfel încât să respecte curgerea și să asigure un bun raport semnal/zgomot (SNR) al imaginii, un vârf maxim de corelare și o distribuție uniformă în domeniul de măsură.

Rezultate și discuții

Configurarea sistemului, achiziția de date, procesarea și post procesarea s-au realizat cu programul DynamicStudio software de la Dantec Dynamics

Măsurătorile au fost realizate pentru 2 turații ale amestecătorului, 60 rpm, respectiv 120 rpm, cu o rată de achiziție de 4, respective 8 cadre duble pe secundă, la o distanță de 200mm de baza rezervorului de amestecare. Întrucât curgerea este axial simetrică s-a putut considera pentru analiză doar jumătatea dinspre laser a ariei de studiu, pentru cealaltă jumătate precizia datelor nefiind elocventă, datorită umbrei provocate de amestecător și arbore.

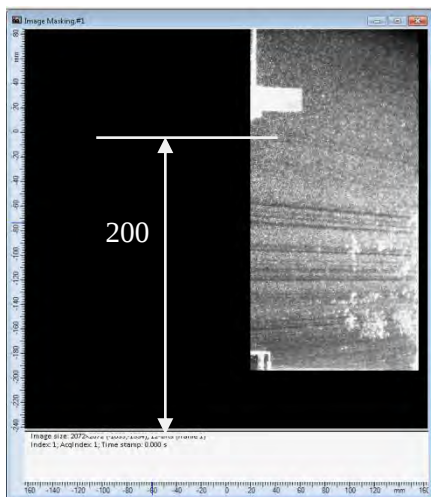


Fig. 5, Preprocesarea imaginii pentru modulul Adaptive PIV (distanță 200mm)

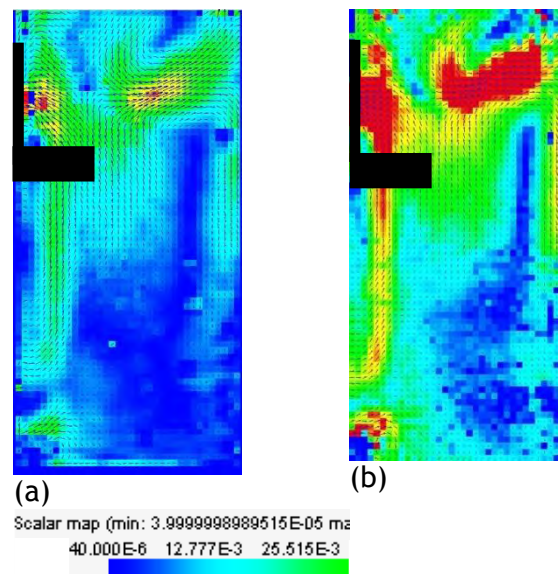


Fig. 6, Câmpuri de viteze mediate corespunzătoare turației de 60 rpm (a), respectiv 120 rpm (b)

Imaginile brute au fost preprocesate pentru eliminarea zonelor de frontieră (pereții vasului, elice și arbore). Ulterior, utilizând modulul de analiză Adaptive PIV, perechile de imagini duble au fost convertite în câmpuri de viteze. Validarea locală a vectorilor de viteză a fost făcută considerând curgerea axial simetrică (fig. 5) Vectorii de viteză mediată s-au calculat cu modulul Vector Statistics, dintr-un set de 200 de perechi de imagini, în fiecare punct din domeniul analizat (fig. 6).

În figura 7 sunt reprezentate liniile de curent pentru cele două viteze de rotație la care s-au făcut măsurătorile. Pentru viteza de 60 rpm se observă formarea unui vârtej care produce o instabilitate a curgerii și care poate avea efecte nefavorabile asupra procesului care se desfășoară în rezervor [4].

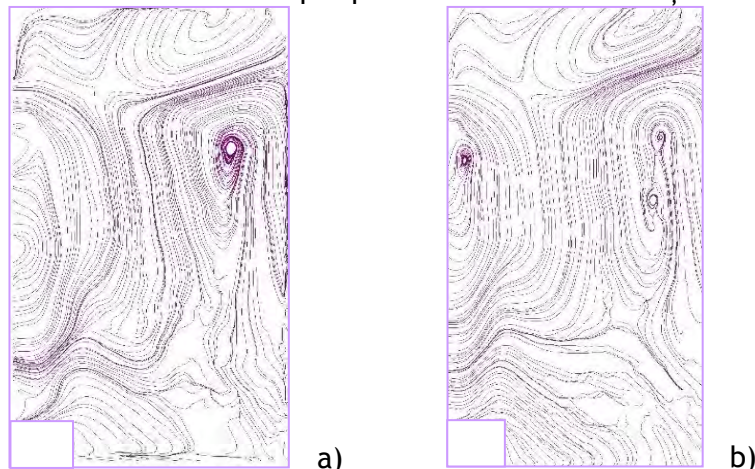


Fig. 7, Liniile de curent corespunzătoare turațiilor 60 rpm (a), respectiv 120 rpm (b)

Un alt set de măsurători a fost efectuat cu elicea montată la o distanță de 120mm de baza rezervorului, în aceleași condiții de funcționare respectând aceeași pași pentru montare calibrare, sincronizare achiziția și prelucrare a datelor. În figurile de mai jos se prezintă o imagine a câmpurilor de viteze instantanee, respectiv o imagine preprocesată pentru acest caz, considerând aceeași curgere axial simetrică, în vederea definirii domeniului de calcul.

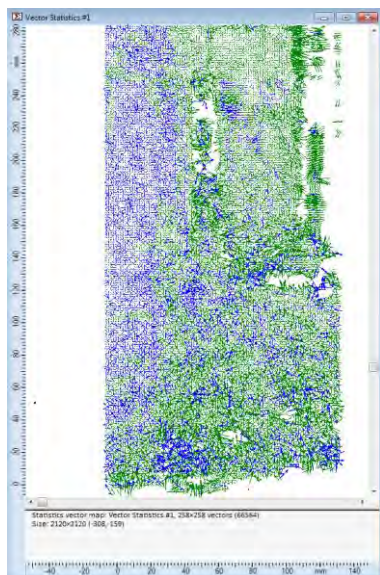


Fig. 8, Câmp de viteze instantanee

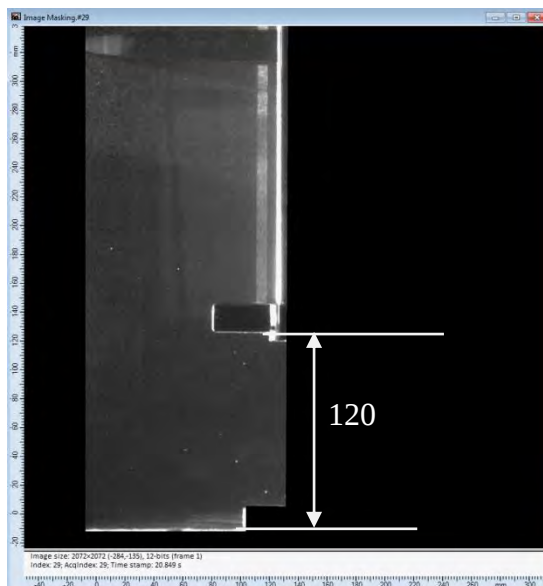


Fig. 9, Preprocesarea imaginii pentru modulul Adaptive PIV (distanță 120mm)

Baza de date astfel obținută poate fi utilizată pentru a rezolva probleme specifice fenomenelor de amestecare: simultaneitate și interacțiunea fazelor [6], coeficientul de formă al fazelor [5], gradul de omogenizare etc.

Rezultate realizate in anul 2019:

- Model funcțional îmbunătățit de instalație experimentală pentru studiul regimurilor cavitaționale în curgeri rotationale și divergente (fig. 1),
- Soft de achiziție și sincronizare și interfața grafică asociată (fig.10),
- Un articol trimis spre publicare către o revistă ISI: "Aeration system for the water flowing through hydraulic turbines", Bunea F., Ciocan G., Bucur D., Dunca G., Nedelcu A., Journal of Environmental Management, Trimisă spre publicare Ms. Ref. No.: JEMA-D-19-06729,
- Studiu privind caracterizarea experimentală a parametrilor curgerii în rezervoare de amestecare
- Două articole comunicate la o conferință internațională referitor la caracterizarea curgerilor în rezervoarele de amestecare:
 - Corina Alice Băbuțanu, Florentina Bunea, Adrian Nedelcu, *Test bench for study the biphasic mixtures*, Advanced Structures, Materials and Electrical System, ASMES' 2019, Predeal, Romania, 20 - 22 November 2019
 - Nedelcu A., Bunea F., Digital image processing with application in particle image velocimetry, The first international conference on electrical engineering ICPE-CA, AMES 2019, Predeal -Romania, 20 -22 November 2019.

OS1. Studiu privind utilizarea mașinii polifazate.

În cadrul acestei lucrări sunt analizate acționările electrice cu mașină polifazată. Pentru acționarea motorului electric polifazat trebuie, în principiu, să fie utilizat un echipament având același număr de faze precum mașina electrică.

Mașinile electrice polifazate își pot găsi aplicații în domenii ce necesită sisteme de acționare fiabile, densitate de putere și eficiență sporite. Dintre acestea se pot menționa: propulsia vehiculelor electrice și hibride, propulsia navelor, tracțiune feroviară, aplicații aeronavale și aerospațiale.

Avantajele motoarelor electrice polifazate sunt:

- Pierderi Joule reduse, armonici reduse în curenții rotorici;
- pulsațiile de cuplu sunt reduse;
- Curenții de fază fiind mai mici permit alimentarea de la un convertor format din componente semiconductoare de curent și tensiune mai mică, lucru ce reduce costul total al echipamentului;
- Fiabilitate ridicată, o întrerupere de fază nu înseamnă oprirea acționării, mașina putând funcționa chiar și în aceste condiții;
- BLDC-MRM are pulsații reduse ale cuplului electromagnetic față de SRM trifazat;

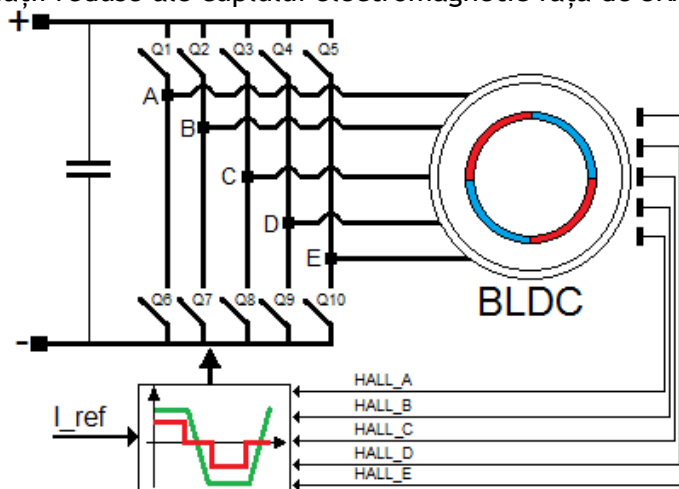


Fig 1 Sistem de acționare cu motor BLDC cu 5 faze

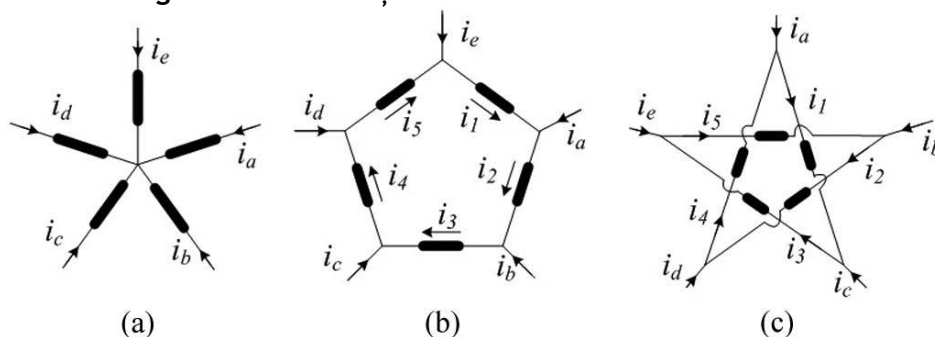


Fig 2 Trei configurații diferite ale înfășurărilor motorului cu 5 faze: a = stea, b = pentagon, c= pentaclu [1]

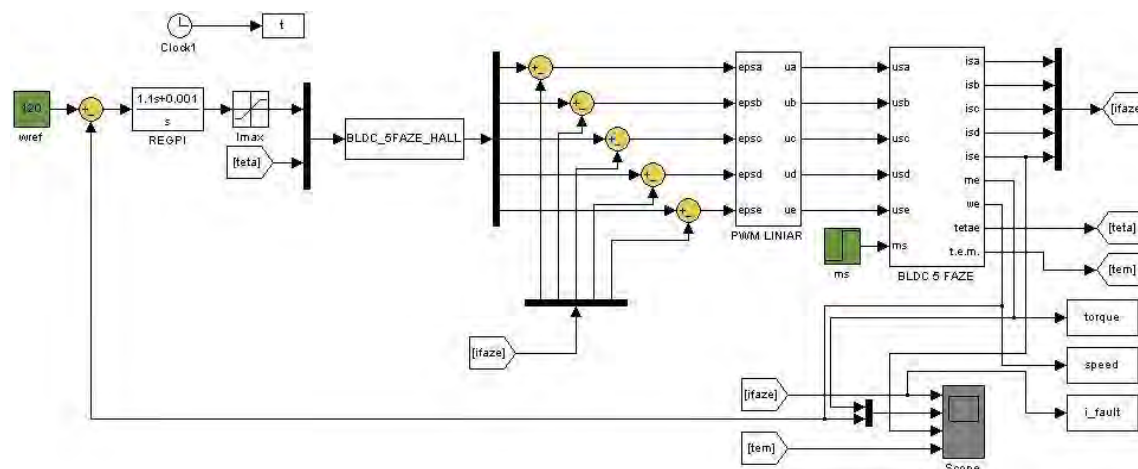


Fig 3 Model pentru motor BLDC cu cinci faze

În experimentele anterioare, pentru cazul defectelor simulate, s-a constatat că motorul continuă să funcționeze, iar valorile curenților absorbiți au crescut față de valorile curenților nominali cu aproximativ 5% pentru funcționarea cu cinci faze și cu aproximativ 14% pentru funcționarea cu patru faze, iar mașina continuă să funcționeze în regim degradat.

Ca perspective, ne propunem să simulăm defecte mai complexe, care caracterizează complet ansamblul motor-invertor.

Avantajele motoarelor electrice polifazate sunt:

- Pierderi Joule reduse, armonici reduse în curenții rotorici;
- pulsațiile de cuplu sunt reduse;
- Curenții de fază fiind mai mici permit alimentarea de la un convertor format din componente semiconductoare de curent și tensiune mai mică, lucru ce reduce costul total al echipamentului;
- Fiabilitate ridicată, o întrerupere de fază nu înseamnă oprirea acționării, mașina putând funcționa chiar și în aceste condiții;
- BLDC-MRM are pulsații reduse ale cuplului electromagnetic față de SRM trifazat;

În cazul particular în care numărul de faze m al mașinii electrice este multiplu de trei, se pot utiliza convertizoare de frecvență trifazate, situație în care trebuie să se țină cont de modul în care sunt parcurse fazele sistemului multifazat și căderile de tensiune pe grupele de bobine. Schema de înfășurări utilizată în prezenta lucrare permite alimentarea mașinii atât în sistem trifazat cât și în sistem hexafazat.

Mașinile electrice polifazate își pot găsi aplicații în domenii ce necesită sisteme de acționare fiabile, densitate de putere și eficiență sporite. Dintre acestea se pot menționa: propulsia vehiculelor electrice și hibride, propulsia navelor, tracțiune feroviară, aplicații aeronavale și aerospațiale.

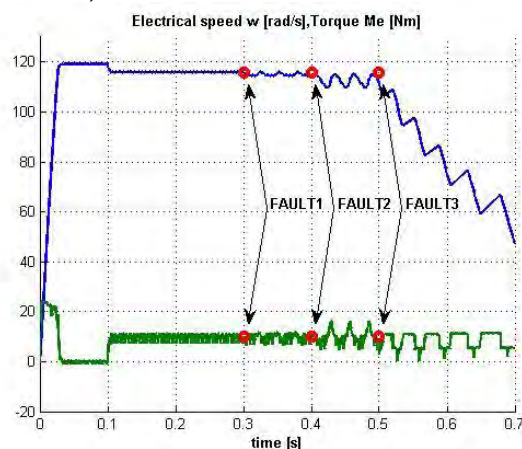


Fig 4
Viteza
și
cuplul
motor
ului -
3
defect
e

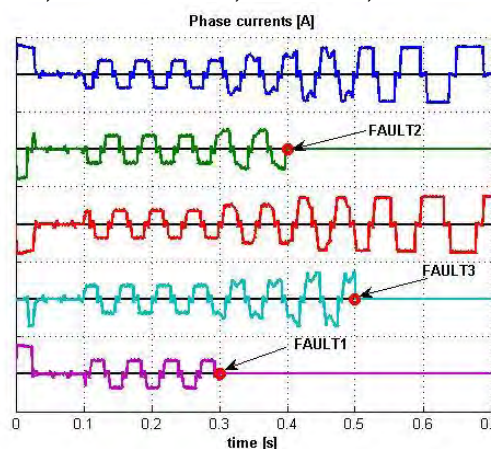


Fig 5

Curenții de fază ai motorului - 3 defecte

OS2. Studiu privind încărcătoarele rapide pentru vehicule electrice.

Prezentul studiu s-a concentrat pe analiza domeniului încărcătoarelor pentru mașini electrice și pentru mijloace de transport în comun. Am început prin studiul pieței de vehicule electrice, trecând apoi la studiul tipurilor de încărcare a acestora, cu exemplificări.

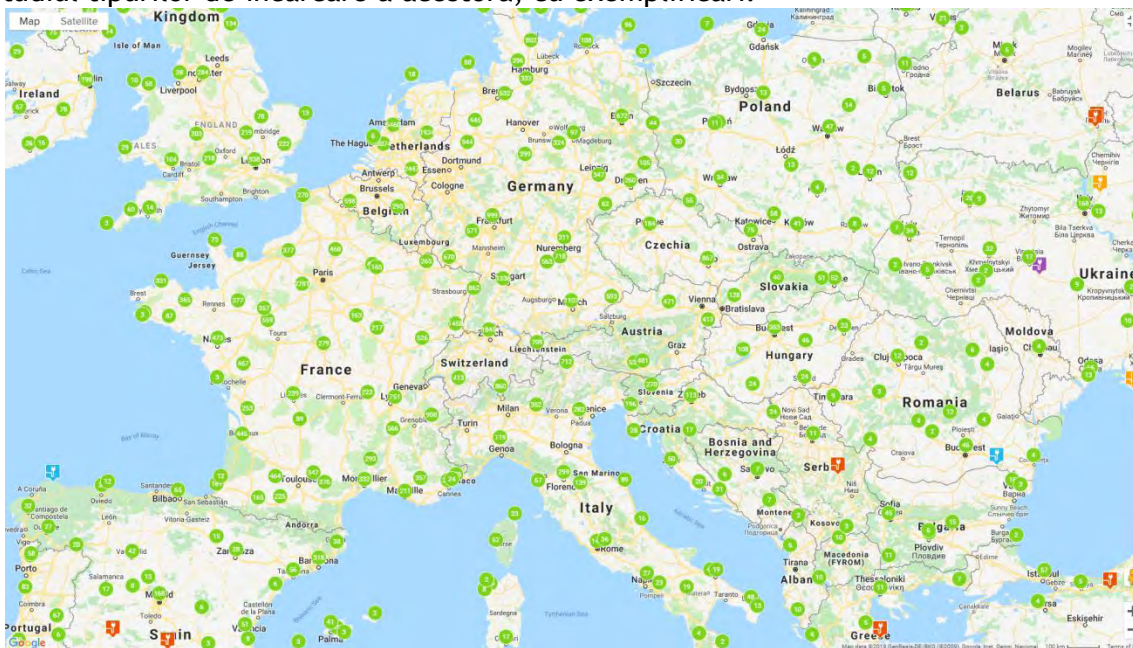


Fig 6 Stații de încărcare în Europa Centrală și de Est

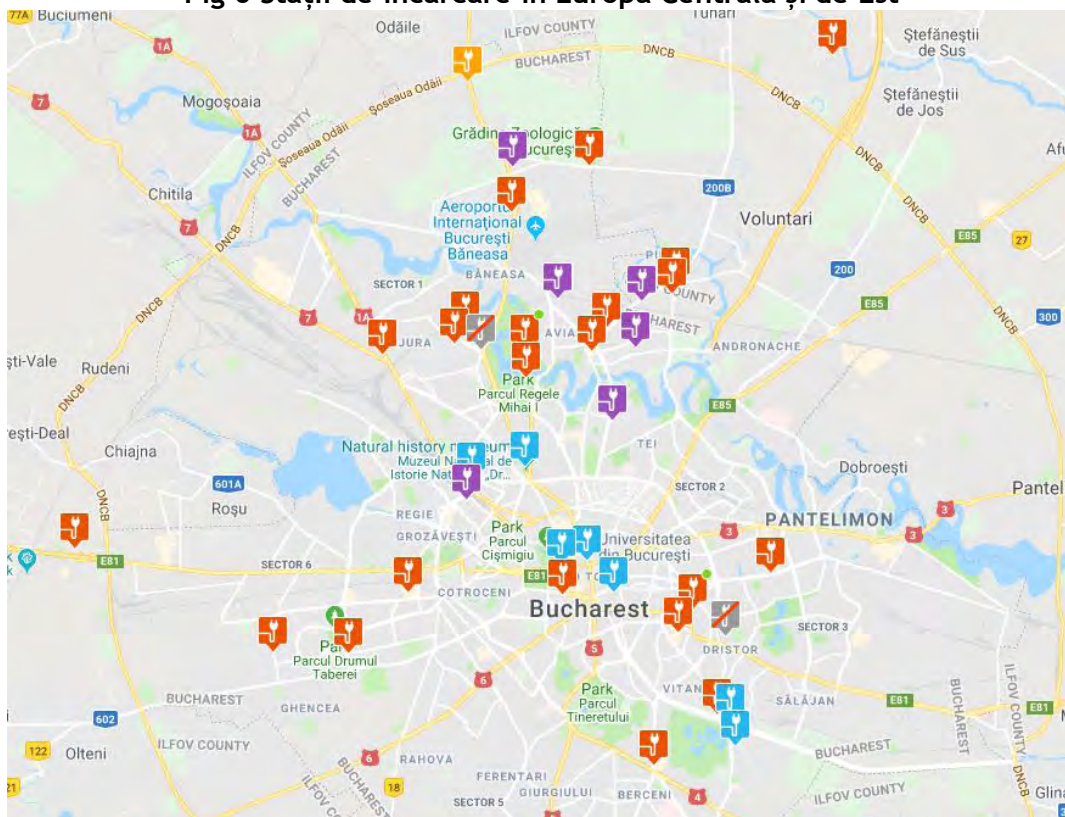


Fig 7 Stații de încărcare electrice din București

Având în vedere specificul proiectului nostru, am studiat soluții de integrare a surselor de energie regenerabilă în rețeaua de alimentare a vehiculelor electrice.

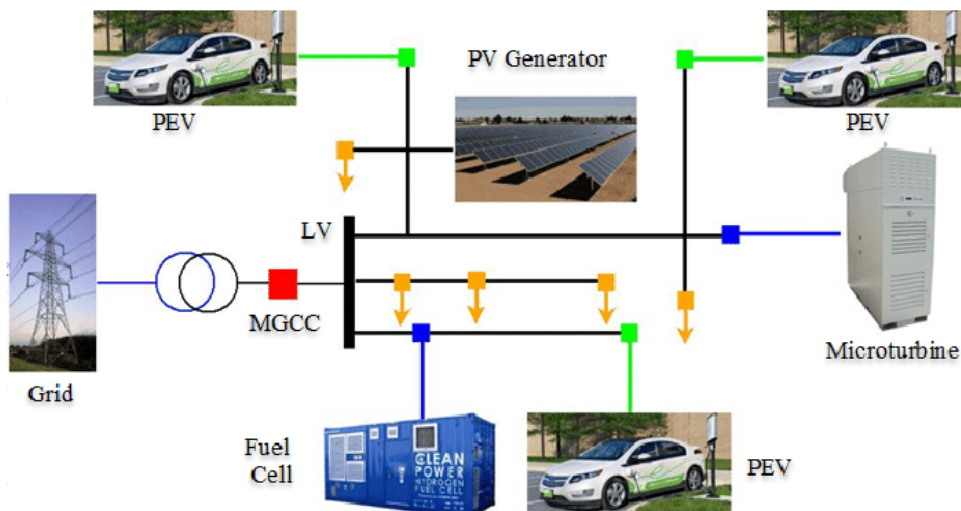


Fig 8 Stațiile de încărcare pot fi folosite împreună cu surse de energie regenerabile

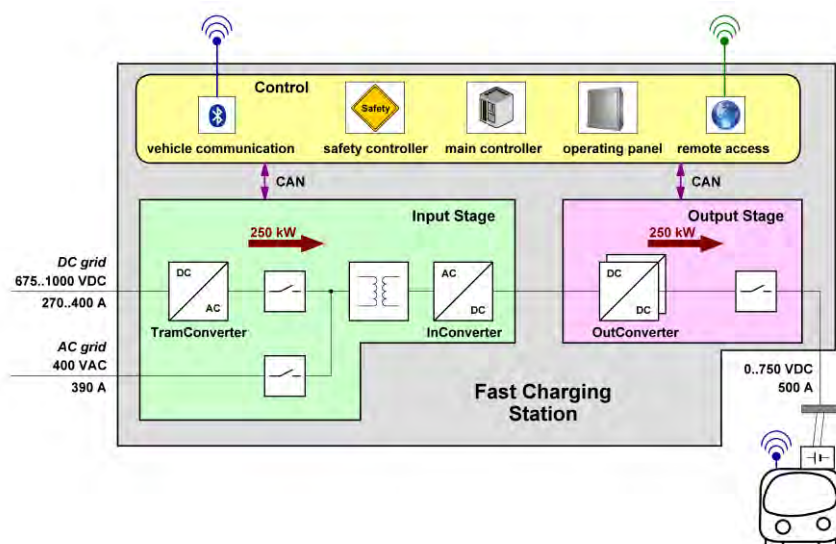


Fig 9 Schema electrică de principiu a unei stații de încărcare rapidă

Următoarele capitole conțin analiza metodelor de încărcare rapidă de putere mare (încărcări de oportunitate) prin care poate mări autonomia autobuzelor electrice pentru transportul public.

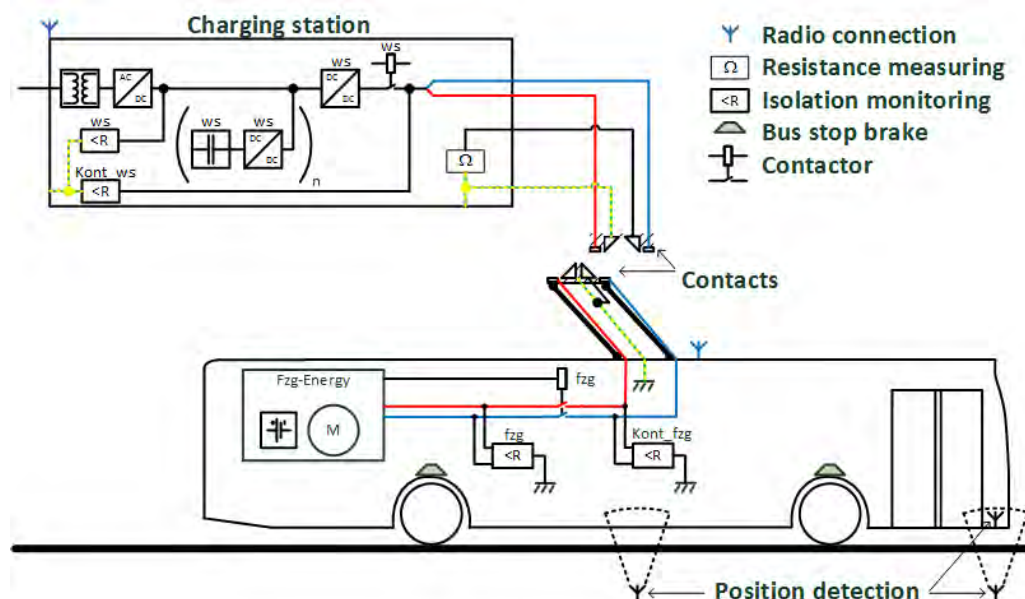


Fig 10 Schema electrică a sistemului de încărcare rapidă al autobuzelor electrice

Având în vedere cele analizate anterior, am făcut o radiografie a infrastructurii de încărcare vehicule electrice în România, am identificat proiectele de achiziție de mijloace electrice de transport public și am trecut în revistă programele de stimulare a extinderii rețelei de stații de încărcare pe teritoriul României.

Pentru edificarea cadrului reglementat al domeniului stațiilor de încărcare pentru vehicule electrice, am analizat standardele utilizate în domeniu.

OS3. Studiu privind CREȘTEREA EFICIENȚEI ENERGETICE A VEHICULELOR ELECTRICE SPECIALE.

