

INFLUENȚA PROCESELOR INDUSTRIALE DE FABRICARE A MATERIALELOR PE BAZĂ DE CAOLIN ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ȘI ELECTRICE, ÎN RELAȚIE CU MICROSTRUCTURA ACESTORA

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea Politehnica din Timișoara
în domeniul INGINERIE INDUSTRIALĂ
de către

Ing. Dorel Buncianu

Conducător științific: Prof.univ.em.dr.ing. Mihai Jădăneanț

Referenți științifici: Prof. univ. dr. ing. Joseph Absi
Conf. univ. dr. ing. Nicolas Tessier-Doyen
Prof. univ. dr. ing. Viorel-Aurel Șerban

Data susținerii tezei: 04 aprilie 2016

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 2. Chimie | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 3. Energetică | 12. Ingineria sistemelor |
| 4. Ingineria Chimică | 13. Inginerie energetică |
| 5. Inginerie Civilă | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 6. Inginerie Electrică | 15. Ingineria materialelor |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 16. Inginerie și Management |
| 8. Inginerie Industrială | 17. Arhitectură |
| 9. Inginerie Mecanică | 18. Inginerie civilă și instalații |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2016

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității în cadrul Departamentului Mașini Mecanice, Utilaje și Transporturi din cadrul Facultății de Mecanică, Universitatea Politehnică Timișoara, și în cadrul Centrului European de Ceramică, Limoges – Franța, pe perioada octombrie 2012 – aprilie 2016.

Lucrarea reprezintă în sine realizarea unui material compozit care este format din rășină poliestică și pudre minerale naturale, în vederea utilizării acestuia în industria energetică. Prin realizarea acestui material se urmărește pe de o parte reducerea consumului de materiale polimerice, care sunt nocive pentru mediul înconjurător, prin introducerea de pudre naturale, iar pe de altă parte îmbunătățirea performanțelor mecanice și reducerea prețului de producere al acestora.

Utilizarea pudrelor minerale în amestec cu rășina poliestică dau materialului rezultat proprietăți mecanice și electrice superioare față de rășina fără pudră.

Concluzia principală a lucrării o reprezintă faptul că folosirea pudrelor naturale în vederea armării rășinilor poliesterice duce la o reducere a consumului acestora de până la 30%, iar încercările experimentale arată o îmbunătățire considerabilă a caracteristicilor mecanice și electrice. Cercetările pentru fabricarea acestor materiale au fost realizate atât teoretic cât și experimental, subliniindu-se parametrii principali ce influențează procesul de obținere a materialului compozit. În finalul acestei lucrări am realizat un izolator electric CI 20 kV - 70kN, destinat aplicațiilor industriale pentru liniile de înaltă tensiune.

Rezultatele obținute în acest domeniu concretizează o activitate intensă derulată pe întreaga perioadă de desfășurare a programului de cercetare științifică, atât în țară cât și în străinătate.

Doresc să mulțumesc în mod special conducătorului de doctorat, Prof.dr.ing. Mihai JĂDĂNEANȚ și, totodată, domnului Prof.univ.dr.ing. Viorel-Aurel SERBAN, care mi-au oferit ajutorul în toate circumstanțele aferente finalizării tezei de doctorat, precum și pentru coordonarea competentă și profesionalismul deosebit care mi-au fost model atât pe plan personal, profesional cât și științific.

Amintesc cu recunoștință numele celor trei coordonatori științifici, Professeur Dr.Eng. Joseph ABSI, Maître de Conférences Dr.Eng. Nicolas Tessier-Doyen și Maître de Conférences Dr.Eng. Fabien COURREGES de la Universitatea IUT Limoges, Laboratoarele SPCTS, Centrul European de Ceramică, pentru sprijinul și încrederea acordată de-a lungul acestei activități de cercetare. De asemenea țin să mulțumesc doamnei Prof.univ.dr.ing Lia DOLGA și doamnei Asist.Univ.Dr. Hannelore Elfride FILIPESCU de la Departamentul de Relații Internaționale din cadrul Universității POLITEHNICA Timișoara.

Pe parcursul tezei de cercetare, un deosebit rol l-au avut colegii din cadrul Universității Politehnice Timișoara, din cadrul IUT Limoges și a centrului European de Ceramică – SPCTS Limoges, Franța, dar și colegii din cadrul Universității M'hamed Bougara din Boumerdes, Algeria, alături de care am avut rezultate științifice impresionante. Țin să amintesc și numele Prof. Dr. Bezzazi Boudjema și a Maître de Conférences Dr. Amar Irekti.