Prezentul studiu se referă la investigarea posibilelor metode de îmbunătățire a factorilor ce definesc eficiența energetică (randament, temperatură de funcționare, etc) a vehiculelor electrice speciale, în special cele utilizate în domeniul transportului de călători, autobuz electric și minibuz electric.

Odată cu creșterea cerinței pentru vehicule electrice, în special de autobuze electrice, apare nevoia de îmbunătățire a eficienței energetice a acestora, în condițiile asigurării anumitor performanțe atât de natură electrică, cât și de natură dinamică și a asigurării unui confort și a unei siguranțe în conducere la nivelul standardelor actuale.

În ceea ce privește sistemul de tracțiune, pe lângă optimizarea consumului și recuperarea energiei de frânare, este investigată posibilitatea unei răcirii mai eficiente a convertizoarelor ce alimentează motoarele de tracțiune. Asigurarea unei temperaturi optime de funcționare a acestora ducând la posibile creșteri de performanțe dinamice, a unui randament electric mai bun, precum și o posibilă scădere a prețului total al întregului sistem de tracțiune.

De asemenea, sunt investigate două tipuri de medii de stocare a energiei electrice cu aplicație în tracțiunea electrică, cu scopul de vedea avantajele și dezavantajele fiecărei soluții și anume, acumulatorii electrici și bateriile de supercapacitori, ambele făcând obiectul unor cercetări intense la nivel internațional.

Pe lângă creșterea eficienței sistemului de tracțiune, se pune problema optimizării consumului energetic al celorlalte servicii de la bordul unui vehicul, servicii ce asigură un anumit confort la drum, dar și cele ce țin de siguranța vehiculului.

Dintre acestea, în literatura de specialitate sunt cercetate și studiate intens, cu scopul de a veni cu metode de eficientizare, sistemul de climatizare și cel de iluminat, cele două fiind cele mai mari consumatoare de energie electrică de la bordul vehiculului.

Pe lângă acestea sunt studiate posibile îmbunătățiri din punct de vedere al consumului a sistemului de servodirecție, precum și a serviciilor de informare, asistare la conducere și multimedia.

Răcirea cu lichid a acționărilor electrice și a motoarelor de tracțiune

Principalul avantaj în cazul soluției cu refrigerare este faptul că aceasta este o formă compactă de evacuare a căldurii, lucru benefic în cazul aplicațiilor de tracțiune electrică unde, de multe ori, spațiul disponibil pentru instalarea diverselor echipamente este relativ redus.

Pe lângă un randament de evacuare superior, răcirea cu lichid a echipamentelor de putere mai are următoarele avantaje [2]:

- nivel de zgomot scăzut;
- răcire eficientă la temperaturi ambiante ridicate;
- durata de viață crescută în condiții de utilizare normale;
- performanță constantă pe toată durata funcționării;

Dezavantajele acestei metode sunt însă numeroase, acest fapt explicând răspândirea foarte redusă a acestei soluții de răcire.

- datorită funcționării la presiuni mari solicitările în instalație sunt mai ridicate, lucru ce ridică probleme de fiabilitate;
- disponibilitatea componentelor - din cauza condițiilor de funcționare speciale componentele sunt mai scumpe, iar producătorii pentru astfel de sisteme sunt într-un număr relativ restrâns;
- datorită folosirii agentului R-134A apar probleme legate de natura toxică a acestuia, de asemenea, există reglementări stricte în ceea ce privește folosirea sa în aplicații, de exemplu Agenția Americană de Protecție a Mediului are normativul 608 care reglementează modul în care poate fi folosit agentul R-134A [1];

Conductele de căldură au ca avantaj principal o conductivitate termică foarte bună, de până la $100 \text{ kWm}^{-1}\text{K}^{-1}$, dar au ca dezavantaje majore un proces de reglare foarte strict, adică un astfel de sistem trebuie reglat pentru un anumit regim de temperaturi, altfel conductivitatea termică a sistemului scade la cea a materialului din care este fabricată conducta, de asemenea sunt anumite dificultăți tehnologice în a realiza sisteme cu diametru mai mic de 3 mm.



Fig. 1 Sistem TM4 MOTIVE A
Sistemul TM4 MOTIVE A constă într-un motor electric MO120 și un convertizor compact CO60, ambele răcite cu lichid.

Utilizarea convertizoarelor statice polifazate pentru creșterea fiabilității sistemului de acționare electrică

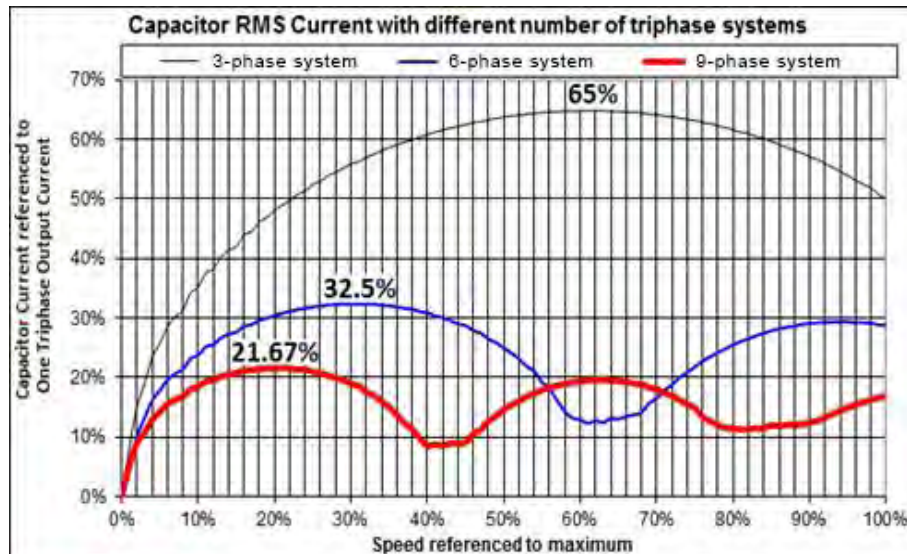


Fig. 2 Valoarea efectivă a curentului în circuitul de curent continuu în funcție de viteză pentru sisteme cu 3, 6 și 9 faze

Avantajele convertizoarelor polifazate cu aplicație în domeniul vehiculele electrice:

- **Densitate de putere crescută pe unitatea de volum.** Una dintre metodele de a crește puterea unui convertizor de putere este de a folosi mai multe dispozitive de putere în paralel. Acest lucru ridică problema dispersiei parametrilor electrice între dispozitivele folosite, o împerechere perfectă fiind imposibilă. Acest fapt poate conduce la pierderi suplimentare de până la 10%.
- **Cost redus al componentelor**
- **Rippluri de tensiune și curent scăzute**

Utilizarea bateriilor mixte (baterii + supercapacitori) pentru recuperarea energiei de frânare

Bateriile pentru vehicule electrice sunt proiectate pentru a furniza energie pe o perioadă îndelungată de timp. Acestea sunt caracterizate de valori mari ale raportului putere - greutate, a energiei specifice și a densității de energie, sunt mai mici și mai ușoare, contribuind astfel la reducerea greutății totale a vehiculului, lucru ce ajută la creșterea performanțelor dinamice.

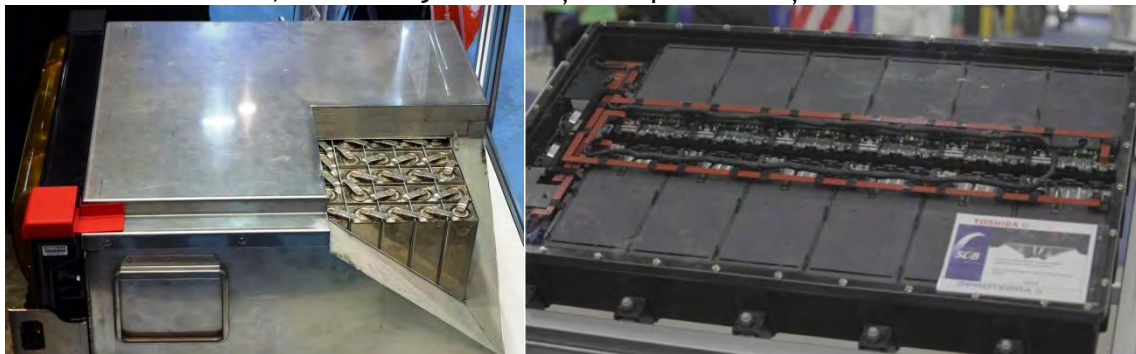


Fig. 3 FIAMM Sonick baterii cu sodiu nichel / Proterra - Toshiba baterii

Supercapacitorii sunt condensatori de capacitate mare și tensiune mică, din punct de vedere funcțional se găsesc între condensatorii electrolitici și bateriile reîncărcabile, ceea ce din punct de vedere practic, înseamnă că [20]:

- se încarcă mult mai rapid față de bateriile Li-Ion, deși nu pot stoca aceeași cantitate de energie pe volum comparativ cu o baterie Li-Ion, ele compensează prin timpi de încărcare foarte mici, ordinul de mărime fiind de până la 0,001 din timpul necesar încărcării unui acumulator cu Li-Ion;
- pot stoca o energie mult mai mare față de condensatoarele obișnuite;

- au o medie de viață, măsurată în cicluri de încărcare/descărcare, între cea a condensatoarelor electrolitice și cea a bateriilor reîncărcabile. De exemplu, dacă bateriile Li-Ion au o durată de viață de 500 - 10000 cicluri, supercapacitori au de la 100000 la câteva milioane de cicluri.
- gama extinsă de temperaturi de funcționare: -40°C până la $+150^{\circ}\text{C}$.

Supercapacitorii pot fi folosiți cu succes în aplicațiile unde sunt necesare încărcări și descărcări frecvente, unde temperaturile de funcționare au o gama larga de variație sau unde sunt necesari timpi rapizi de încărcare și descărcare. Câteva din aplicațiile supercapacitorilor pot fi :

- Transport public - autobuze hibride și alte vehicule
- Baterii hibride cu supercapacitori;
- Stabilizatoare de putere UPS.

Optimizarea consumului de energie al serviciilor auxiliare prezente la bordul vehiculelor electrice (servodirecție, iluminat, climatizare, asistență la conducere)

Vehiculele moderne au înlocuit sistemul de servodirecție clasic hidraulic cu un sistem de asistență la conducere electronic (EPS - electronic power steering). Acest sistem este capabil să producă un cuplu de asistență la conducere doar când este necesar.

Utilizarea iluminării inteligente pentru reducerea consumului de energie;

Sistem de climatizare inteligent;

Astfel sistemul V.C.-H.P. este de preferat pentru vehicule electrice datorită eficienței sale energetice ridicate. Acest sistem se poate adapta pe multe tipuri de vehicule electrice cu modificări minore între variante. Totuși această soluție se va confrunta cu probleme date de o capacitate de încălzire redusă și de o eficiență energetică mai scăzută la temperaturi exterioare foarte joase. Aceste probleme sunt însă în curs de rezolvare prin folosirea unor metode inovatoare de dezgheț sau prin folosirea pompelor de căldură cu refrigerant natural

Sistemele T.E.S. oferă o soluție ieftină pentru a extinde autonomia vehiculului electric și va reprezenta o soluție foarte atractivă în viitor.

Soluția I.T.M. reprezintă direcția de urmat în continuare. Dezavantajele acestei soluții însă constau în structura sa complexă, necesitând sisteme de control și management foarte complexe.

Concluzii

În concluzie, îmbunătățirea performanțelor energetice ale vehiculelor electrice rămâne un domeniu foarte activ de cercetare, în multe centre din lume, echipe întregi fiind dedicate obținerii eficienței maxim posibile din sistemele ce compun un vehicul electric.

Pe lângă o mai bună utilizare a resurselor disponibile la bordul vehiculului electric, aceste îmbunătățiri pot veni și cu costuri mai mici de întreținere și exploatare pe întreaga durată de viață a vehiculului, aspect foarte important, mai ales dacă aceste vehicule se adresează transportului public de persoane, cum sunt autobuzele electrice.

Astfel pe partea de sistem de tracțiune, studiile au arătat avantaje clare în favoarea utilizării motoarelor și convertizoarelor cu număr de faze mai mare de trei, precum cost total mai mic față de sistemele trifazate, performanțe dinamice mai bune datorită îmbunătățirii riplurilor de curent prin motor rezultând astfel un control mai bun al cuplului mecanic dezvoltat, posibilitatea de a funcționa într-un regim degradat la apariția unor defecte pe fazele motorului, reducerea gabaritelor și astfel a greutății totale a vehiculul. De asemenea, folosirea răcirii cu lichid atât a motorului cât și a convertizorului permit funcționarea la sarcină maximă pentru un timp considerabil mai lung față de soluțiile clasice de răcire cu aer.

Pe parte de stocare își fac apariția soluțiile hibride de baterii de acumulatori plus supercapacitori, două soluții studiate separat până acum, cu avantaje clare, cum ar fi posibilitatea de recuperare a energiei produse în timpul frânării și folosirea acestei energii la demaraje sau direcționarea ei spre alte sisteme de la bordul vehiculului, reducând astfel consumul din baterie, îmbunătățind durata de viață a acesteia prin reducerea numărului de cicluri de încărcare și descărcare.

De asemenea bateriile în sine reprezintă un domeniu de cercetare în care sunt implicate multe echipe din întreaga lume, cu scopul de a obține densități de energie mari, număr de cicluri mare și dimensiuni de gabarit reduse. Sunt studiate diverse combinații de elemente chimice litium - ion, nichel, zinc, săruri topite și diverși alți electroliti.

Un câștigător clar în acest moment pare a fi bateria cu litiu - ion, care, deși încă mai prezintă anumite probleme legate de temperaturile de funcționare și sensibilitate mecanică, în combinație cu un supercapacitor, într-o baterie hibridă poate reprezenta soluția optimă pentru un vehicul electric.

Un alt domeniu legat de eficiența energetică a vehiculelor electrice, care a stârnit interesul cercetătorilor în ultimi ani, este reprezentat de îmbunătățirea performanțelor energetice ale sistemelor auxiliare de la bordul vehiculelor electrice, aceste sisteme fiind mult timp neglijate în comparație cu atenția primită de sistemul de tracțiune și de cel de stocare a energiei.

Studii în domeniul eficientizării consumului sistemelor de climatizare și cel de iluminare au produs rezultate foarte bune, în sensul răspândirii din ce în ce mai rapid a iluminării bazate pe LED-uri, care pot oferi o reducere a consumului de energie cu până la 50%-70% față de sistemele cu clasice cu lămpi cu halogen, de asemenea, un control adaptiv inteligent în funcție de condiții de drum sporește confortul și siguranța în timpul mersului.

În ceea ce privește sistemul de climatizare, sunt oferite posibilități de optimizare a consumului prin încălzirea directă a scaunelor și folosirea materialelor PCM pentru stocare energiei termice și prin folosirea unui sistem integrat de management a climatizării care include atât partea de habitacul cât și cea de baterii, fiind știut faptul că bateriile necesită un anumit nivel de temperatură pentru a funcționa la caracteristici optime. Studiile în acest sens au arătat o creștere a autonomiei vehiculului cu până la 20% dacă se folosesc astfel de sisteme de climatizare, față de sistemul tradițional de la bordul vehiculelor cu motoare cu ardere internă.

Nu în ultimul rând, există o preocupare pentru optimizarea consumului sistemelor de informare, de asistare la conducere și a funcțiilor multimedia de la bordul vehiculelor electrice, funcții care asigură un confort sporit persoanelor de la bord. În acest moment nu există suficiente date pentru a trage o concluzie utilă referitoare la cum s-ar crește eficiența acestor sisteme.

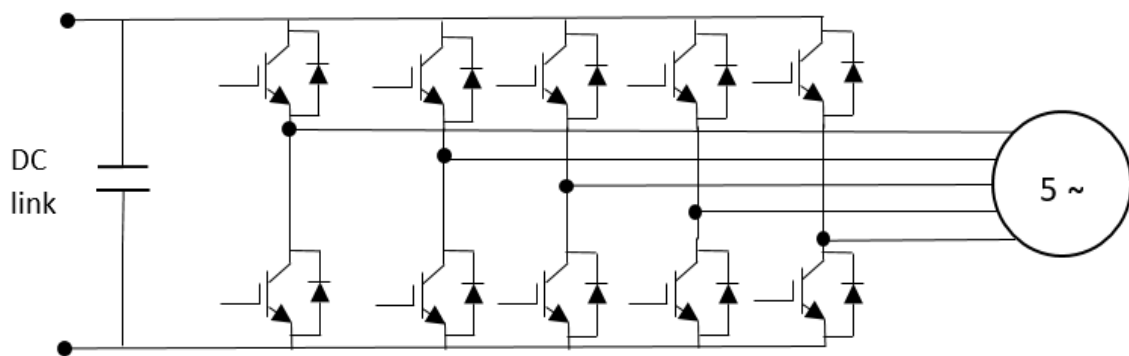
Având în vedere toate aceste aspecte legate de creșterea eficienței energetice a vehiculelor electrice, autorii propun continuarea proiectului început, prin realizarea unui sistem complet de acționare și control al unui vehicul electric, sistem ce constă în convertizor răcit cu apă-glicol și motor electric de curent alternativ cu 5 faze.

Model experimental de inverter polifazat

Lucrarea de față se referă la proiectarea și realizarea unui model experimental de inverter cu cinci faze și studiul privind funcționarea și posibilitatea de creștere a performanțelor acestuia, pornind de la rezultatele studiului din faza 2/2019 (TRL2).

Acționarea unui motor polifazat poate fi realizată numai prin intermediul unui inverter dedicat, de aici modelul experimental cu număr identic de faze cu al motorului ce trebuie acționat, deoarece nu există model comercial de inverter cu 5 faze este necesară realizarea unui model (TRL4) propriu.

Modelul experimental conține o punte penta-fază alcătuită din zece tranzistori IGBT (marca *Infineon*), montați pe un radiator izolat, fiecare fază fiind realizată din doi tranzistori în montaj semi-punte (fig.1); o placă electronică de adaptare a pulsurilor de comandă și care conține circuitele de comandă pe grila a fiecărui tranzistor; o placă electronică pentru generarea pulsurilor de comandă și un filtru de ieșire pentru evidențierea formelor de undă a tensiunilor de ieșire.



Figură 1 Schema electrică punte inverter cu cinci faze



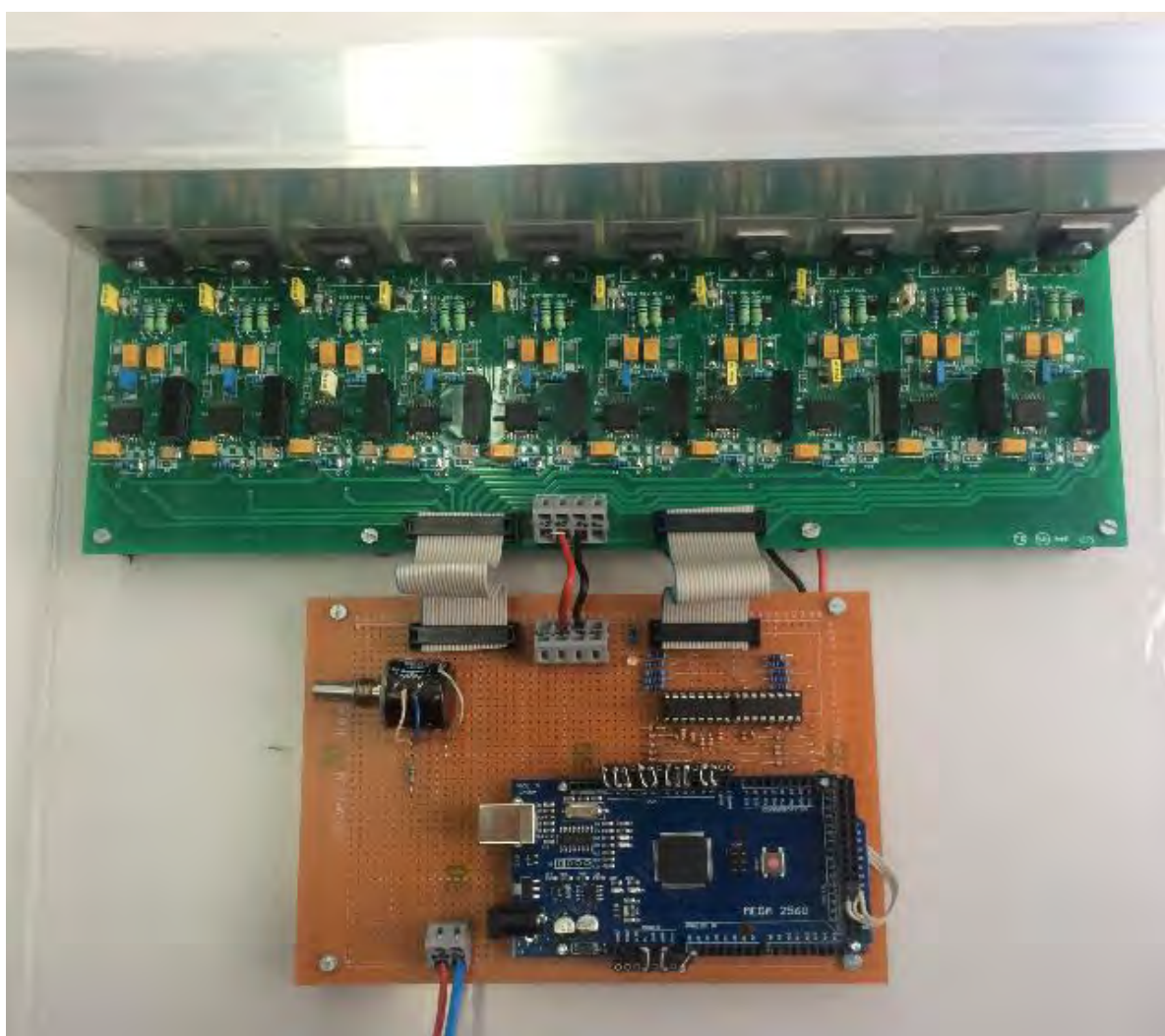
Figură 2 Placa electronica cu puntea de tranzistoare montate pe radiator

Parametrii nominali:

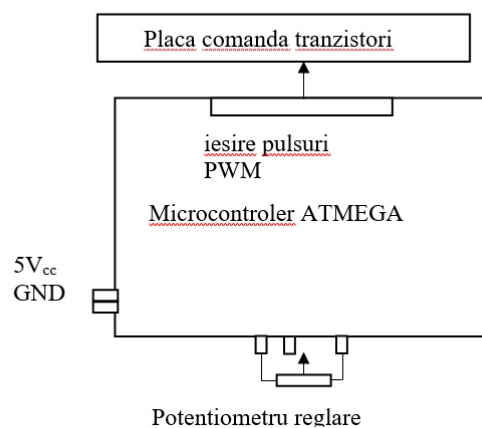
Parametrii	Valoare
Tensiune nominal intermediară U_{dc}	$30 \div 560 V_{cc}$
Tensiune nominal de ieșire U_n	$5 \times 12 \div 5 \times 158 V_{ca}$
Curent nominal de ieșire I_n	5 A
Frecvența nominală	50 Hz
Gama de reglaj frecvența de ieșire	1...50 Hz

Componente principale:

- placa electronica de comanda este realizata pornind de la o placa de dezvoltare pentru microcontrolerul marca *Atmel* tipul *ATMega2560* [3] la care s-a adăugat o referință externă data printr-un potențiomtru, necesara pentru modificarea frecvenței impulsurilor de comanda.
- placa electronica realizata dintr-un cablaj imprimat echipat cu circuite de comanda pe poarta (drive)[2] de la *Power Integration* pentru a asigura adaptarea impulsurilor de comanda pentru tranzistoare precum si izolația circuitelor alimentate la tensiunea de 5Vcc fata de circuitul de alimentare al inverterului.
- tranzistori IGBT[1] (*Infineon*) având caracteristicile principale: $V_{ce}=1200V$ si $I_{cmax}=60A$;
- filtru de ieșire

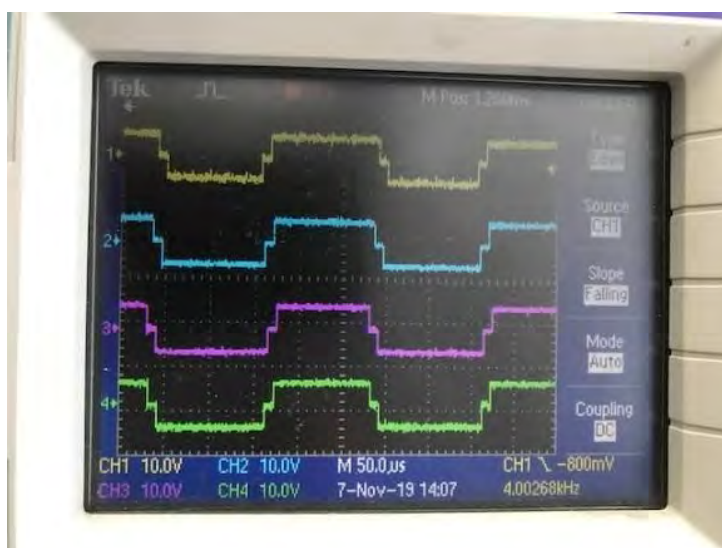


Figură 3 Invertor experimental cu 5 faze



*Figură 4 Schema bloc a circuitului de comanda pentru tranzistori
Oscilogramele (formele de unda)*

În fig 5. sunt prezentate oscilogramele a patru tensiuni de faza dintre cele 5 perechi de impulsuri de comanda pe grila ale tranzistorilor. Ca detaliu se poate observa garda între pulsul de comanda al tranzistorului cu emitorul legat la 0Vcc și pulsul de comanda al tranzistorului al cărui colector este conectat la tensiunea de alimentare a inverterului (DC link), cu durată de 10μs.



Figură 5 Pulsuri de comanda



Figură 6 Forma tensiunilor la ieșire

Formele de unda ale tensiunilor de ieșire sunt prezentate în fig.6 (pe ecranul osciloscopului sunt afișate 4 din cele 5 faze ale inverterului).

Se observă decalajul dintre tensiunile corespunzătoare fazelor inverterului precum și forma specifică a tensiunilor de ieșire, cu cinci nivele de tensiune distincte.

Avantajele invertoarelor polifazate:

- componente cu parametri nominal reduși pentru aceeași putere ;
- pierderi în comutație mai mici;
- adaptabil la răcirea cu lichid;
- gabarit mai mic, design mai compact și mai ușor;
- cost total mai mic
- posibilitatea de a alimenta și sarcini trifazate;

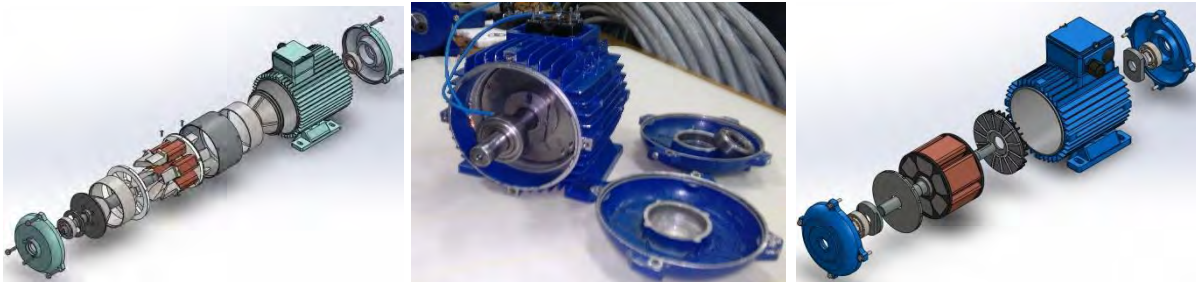
Model Experimental de Motor Polifazat

Proiectarea și realizarea unui model experimental de motor cu cinci faze și studiul acestuia, pornind de la rezultatele studiului din faza 2/2019 (TRL2) devine necesară pentru înțelegerea modului de interacțiune electromagnetică a înfășurărilor mașinii electrice polifazate, și definirea legilor de control electronic a inverterului cu 5 faze corespunzător.

Soluția de motor sincron cu magneți permanenți și geometrie transversală modificată este considerată cea mai bună soluție de realizare a unei mașini cu 5 faze la nivelul atelierului de execuție al Institutului, fără eforturi economice deosebite (matrițe, SDV noi).

Pentru testarea unui model comercial de inverter cu 5 faze este necesară realizarea prezentului model de motor (TRL4) propriu.

Soluția aleasă pentru modelul de motor cu 5 faze este MOTOR SINCRON CU MAGNETI PERMANENȚI CU GEOMETRIE TRANSVERSALĂ MODIFICATĂ ȘI RANDAMENT CRESCUT. Mașina electrică, conform soluțiilor propuse, reprezintă o combinație dintre două mașini electrice, mașina sincronă cu magneți permanenți și transformatorul electric.



Figură 7 Geometrie transversală a mașinii cu magneți permanenți și cu întrefier axial

Deosebirea existentă între mașinile electrice clasice și soluția propusă constă în aceea că circuitul magnetic este realizat din tablă ferosilicioasă cu cristale orientate, având grosimi mai mici și un ciclu histerezis îngust.

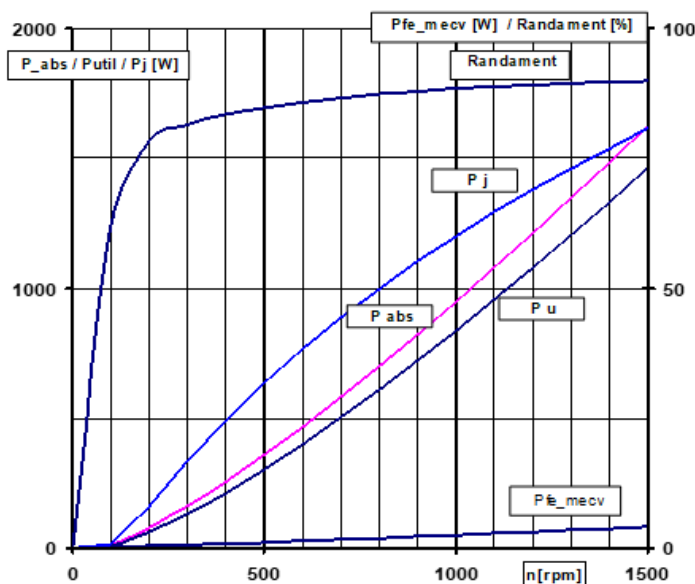
Avantajele acestei tole îl reprezintă cotul de saturație magnetică, mai ridicat decât valoarea existentă în cazul tablei izotrope. Grosimea tablei anizotrope este redusă, aflându-se în mod curent în gama 0,10 ... 0,35 mm. Acest fapt face ca pierderile în fier să fie reduse, pentru aceleași valori ale inducției magnetice.

În acest fel, mașina se comportă ca o mașină sincronă, pierderile din circuitul rotoric dispărând efectiv.

Existența circuitelor magnetice sub forma de coloane de transformator face ca înfășurarea să nu mai aibă capete frontale.

Motorul realizat prezintă o serie de avantaje:

- eliminarea pierderilor din rotor prin utilizarea magnetilor permanenți pentru excitarea circuitului electromagnetic;
- reducerea pierderilor din circuitul magnetic statoric prin utilizarea tablei ferosilicioasă (de transformator);
- randament crescut față de celelalte tipuri de mașini electrice.



Lucrările publicate sunt:

1. I. VASILE, E. TUDOR, M. POPESCU, C. DUMITRU, L. POPOVICI and I. C. SBURLAN,

- "Electric Drives with Multiphase Motors as a Better Solution for Traction Systems"** 2019 11th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE), Bucharest, Romania, 2019, pp. 1-5. Doi: 10.1109/ATEE.2019.8724971
2. **M. POPESCU, E. TUDOR, S. NICOLAIE, C. I. ILIE, L. POPOVICI and C. DUMITRU, "Experimental Results Regarding Cogging Torque Reduction for the Permanent Magnet Synchronous Motors PMSM,"** 2019 11th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE), Bucharest, Romania, 2019, pp. 1-4. Doi:10.1109/ATEE.2019.8725014

PN19310301 - Sistem complex de măsură a bioimpedanței, ca suport pentru monitorizarea funcțiilor vitale și dezvoltarea tehnicilor de impedanță cardiovasculară de utilitate clinică.

Etapa 1. Identificarea materialelor organice polimerice pentru realizarea materialului sensibil aferent senzorilor de impedanță pretabili aplicațiilor clinice cardiovasculare. Sinteza și determinarea proprietăților electrice a materialului sensibil.

Polimerii organici utilizați pentru realizarea materialului sensibil aferent senzorilor de bio-impedanță sunt polimeri conductori și polimeri elastomeri de tip PDMS (polidimetilsiloxan) simpli sau compoziți. Polimerii conductori polianilina, poli (3,4 etilen dioxitiofen) PEDOT și în mod particular polipirolul, se utilizează în multe aplicații comerciale datorită stabilității termice, bună conductivitate electrică, sinteza relativ accesibilă și stabilitate în mediu. Conductivitatea acestor polimeri se datorează prezentei dublei legături conjugate la lanțul polimeric. Sistemele conjugate apar datorită alternanței prezentei dublei legături și simple legături de carbon și afectării una cu cealaltă cu formare de regiune cu defocalizare a electronilor. Electronii din regiunea delocalizată nu fac parte dintr-un atom, ci aparțin întregului sistem conjugat. Mai mult, adăugarea de compuși de dopaj poate altera densitatea de electroni cu producere a unei variații în conductivitate a polimerului de la faza de semiconductor la faza de polimer conductor.

Polimer conductor cu structura hierică prezentată în Figura 1 este cea de polimerizare oxidativă a 3,4 etilen dioxitiofen monomer EDOT în prezența PSS Mw - 75000 g/mol cu diferite rapoarte de compoziții de la 1 la 10. EDOT 0,5 wt% și PSS (0,5-7,5 wt%) se amestecă în apă distilată cu oxidant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Polimerizarea oxidativă are loc sub agitare la 20 °C timp de 24 ore. Prin metoda cromatografică s-a determinat că după 24 ore de reacție gradul de conversie este de 100%. După reacția de polimerizare urmele de ioni de sodiu și de sulfat s-au îndepărtat pe rășini cationice și anionice timp de 24 ore.

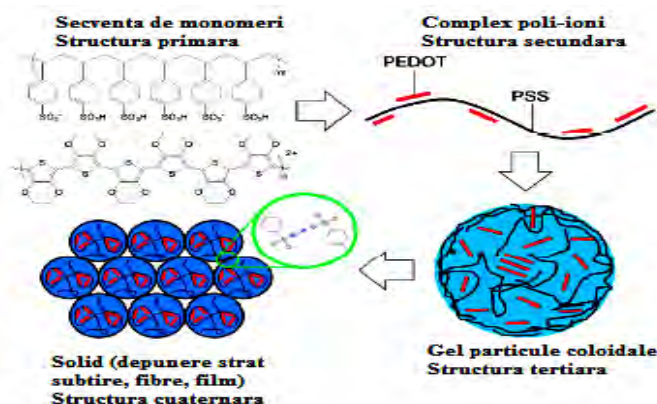


Figura 1. Structura hierică PEDOT PSS.

S-au sintetizat 2 materiale sensibile pentru electrozi bio-impedanță cu compoziția: polipirol și polipirol cu Ag nanoparticule.

- Material 1. Sinteza polipirol

Reactivi: Pirol monomer procurat de la Merck puritate 97%, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ procurat de la Alpha Aesar, puritate pa, alcool etilic procurat de la Chimopar România.

Sinteza polipirolului a fost realizată prin metoda oxidativă chimică utilizând ca agent oxidant FeCl_3 cu un raport molar de 1/3. Sinteza a avut loc la temperatura camerei într-o soluție apoasă. Precipitatul negru format a fost spălat și uscat la 50 °C timp de 3 zile.

- Material 2. Polipirol cu nanoparticule de Ag încorporat. Sinteza Ag NP

Argintul dintr-o soluție de 10 mM de azotat de argint a fost precipitat cu o soluție de hidrazină cu raportul molar de azotat/hidrazină de 1-3 la temperatura de 80 °C.

Sinteza compozitului conductor cu matrice polipirol și particule de Ag s-a efectuat în aceleași condiții cu sinteza polipirolului prezentată anterior, cu modificarea că în sinteza a doua în soluția inițială au

fost introduse nanoparticule de argint astfel incat acesta sa fie 10% din masa pirolului. Precipitatul format a fost spălat si uscat la 50 °C timp de 3 zile. Faza de inițiere consta in oxisarea pirolului cu FeCl_3 cu formare de cation radical reactia 1 urmat de un lant de reacții de propagare si re-initieri: reacția dintre cationul radical format si un monomer neutru de pirol prin acțiunea oxidativa a FeCl_3 , aceasta e urmata de oxidare si deprotonare pentru a produce un dimer reactia 2; acest dimer este imediat oxidat cu formarea unui radical dimer reactia 3; cationul radical dimeric este atacat de un alt monomer neutru cu formarea unui trimer, reactia 4. Prin repetarea acestui proces, lanțul polimeric creste iar in final conduce la producerea polimerului.

- **Realizarea primilor senzori de bio-impedanta pretabili aplicațiilor clinice cardiovasculare**

Pe cate un suport PCB (printed circuit board) prevazuta cu grila interdigitala din cupru s-a depus pe fiecare placuta cate un strat de e material organic polipirol si polipirol/Ag solutii in alcool etilic, urmat de uscare la etuva la 60 °C timp de 24 ore.

Pentru al treilea senzor pulberea de polipirol s-a presat la o presa hidraulica la 1.5 tone forta si s-au obtinut discuri cu dimensiunile de:

1. Disc 1: Diametru 12,2 mm, grosime 2,1 mm;
2. Disc 2: diametru 12,3 mm grosime 1,8 mm.

Pe cate o fata a discurilor s-a depus pasta de argint ca electrod.

Fiecărui senzor i s-au atașat fire metalice pentru legături.

Figura 2 prezinta imaginile senzorilor realizați.

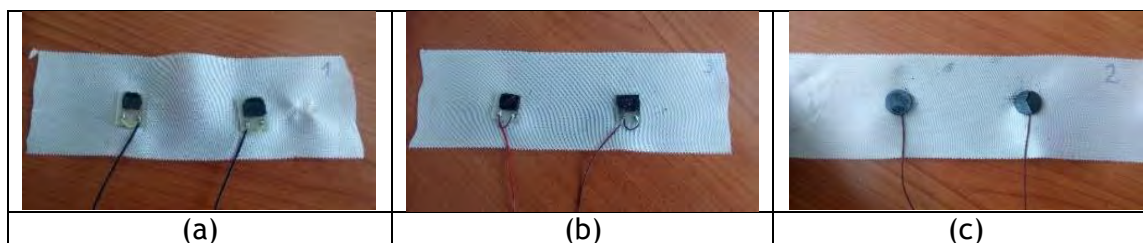


Figura 2. Imagini ale senzorilor realizați: a) senzor placuta PCB polipirol/Ag; b) polipirol; c) disc polipirol.

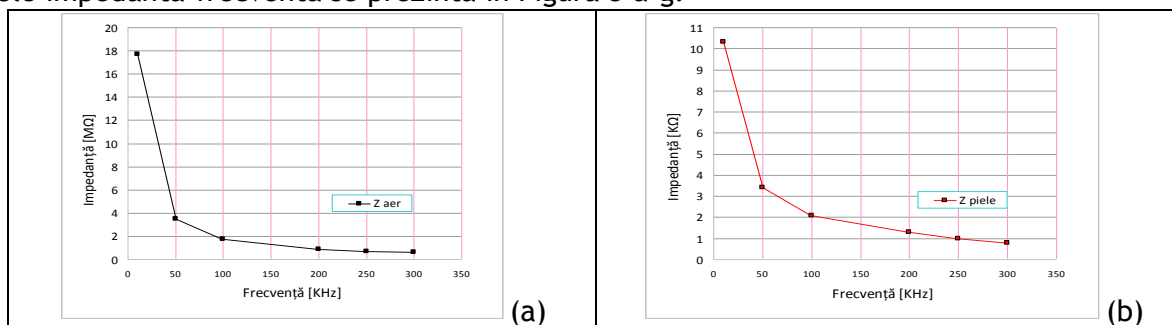
- **Determinarea proprietăților electrice a materialului sensibil. Masuratori de bio-impedanta**

Conditii experimentale

Tensiunea: 2V; distanta dintre senzori: cate 2 senzori de același tip au fost atasati la o banda adeziva si plasati la o distanta de 6 cm, Fig. 3, 4. Plasamentul senzorilor: bratul stang, Fig. 4, domeniul de frecventa 1-300 KHz. Masuratorile au constat in 2 etape si s-au efectuat cu puntea de masura: Precision LCR Meter Agilent E4980A. S-au determinat:

- Impedanta functie de frecventa in aer;
- Impedanta functie de frecventa senzori aplicati pe brat.

Graficele impedanta-frecventa se prezinta in Figura 3 a-g.



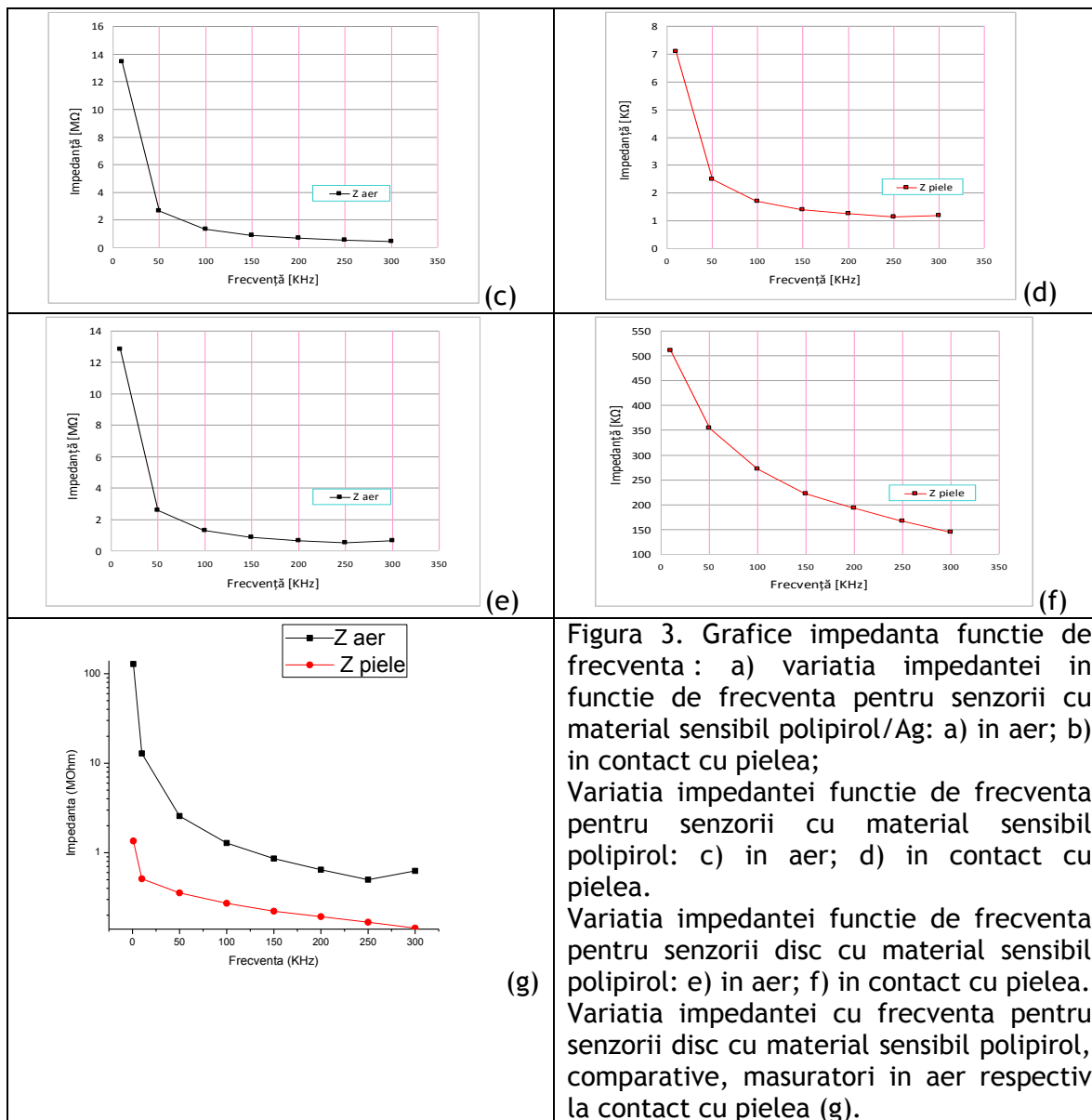


Figura 3. Grafice impedanta functie de frecventa : a) variatia impedantei in functie de frecventa pentru senzorii cu material sensibil polipirol/Ag: a) in aer; b) in contact cu pielea; Variatia impedantei functie de frecventa pentru senzorii cu material sensibil polipirol: c) in aer; d) in contact cu pielea. Variatia impedantei functie de frecventa pentru senzorii disc cu material sensibil polipirol: e) in aer; f) in contact cu pielea. Variatia impedantei cu frecventa pentru senzorii disc cu material sensibil polipirol, comparative, masuratori in aer respectiv la contact cu pielea (g).

Frecventa optima se poate considera $f = 200$ kHz, deoarece in toate cele trei cazuri studiate impedanta măsurată in contact cu pielea are o variație cvasiliniara in intervalul de frecvente 100 kHz - 300 kHz.



Figura 4. Măsurători de bio-impedanta.

Etape 2. Caracterizarea structurala si morfologica a materialului compozit sensibil.
Analiza structurala si morfologica a materialului sensibil

- Analiza structurala

Analiza structurala a materizlului sensibil PPY 10%Ag/PPY si 20%Ag/PPY s-a efectuat prin spectrometrie RAMAN si FTIR.

- Analiza prin spectrometrie RAMAN

Analiza spectrometrica prin RAMAN s-a efectuat cu un spectrometru RAMAN HORIBA Jobin Yvone, France la lungimea de unda a laserului de 633 nm la timp de achizitie 3s, 10 acumulari, putere laser 0,1%, retea 600 gr/mm. In Figura 5 se prezinta spectrele RAMAN pentru cele 3 materiale sensibile. Cea mai importanta banda în spectrele Raman pentru pirol este cea prezenta in jurul valorii aproximative 1600 cm^{-1} , care reprezinta modul de vibratie caracteristic legăturilor $\text{C} = \text{C}$, ce formează scheletul polimerului polipirol. Aceasta banda poate prezenta un umar in jurul valorii de 1550 cm^{-1} , atribuite întinderii (deformarii) legăturii $\text{C} = \text{C}$, determinate de formarea speciilor oxidate si respectiv a celor reduse pe scurt prin cresterea gradului de amortizare. In literatura de specialitate se specifica ca alura lorentiana a benzii se obtine pentru polipirolul cu grad de cristalinitate ridicat, o largire a benzilor se intalneste pentru polipirol cu structura dezordonata (amorfa). In cazul nostru polipirolul prezinta banda cea mai intensa la 1605 cm^{-1} , la fel ca si compozitul cu 10% Ag/PPY, in timp ce adaugarea de 20 % argint duce la deformarea benzii si aparitia umarului in jurul valori de 1559 cm^{-1} . Acestea se datorează faptului ca introducerea a unei cantitati mari respectiv de 20% Ag, duce la dezorganizarea structurii interne a polipirolul scazandu-i gradul de cristalinitate. Se poate vedea clar din spectrul Raman ca largimea benzii din jurul valorii de 1606 cm^{-1} creste cu creșterea cantitatii de argint adaugat, la fel si in cazul intensitatii ceea ce duce la concluzia conform careia, cresterea procentului de argint determina amortizarea structurii cristaline a polipirolului.

Lipsa benzii r din spectrul RAMAN din jurul valorii 1730 cm^{-1} indica faptul ca polipirolul nu a fost supra oxidat, in conluzie raportul oxidant polimer a fost ales corect. A doua banda ca importanta apare in jurul valorii aproximative de 1320 și 1380 cm^{-1} , fiind atribuite modului de întindere a inelului pirolic. A treia banda ca importanta apare in jurul valorii $1056\text{-}166\text{ cm}^{-1}$, fiind determinata de deformara in plan a legaturii $\text{C} - \text{H}$. Din spectru se vede ca intensitatea benzilor secundare $130\text{ -}1380\text{ cm}^{-1}$ respectiv $1056\text{ -}166\text{ cm}^{-1}$ creste cu creșterea procentului de argint adaugat. In concluzie, introducerea de argint determina amorfizarea polipirolul, amortizarea este dependenta de cantitatea adaugata constand in deformarea legăturilor $\text{C} = \text{C}$ din inelul pirolic (1606 cm^{-1}), si a legăturilor $\text{C} - \text{H}$ ($1056\text{ -}166\text{ cm}^{-1}$) in plan si inel ($130\text{ -}1380\text{ cm}^{-1}$).

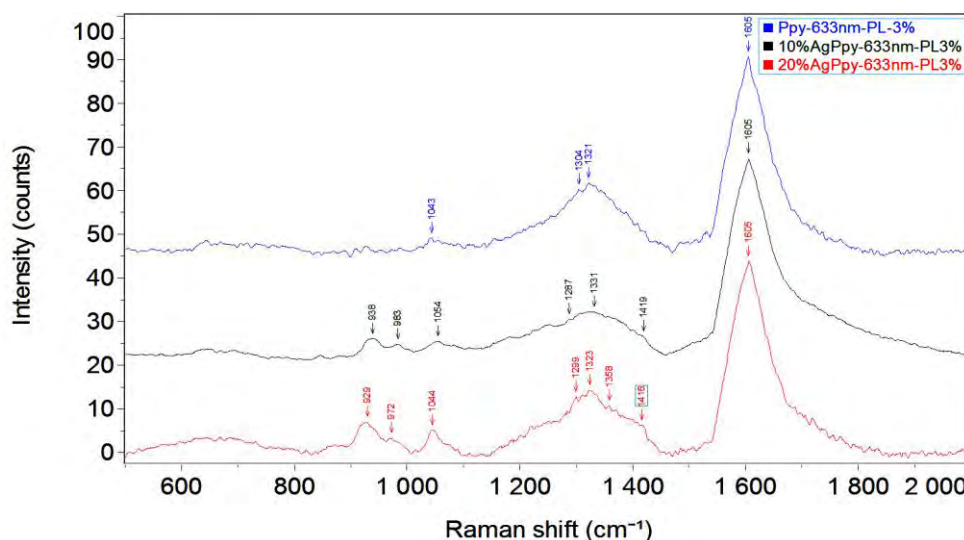


Figura 5. Spectre RAMAN pentru materialele sensibile PPy, 10%Ag/PPY si 20%Ag/PPY.

- Analiza prin spectrometrie FTIR

Spectrele FTIR s-au realizat cu un spectrometru Jasco 4200 cuplat cu accesoriu ATR (reflectanta total atenuata) JASCO PRO 470-H. Probele s-au analizat direct prin plasarea acestora pe cristalul dispozitivului ATR si presare cu o forță controlata in conditiile: domeniu spectral $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, rezoluție 4 cm^{-1} , număr scanari/spectru 50 acumulari. Figurile 6, 7, 8 si 9 prezinta spectrele FTIR pentru probele PPy, 10% Ag/PPY, 20% Ag/PPY si cuplat cele trei probe.

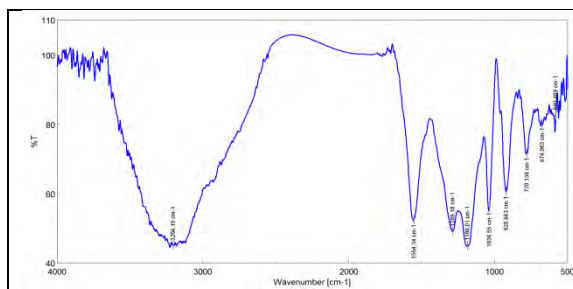


Figura 6. Spectre FTIR pentru probele PPY.

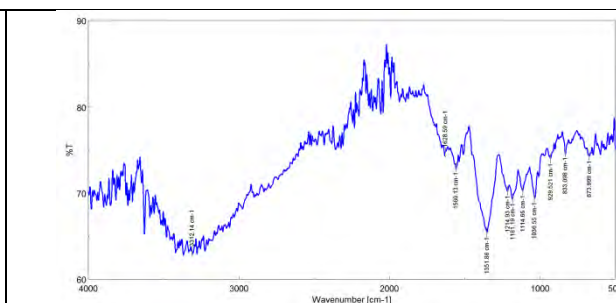


Figura 7. Spectre FTIR pentru probele 10% Ag/PPY.

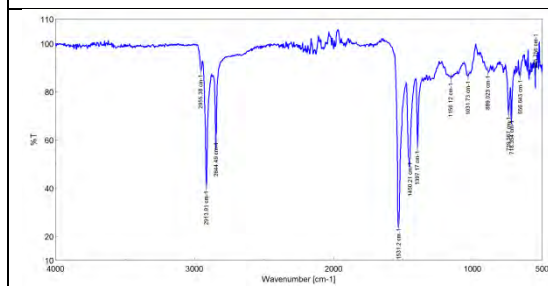


Figura 8. Spectre FTIR pentru probele 20% Ag/PPY.

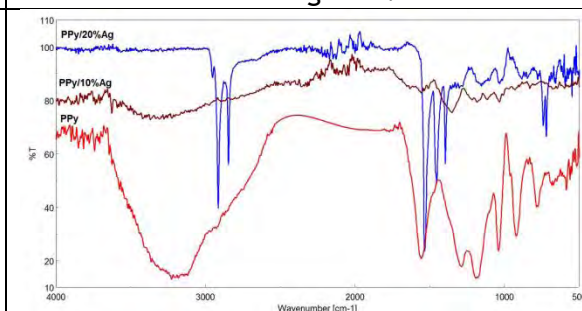


Figura 9. Spectre FTIR pentru probele PPY, 10% Ag/PPY, 20% Ag/PPY.

În cazul polipirolului se disting următoarele funcțiuni prezentate în Tabel 1.

Tabel 1 Analiza FTIR pentru polipirol (PPY) și Ag/PPY

Numar de unda, cm^{-1}	Grupari functionale
674,963	C - H waging
778,136; 920,843; 1036,55; 1186,01	C - H plan și C - H în afara planului (out of plane) deformarea inelului pirolic, N - H stretching 920,843
1554,35	Vibrație inel pirolic
3204,15	Legături N - H și C - H stretching
1289,18	Absorbție NO_3^- în polipirol sau interacțiunea Ag cu polipirol

Spectrele din Figurile 7 și 8 prezintă o deviere a numerelor de undă față de spectrul PPY simplu, datorită compusului format dintre Ag NP și polipirol. De asemenea se constată dispariția picului de la numărul de undă $3204,15 \text{ cm}^{-1}$ o dată cu creșterea concentrației de AgNP introdusă în polipirol, ceea ce se confirmă și prin datele de literatură. Totodată, introducerea Ag în cantitate mai mare, respectiv 20% în matricea polimerului polipirol duce la scăderea gradului de cristalinitate care face structura polimerică sensibilă la temperatură, făcându-l mai ușor degradabil cu temperatura. Conform și cu spectrele RAMAN structura cu 20% Ag este mai amorfă și prezintă deformări a legăturilor C = C din inelul pirolic (1606 cm^{-1}), și a legăturilor C - H ($1056\text{-}166 \text{ cm}^{-1}$) în plan și înel ($130\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$) ceea ce determină o descompunere mai ușoară cu temperatura cu apariția de grupări CH_2 , CH_3 , prezente în IR cu lung 2959 cm^{-1} , 2862 cm^{-1} . În concluzie introducerea de argint determină amorfizarea polipirolului, amorfizarea este dependentă de cantitatea de argint adăugată constând în deformarea legăturilor C = C din inelul pirolic (1606 cm^{-1}), și a legăturilor C - H ($1056\text{-}166 \text{ cm}^{-1}$) în plan și înel ($130\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$).

- Analiza morfologică

Structura morfologică a celor 3 materiale polimerice și compozit polimeric s-a realizat prin microscopie electronică SEM. Imaginile SEM s-au efectuat la un aparat SEM Carl Zeiss SMT FESEM-FIB

Auriger. Tip scanner in conditiile de masura: tensiune accelerare 10 kV si marire 20 si 50 Kx. Imaginile SEM se prezinta in Figura 10. Imaginile SEM prezentate in Figura 10 arata o structura clasica de polipirol formata din unitati globulare cu dimensiuni medii in jur de 400 nm care se formeaza prin coalescenta formatiunilor mai mici globulare cu dimensiunim medii in jur de 200 nm, Figura 10 (a), (b). In cazul compozitului 10%Ag/PPY se observa tot o structura clasica in principal globulara dar cu dimensiuni mai mici decat in cazul PPY simplu. Pe suprafata PPY considerat in acest caz matrice (componenta majora) formatiunile globulare in forma de cluster (manunchi) formate din particulele de Ag sunt dispuse neomogen. Aceste clustere de Ag neomogene au dimensiuni submicronice in jur de 1 μm si sunt formate din particule cu structura cristalina tip wurtzite (paralelipiped cu inaltime de 200 - 300 nm si latimi de 100 nm - Figura 10 (c), (d), (e), (f). In cazul compozitului cu 20%Ag/PPY structura este aceeaasi cu cea prezentata anterior de clustere in care nanoparticulele de Ag acopera polimerul, Figura 10 (g), (h).