Nu în ultimul rând, recunoștința se îndreaptă spre familia mea care mi-a dăruit de-a lungul acestei perioade întregul suport necesar pentru finalizarea lucrării, înțelegerea și dragostea de care am avut nevoie. Le sunt profund recunoscător !

Timișoara 4 aprilie 2016

Ing. Dorel BUNCIANU

Dedic această lucrare
Familiei și tuturor prietenilor mei;
Tuturor colaboratorilor mulțumiri pentru sprijinul acordat.

Buncianu, Dorel

Influența proceselor industriale de fabricare a materialelor pe bază de caolin asupra proprietăților mecanice și electrice, în relație cu microstructura acestora

Teze de doctorat ale UPT, Seria 8, Nr. 66, Editura Politehnica, 2016, 208 pagini, 118 figuri, 46 tabele.

ISSN:1842-8967

ISBN:978-606-35-0054-1

Cuvinte cheie:

Rășini epoxidice, rășini poliesterice, șarje naturale, încercări mecanice,

Rezumat,

Tema principală abordată în această teză o reprezintă studiul unor materiale compozite realizate pe bază de rășini poliesterice și șarje de caolin și metacaolin în diferite procentaje. Scopul principal este acela de a cerceta și analiza diferite tipuri de materiale organice din familia filosilicatelor (caolin) dar și a diferitelor familii de rășini (epoxidice, poliesterice și acrilice) pentru observarea comportamentului mecanic al acestora în momentul introducerii unei cantități de pudră ce are o granulometrie și un procentaj diferit. După realizarea încercărilor mecanice și electrice, scopul final al acestor materiale este acela de a fi utilizate în construcția izolatoarelor electrice de tip CI 20 kV 70kN, destinate utilizării industriale.

Teza de doctorat abordează interdisciplinar cercetarea într-un domeniu de larg interes pe plan european, anume acela al utilizării și valorificării resurselor naturale, iar în cazul particular, am tratat în conținutul lucrării caracteristicile mecanice și electrice ale materialelor compozite rezultate în urma amestecului între rășină poliestică și pudră minerală. Procesul de fabricare al epruvetelor și realizarea încercărilor mecanice și electrice au fost efectuate respectând normele în vigoare, fără a produce nici un impact negativ asupra mediului înconjurător. S-au experimentat comparativ mai multe epruvete de încercare (mecanice și electrice) realizate din rășină poliestică și diferite fracții volumice de pudră, atât pentru caolin, cât și pentru metacaolin. Rezultatele astfel obținute arată că introducerea unei cantități de 10% volumice de pudră de caolin și 15% volumice de pudră de metacaolin duce la obținerea unor rezultate ce înregistrează valoarea maximă la încercările mecanice de tracțiune și șoc, valori confirmate de valorile modulului de elasticitate.

În teză mai sunt prezentate rezultatele obținute experimental care au fost valorificate prin construirea unui izoaltor electric, tip CI 20kV 70kN care poate fi utilizat în industrie.

CUPRINS

Lista de figuri.....	8
Lista de tabele	11
Lista de notații și abrevieri	12
Cap. 1. Aspecte generale privind izolatoarele electrice.....	13
1.1. Generalități. Actualitatea temei	13
1.2. Obiectivele și structura tezei	15
1.3. Date socio-economice	18
1.3.1. Avantaje și dezavantaje	18
1.3.2. Studiu ecologic.....	19
1.4. Domenii de aplicare și utilizare.....	19
1.4.1. Utilizarea materialelor compozite în construcția de clădiri	19
1.4.2. Utilizarea materialelor compozite pentru lucrări hidraulice	20
Cap. 2. Materiale electroizolante.....	21
2.1. Caolinul.....	21
2.1.1. Prezentare	21
2.1.2. Domenii de utilizare a caolinului	22
2.1.2.1. Proprietățile caolinului	23
2.1.2.2. Compoziția chimică	23
2.1.2.3. Structura cristalină	24
2.1.2.4. Transformarea termică a caolinitelor	24
2.2. Metacaolinul	26
2.2.1. Definiția și obținerea metacaolinelor	26
2.2.2. Structura cristalină	26
2.2.3. Compoziția chimică a metacaolinelor.....	27
2.3. Tipuri și structuri de rășini	28
2.3.1. Definiții, clasificare	28
2.3.1.1. Definiții	28
2.3.1.2. Clasificarea materialelor compozite	29
2.3.1.3. Elemente constitutive	31
2.3.1.4. Clasificarea rășinilor	31
2.3.1.4.1. Rășinile termoplastice (TP)	32
2.3.1.4.2. Rășinile termorigide (TD)	33
2.3.1.4.3. Rășinile poliesterice	37
2.3.2. Proprietățile rășinilor poliesterice	41
2.3.2.1. Proprietățile mecanice ale rășinilor poliesterice	41
2.3.2.2. Proprietăți termice	42
2.3.2.3. Proprietăți electrice	43
2.3.2.4. Rășinile poliesterice biologice	44
2.3.2.5. Retragera (contractarea) rășinilor	44
2.3.3. Armăturile	44
2.3.3.1. Diferite tipuri de armături/șarje	45
2.3.3.2. Șarje particular armate.....	45
2.3.3.3. Șarje particular inerte	45
2.3.3.4. Armăturile fibroase	46