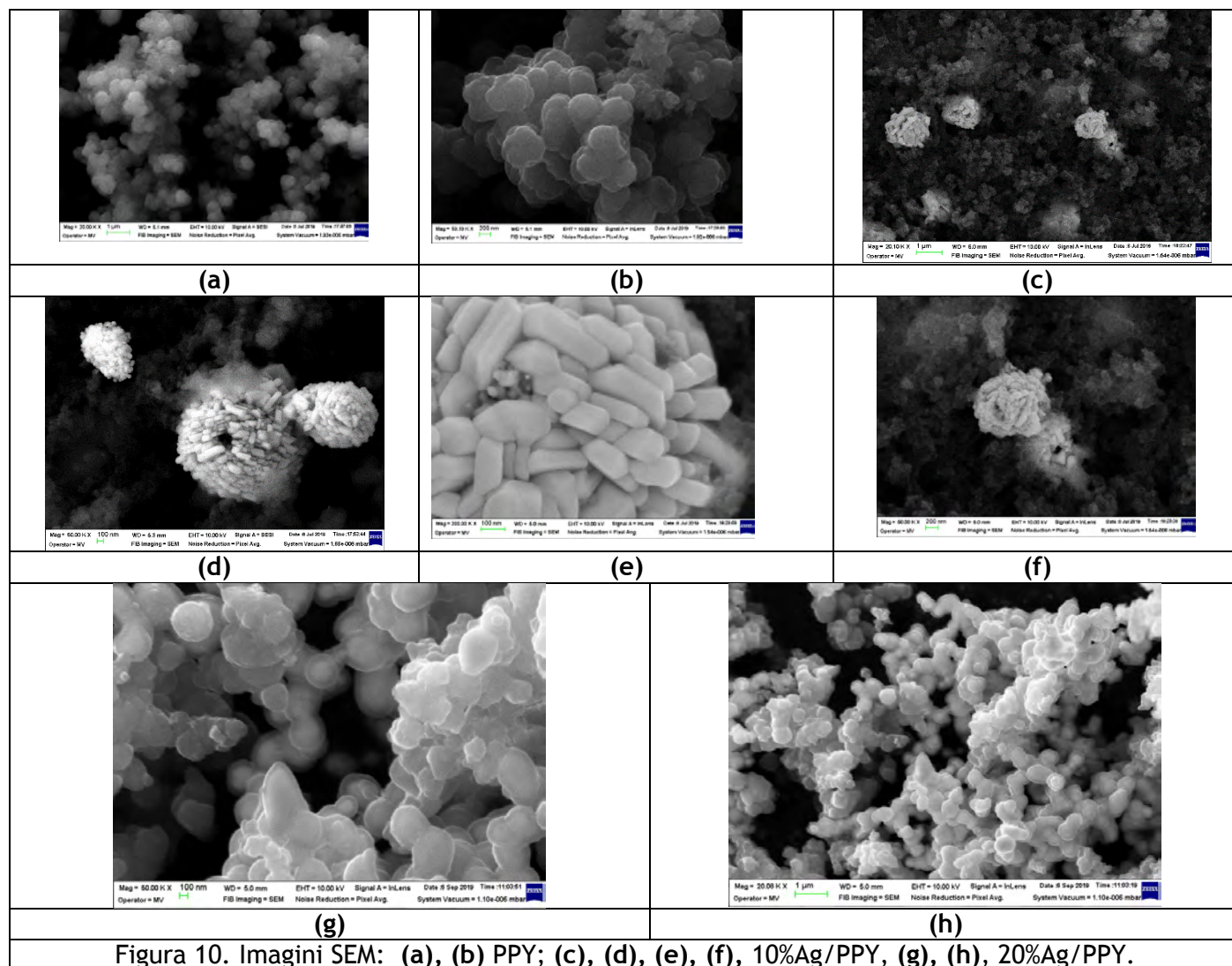


Figura 10. Imagini SEM: (a), (b) PPY; (c), (d), (e), (f), 10%Ag/PPY, (g), (h), 20%Ag/PPY.

- Analiza elementara

Analiza elementara s-a efectuat pentru cele 3 materiale sensibile, PPY si composite 10%Ag/PPY si 20%Ag/PPY cu EDX spectroscopie raze X energie dispersiva Inca Energy 250 type Oxford Instruments LTD England cuplata cu SEM.

- PPY, 10%Ag/PPY si 20%Ag/PPY

Figurile 11, 12, 13 prezinta analiza elementara pentru PPY, 10%Ag/PPY si 20%Ag/PPY. Sunt prezentate concentratiile pentru fiecare element in tabelele atasate figurilor.

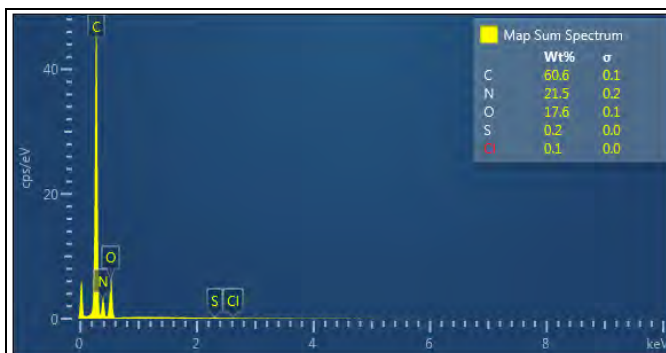


Figura 11. PPY, concentrațiile pentru fiecare element.

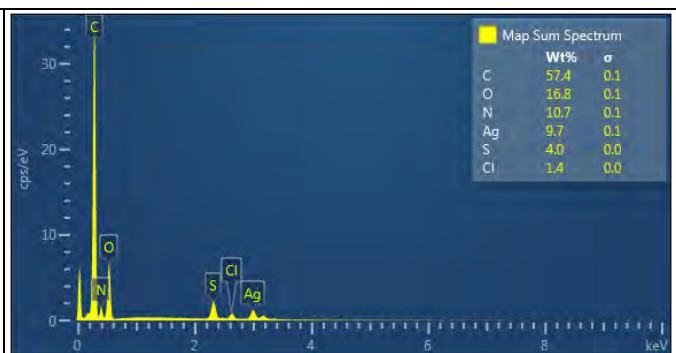


Figura 12. 10%Ag/PPY, concentrațiile pentru fiecare element.

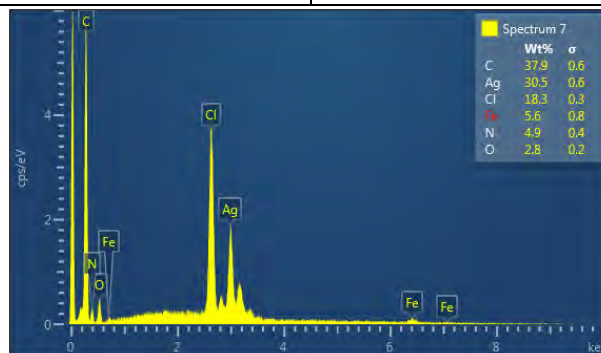


Figura 13. 20%Ag/PPY, concentrațiile pentru fiecare element.

- Realizarea senzorilor de bio-impedanta pretabili aplicațiilor clinice cardiovasculare

Senzorii de bio-impedanta s-au realizat prin presarea pulberilor de polipirol si compozit polipirol cu nanoparticule de argint la o presa hidraulica la o presiune de 6 tone/cm² cu dimensiunile de diametru $\varnothing 2 = 12 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$, si grosime $g = 2.5 \pm 0.3 \text{ mm}$. Pe o parte a cilindrului s-a procedat la argintarea suprafeței discoidale, pentru a culege potentialul electric. Senzorii s-au montat pe o banda adeziva tip leucoplast situați la o distanta de 6 cm unul de celalalt. Figura 14 prezinta senzorii de bio-impedanta atașati pe banda adeziva.

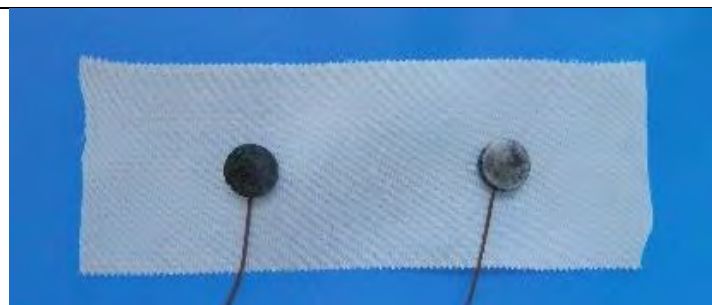


Figura 14. Imagine a senzorilor de bio-impedanta atașati pe banda adeziva.



Figura 15. Imaginea montajului pentru efectuare de măsurători de impedanta in funcție de frecventa.

Masuratori de impedanta

Senzorii montați pe o banda adeziva si distanțați la 6 cm unul de celălalt s-au atașati pe brațul stâng al subiectului supus testării care in prealabil a fost tratat cu alcool pentru degresarea pielii. Măsurătorile s-au efectuat cu LCR - metru AGILENT E4980A 20 Hz-300kHz la o valoare a tensiunii de 2V, pe un domeniu de frecventa 1-300 kHz. Figura 15 prezinta montajul pentru efectuarea măsurătorilor de impedanta.

- Date experimentale

Intr-o prima etapa au fost selectați 6 subiecți 3 bărbați cu vârste de 32, 50 respectiv 59 ani si 3 femei cu varste de 43, 46 respectiv 52 ani, pentru care s-a măsurat impedanta funcție de frecventa utilizând senzorii cu material sensibil PPY simplu si compozit 20%Ag/PPY. Datele experimentale sunt prezentate in Tabelul 2, respectiv Figurile 16-17.

Tabelul 2. Date experimentale de impedanta functie de frecventa pentru 6 subiecti

Frecvența, kHz	LPD, M 59 ani		RC, M 32 ani		CO, M 50 ani		FB, F 43 ani		CB, F 52 ani		II, F 46 ani	
	Impedanta, kΩ		Impedanta, kΩ		Impedanta, kΩ		Impedanta, kΩ		Impedanta, kΩ		Impedanta, kΩ	
	PPY	20%Ag / PPY	PPY	20%Ag / PPY	PPY	20%Ag / PPY	PPY	20%Ag / PPY	PPY	20%Ag / PPY	PPY	20%Ag / PPY
1	16	41	65,7	450	16	100	80	220	155	380	58,7	380
10	3,87	12	12,7	54,8	3,55	18,2	15,54	31,3	24	43	13,04	38,8
50	1,82	3,24	4,23	12,9	1,82	4,75	5,3	7,2	7,12	10	5,02	8
100	1,42	2	2,57	7,01	1,4	2,6	3,37	3,91	4,21	4,8	3,24	4,02
120	1,31	1,7	2,27	6,04	1,3	2,2	2,95	3,42	3,6	4,6	2,76	3,25
150	1,18	1,47	1,97	4,75	1,174	1,81	2,52	2,75	3	3,52	2,34	2,54
200	1,00	1,04	1,65	4,12	1,02	1,4	2,09	2,11	2,34	2,71	1,88	1,87
250	0,902	0,880	1,44	3,24	0,885	1,17	1,75	1,84	1,92	2,25	1,58	1,54
300	0,820	0,790	1,23	3,07	0,805	1	1,52	1,44	1,67	1,8	1,36	1,30

Din datele experimentale obtinute se constata scaderea impedantei cu frecventa iar valorile de impedanta obtinute pentru materialul polimeric compozit cu continut de 10% Ag si 20 % Ag cresc cu cresterea continutului de Ag. O posibila explicatie consta in invelirea nanoparticulelor de Ag a polimerului PPY ingreunand transportul electronilor din polimer. Totodata se constata ca valorile de impedanta sunt mai mari in cazul subiectilor feminini decat cele obtinute in cazul subiectilor masculini putandu-se trage concluzia unei conductii mai mari in cazul masculin fata de cel feminin.

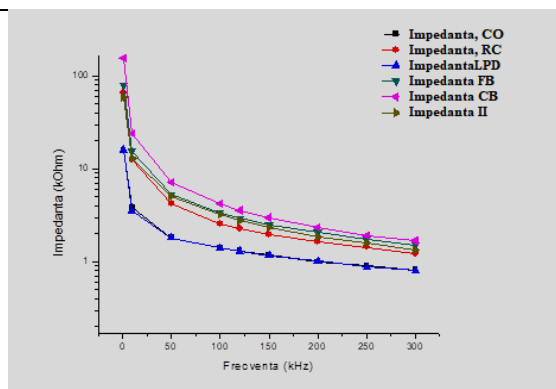


Figura 16. Variatia impedantei cu frecventa pentru senzorii cu PPY pentru cei 6 subiecti.

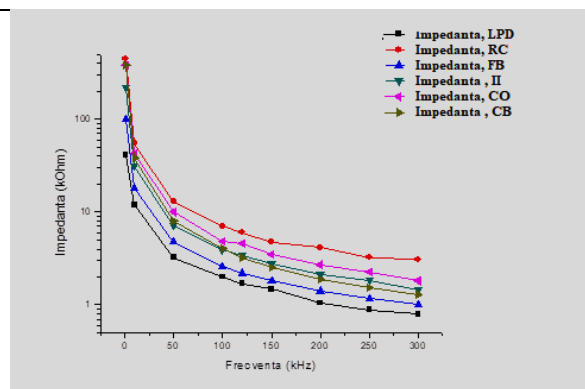
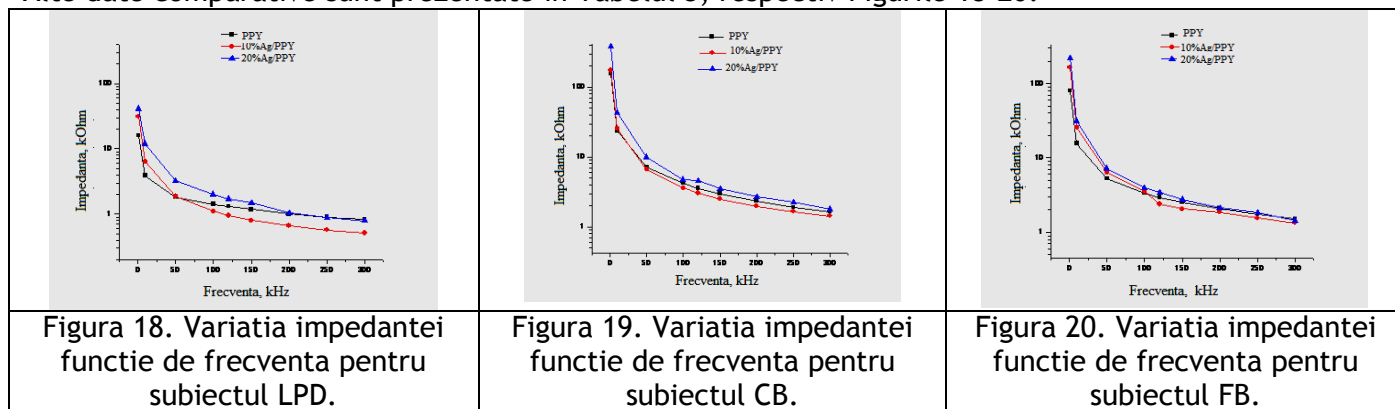


Figura 17. Variatia impedantei cu frecventa pentru senzorii cu 20%Ag/PPY pentru cei 6 subiecti.

Tabelul 3. Date experimentale privind variatia impedantei cu frecventa pentru 3 subiecti LPD, CB, FB

Frecven ta, kHz	Impedanta, [kΩ] Subiect 1 LPD			Impedanta [kΩ] Subiect 2 CB			Impedanta [kΩ] subiect 3 FB		
	PPY	10%A/ PPY	20%A/ PPY	PPY	10%Ag/ PPY	20%A / PPY	PPY	10%Ag / PPY	20%Ag/ PPY
1	16	31,4	41	155	174	380	80	164	220
10	3,87	6,41	12	24	25,8	43	15,5 4	25,7	31,3
50	1,82	1,87	3,24	7,12	6,64	10	5,3	6,4	7,2
100	1,42	1,1	2	4,28	3,64	4,8	3,37	3,53	3,92
120	1,31	0,944	1,7	3,6	3,07	4,6	2,95	2,38	3,42
150	1,18	0,796	1,47	3	2,52	3,52	2,52	2,05	2,75
200	1,00	0,661	1,04	2,34	1,98	2,71	2,09	1,87	2,11
250	0,902	0,571	0,880	1,92	1,67	2,25	1,75	1,55	1,84
300	0,820	0,512	0,790	1,67	1,44	1,8	1,52	1,33	1,44

Alte date comparative sunt prezentate in Tabelul 3, respectiv Figurile 18-20.



Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivelor programului sunt realizate in totalitate si anume:

- Studiu privind sinteza de materiale organice polimerice pentru realizarea materialului sensibil aferent senzorilor de bio-impedanta, 1 - Realizat;
- Model experimental de material, min. 2 - Realizat;
- Articol BDI deja publicat 1 - Realizat: Gabriela Telipan, Lucian Pîslaru-Dănescu, Ioana Ion, "New polypyrrole based bio-sensors for Bio-impedance measurement", International Journal of Medical and Health Sciences, Volume: 8, Issue: 3, Pages: 38 - 47, Published: July 2019, Online ISSN: 2277-4505, (indexed on: Copernicus, Academic Search, Chemical Abstract Services (USA), Geneva Foundation for Medical Education and Research).
- Raport de caracterizare, caracterizarea structurala si morfologica a materialului compozit sensibil, 1 - Realizat;
- Articol BDI transmis spre publicare 1 - Realizat (ISI): Gabriela Telipan, Lucian Pîslaru-Dănescu, Ioana Ion, Marinescu Virgil, Marius Lungulescu, "Synthesis and Characterization of Polypyrrole Organic Polymer as Sensitive Materials Used for New Polarizable Bioimpedance Sensors", Journal: Electronic Materials Letters, Springer Publishing, 2019.

PN19310302 - Echipamente performante, cu relevanta economica, in scopul cresterii eficientei energetice in activitatea de valorificare a resurselor naturale

Faza: 1/ 2019 - "Studiu privind utilizarea angrenajelor la antrenarea troliilor de foraj cu sarcina max. de 454 tf (la cârlig) și integrarea sistemului de recuperare energie - Regenerative Braking Systems";

Obiectivul acestei faze a proiectului îl constituie elaborarea unui studiu privind utilizarea angrenajelor la antrenarea troliilor de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (sarcina la cârlig) și integrarea sistemului de recuperare energie - Regenerative Braking Systems.

Pentru atingerea acestui obiectiv s-au avut în vedere următoarele aspecte:

A. Prezentarea stadiului actual al troliilor de foraj, atât din țară cât și din străinătate. În acest capitol a fost prezentată situația actuală din România în ceea ce privește instalațiile de foraj și intervenție și tehnologiile de foraj aplicate. De asemenea, a fost prezentat sistemul de manevră din cadrul instalațiilor de foraj și intervenție fixe și transportabile (scurtă descriere, componență și prezentarea principalelor caracteristici tehnice).

B. Avantajele utilizării angrenajelor la antrenarea troliilor de foraj. În acest capitol s-au prezentat avantajele utilizării angrenajelor la troliile de foraj moderne versus utilizarea transmisiilor cu lanț la troliile de foraj actuale. Aceste avantaje sunt următoarele:

- raport de transmitere constant;
- siguranță și durată mare de funcționare;
- încărcare minimă a arborilor și lagărelor;
- randament ridicat;
- gabarit redus la momente de torsiune transmise mari;
- mentenabilitate bună;
- capacitate de a transmite turații foarte mari.

C. Prezentarea sistemului de recuperare energie

În mod tradițional, un motor AC/ DC la un troliu de foraj cu antrenare prin lanț nu efectuează frânare regenerativă. Odată ce motoarele de curent continuu au fost decuplate, o frână auxiliară încetinește toba de manevră la viteza tamburilor de frână cu frânare regenerativă sau dinamică, unde energia este disipată sub formă de căldură.

Noua generație de trolii de foraj cu antrenare prin angrenaje este echipată cu două sau trei motoare principale DC sau AC, ceea ce permite operatorului să întârzie și să oprească o sarcină descendentă sau ascendentă fără probleme și într-un mod controlat.

Avantajele utilizării unui sistem de recuperare energie sunt următoarele:

- consum redus de energie electrică, prin reintroducerea acesteia în sistem și alimentarea altor consumatori;
- proiectarea cu un nivel scăzut de întreținere conduce la o disponibilitate și timp de funcționare crescut, ceea ce duce la costuri operaționale reduse;
- reducerea zgomotului în zona podului sondei;
- o viteză maximă/ performanțe ridicate ale vitezei cârligului;
- trei sisteme de frânare independente asigură funcționarea completă a sistemelor de frânare;
- energia pierdută prin frânare nu este o totală pierdere de energie;
- poate înlocui troliile de foraj acționate cu lanț (cu motoare AC sau DC), cu valoarea adăugată a calității echipamentului propus;
- posibilitatea proiectării cadrului/ carcasei troliului de foraj pentru diferite modele de construcții.

D. Stabilirea funcțiilor și parametrilor tehnici principali ai acționării cu angrenaje și utilizarea sistemului de recuperare energie pentru un troliu de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (sarcina la cârlig)

Parametrii principali care s-au luat în considerare sunt:

- sarcina maximă de lucru la cârlig;
- numărul de fire la sistemul macara cârlig/ geamblac;
- randamentul roților de la macara cârlig/ geamblac;
- diametrul cablului de manevră;
- diametrul tobei de manevră, respectiv lungimea tobei de manevră;
- viteza cârligului;
- lungimea unui pas de manevră;
- înălțimea liberă a turlei/ mastului de foraj.

Pentru a obține parametrii principali specificați mai sus, au trebuit alese următoarele echipamente:

- motoarele electrice de acționare;
- rapoartele de transmitere la reductor (în acest caz) pentru a obține sarcina și viteza la cârlig dorită;
- tipul cuplajelor mecanice, respectiv a ambreiajelor, acolo unde este cazul;
- tipul frânei(lor) electromagnetice.

E. Propunere de soluții tehnice pentru troliul de foraj acționat prin angrenaje

În cadrul proiectului s-au prezentat două soluții tehnice pentru realizarea unui *troliu de foraj (utilizând angrenaje la antrenarea sa) cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig) și integrarea sistemului de recuperare energie - Regenerative Braking System, adaptat pe instalațiile de foraj (în special pe instalațiile de foraj marin/ platforme de foraj marin)*.

Pentru Varianta I se utilizează un singur reductor și o singură frână electromagnetice de tipul FE 1900, care asigură/ preia ***aproximativ 60 % din energia de frânare***, iar pentru Varianta II se utilizează două reductoare (similare) și două frâne electromagnetice de tipul FE 1900, care asigură/ preiau ***aproximativ 90 % din energia de frânare***.

Pentru fiecare dintre cele două variante s-a elaborat schema cinematică, s-a determinat tipodimensiunea motorului electric, toate acestea conducând în final la atingerea parametrilor tehnici principali propuși prin temă: sarcină maximă de lucru la cârlig de 454 tf, viteză la cârlig de minim 1.20 m/s, efort maxim în cablul de manevră de minim 48.5 mT.

F. Alegerea modelului reprezentativ de troliu de foraj cu utilizare de angrenaje la antrenarea acestuia și integrarea sistemului de recuperare energie

În cadrul studiului au fost comparate caracteristicile tehnice ale celor două variante de troliu de foraj cu antrenare prin angrenaje.

Ambele variante de troliu de foraj sunt viabile - Varianta I este folosită de către firmele MHWIRTH, BENTEC, CAMERON, AKER, iar Varianta II este folosită de către firmele National Oilwell Varco (NOV), TSC GROUP.

Astfel, cele mai importante aspecte de care s-a ținut cont în alegerea troliului de foraj propus sunt următoarele:

- ***consum redus de energie și materiale la realizarea troliului de foraj;***
- siguranță mărită în exploatare;
- ***greutatea ansamblului de troliu de foraj;***
- posibilitatea automatizării;
- ***întreținere în exploatare și acces ușor la elementele componente etc.***

În cadrul studiului au fost comparate caracteristicile tehnice a două variante de troliu de foraj cu antrenare prin angrenaje, avându-se în vedere sarcinile la carlig, vitezele la carlig, tipurile de motoare electrice utilizate și tipurile de frana.

Varianta I are la baza Schema cinematica prezentata in Fig. 1

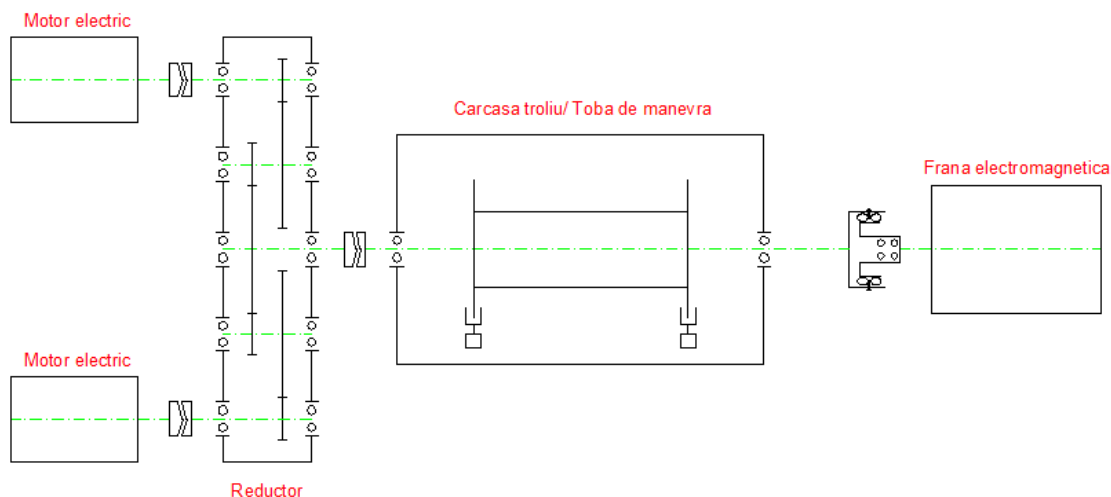


Figura .1. Varianta I de realizare a unui troliu de foraj (utilizând angrenaje la antrenarea sa)

Varianta II are la baza Schema cinematica prezentata in Fig. 2.

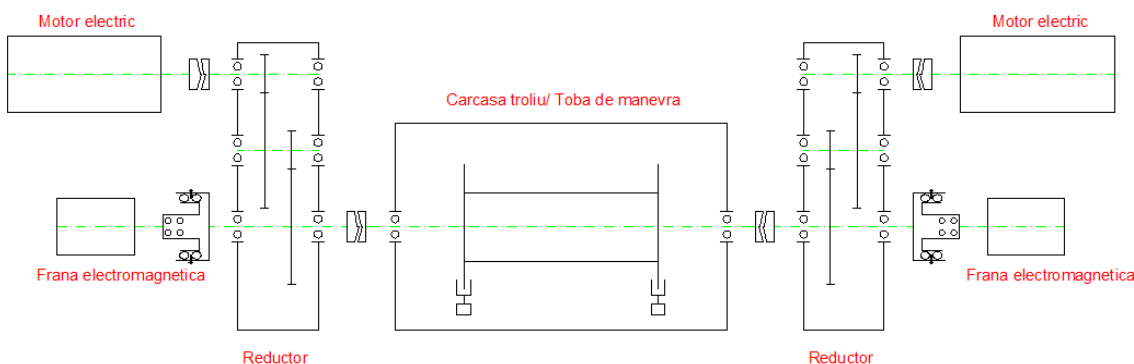


Figura 2. Varianta II de realizare a unui troliu de foraj (utilizând angrenaje la antrenarea sa)

Comparand performantele celor doua variante rezulta::

- sarcinile maxime de lucru la cârlig sunt aproximativ identice;
- tipurile de motoare electrice de acționare sunt identice;
- vitezele de ridicare a cârligului macaralei sunt identice;
- pentru Varianta I de troliu de foraj s-a utilizat o frână electromagnetica de tipul FE 1900, frână electromagnetica proiectata de către IPCUP Ploiești, care asigură/ preia **aproximativ 60 % din energia de frânare** - pentru valori mai mari de utilizare, se va analiza posibilitatea de utilizare a unor frâne electromagnetice produse de firme străine (spre exemplu firma EATON);
- pentru Varianta II de troliu de foraj s-au utilizat două frâne electromagnetice de tipul FE 1700, frână electromagnetica proiectata de către IPCUP Ploiești, care asigură/ preia **aproximativ 90 % din energia de frânare**;
- pentru Varianta I se utilizează un singur reductor, iar pentru Varianta II se utilizează două reductoare (dar similare);
- ansamblu Carcasă troliu de foraj se păstrează identic pentru ambele variante.

Rezultatul comparației între cele două variante (I și II) de troliu de foraj propuse este prezentat în Figura 3.

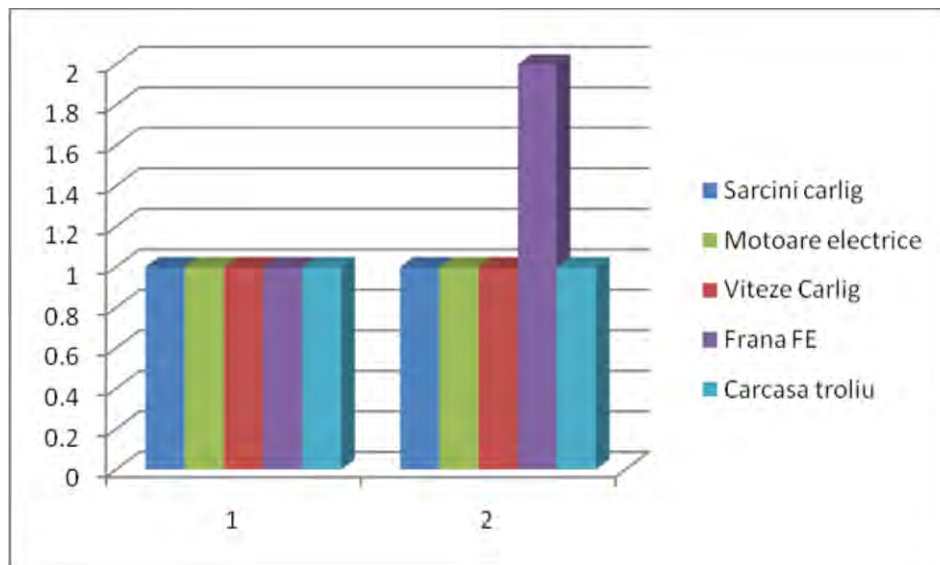


Fig. 3 Comparație Varianta I/ Varianta II de troliu de foraj

Ambele variante de troliu de foraj sunt viabile - Varianta I este folosită de către firmele MHWIRTH, BENTEC, CAMERON, AKER, iar Varianta II este folosită de către firmele National Oilwell Varco (NOV), TSC GROUP.

În baza rezultatelor comparative obținute au fost selectate cele mai importante aspecte de care se va ține cont în elaborarea unei soluții moderne de troliu de foraj care utilizează angrenaje și integrează sistem de recuperare energie - Regenerative Braking Systems, după cum urmează:

- **consum redus de energie și materiale la realizarea troliului de foraj;**
- siguranță mărită în exploatare;
- **greutatea ansamblului de troliu de foraj;**
- posibilitatea automatizării;
- **întreținere în exploatare și acces ușor la elementele componente etc.**

La toate aspectele enumerate cel mai bine răspunde Varianta II de troliu, a cărei schemă cinematică este prezentată în Fig.2.

Pentru această variantă în etapele următoare vor fi elaborate:

- Analiza și calculul FEA (Analiza cu Element Finit) pentru arborele tobei de manevră și carcasa troliului de foraj cu sarcină maximă de 454 tf (la cârlig);
- Sistem de recuperare energie - Regenerative Braking Systems aferent troliului de foraj de 454 tf (sarcina la cârlig);
- Proiect tehnic al troliului de foraj cu sarcină de 454 tf (sarcina la cârlig) antrenat prin angrenaje.

Faza: 2/2019 Calculul analitic al parametrilor de foraj, proiectarea instalației de acționare hidraulică, a mastului și a structurii de rezistență pentru instalația de foraj FG40

Obiectivele acestei faze îl constituie:

- Calculul analitic al parametrilor de foraj pentru instalația de foraj FG40;
- Proiectarea instalației de acționare hidraulică pentru instalația de foraj FG40;
- Proiectarea mastului pentru instalația de foraj FG40;
- Proiectarea structurii de rezistență pentru instalația de foraj FG40;

Instalația de foraj de tip FG40 destinată prelevării de probe geotehnice de sol, de probe pentru fundații de construcții și mediu, utilizează următoarele tipuri de tehnologii de foraj:

A. Foraj pentru prelevarea de probe geotehnice de sol și de probe pentru fundații de construcții prin forajul uscat și netulburat de fluid de foraj, cu garnitura de șnecuri de foraj cu diametru 100mm, 120mm sau 150mm, până la adâncimea maximă de 40m, lungimea pasului unui șnec 1,5m. Forajul uscat necesită momente foarte mari la sapa de foraj, forțe mari de ridicare a sarcinii la cârlig și forțe mari la apăsarea pe șnecurile de foraj. Toate aceste caracteristici pot fi realizate de instalația de foraj FG40 propusă datorită utilizării a două grupuri de presiune în paralel, capabile să livreze presiuni mari în instalația de acționare hidraulică (210 bar), datorită utilizării la acționarea capului de foraj a unui motor hidraulic rotativ lent, cu moment mare (1300÷2000 Nm) și turație 130÷150 RPM, și a utilizării la acționarea mecanismului de manevră și avans a garniturii de prăjini de foraj a unui cilindru hidraulic capabil să asigure o forță de ridicare mare (1400÷2000 daN) și o forță de apăsare pe șnecurile de foraj de 300÷1000daN.

B. Foraj rotativ hidraulic cu circulație directă de fluid de foraj. Injectarea fluidului de foraj de la pompa de noroi, în interiorul garniturii de prăjini de foraj, în timpul rotirii acesteia, se face prin intermediul unui cap de spălare;

- Dimensiuni puț forat: diametrul maxim 230mm, adâncimea maximă 130m;

- Diametrul maxim de tubaj folosit la puțurile forate 140mm;

- Diametrul maxim de trecere al pompelor submersibile folosite pentru exploatarea puțului de apă 100mm;

Prin tehnologia forajului rotativ-hidraulic cu circulație directă de fluid de foraj și datorită faptului că instalația este concepută în construcție modulară, o noutate pe piața românească, pot fi forate puțuri pentru următoarele aplicații:

- exploatarea resurselor de apă subterană

- instalarea de Pompe de Căldură (PDC)

- consolidări de fundații în construcții;

- monitorizarea resurselor acvifere subterane- monitorizare în timp real a straturilor acvifere subterane, dotate cu senzori de monitorizare comandați de microcontrolere programabile cu interfață WiFi pentru comunicare cu Internet, pentru protecția și managementul sustenabil în timp real al resurselor de apă.

Instalația de foraj FG40 este alcătuită din 3 module:

A. Modulul de foraj

Principalele componente ale modulului de foraj sunt: capul de foraj, mastul, sistemul de manevră și avans al garniturii de prăjini de foraj, set de prăjini de foraj, set de șnecuri de foraj, sapa de foraj;

B. Modulul instalației de acționare hidraulică

Principalele componente ale modulului instalației de acționare hidraulică sunt: grupul motor-pompa hidraulică, șasiu grup presiune, rezervor grupuri presiune hidraulică;

C. Modulul de circulație al fluidului de foraj

Acesta este compus din grupul motopompă pentru circulația fluidului de foraj și manifoldul pompei de foraj.

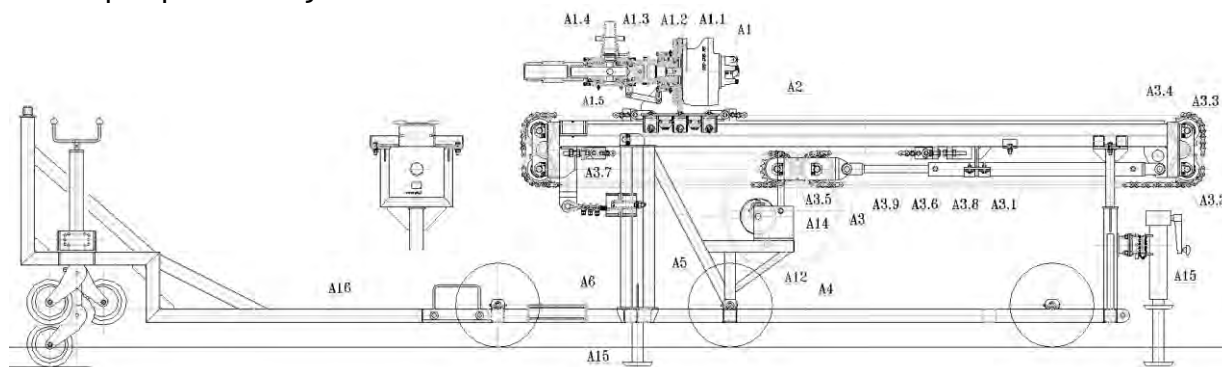


Fig. 1. Instalația de foraj FG40 în timpul transportului, cu mastul rabătut în poziție orizontală de transport, vedere laterală

În această fază a fost realizat Breviarul de Calcul al parametrilor de foraj pentru instalația de foraj FG40. Calculele au fost realizate cu programul de calcul PTC (Parametric Technology Corporation) MATHCAD Prime 4.0 în următorii pași:

- a. S-au stabilit preliminar parametrii de rotație pentru garnitura de prăjini de foraj;
- b. S-a calculat sarcina de lucru necesară la cârlig;
- c. S-au efectuat verificări de rezistență pentru garnitura de prăjini de foraj: verificarea prăjinilor la tracțiune, compresiune și solicitarea compusă, verificarea sudurii prăjinilor de foraj, verificarea filetelor;
- d. S-a realizat calculul instalației de acționare hidraulică;
- e. S-a realizat calculul parametrilor sistemului de circulație cu fluid de foraj;
- f. S-a realizat calculul parametrilor forajului uscat cu șnec.

De asemenea, a fost realizată proiectarea următoarelor componente ale instalației FG40:

- instalația de acționare hidraulică a instalației de foraj FG40

Instalația de acționare hidraulică FG40 este dotată cu două grupuri de presiune hidraulică care funcționează în paralel, fiecare grup de presiune hidraulică fiind format dintr-un motor cu ardere internă cu ax orizontal tip Briggs & Stratton având caracteristicile: Momentul maxim 45,5 Nm, Turatia nominala de moment maxim 2800 RPM, Puterea nominala 17,8 CP și o pompă hidraulică cu pistonăse axiale cu debit fix în circuit deschis.

-A fost realizată schema instalației de acționare hidraulică;

-A fost realizată schema conexiunilor hidraulice a instalației;

-A fost realizat desenul de ansamblu al instalației de acționare hidraulică;

-Au fost proiectate subansamblurile și reperele instalației FG40:

-Grupul modular de presiune hidraulică;

-Ansamblul grupului de presiune motor-pompă hidraulică;

-Subansamblul „Suport pompă”;

-Subansamblul „Cuplaj elastic cu disc frontal”, pentru care s-au făcut calculele de verificare de rezistență;

-Șasiul grupului de presiune hidraulică;

-Trenul de rulare al grupului de presiune hidraulică;

-Rezervorul grupului de presiune hidraulică;

-„Ansamblu conductă evacuare 1-1/4”;

-„Ansamblu admisie pompă 1-1/4”;

-„Ansamblu conductă filtru refulare”;

-Subansamblul „Colector refulare”;

-A fost selectată aparatura hidraulică a instalației de acționare hidraulică (cilindru hidraulic pentru acționarea mecanismului de manevră și avans a garniturii de prăjini de foraj, cu lanț și palan mobil, blocul distribuitor PVG32, supapa de presiune pilotată contrabalansată deblocabilă, radiatorul termostatat de ulei hidraulic, filtru de umplere și aerisire, filtrul de retur, indicator de nivel cu termometru, supapă de sens Rp1”, manometre Ø100 250bar, robinet cu sferă Rp1-1/4”) și componentele de legătură hidraulice dintre acestea (țevi, furtunuri hidraulice, fittinguri hidraulice).

- ansamblul „Mast FG40”, cu subansamblele principale: structură mast FG40 și mecanismul de manevră și avans a garniturii de prăjini de foraj, cu lanț și palan mobil acționat de cilindru hidraulic;
- Structura de rezistentă FG40, cu următoarele subansamburi:
 - Capra mast FG40;
 - Suport de bază al instalației de foraj FG40;
 - Suport troliu manual de rabatere mast;
 - Sistem de rabatere mast acționat de troliu manual;
 - Tren rulare față FG40;

- Tren rulare spate FG40;
- Proșap cu roată de manevră FG40;
- Suport cric față;
- Suport cric spate cu rezemare mast;
- Dispozitiv de ancorare la sol;

Rezultatele etapei : Breviarul de calcul pentru calculul analitic al parametrilor de foraj ai instalației FG40 și documentație de execuție pentru instalația de acționare hidraulică, mastul și structura de rezistență pentru instalația de foraj FG40 tratându-se următoarele:

- breviar de calcul pentru Calculul parametrilor de foraj ai instalatei FG40;
- proiect instalație de acționare hidraulică pentru instalația de foraj FG40 ;
- proiect mast pentru instalația de foraj FG40 ;
- proiect structura de rezistența instalație de foraj FG40;

Documentatia de executie elaborata in aceasta etapa include: modulul instalației de acționare hidraulică pentru instalația de foraj FG40, ansamblul Mast FG40 și Structura de rezistentă FG40 cu subansamblurile principale.

Ansamblurile enumerate sunt prezentate în figurile următoare:

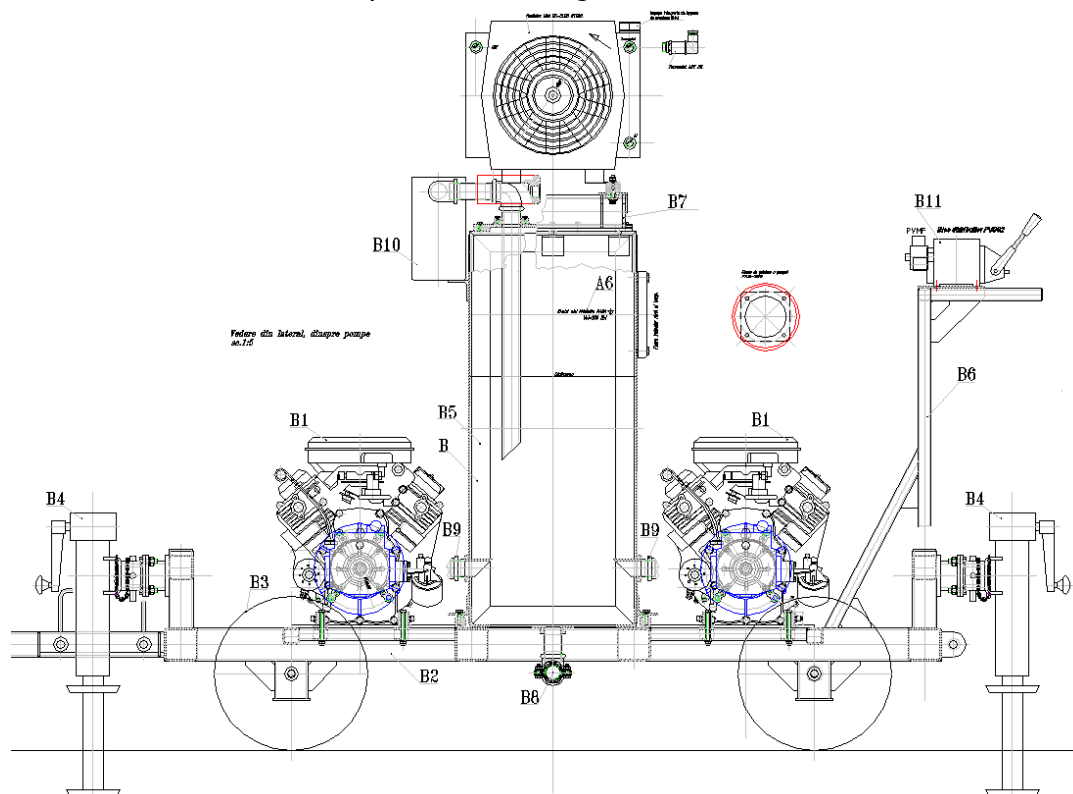


Fig.1 Modul instalației de acționare hidraulică, vedere din lateral

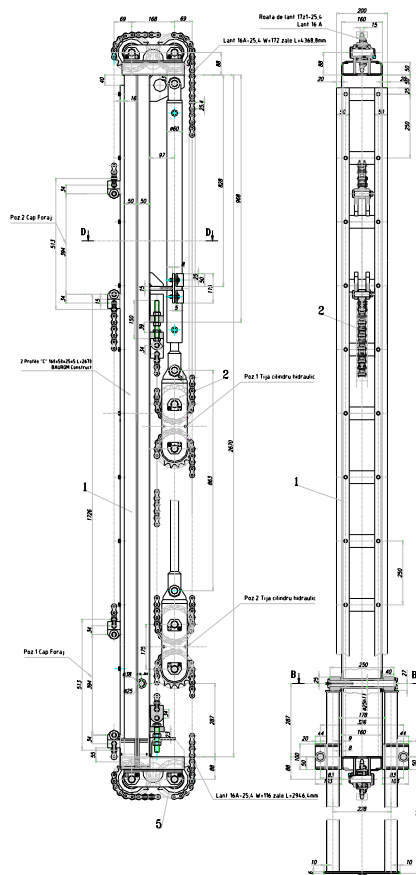


Fig.2 Mast FG40

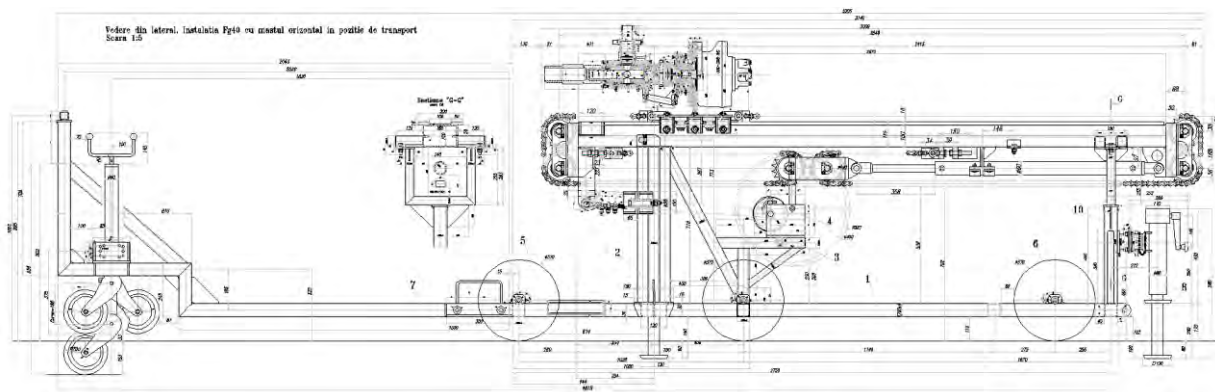


Fig.3 Structura de rezistență FG40, vedere din lateral

Faza 3a:2019 „Metodologie de analiza pentru arborele tobei de manevra si carcasa troliului de foraj cu sarcina max 454 tf.” în cadrul căreia a fost elaborată Metoda și breviarul de calcul pentru arborele tobei de manevra si carcasa troliului de foraj cu sarcina max 454 tf .

Rezultatele etapei sunt:

- metodologie de analiză pentru arborele tobei de manevră din cadrul troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig).
- metodologie de analiză pentru carcasa troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig);
- breviar de calcul pentru arborele tobei de manevră din cadrul troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig).

- breviar de calcul pentru carcasa troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig).

Sintetizând, diagramele flux pentru **metodologia de analiză a arborelui tobei de manevră și a carcasei troliului de foraj** sunt prezentate în figurile următoare:

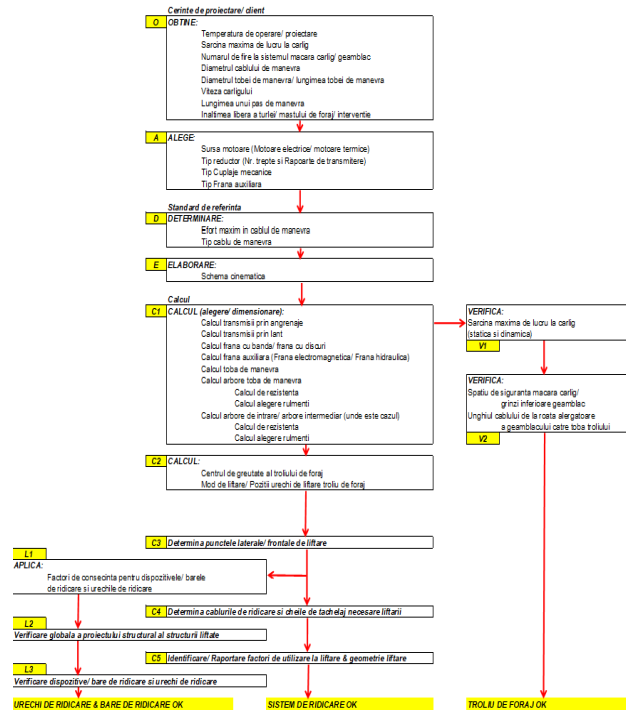


Fig. 1 Arborele tobei de manevră a troliului de foraj - Diagrama flux.

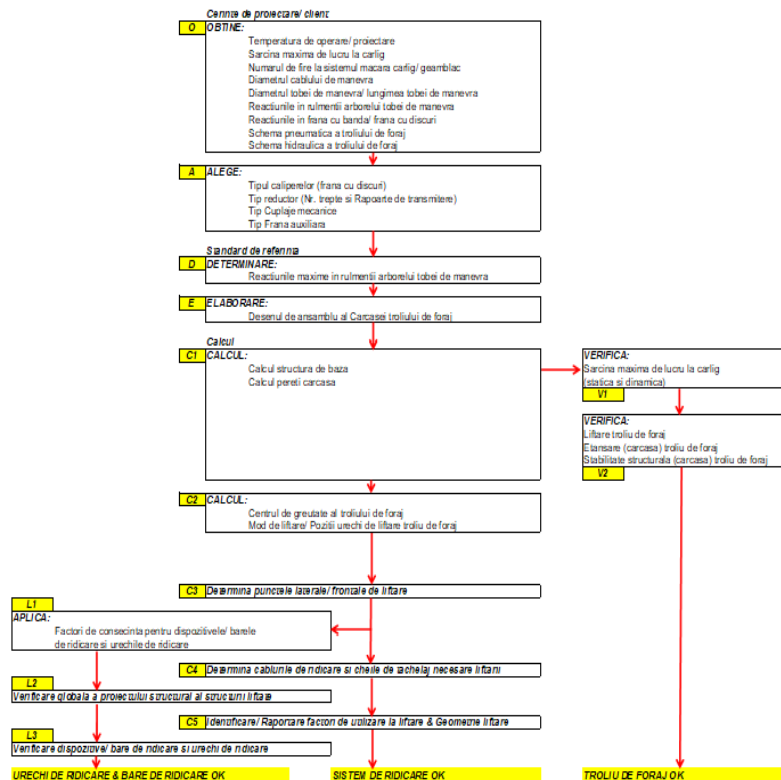


Fig. 2 Carcasa troliului de foraj - Diagrama flux.

Rezultate obtinute prin metodologia de calcul propusa vor sta la baza analizei comparative dintre rezultatele calculului analitic efectuat si Analiza și calculul FEA (Analiza cu Element Finit) pentru arborele tobei de manevră și carcasa troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig) care fac obiectul etapei urmatoare.

Faza: 3.a/ 2019 - "Metodologie de analiză pentru arborele tobei de manevră și carcasa troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig)";

Obiectivul acestei faze îl constituie elaborarea unei metodologii de analiză și a unui breviar de calcul aferent pentru arborele tobei de manevră și pentru carcasa troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig).

Pentru atingerea acestui obiectiv s-a avut în vedere:

A. Elaborarea unei metodologii de analiză pentru arborele tobei de manevră

În această parte a lucrării s-au prezentat pașii de urmat în vederea elaborării unei metodologii de analiză pentru arborele tobei de manevră, care se pot grupa în următorii termeni:

- **obține;**
- **alege;**
- **determină;**
- **elaborează;**
- **calculează.**

Prin **a obține** se înțelege datele de intrare/ Input Data. În cazul troliului de foraj, acestea sunt următoarele:

- temperatura de operare/ proiectare;
- sarcina maximă de lucru la cârlig;
- numărul de fire la sistemul macara cârlig/ geamblac;
- diametrul cablului de manevră;
- diametrul tobei de manevră/ lungimea tobei de manevră;
- viteza cârligului;
- lungimea unui pas de manevră;
- înălțimea liberă a turlei/ mastului de foraj/ intervenție.

Având datele de intrare obținute, următorul pas este **a alege** următoarele echipamente:

- sursa motoare (electrică/ termică);
- tipul reductorului (număr de trepte și rapoarte de transmitere);
- tipul cuplajelor mecanice;
- tipul frânei auxiliare.

Calculul unui echipament presupune raportarea la un standard de referință, standard care definește și impune anumiți termeni necesari și utili în elaborarea unei analize. Pentru troliul de foraj, proiectarea se realizează conform API Specification 7K - Drilling and Well Servicing Equipment.

Cu tipul de motoare, reductor, cuplaje mecanice, frână auxiliară, standard de referință alese, **se determină** efortul maxim în cablul de manevră și tipul cablului de foraj.

Având toate aceste date cunoscute **se elaborează** schema cinematică a troliului de foraj.

Într-o primă etapă, calculul a presupus dimensionarea principalelor elemente purtătoare de sarcină primară/ componentă primară de încărcare din cadrul troliului de foraj:

- calcul arbore tobă de manevră, ce cuprinde:
 - calculul tobei de manevră;
 - calculul de dimensionare propriu-zis al arborelui tobei de manevră;
 - calculul de alegere rulmenți;
- calcul arbore de intrare/ arbore intermediar (dacă este cazul), ce cuprinde:
 - calculul de dimensionare propriu-zis al arborelui tobei de intrare/ intermediar;
 - calculul de alegere rulmenți.

În sens mai larg, au fost alese și dimensionate toate elementele din cadrul schemei cinematice a unui troliu de foraj:

- transmisii prin angrenaje;
- transmisii prin lanț;

- frână cu bandă/ frână cu discuri;
- frână auxiliară (frână electromagnetică sau frână hidraulică etc.).

După alegerea/dimensionarea acestor elemente au fost verificate din nou următoarele aspecte prin compararea cu standardul de referință:

- sarcina maximă de lucru la cârlig;
- spațiul de siguranță macara-cârlig - grinzi inferioare geamblac, de la partea superioară a turlei/ mastului;
- unghiul cablului de la roata alergătoare a geamblacului către toba troliului de foraj.

În cea de a doua etapă, având toate elementele dimensionate/ alese, au fost determinate următoarele:

- centrul de greutate al troliului de foraj;
- modul de liftare/ ridicare al troliului de foraj și, funcție de metoda de liftare aleasă a troliului de foraj, se stabilește poziția punctelor/ urechilor de liftare a troliului de foraj;
- cablurile de liftare și cheile de tachelaj necesare liftării.

Referitor la liftare, s-a realizat:

- determinarea factorilor de consecință pentru dispozitivele/ barele de ridicare și urechile de ridicare;
- verificare globală a proiectului structural al structurii liftate;
- verificare dispozitive/ bare de ridicare și urechi de ridicare;
- identificare/ raportare factori de utilizare la liftare & geometrie liftare.

Sintetizând s-a obținut diagrama flux pentru **metodologia de analiză a arborelui tobei de manevră**.

B. Elaborarea unei metodologii de analiză pentru carcasa troliului de foraj

Metodologia de analiză pentru carcasa troliului de foraj este similară metodologiei elaborate pentru arborele tobei de manevră.

Pașii de urmat sunt identici cu cei prezentați la arborele tobei de manevră, particularizați pentru calculul carcasei troliului de foraj.

În prima etapă, calculul a presupus dimensionarea principalelor elemente purtătoare de sarcină primară/ componentă primară de încărcare din cadrul carcasei troliului de foraj:

- pereți laterali carcasă;
- batiu/ structură de bază.

Având toate elementele alese/ dimensionate, conform recomandărilor, au fost verificate din nou următoarele aspecte:

- sarcina maximă de lucru la cârlig;
- liftarea troliului de foraj;
- etanșarea carcasei troliului de foraj;
- stabilitatea structurală a carcasei troliului de foraj.

În cea de a doua etapă, având toate elementele dimensionate/ alese, se trece la:

- determinarea centrului de greutate al troliului de foraj, în particular a carcasei troliului de foraj;
- determinarea modului de liftare/ ridicare al troliului de foraj și, funcție de metoda de liftare aleasă a troliului de foraj, se stabilește poziția punctelor/ urechilor de liftare a troliului de foraj;

- se alege/ dimensionează cablurile de liftare și cheile de tachelaj necesare liftării.

Referitor la liftare, s-a efectuat:

- determinarea factorilor de consecință pentru dispozitivele/ barele de ridicare și urechile de ridicare;
- verificarea globală a proiectului structural al structurii liftate;
- verificarea dispozitivelor/ barelor de ridicare și urechilor de ridicare;
- identificarea/ raportarea factorilor de utilizare la liftare precum și geometria liftării.

Sintetizând s-a obținut diagrama flux pentru **metodologia de analiză a carcasei troliului de foraj**.

În următoarele capitole din această etapă s-a detaliat calculul prezentat în cadrul diagramelor flux, și anume:

- calculul forței în capătul activ al cablului de manevră;
- calculul de alegere și verificare a cablului de manevră;
- calculul cinematic al troliului de foraj;
- calculul frânei cu discuri;
- calculul tobei de manevră cu:
 - determinarea elementelor geometrice ale tobei de manevră;
 - dimensionarea tobei de manevră;
- calculul de dimensionare al arborelui tobei de manevră cu:
 - Ipoteza I - verificarea de rezistență față de limita de curgere a materialului la sarcina maximă de lucru la cârlig $F_{cm} = 4448 \text{ kN} = 453,59 \text{ tf}$;
 - Ipoteza II - verificarea la durabilitate și la oboseală la sarcina normală de lucru la cârlig $F_{cn} = 2780 \text{ kN} = 283,5 \text{ tf}$ cu:
 - verificarea la durabilitate la sarcina normală de lucru la cârlig;
 - verificarea la oboseală la sarcina normală de lucru la cârlig;
 - Ipoteza III - verificarea rigidității, la sarcina maximă de lucru la cârlig;
- calculul carcasei troliului de foraj.

O atenție deosebită s-a acordat la verificarea la durabilitate și la oboseală a arborelui tobei de manevră, în sensul în care trebuie cunoscută foarte bine natura ciclului de solicitare și amplitudinea ciclului de solicitare, și, mai important, dimensionarea efectivă a arborelui tobei de manevră este dictată tocmai de această verificare la durabilitate și la oboseală. Calculul, în acest caz, ia în considerare solicitarea echivalentă și coeficienții de echivalență.

OS3 : Cercetarea - dezvoltarea echipamentelor destinate prelevării de probe geotehnice de sol, de probe pentru fundații de construcții și mediu presupune realizarea unui echipament destinat prelevării de probe geotehnice de sol, de probe pentru fundații de construcții și mediu, cu denumirea de „Instalația de foraj FG40”.