2.3.3.5. Interfața șarjă/matrice	47
2.4. Șarjele	48
2.4.1. Amestecul și dispersia șarjelor în polimere	49
2.4.2. Dispersia de micro-șarje în polimeri	49
2.4.3. Tehnici de dispersie	50
2.4.3.1. Amestecul prin ultrasunete	50
2.4.3.2. Efectul șarjei asupra retragerii	51
2.4.4. Proprietăți mecanice	51
2.4.4.1. Elasticitatea	51
2.4.4.2. Proprietăți vâscoelastice	52
2.4.4.3. Plasticitatea și ruperea materialelor polimerice	52
2.4.5. Morfologia materialelor compozite	52
2.4.5.1. Efectul polimerilor asupra temperaturii de tranziție vitroase (rigidizare)	52
2.4.5.2. Efectul asupra cristalizării materialului	52
2.4.6. Proprietăți termice	53
Cap. 3. Materiale și tehnici experimentale	55
3.1. Tehnici de analiză	58
3.1.1. Masa volumică a materialelor granulare	58
3.1.2. Suprafața specifică determinată prin BET	59
3.1.3. Metoda de analiză a comportamentului termic ATD și ATG	60
3.2. Caracteristicile materialelor compozite	61
3.2.1. Determinarea masei volumice	61
3.2.2. Difractometria cu raze X (DRX)	62
3.2.3. Microscopia Electronică de Baleiaj (MEB)	62
3.3. Caracterizarea diferitelor materiale utilizate	63
3.3.1. Caracterizarea matricei	63
3.3.2. Solvenți utilizați	64
3.4. Caracterizarea șarjelor minerale	64
3.4.1. Caolinul	65
3.4.1.1. Compoziția chimică a caolinului	65
3.4.1.2. Pierderea în foc (P.F)	65
3.4.1.3. Pierderea umidității șarjei de material	66
3.4.1.4. Distribuția granulometrică a șarjei de caolin	66
3.4.1.5. Compoziția mineralogică obținută prin DRX	67
3.4.2. Metacaolinul	67
3.5. Prepararea eșantioanelor	69
3.6. Prepararea epruvetelor pentru caracterizarea acestora	71
3.6.1. Prepararea epruvetelor pentru MEB și DRX	71
3.6.2. Prepararea epruvetelor de tracțiune	72
3.6.3. Prepararea epruvetelor pentru încercarea la șoc	73
3.6.4. Prepararea epruvetelor pentru încercările electrice	73
3.7. Încercări experimentale	73
3.7.1. Încercări mecanice (tracțiune)	74
3.7.2. Încercarea la flexiune	75
3.7.3. Încercarea la șoc	75
3.7.4. Încercările electrice	76
3.8. Caracterizarea prin ultrasunete a materialelor compozite încărcate	77
3.8.1. Măsurarea undelor longitudinale	78
3.8.2. Măsurători în unde transversale	78