Necesitatea realizării instalației de foraj FG40 propuse a apărut din cererea pe piața românească și europeană a unor instalații de foraj capabile să preleveze prin foraj uscat netulburat, probe geotehnice de sol și probe pentru fundații de construcții până la adâncimea maximă de 40m. Piața impune realizarea unor astfel de instalații de foraj geotehnice puternice dar totuși din categoria „Ușoare”, cu prețuri de achiziție și exploatare reduse, de gabarit redus, modulare, cu flexibilitate în exploatare, ușor transportabile, capabile să lucreze în spații înguste și pe suprafețe mici, în funcție de solicitările clienților.

Prelevarea de probe geotehnice de sol și de probe pentru fundații de construcții impune forajul uscat și netulburat de fluid de foraj, cu garnitura de șnecuri de foraj. **Forajul uscat necesită momente foarte mari la nivelul șnecurilor, forțe mari de ridicare a sarcinii la cârlig și forțe mari la apăsarea pe șnecurile de foraj.** Toate aceste caracteristici pot fi realizate de instalația de foraj FG40 propusă datorită utilizării a două grupuri de presiune în paralel capabile să livreze presiuni mari în instalația de acționare hidraulică (210 bar), datorită utilizării la acționarea capului de foraj a unui motor hidraulic rotativ lent, cu moment mare (1300÷2000 Nm) și turație 140÷150 rpm, și a utilizării la acționarea mecanismului de manevră și avans a garniturii de șnecuri de foraj, a unui cilindru hidraulic capabil să asigure o forță de ridicare mare (1400÷2000 daN) și o forță de apăsare pe șnecurile de foraj de 1000 daN.

Aceste caracteristici ale instalației FG40 vor permite de asemenea și adaptarea și extinderea instalației FG40 pentru forarea de puțuri de apă cu adâncimea maximă de 160m și diametrul maxim de 230mm, pe principiul forajului rotativ hidraulic cu circulație directă de fluid de foraj.

Instalația de foraj FG40 va fi în construcție modulară și cu acționare complet hidraulică, fiind compusă din modulul instalației de acționare hidraulică (care conține 2 grupuri de presiune motor-

pompă hidraulică, fiecare cu puterea $P=22,5$ CP, care funcționează în paralel), modulul de foraj (care conține capul de foraj acționat de un motor hidraulic rotativ lent, mastul de foraj cu mecanismul cu lanț și palan mobil acționat de un cilindru hidraulic pentru manevrarea și avansul garniturii de șnecuri, și dispozitivul de rabatere mast, acționat de un cilindru hidraulic) și modulul grupului motopompă de foraj.

Instalația FG40 poate fora uscat netulburat cu garnitură de șnecuri de foraj de diametru 150mm până la adâncimea maximă de 40m pentru prelevarea de probe geotehnice de sol și de probe pentru fundații de construcții. Instalația propusă poate fi adaptată și pentru forarea de puțuri de apă cu adâncimea maximă de 160m și diametrul maxim de 239mm, pentru exploatarea resurselor subterane de ape, prin atașarea unui cap de spălare pentru fluid de foraj și a unui modul motopompă de foraj. Puțurile de apă pot fi tubate cu tuburi PVC .

De asemenea instalația propusă, poate fi adaptată pentru forajul de puțuri de apă pentru instalarea de pompe de căldură PDC, o piață dinamică, în plină dezvoltare, în România.

Se face mențiunea ca nu a mai fost realizată în România o instalație ușoară de foraj geotehnic, de tipul FG40 propusă în acest proiect.

Pentru **obiectivul specific OS3 rezultatele preconizate, conform propunerii de proiect, sunt:**

- Calculul analitic al parametrilor de foraj pentru instalația de foraj FG40, proiectarea instalației de acționare hidraulică, a mastului și a structurii de rezistență;
- Calculul de verificare prin metoda analizei cu element finit a structurii de rezistență a instalației de foraj FG40, proiectarea capului de foraj și executarea instalației de acționare hidraulică pentru instalația de foraj FG40;
- Executarea structurii de rezistență, a capului de foraj, a setului de șnecuri și prăjini de foraj, și a setului de sape de foraj pentru instalația FG40;
- Experimentarea instalației de foraj FG40 și elaborarea procedurilor de lucru.

Rezultatele obținute în cadrul proiectului:

- Studiu privind utilizarea angrenajelor la antrenarea troliilor de foraj cu sarcina max. de 454 tf (la cârlig) și integrarea sistemului de recuperare energie - Regenerative Braking Systems”;

Documentații:

- Metodologia de analiză pentru arborele tobei de manevră din cadrul troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig);
- Metodologia de analiză pentru carcasa troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig);
- Breviar de calcul pentru arborele tobei de manevră din cadrul troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig);
- Breviar de calcul pentru carcasa troliului de foraj cu sarcina maximă de 454 tf (la cârlig).
- Breviar de calcul pentru Calculul parametrilor de foraj ai instalației FG40;
- Proiect instalație de acționare hidraulică pentru instalația de foraj FG40;
- Proiect mast pentru instalația de foraj FG40;
- Proiect structura de rezistență instalație de foraj FG40;

PN19310303- Generatori de campuri magnetice intense, cu geometrii diverse si interactiunea lor cu fascicule de particule incarcate electric, cu aplicatii in industrie, fizica nucleara si medicina.

Faza 1a. - OBIECTIVUL 1. MODELE CONCEPTUALE DE MAGNETI

Modelul conceptual de solenoid supraconductor

Solenoidii sunt electromagneti generatori de campuri magnetice cilindrice axial simetrice.

Funcție de necesitati, campul magnetic generat va trebui sa aibe valori bine stabilite ale inductiei campului magnetic si ale uniformitatii acestuia de-a lungul axei sale.

Modelul conceptual elaborat tinand seama de conditiile initiale este prezentat in fig.2.1.

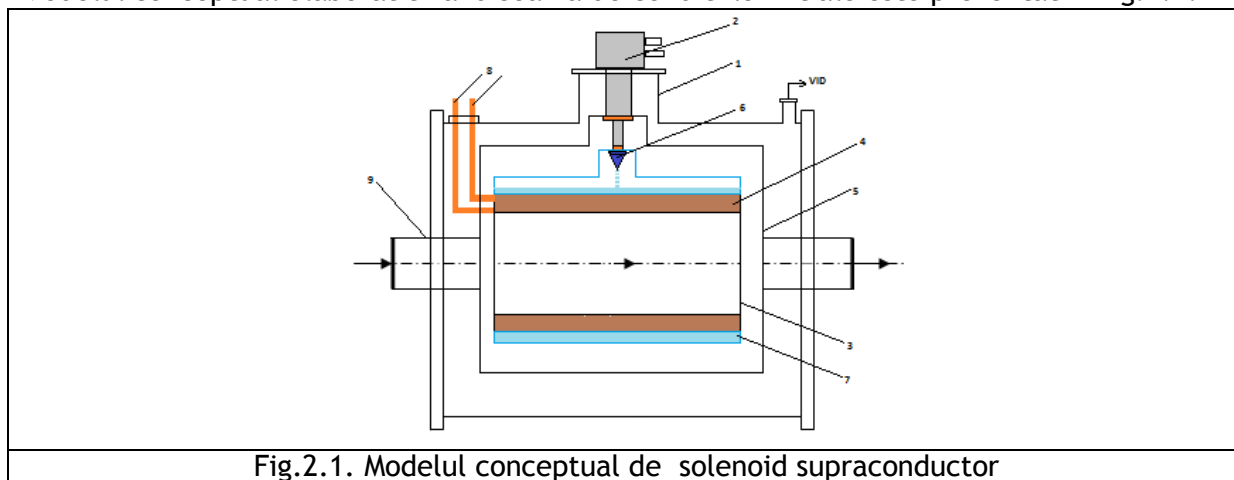


Fig.2.1. Modelul conceptual de solenoid supraconductor

Acesta are urmatoarele parti componente: 1.Criostat; 2.Crioracitor; 3.Corp solenoid; 4.Bobinaj; 5.supraconductor; 6.Ecran termic 60K; 7.Condensor 4.2K; 8. Baie He lichid; 9. Conductorii de curent; 10.Canal central.

Modelul conceptual de magnet dipolar cu intrefier variabil

Un magnet cu intrefier variabil, care utilizeaza magneti permanenti a fost conceput pentru atingerea acestui obiectiv. Deschiderea variabila a polilor magnetici este in intervalul 20-70mm, iar campul magnetic generat va fi in intervalul 0.5 - 1.6 T.

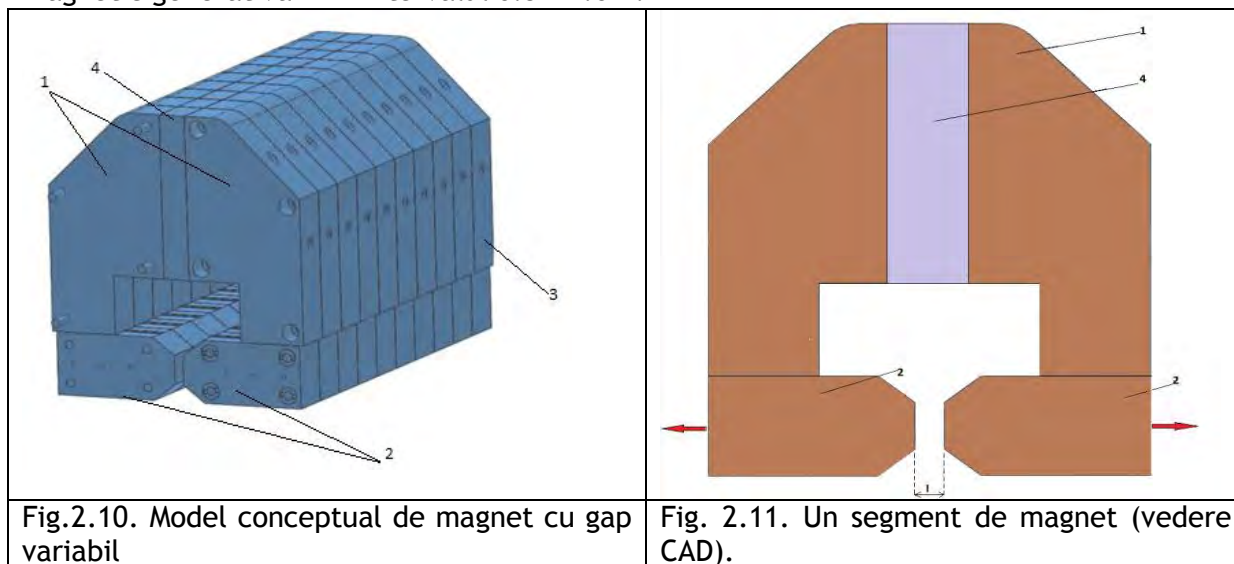


Fig.2.10. Model conceptual de magnet cu gap variabil

Fig. 2.11. Un segment de magnet (vedere CAD).

Conform cu fig. 2.10, magnetul este alcatuit din urmatoarele componente:

1. Piese componente ale jugului de fier
2. Poli magnetici
3. Sectiune individuala magnet
4. Magnet NdFeB.

In configuratia stabilita, piesele polare (2) inchid circuitul magnetic format din magnetiul (4) si piesele (1), generand un camp magnetic uniform in intrefier. Polii magnetici (2) se pot ajusta ca pozitie relativa, cu ajutorul unui mecanism mecanic suplimentar care actioneaza asupra polilor. Astfel se realizeaza variatia intrefierului in intervalul 20-70mm.

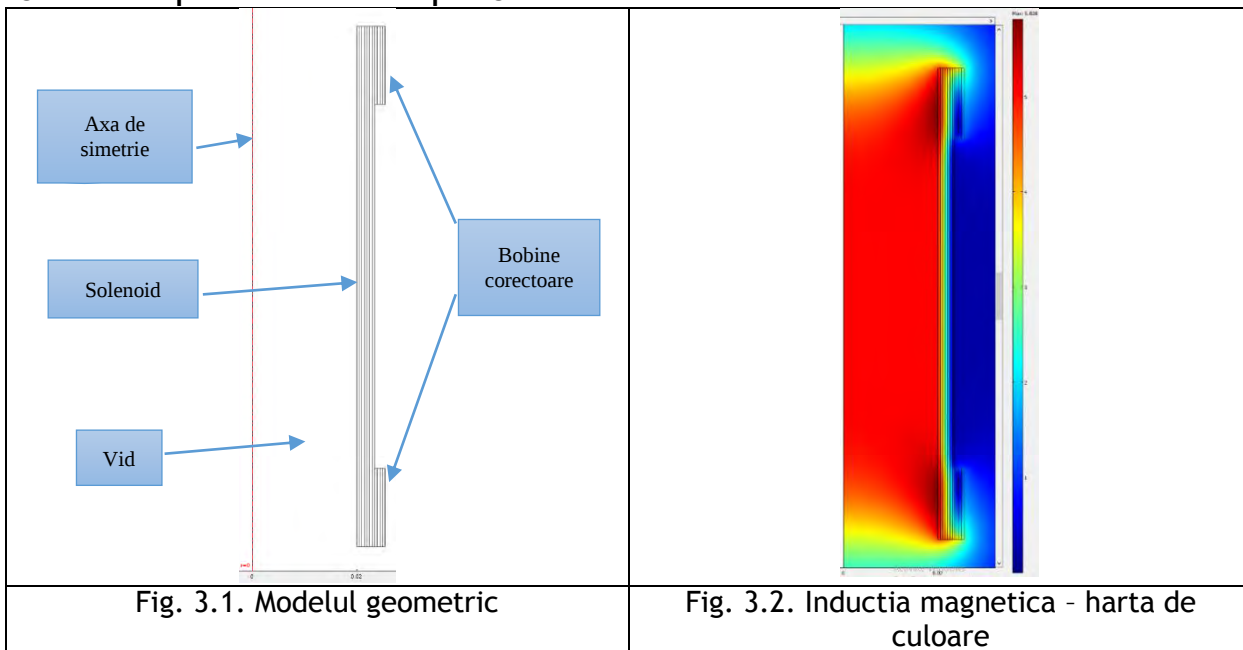
OBIECTIVUL 2. MODELARI NUMERICE

In cadrul capitoului de modelare numerica au fost luate in considerare 3 cazuri de modele conceptuale de magneti, si anume:

- a) solenoid supraconductor, cu doua variante: LTS si HTS;
- b) magnet cu intrefier variabil, pe baza de magneti permanenti NdFeB;

Modelare numerica Solenoid supraconductor

Solenoid supraconductor de tip LTS



In fig.1 este prezentat modelul geometric folosit in modelarea numerica. Infasurarea solenoidului este alcatuita din 7 straturi de material LTS (NbTi) plus inca 4 straturi ce alcatuiesc bobinele corectoare.

Rezultatele modelarii numerice a campului magnetic sunt prezentate in fig. 2 sub forma unei harti de culoare reprezentand inductia magnetica, care are o valoare maxima de 5.8 T.

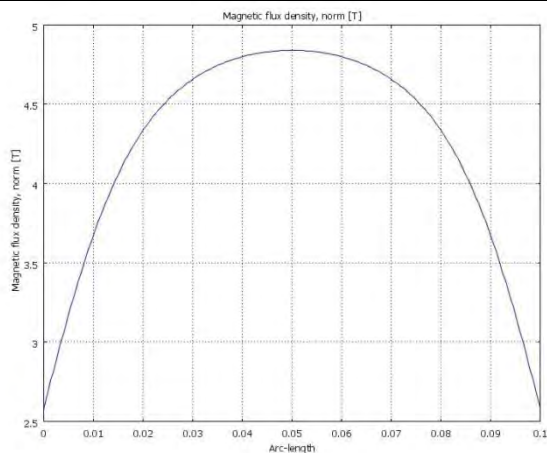


Fig 3.3. Inductia magnetica in centrul solenoidului - fara bobine corectoare

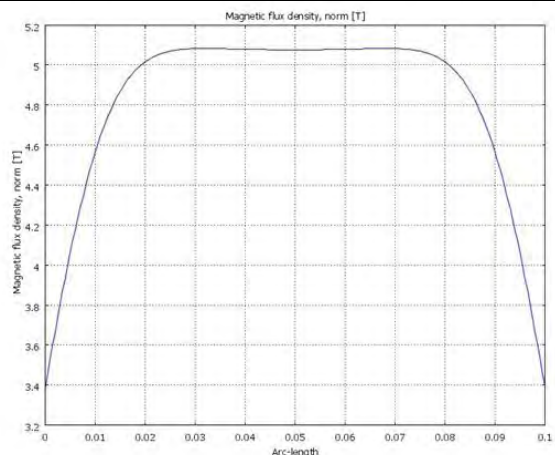


Fig.3. 4. Inductia magnetica in centrul solenoidului - cu bobine corectoare

In graficele din fig. 3, 4 sunt prezentate valorile inductiei magnetice, in centrul solenoidului, pentru cazurile fara bobine corectoare (~ 4.8 T) si cu bobine corectoare (~ 5.1 T). Se observa ca pentru cazul cu bobine corectoare exista o uniformizare a zonei de interes a campului magnetic, si de asemenea o crestere a valorii inductiei magnetice de aproximativ 0.3 T.

Solenoid supraconductor de tip HTS

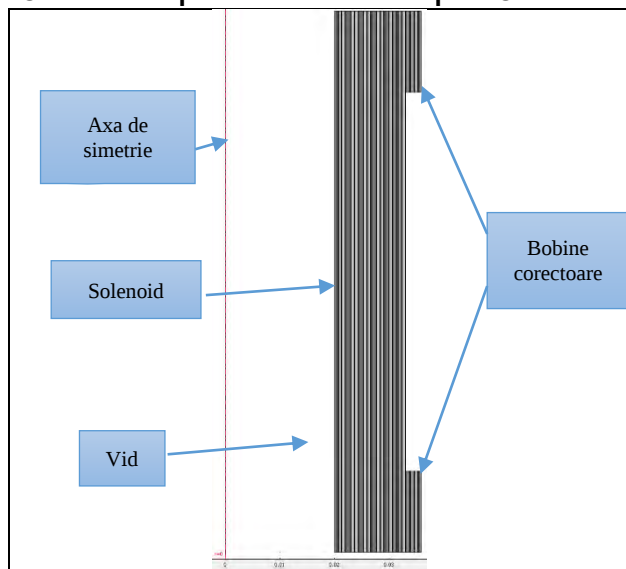


Fig.3. 5. Modelul geometric

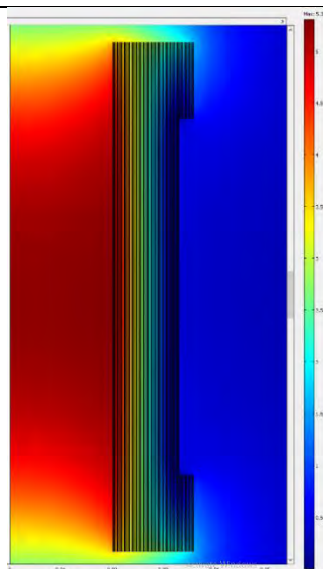


Fig.3. 6. Inductia magnetica - harta de culoare

In fig. 5 este prezentat modelul geometric folosit in modelarea numerica. Infasurarea solenoidului este alcatuita din 90 straturi de material HTS (YBCO) plus inca 20 straturi ce alcatuiesc bobinele corectoare.

Rezultatele modelarii numerice a campului magnetic sunt prezentate in fig. 6 sub forma unei harti de culoare reprezentand inductia magnetica, care are o valoare maxima de 5.3 T.

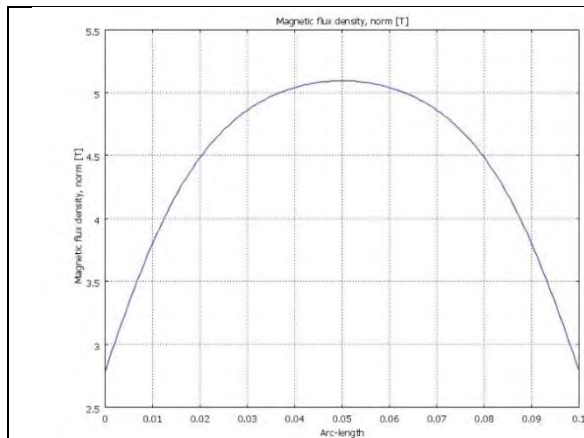


Fig 3.7. Inductia magnetica in centrul solenoidului - fara bobine corectoare

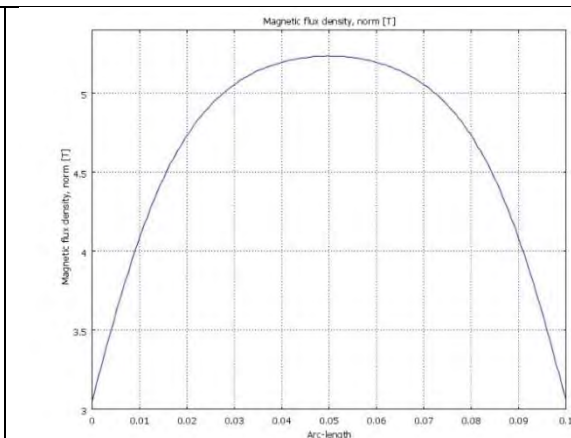


Fig 3.8. Inductia magnetica in centrul solenoidului - cu bobine corectoare

In graficele din fig. 7, 8 sunt prezentate valorile inductiei magnetice, in centrul solenoidului, pentru cazurile fara bobine corectoare (~ 5.1 T) si cu bobine corectoare (~ 5.3 T). Se observa ca pentru cazul cu bobine corectoare nu o influenta in caracteristica campului magnetic in centrul solenoidului si nu exista o uniformizare a zonei de interes a campului magnetic, ci doar o crestere a valorii inductiei magnetice de aproximativ 0.2 T.

Modelare numerica magnet cu intrefier variabil

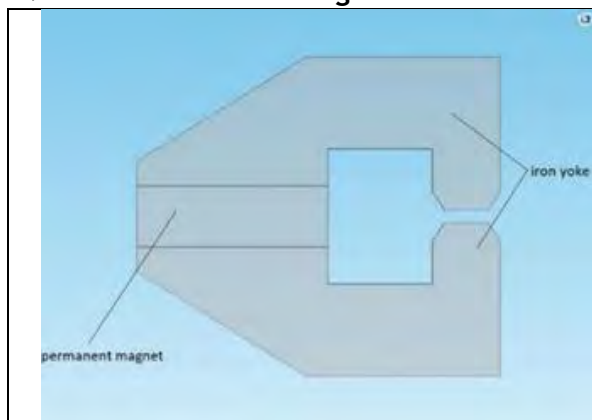


Fig. 3.11. Modelul geometric

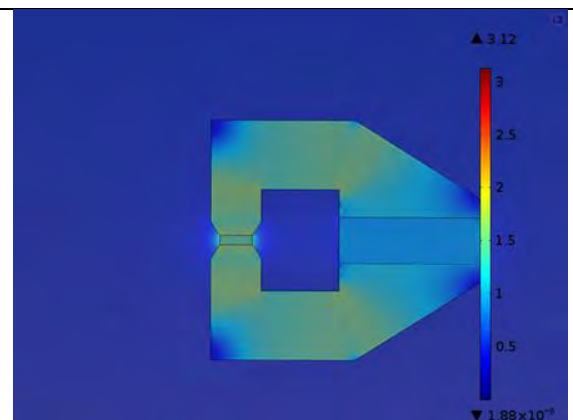


Fig. 3.12. Inductia magnetica - harta de culoare

Modelul geometric din fig. 3.11 este construit conform ansamblului magnetului cu gap variabil prezentat in fig. 3.9 si 3.10. In urma modelarii rezulta fig. 3.12 ce reprezinta o harta de culoare cu distribuitia inductiei magnetice in ansamblul magnetului. Se observa o valoare maxima de 3.12 T.

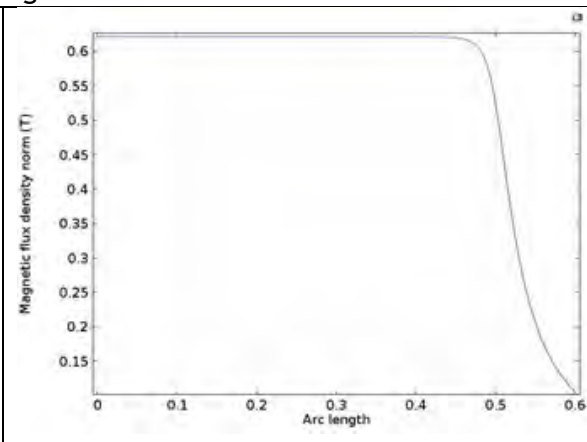
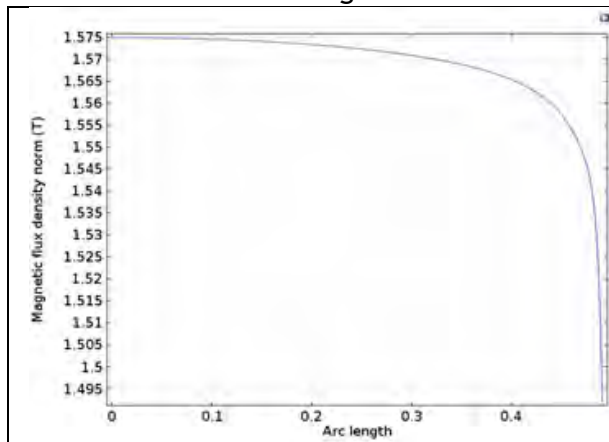


Fig. 13. Inductia magnetica in centrul magnetului - gap 20 mm

Fig. 14. Inductia magnetica in centrul magnetului - gap 70 mm

Graficele din fig. 3.13 si 3.14 reprezinta valorile inductiei magnetice in centrul magnetului pentru cazurile extreme ale intrefierului variabil, adica minim - 20 mm si maxim - 70 mm. Se observa ca inductia magnetica are valori cuprinse intre 0.63 T si 1.575 T.

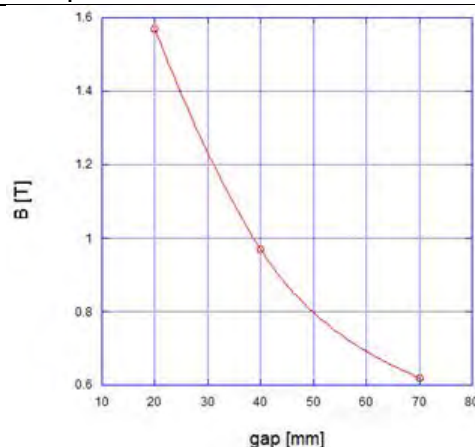


Fig. 3.15. Variatia inductiei magnetice in functie de inaltimea intrefierului variabil

Fig. 3.15 ne arata variatia inductiei magnetice din intrefier, in functie de latimea intrefierului.

Faza 1b1. - OBIECTIVUL 1. PROIECTARE MODEL EXPERIMENTAL DE SOLENOID SUPRACONDUCTOR

1.1. Descriere model experimental de solenoid supraconductor

Solenoidii sunt electromagneti generatori de campuri magnetice cilindrice axial simetrice.

Funcie de necesitati, campul magnetic generat va trebui sa aibe valori bine stabilite ale inductiei campului magnetic si ale uniformitatii acestuia de-a lungul axei sale.

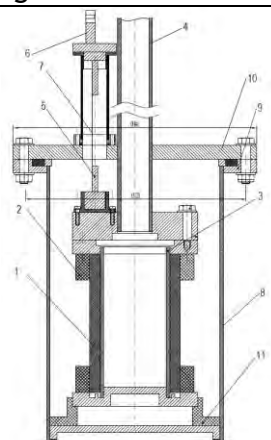


Fig. 1.1. Desen solenoid supraconductor

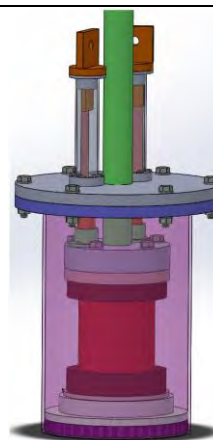


Fig. 1.2. Vedere CAD solenoid supraconductor

Solenoidul supraconductor proiectat, conform fig. 1.1., are urmatoarele elemente constructive principale: 1. Bobinaj supraconductor; 2. Bobina supraconductoare de corectie; 3. Corp solenoid; 4. Suport criostat solenoid; 5. Terminal inferior conductor HTS; 6. Terminal superior conductor HTS; 7. Conductor HTS; 8. Criostat; 9. Flanse inferioara criostat; 10. Flanse superioara criostat; 11. Suport solenoid.

1.2. Bobinaj supraconductor

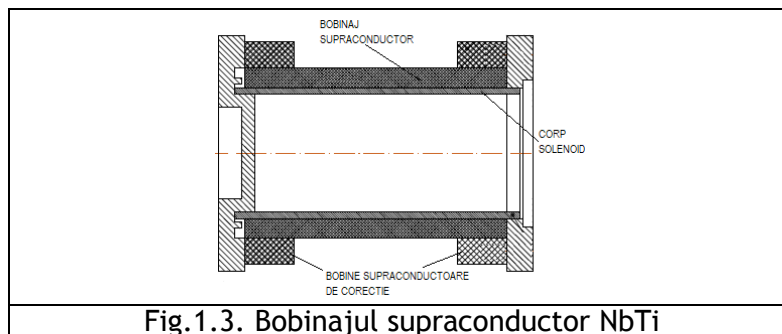


Fig.1.3. Bobinajul supraconductor NbTi

In tabelul 1.2. sunt prezentate sintetic caracteristicile bobinajului supraconductor:

Tabel 1.2. Caracteristici bobinaj supraconductor

Nr.Crt	Caracteristica	Valoare	u.m.
1	Lungime bobinaj	80	mm
2	Grosime bobinaj	3.5	mm
3	Diametrul interior al bobinajului	40	mm
4	Numar straturi	7	-
5	Numar spire/strat	200	-
6	Lungime totala supraconductor	192	m
7	Diametrul supraconductorului	0.50	mm

1.3. Bobina supraconductoare de corectie

Are rolul de a compensa scaderea intensitatii campului magnetic la cele doua capete ale bobinajului supraconductor, in scopul mentinerii unei valori relativ constante de o distanta data in interiorul solenoidului.

In tabelul 1.3. sunt prezentate sintetic caracteristicile acestor bobine de corectie.

Tabel 1.3. Caracteristicile bobinelor corectoare.

Nr.crt.	Caracteristica	Valoare	u.m.
1	Lungime bobina corectie	15	mm
2	Grosime bobinaj	2	mm
3	Numar straturi	4	-
4	Numar spire/strat	30	-
5	Diametrul interior	47	mm
6	Diametrul exterior	51	mm
7	Lungime conductor	37	m
8	Diametru supraconductor	0.50	mm

1.4. Criostatul solenoidului

Caracteristicile criostatului: Material: otel inoxidabil 304; Inaltime: 155 mm; Diametrul exterior: 101mm; Volum interior: 0.015 m³

Criostatul solenoidului, mentine in timpul functionarii heliul lichid astfel incat solenoidul sa fie practic imersat in acesta.

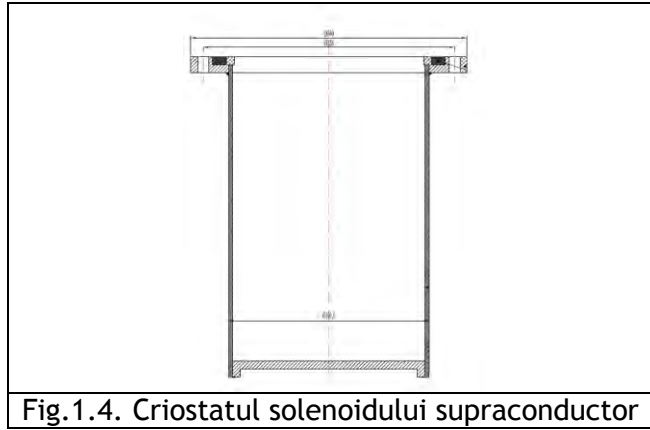


Fig.1.4. Criostatul solenoidului supraconductor

1.5. Conductorii HTS

Acestia sunt realizati din material HTS de tip YBCO, avand un curent critic de 300A.

Caracteristici conductori HTS: Lungime: 135 mm; Diametrul exterior: 20mm; Banda HTS 12 mm latime; Curent maxim: 300A.

2.1. Calculul campului magnetic al solenoidului supraconductor

Cerintele referitoare la campul magnetic generat trebuie cunoscute in mod explicit, inainte de proiectarea magnetului, care include *intensitatea campului magnetic si distribuita spatiala, omogenitatea campului magnetic, variatia acestuia in timp si regiunea accesibila a campului magnetic.*

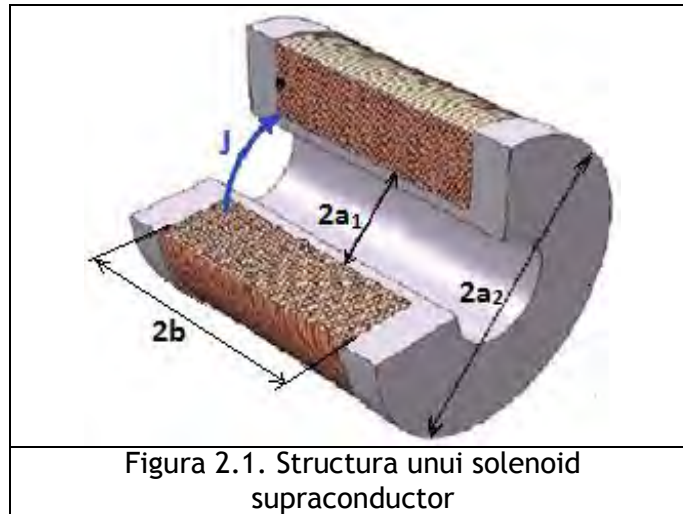


Figura 2.1. Structura unui solenoid supraconductor

Bobine solenoidale cu densitate uniforma de curent

Pentru o bobina supraconductoare de raza interioara a_1 , si inductie magnetica B , in care densitatea medie de curent in bobinaj este λJ , unde λ este factorul de umplere, formula pentru distributia campului central al bobinei supraconductoare este:

$$B = (\lambda J_{a_1}) \cdot F(\alpha, \beta) \quad (2.1)$$

unde

$$F = (\alpha, \beta) = \mu_0 \beta \ln \frac{\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}}{1 + \sqrt{1 + \beta^2}}, \quad \alpha = \frac{a_2}{a_1}, \quad \beta = \frac{b}{a_1} \quad (2.2)$$

Volumul si lungimea conductorului unei bobine sunt:

$$V = a_1^3 v(\alpha, \beta) = 2\pi a_1^3 \beta (\alpha^2 - 1), \quad l = n a_1^3 2\pi \beta (\alpha^2 - 1) \quad (2.3)$$

unde n este numarul de spire pe unitatea de suprafata

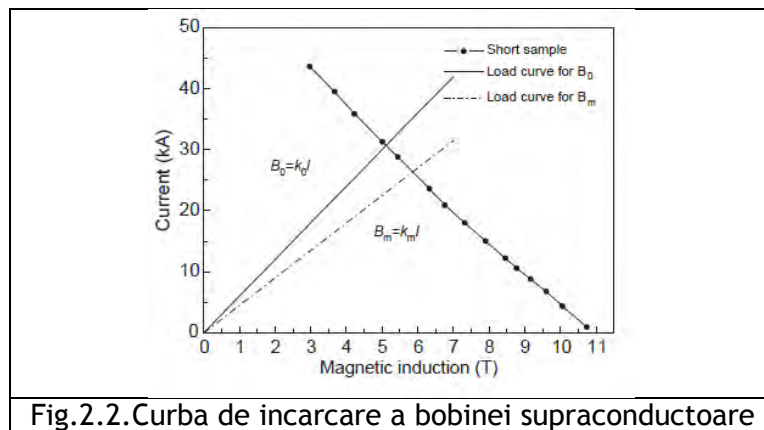


Fig.2.2. Curba de incarcare a bobinei supraconductoare

Curentul critic si campul magnetic corespunzator pot fi obtinute rezolvand urmatoarele:

$$I_{c_{min}} = f(B, T, \varepsilon), \quad B = k(\alpha, \beta) I_{c_{min}} \quad (2.4)$$

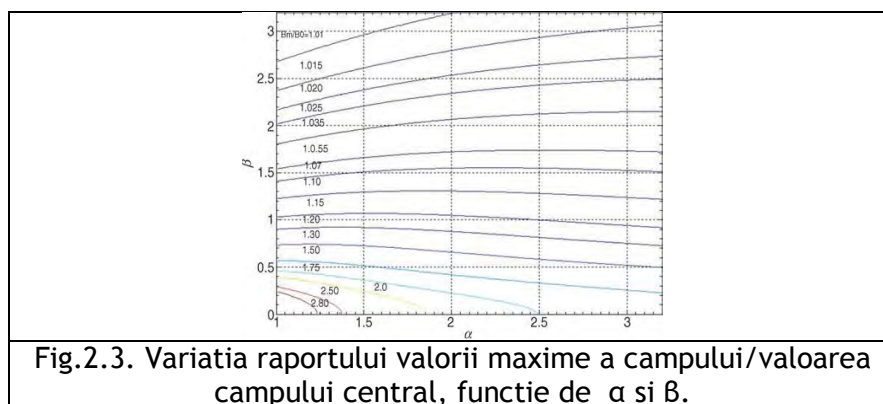


Fig.2.3. Variatia raportului valorii maxime a campului/valoarea campului central, functie de α si β .

1.3. Dimensionarea solenoidului supraconductor

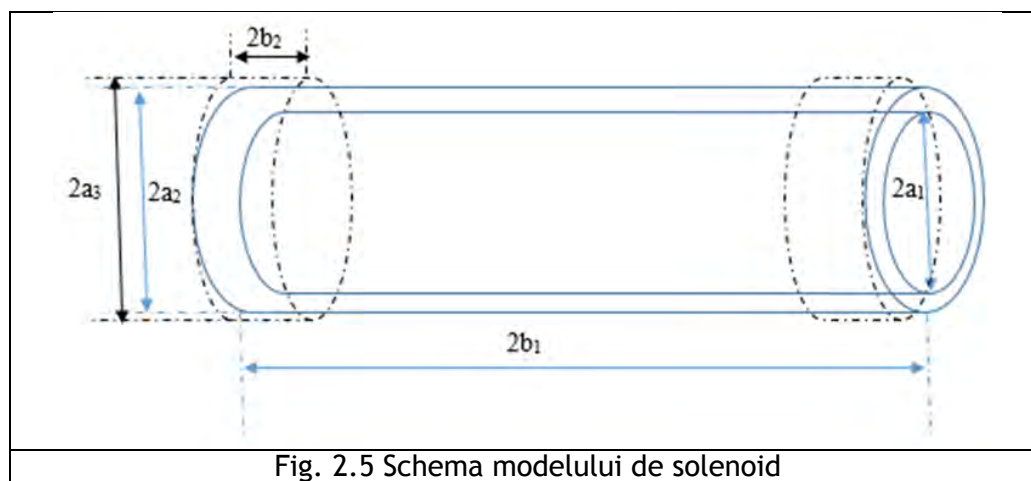


Fig. 2.5 Schema modelului de solenoid

Bobinaj solenoid

Nr.strat.	Diametrul interior(m)	Lungime spira(m)	Nr. spire	Lungime conductor(m)
1	40	0.1256	200	25.12
2	40.5	0.1271	200	25.42

3	41	0.1287	200	25.74
4	41.5	0.1303	200	26.06
5	42	0.1318	200	26.36
6	42.5	0.1334	200	26.68
7	43	0.135	200	27.00
Total lungime conductor NbTi				182.38

Pentru $I=300A$

Si $F(\alpha,\beta) = 0.0760$

Rezulta $B_0 = 5.0 T$

Bobine de corectie

Nr. bobine: 2

Lungime bobina: 15 mm

Nr. spire/bobina: 120

Nr. spire/strat: 30

Nr. straturi: 4

Diametrul interior: 47 mm

Diametrul exterior: 51 mm

Curent alimentare: 300A

Camp maxim final obtinut : 5.15T

Calcul inductantei solenoidului

Solenoid

$a=1.1$ si $\beta=2$

Bobinele corectoare

$$\alpha = 1.17$$

$$\beta = 0.26$$

S-au obtinut urmatoarele rezultate:

Solenoid

$L_1 = 38,69 \text{ mH}$

Bobine corectoare

$L_2 = 1,06 \text{ mH}$

inductanta mutuala intre solenoid si o bobina corectoare

$M = 6,40 \text{ mH}$

Inductanta totala va fi :

$L = L_1 + 2L_2 + 2M = 53,61 \text{ mH}$.

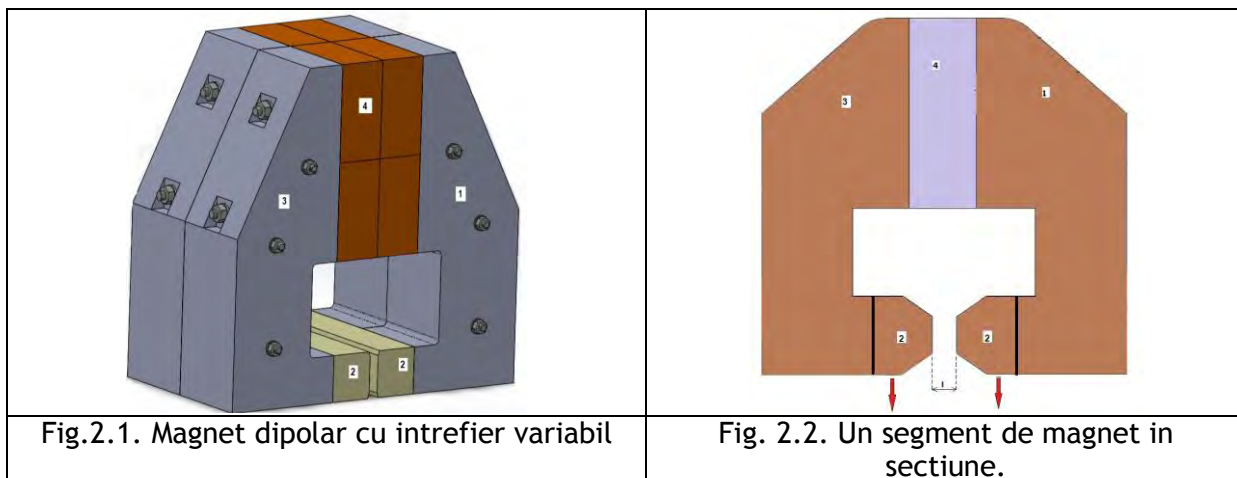
Energia maxima inmagazinata de solenoid:

$W = LI^2/2 = 2,412 \text{ kJ}$

Faza 1b1. - OBIECTIVUL 2. PROIECTARE MODEL EXPERIMENTAL DE MAGNET CU INTREFIER VARIABIL

2.1. Descriere model experimental de magnet dipolar cu intrefier variabil

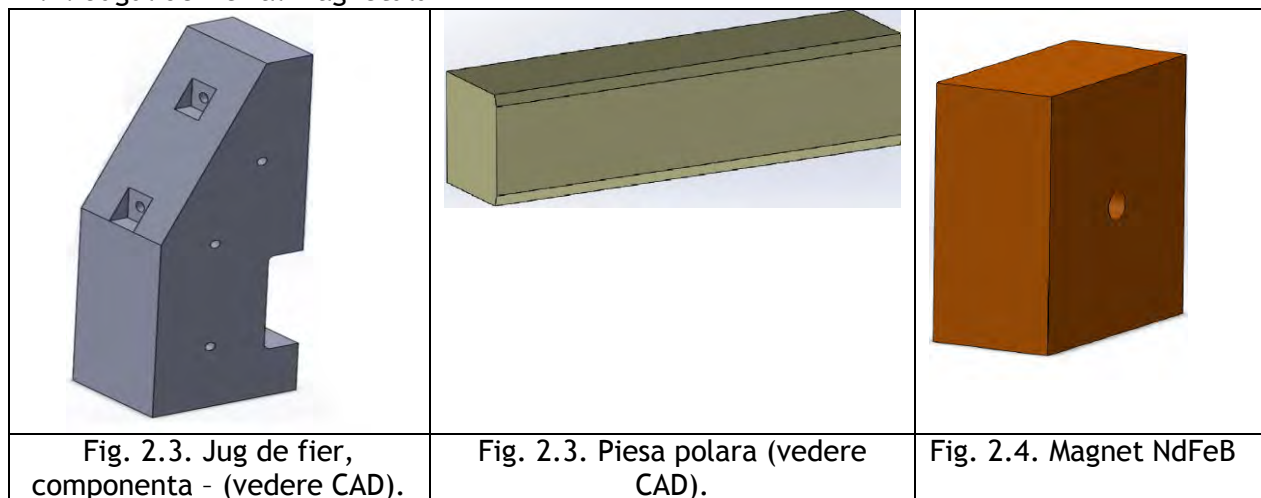
Un magnet cu intrefier variabil, care utilizeaza magneti permanenti a fost conceput pentru atingerea acestui obiectiv. Deschiderea variabila a polilor magnetici este in intervalul 20-70mm, iar campul magnetic generat va fi in intervalul 0.5 - 1.6 T.



Conform cu fig. 2.2, magnetul este alcatuit din urmatoarele componente: 1. Piese componente ale jugului de fier; 2. Poli magnetici; 3. Magnet NdFeB.

In configuratia stabilita, piesele polare (2) inchid circuitul magnetic format din magnetiul (4) si piesele (1), generand un camp magnetic uniform in intrefier. Polii magnetici (2) se pot ajusta ca pozitie relativa, cu ajutorul unui mecanism mecanic suplimentar care actioneaza asupra polilor. Astfel se realizeaza variatia intrefierului in intervalul 20-70mm.

2.2. Jugul de fier al magnetului



Acest element de jug, are urmatoarele caracteristici: Inaltime: 360 mm; Latime: 125 mm; Grosime: 1900 mm; Greutate: 28 kg.

2.3. Polii magnetici

In fig. 2.3 este prezentata imagine CAD a polului magnetic.

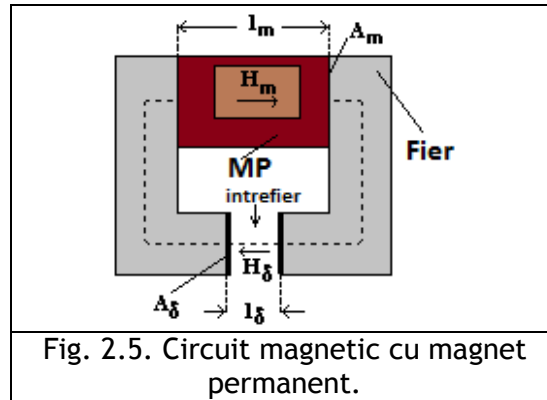
Caracteristicile piesei polare: Lungime: 200 mm; Latime: 50 mm; Grosime: 20-50 mm; Masa: 3 kg.

2.4. Magnetii NdFeB

In fig. 2.4. este prezentata imaginea CAD a unui magnet NdFeB utilizat in constructia magnetului dipolar.

Caracteristicile magnetului NdFeB: Lungime: 100 mm; Latime: 100 mm; Grosime: 50 mm; Tip magnet: N 52.

2.5. Calculul magnetului dipolar cu intrefie variabil



Fluxul magnetic al magnetului, egal cu cel care se închide între piesele polare prin aer, este

$$\Phi = B_m A_m = B_\delta A_\delta \quad (2.5)$$

Inductia echivalenta în întrefier.

$$B_\delta = \frac{A_m}{A_\delta} B_m \quad (2.6)$$

Fora magnetica

Fora magnetica exercitata între cei doi poli rezulta din legea lui Faraday.
Expresia acesteia este:

$$F = (B_\delta)^2 \cdot l \cdot h / 2\mu_0 \quad (2.8)$$

Unde l- este lungimea polului, h - este inaltimea polului

2.6. Calcule de dimensionare magnet cu gap variabil

$$(L/D)_{\text{magnet}} = 100/290 = 0.3448$$

Dimensiuni intrefier:

Suprafata polara (a intrefierului): $A_\delta = 0.005 \text{ m}^2$

Densitatea maxima de energie a magnetului N52

$$(B \cdot H)_{\text{max}} = 400 \text{ J/m}^3$$

$H_d = 1000 \text{ A/m}$ iar $B_m = 0.42 \text{ T}$

Campul magneti in intrefier:

$$B_\delta = (0.021/0.005) \cdot 0.42 = 1.68 \text{ T}$$

Ceea ce concorda cu valorile obtinute prin modelare numerica in cadrul etapei anterioare.

Fora magnetica dintre poli

$$F = 5.0 \text{ KN}$$

Pentru:

Inductia campului in intrefier: 1.68 T

inaltimea polului : 50 mm

Si lungimea polului: 100 mm

Faza 1b2. -OBIECTIVUL 1. REALIZARE MODEL EXPERIMENTAL DE SOLENOID SUPRACONDUCTOR

1.1. Descriere model experimental de solenoid supraconductor

Solenozii sunt electromagneti generatori de campuri magnetice cilindrice axial simetrice.

Funcție de necesitati, campul magnetic generat va trebui sa aibe valori bine stabilite ale inductiei campului magnetic si ale uniformitatii acestuia de-a lungul axei sale.

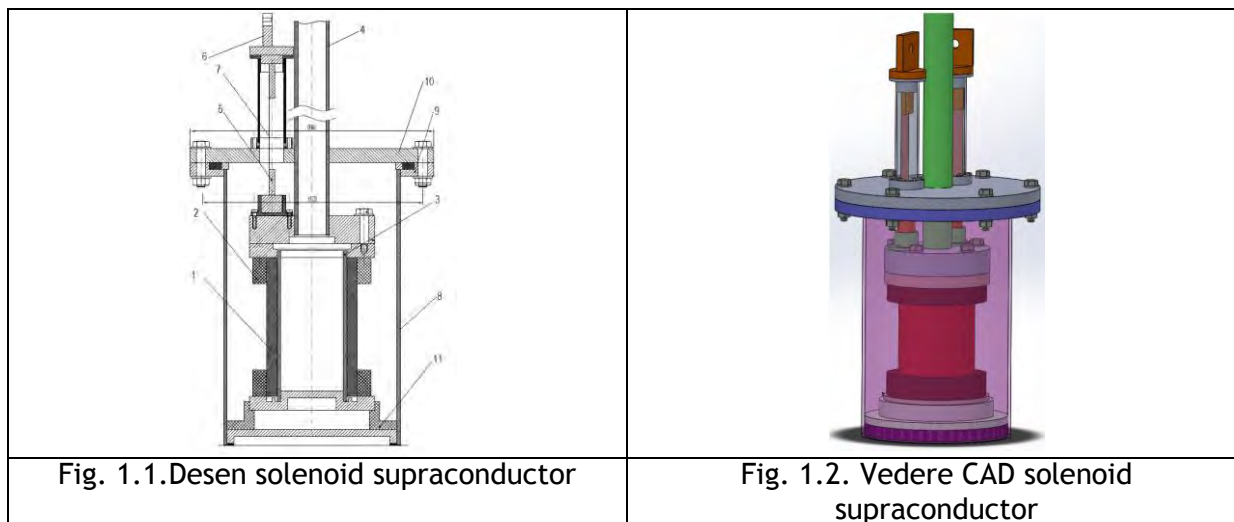


Fig. 1.1.Desen solenoid supraconductor

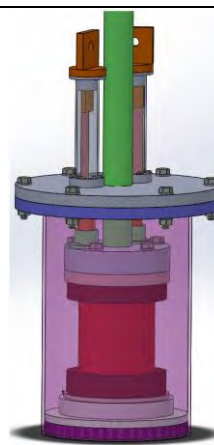


Fig. 1.2. Vedere CAD solenoid supraconductor

Solenoidul supraconductor proiectat, conform fig. 1.1., are urmatoarele elemente constructive principale:1.Bobinaj supraconductor; 2.Bobina supraconductoare de corectie; 3.Corp solenoid; 4.Suport criostat solenoid; 5.Terminal inferior conductor HTS; 6.Terminal superior conductor HTS; 7.Conductor HTS; 8.Criostat; 9.Flanse inferioara criostat; 10.Flanse superioara criostat; 11.Suport solenoid.

1.2. Bobinaj supraconductor

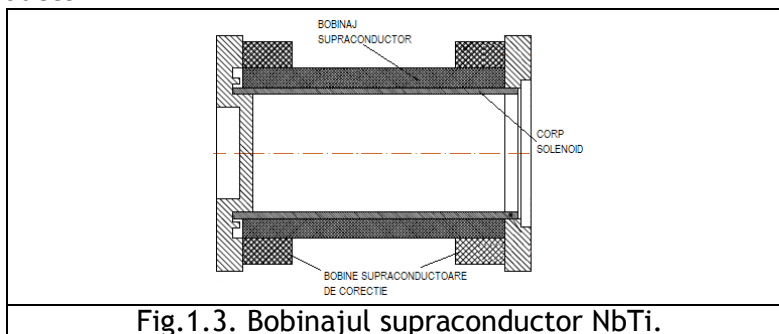


Fig.1.3. Bobinajul supraconductor NbTi.

In tabelul 1.2. sunt prezentate sintetic caracteristicile bobinajului supraconductor:

Tabel 1.2. Caracteristici bobinaj supraconductor.

Nr.Crt	Caracteristica	Valoare	u.m.
1	Lungime bobinaj	80	mm
2	Grosime bobinaj	3.5	mm
3	Diametrul interior al bobinajului	40	mm
4	Numar straturi	7	-
5	Numar spire/strat	200	-
6	Lungime totala supraconductor	192	m
7	Diametrul supraconductorului	0.55	mm

1.3. Bobina supraconductoare de corectie

Are rolul de a compensa scaderea intensitatii campului magnetic la cele doua capete ale bobinajului supraconductor, in scopul mentinerii unei valori relativ constante de o distanta data in interiorul solenoidului.

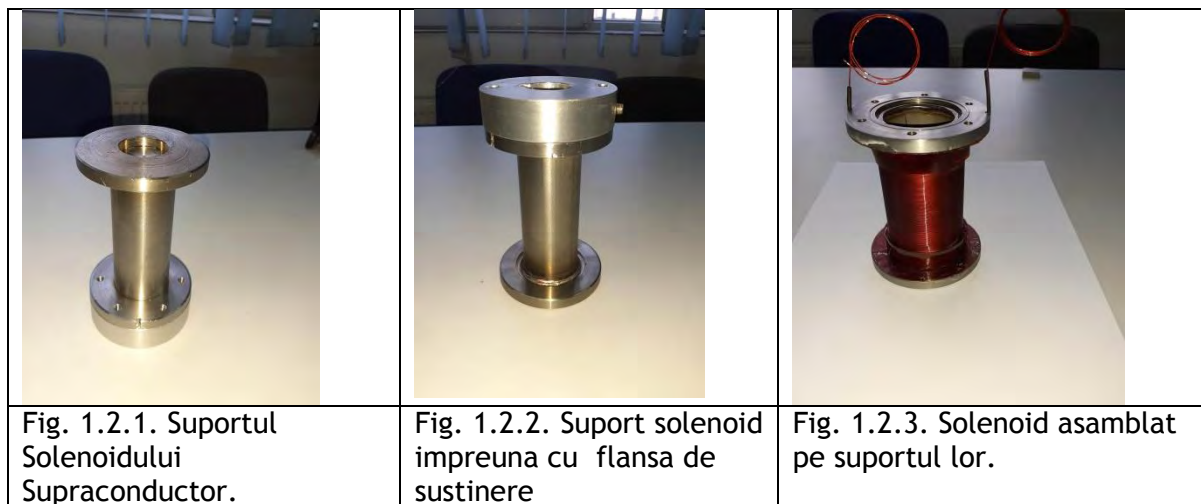
In tabelul 1.3. sunt prezentate sintetic caracteristicile acestor bobine de corectie.

Tabel 1.3. Caracteristicile bobinelor corectoare.

Nr.crt.	Caracteristica	Valoare	u.m.
1	Lungime bobina corectie	15	mm
2	Grosime bobinaj	2	mm
3	Numar straturi	4	-
4	Numar spire/strat	30	-
5	Diametrul interior	47	mm
6	Diametrul exterior	51	mm
7	Lungime conductor	37	m
8	Diametru supraconductor	0.55	mm

1.2. Realizare model experimental de solenoid supraconductor.

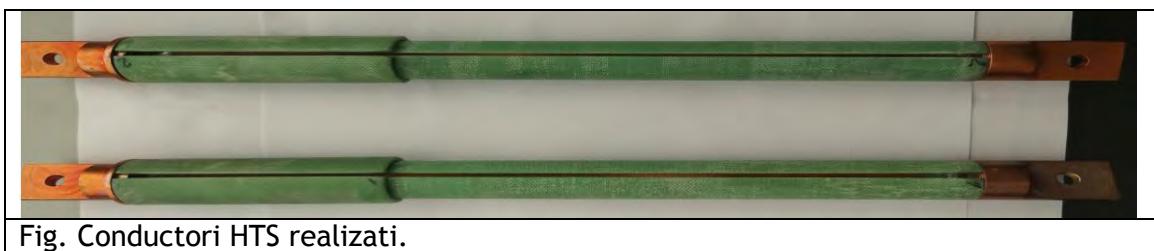
Solenoidul supraconductor



Conductorii HTS

Acestia sunt realizati din material HTS de tip YBCO, avand un curent critic de 300A.

Caracteristici conductori HTS: Lungime: 135 mm; Diametrul exterior: 20mm; Banda HTS 12 mm latime; Curent maxim: 300A.



Criostatul solenoidului

Criostatul in care este montat solenoidul este fabricat din otel inoxidabil 304. Principalele functii ale criostatului este de a mentine o temperatura joasa la nivelul a 4.2 K, necesara pentru functionarea solenoidului supraconductor, si de a servi drept support mecanic pentru electromagnet.

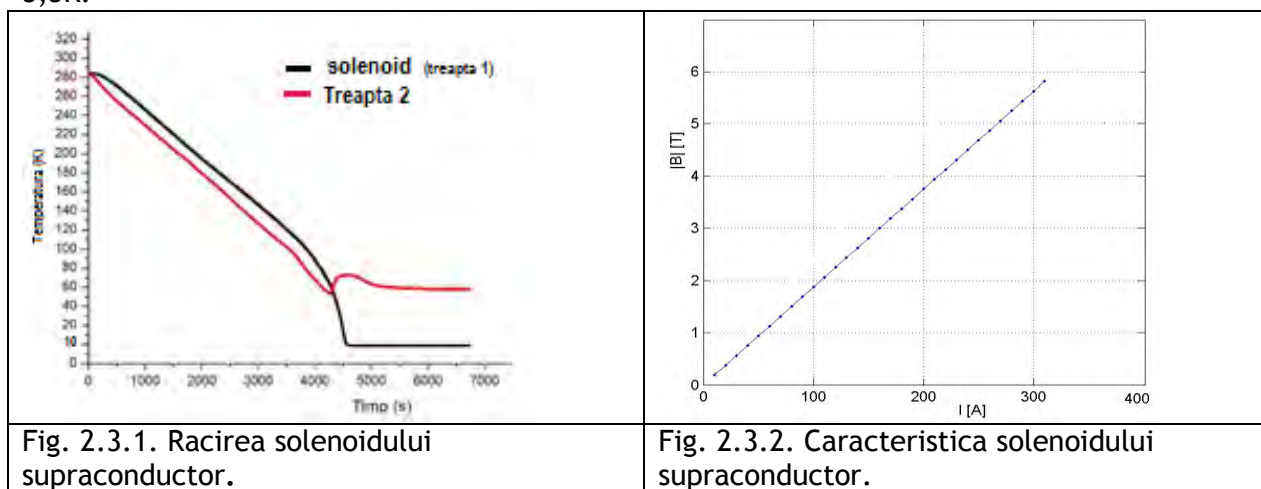
	
Fig. 1.2.4. Criostatul solenoidului	Fig. 1.2.5. Solenoidul supraconductor impreuna cu criostatul sau.

1.3. Teste experimentale.

Teste de racire

Sistemul criogenic de racire al solenoidului bazat pe crioracitorul SHI de tip RDK 415D, a fost testat impreuna cu solenoidul supraconductor.

Curba e racire poate fi urmarita in fig. 2.3.1. Temperatura finala de lucru a solenoidului a fost de 5,5K.



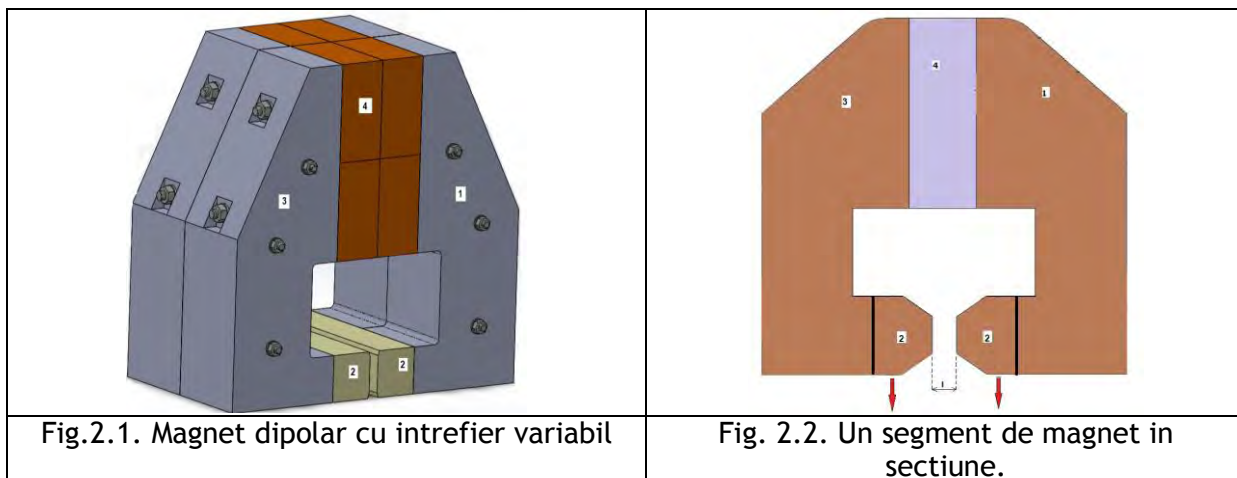
Teste de incarcare a solenoidului supraconductor

In fig. 2.3.2. este redata curba experimentală a incarcarii solenoidului supraconductor. Din care se observa obtinerea unei inductii magnetice de 5,6 T pentru un curent de maxim 300A.

Faza 1b.2. - OBIECTIVUL 2. REALIZARE SI TESTARE MODEL EXPERIMENTAL DE MAGNET CU INTREFIER VARIABIL

2.1. Descriere model experimental de magnet dipolar cu intrefier variabil

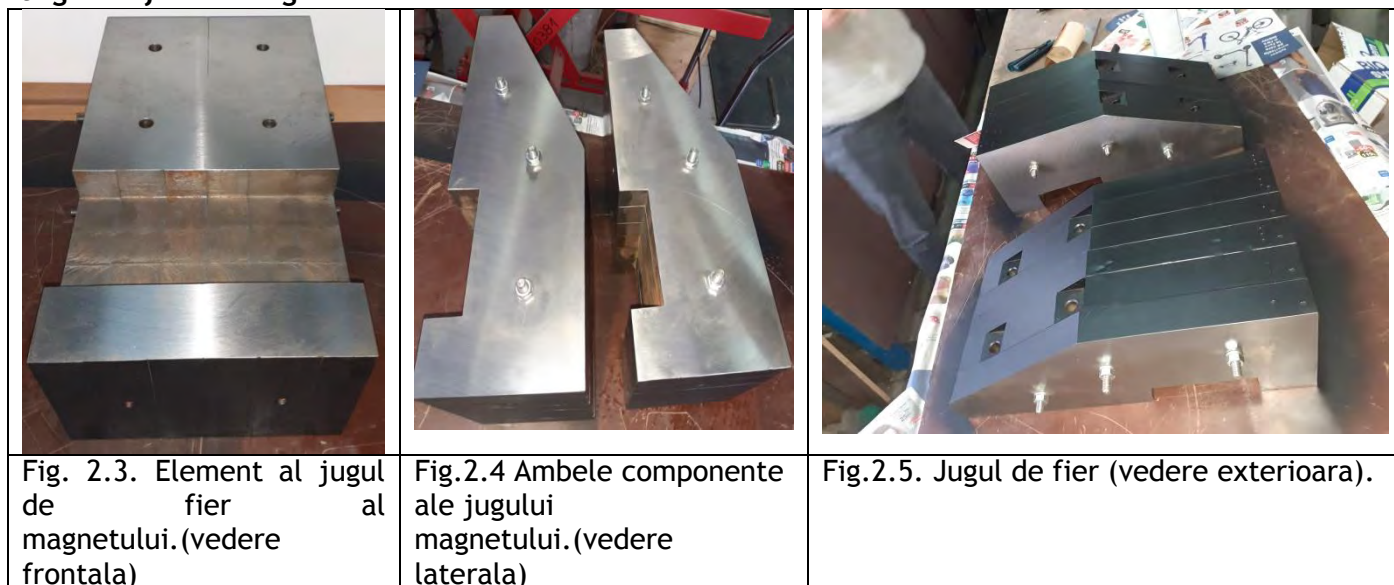
Un magnet cu intrefier variabil, care utilizeaza magneti permanenti a fost conceput pentru atingerea acestui obiectiv. Deschiderea variabila a polilor magnetici este in intervalul 20-70mm, iar campul magnetic generat va fi in intervalul 0.5 - 1.6 T.



Conform cu fig. 2.2, magnetul este alcatuit din urmatoarele componente: 1. Piese componente ale jugului de fier; 2. Poli magnetici; 3. Magnet NdFeB.

In configuratia stabilita, piesele polare (2) inchid circuitul magnetic format din magnetiul (4) si piesele (1), generand un camp magnetic uniform in intrefier. Polii magnetici (2) se pot ajusta ca pozitie relativa, cu ajutorul unui mecanism mecanic suplimentar care actioneaza asupra polilor. Astfel se realizeaza variatia intrefierului in intervalul 20-70mm.

Jugul de fier al magnetului



In fig. 2.3., 2.4., si 2.5., pot fi observate partile componente ale jugului de fier al magnetului cu intrefier variabil.

Suportul magnetului si dispozitivul de miscare a polilor magnetici



Fig.2.6. Suportul magnetului.



Fig.2.7. Dispozitivul de montare/demontare poli magnetici



Fig.2.8. Suport magnet cu dispozitivul de montare poli si polii magnetului.

Iar in fig. 2.6., 2.7., si 2.8, pot fi observate suportul magnetului si dispozitivul de montare/demontare a polilor magnetici.

Dispozitiv matricial pentru masurarea campului magnetic dipolar

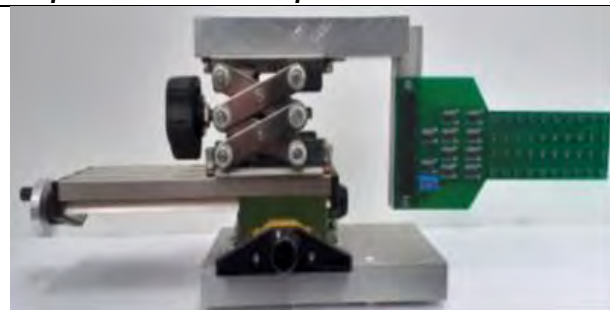


Fig.2.9..Sistemul matricial de masurare a campului magnetic impreuna cu un sistem de deplasare 3D in spatiul de masurare a campului magnetic.

In figura 2.9 poate fi observant dispozitivul de masurare a campului magnetic dipolar alcatuit din sistemul de pozitionare in 3 axe si placa matriciala cu senzori Hall.

Dispozitivul de calibrare a a senzorilor Hall.

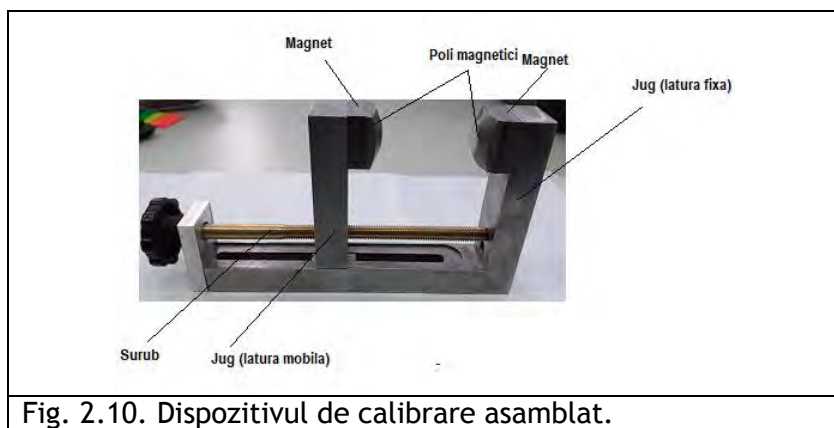
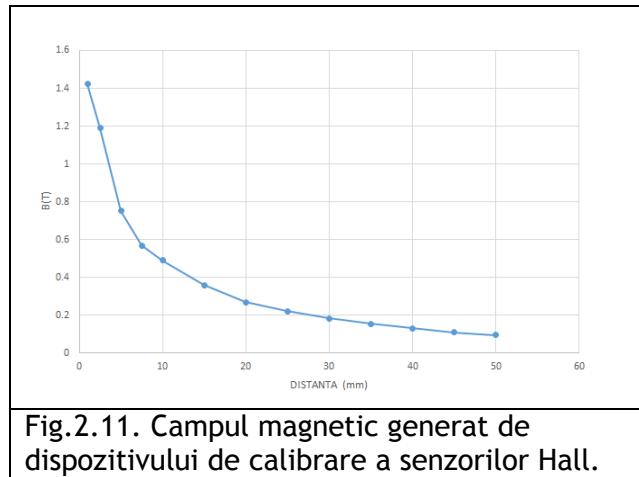


Fig. 2.10. Dispozitivul de calibrare asamblat.

In Fig. 2.10. este prezentat dispozitivul de calibrare a senzorilor Hall ai dispozitivului matricial de masura a campului magnetic dipolar. Cu acest dispozitiv se calibreaza senzorii magnetici in vederea msurarii campuui amgentic dipolar al magentului. In fig. 2.11. ese prezentat rezultatul calibrarii acestui dispozitiv.

Rezultatele masurarii campului magnetic



Rezultatele obtionute in cadrul proiectului:

- *Elaborare modele conceptuale, modelari numerice:* elaborarea modelului conceptual de solenoid supraconductor, elaborarea modelului conceptual de magnet dipolar cu intrefier variabil, modelarea numerica a campului magnetic generat de solenoidul supraconductor, modelarea numerica a campului magnetic generat de magnetul dipolar cu intrefier variabil.
- *Proiectare modele experimentale de:* solenoid supraconductor, magnet cu intrefier variabil. Modele de calcul pentru dimensionarea acestora in scopul obtinerii parametrilor functionali previzionati.
- *Realizarea desenelor de executie ale celor doua modele experimentale.*
- *Realizarea a doua modele experimentale:* solenoid supraconductor si magnet cu intrefier variabil.
- *Testarea experimentală a modelelor experimentale de:* solenoid supraconductor, magnet cu intrefier variabil.

PN19310304 - Sisteme mecatronice pentru control, poziționare și monitorizare, cu aplicații în domeniul spațial, al acceleratoarelor de particule și al automatizărilor industriale

În cadrul proiectului PN19310304 - *Sisteme mecatronice pentru control, poziționare și monitorizare, cu aplicații în domeniul spațial, al acceleratoarelor de particule și al automatizărilor industriale*, în anul 2019 au fost derulate următoarele activități:

În cadrul fazei 1 - *Analiza comportamentului termic și fluidic al principalelor tipuri de electromagneți pentru acceleratoare de particule*, a fost elaborat un studiu cu privire la analiza comportamentului termic și fluidic al electromagneților normal-conductori pentru acceleratoare de particule. A fost prezentată implicarea institutului ICPE-CA în proiectul internațional FAIR, proiect în cadrul căruia sunt realizați, testați și livrați un număr de 119 electromagneți normal-conductori, care vor fi instalați într-unul dintre acceleratoarele care vor alcătui FAIR. Electromagneții realizați de ICPE-CA au fost descriși din punct de vedere al construcției (fig. 1) și performanțelor, cu evidențierea structurii și caracteristicilor sistemelor de răcire ale acestor electromagneți.

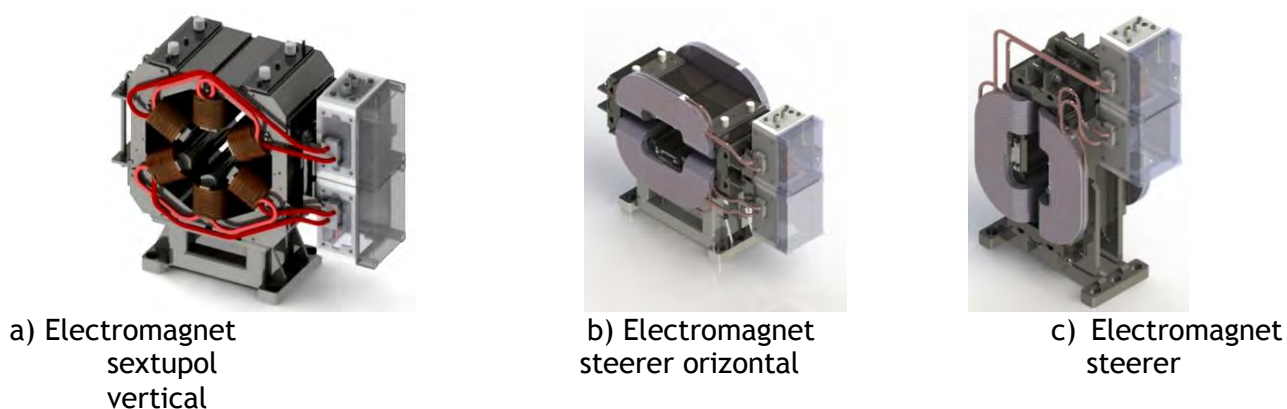


Figura 1

Pentru a putea realiza în cadrul ICPE-CA caracterizări complete ale unor electromagneți normal-conductori de tipul celor realizați în cadrul proiectului FAIR, dar și a altor tipodimensiuni de electromagneți destinați pentru alte acceleratoare de particule, a fost elaborată modalitatea de calcul care permite analiza comportamentului termic și fluidic al electromagneților și a fost elaborată schema standului care permite analiza experimentală a acestui comportament (fig. 2).

Au fost studiate posibilitățile de realizare a reglajului de presiune, elaborându-se și două soluții constructive ale regulatorului de presiune din componența standului (fig. 3 și 4).

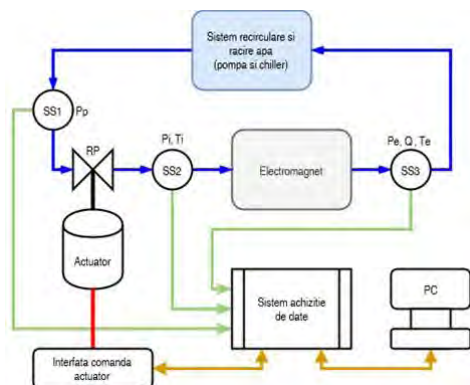


Figura 2

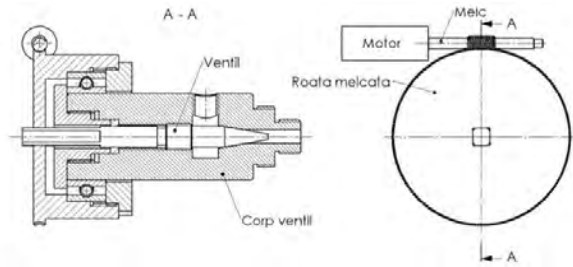


Figura 3

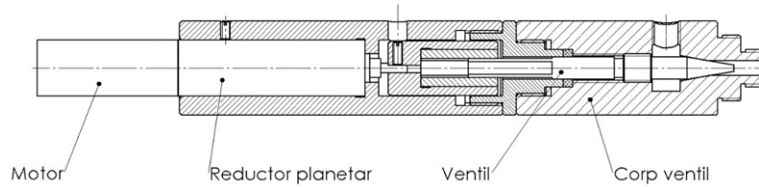


Figura 4

Au fost analizate și s-au propus soluții tehnice și comerciale pentru toate celelalte componente ale standului (senzori de presiune, debit și temperatură, driver motor regulator, interfețe, plăci de achiziție etc.).

În cadrul fazei 2 - *Analiza comportamentului static și dinamic al componentelor CMG și a ansamblului acestuia. Alternative de design pentru mașinile electrice și sistemele de lăgăruire din componența CMG*, a fost elaborat un studiu privind analiza sistemului CMG și a componentelor din structura acestuia. Au fost prezentate aspectele teoretice și de calcul ale sistemelor de control al poziției utilizate în domeniul aerospațial, cu evidențierea schemei bloc a unui ACS - *Attitude Control System*. S-a făcut o analiză a perturbațiilor care pot influența poziția vehiculelor spațiale și s-au prezentat principalele tipuri de actuatoare utilizate în construcția ACS. A fost prezentată schema de principiu (fig. 6) a unui CMG - *Control Momentum Gyroscope*, sistem care este studiat în cadrul obiectivului O2 al proiectului.

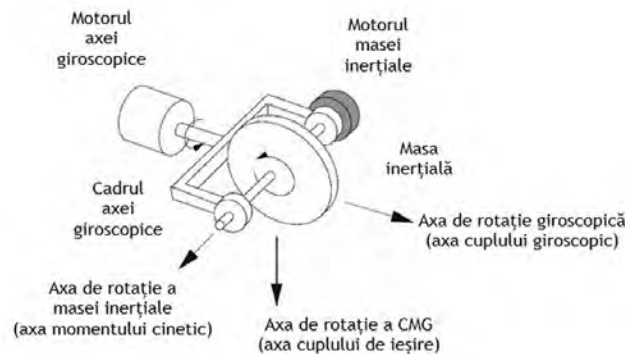


Figura 6

S-a analizat structura unui CMG (fig. 7), precum și elementele componente ale acestuia: ansamblul volant, motorul de acționare al volantei, volantul, sistemul de lăgăruire, motorul giroscopului, slip ring-ul, sistemul de comandă și control.

S-a efectuat o analiză a comportamentului static și dinamic al sistemului CMG, din punct de vedere al efectului giroscopic, al rigidității giroscopice, al comportamentului dinamic și al posibilităților de eliminare a dezechilibrelor dinamice.

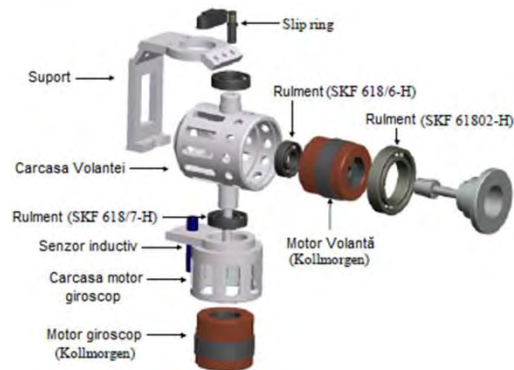


Figura 7

Au fost elaborate alternative de design pentru motoarele de acționare utilizate în structura CMG, a fost efectuată o analiză a structurii sistemului de comandă și control, a senzorilor necesari, a interfețelor și protocoalelor de comunicare utilizabile. De asemenea, au fost prezentate posibilitățile de realizare a sistemelor de lăgăruire din componența CMG.

În cadrul fazei 3 - *Elaborarea proiectului de execuție al standului pentru caracterizarea comportamentului termic al electromagneților. Realizarea regulatorului de presiune și achiziția componentelor și a aparatelor de măsură necesare. Realizarea standului de caracterizare*, pe baza studiului efectuat în prima fază a proiectului, s-a procedat la conceperea soluției constructive a standului. Schema constructivă prezentată în fig. 2 a fost modelată 3D cu ajutorul unui software de proiectare specializat (SolidWorks), iar apoi, cu ajutorul aceluiași software s-a procedat la elaborarea proiectului de execuție al standului de caracterizare. În fig. 8 este prezentat modelul 3D al regulatorului de presiune conceput, iar în fig. 9 este prezentat desenul de execuție al ansamblului standului.

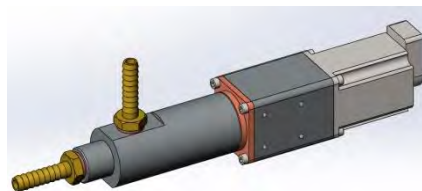


Figura 8

Pe baza proiectului de execuție elaborat s-a trecut la realizarea componentelor care intră în alcătuirea regulatorului de presiune și a standului, precum și la achiziția componentelor realizate de către producători specializați (senzorii de debit, temperatură și presiune, precum și componentele sistemului de comandă și control al standului).

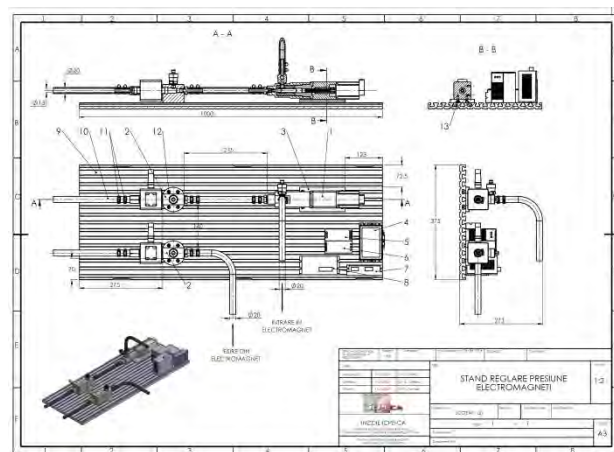


Figura 9

După execuția și/sau achiziția componentelor s-a procedat la asamblarea modelului experimental de regulator de presiune (prezentat în fig. 10) și apoi la asamblarea modelului experimental al standului (prezentat în fig. 11).

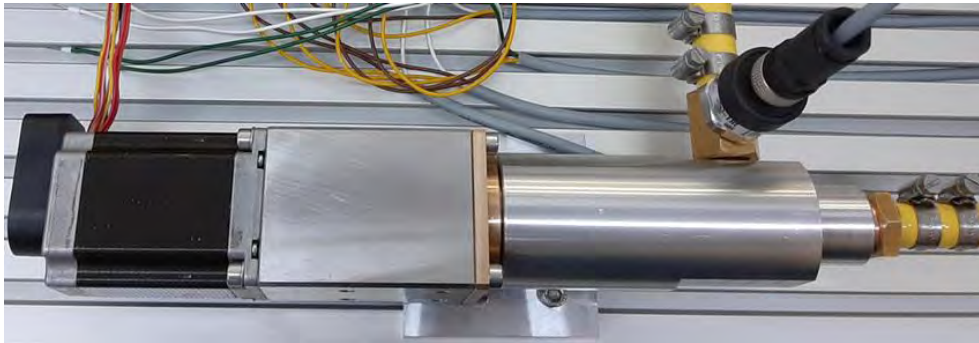
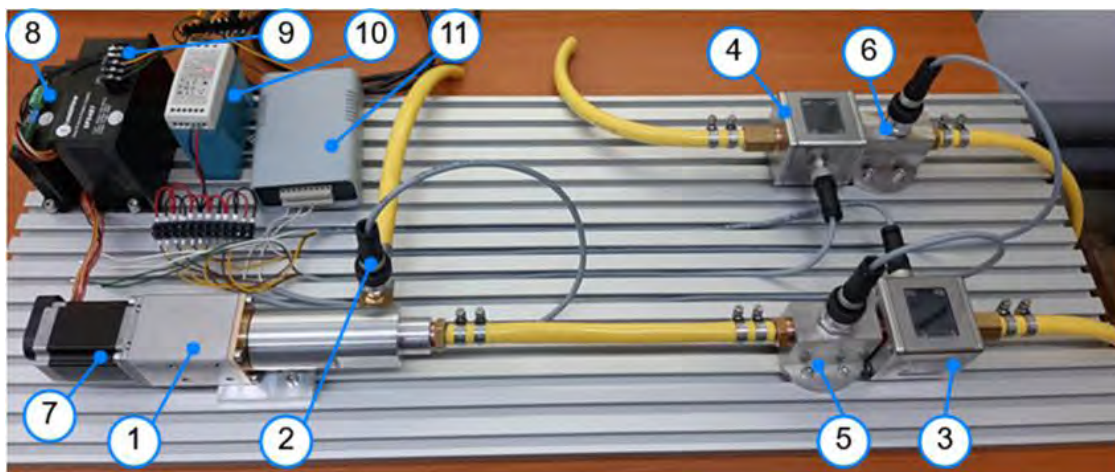


Figura 10



Figura

11

Rezultatele obtinute in cadrul proiectului:

- Studiu privind comportamentul hidraulic și termic al electromagneților normal-conductori pentru acceleratoare de particule și a fost prezentată modalitatea detaliată de calcul a pierderilor locale și liniare de presiune care apar pe circuitele de răcire ale electromagneților, precum și a debitului de fluid de răcire necesar pentru preluarea pierderilor ohmice pe bobinele electromagneților.
- A fost elaborată schema standului de caracterizare termică și fluidică a electromagneților normal-conductori pentru acceleratoare de particule, cu evidențierea și prezentarea detaliată a tuturor componentelor acestui stand și au fost prezentate două soluții constructive pentru realizarea componentei principale a standului - regulatorul de presiune, a fost analizat comportamentul acestuia din punct de vedere al caracteristicii de reglaj și a fost justificată alegerea variantei constructive pentru elementele care fac efectiv reglajul, acul ventil și scaunul acestuia. De asemenea, au fost descrise toate elementele care intervin în procesele de acționare, de comandă și control, de achiziție și prelucrare a datelor măsurate (actuatorul regulatorului, driverul și interfața de comandă a acestuia, placa de achiziție, software-ul necesar) și au fost prezentate soluții tehnice și comerciale care pot fi aplicate pentru realizarea efectivă a standului de caracterizare.
- Studiu privind sistemele de control al poziției utilizate pe vehiculele spațiale. A fost prezentat rolul sistemelor de control al poziției ACS și au fost analizate actuatorile utilizate în construcția ACS. Au fost prezentate tipurile de dispozitive de control al momentului, efectuându-se o analiză detaliată a sistemelor de control al momentului de tip CMG. A fost efectuată o analiză a

comportamentului static și dinamic al CMG, a fost descris principiul de funcționare al CMG și a fost prezentată modalitatea de determinare a cuplului giroscopic rezultat la ieșirea CMG.

- A fost făcută o analiză a tipurilor de motoare care pot fi utilizate pentru acționarea CMG și au fost prezentate caracteristicile principale ale motoarelor adoptate pentru a fi utilizate pentru realizarea modelului funcțional. A fost prezentat rolul sistemului de comandă și control al unui CMG și tipurile de control ce pot fi utilizate, a fost elaborată schema sistemului de comandă și control, au fost descriși senzorii care echipează sistemele de comandă și control și s-au analizat alternativele de design privind sistemele de lăgăruire care pot fi utilizate în construcția CMG.
- Proiectul de execuție al standului de caracterizare a comportamentului termic al electromagneților utilizați în cadrul acceleratoarelor de particule.
- Pe baza proiectului de execuție elaborat, a fost realizat modelul experimental al regulatorului de presiune cu comandă digitală, utilizat pentru aplicarea la intrarea în circuitul de răcire al electromagnetului a valorii prescrise pentru funcționarea optimă a produsului din punct de vedere al comportamentului termic și fluidic.
- De asemenea, tot pe baza proiectului de execuție elaborat, a fost realizat și modelul experimental al standului pentru caracterizarea comportamentului termic al electromagneților utilizați în cadrul acceleratoarelor de particule, stand ce include regulatorul de presiune cu comandă digitală.