3.9. Analiza asupra familiilor de rășini	79
3.10. Sinteza articolelor publicate	83
Cap. 4. Măsurători și rezultate experimentale	84
4.1. Analize și rezultate ale materialelor compozite	86
4.1.1. Prepararea eșantioanelor din pudră.....	86
4.1.2. Imagine analizată utilizând OOF2	88
4.1.3. Analiza unei imagini folosind programul Abaqus	89
4.1.4. Determinarea procentajului de pori cu ajutorul OOF2	93
4.1.5. Determinarea conductivității termice.....	97
4.1.6. Variația dimensiunilor în funcție de temperaturile de coacere	101
4.1.7. Valorile masei volumice determinate experimental	102
4.1.8. Simularea transferului de caldura prin corpul unui eșantion cu ajutorul programului Abaqus	104
4.2. Rezultate experimentale obținute în urma încercărilor mecanice pentru materialele compozite	106
4.2.1. Rezultate obținute în urma încercărilor pe materiale compozite formate din rășini epoxidice și șarje de caolin	106
4.2.2. Rezultate obținute în urma încercărilor pe materiale compozite formate din rășini poliesterice și șarje de caolin	113
4.2.3. Rezultate obținute în urma încercărilor pe materiale compozite formate din rășini poliesterice și șarje de metacaolin	116
4.2.4. Încercarea la șoc pentru matrice și diferite șarje de caolin și metacaolin	119
4.2.5. Controlul cu ultrasunete realizat asupra epruvetelor încărcate cu șarje de caolin.....	121
4.2.6. Controlul cu ultrasunete realizate asupra epruvetelor încărcate cu șarje de metacaolin.....	124
4.2.7. Compararea rezultatelor obținute în urma măsurătorilor efectuate cu ajutorul undelor ultrasonore a rășinei poliesterice cu șarje de caolin/metacaolin	127
4.3. Încercări electrice.....	129
4.3.1. Prepararea eșantioanelor	130
4.3.2. Prezentarea echipamentelor și rezultatele măsurătorilor electrice	130
4.4. Construirea unui modul din materialul studiat	134
Cap. 5. Concluzii. Contribuții personale.....	137
5.1. Conținutul tezei.....	137
5.2. Concluzii privind investigațiile experimentale	138
5.3. Contribuții teoretice și experimentale.....	140
5.4. Contribuții personale.....	141
5.5. Perspective de dezvoltare a temei	143
5.6. Articole publicate.....	143
Cap. 6. Contribuții personale și elemente de continuitate a studiului de față	145
6.1. Contribuții personale.....	145
6.2. Perspective de dezvoltare a temei	146
Bibliografie	147
Anexe	152
Abstract	167

LISTA DE FIGURI

Figura 1.1. Prometeu înlănțuit pe muntele Kazbek.	13
Figura 1.2. Oameni preistorici în jurul focului.	13
Figura 1.3. Fulgere în apropierea unor păduri	14
Figura 1.4. Izolatori electrici din porțelan și sticlă.....	14
Figura 1.5. Diferite sectoare de utilizare a materialelor compozite.....	18
Figura 2.1. Caolin BiP	23
Figura 2.2. Structura cristalină a caolinitelor	24
Figura 2.3. Schema dezvoltată a structurii unui caolinit	24
Figura 2.4. ATD caolinite.....	25
Figura 2.5. Imaginea metacaolinului obținuta cu ajutorul Microscopului Electronic cu Baleiaj	26
Figura 2.6. Structura cristalină determinată de Brindley și Nakahira	27
Figura 2.7. Alcătuirea materialului compozit	29
Figura 2.8. Organigrama principalelor familii de matrici	29
Figura 2.9. Organigrama de clasificare a materialelor compozite in funcție de armătură	30
Figura 2.10. Elementele constitutive ale unui material compozit	31
Figura 2.11. Prezentarea chimică a principalelor grupe contitutive de DGEBA	34
Figura 2.12. Sinteza DGEBA	35
Figura 2.13. Diversi întăritori folosiți pentru reticularea rășinilor epoxidice	36
Figura 2.14. Compoziția chimică a unor întăritori folosiți la rășinilor epoxidice	37
Figura 2.15. Reacții de copolimerizare la reticularea rășinilor epoxidice.....	39
Figura 2.16. Formarea rășinilor poliesterice.....	39
Figura 2.17. Reacția de reticulare a rășinilor poliesterice.....	40
Figura 2.18. Diferite tipuri de solicitări mecanice.....	41
Figura 2.19. Comportamentul unui material supus la o solicitare mecanică.....	42
Figura 2.20. Sintetizarea diferitelor fenomene de degradare și rupere în funcție de timp și de câmp electric.....	43
Figura 2.21. Schema diferitelor etape de dispersie și distribuție	49
Figura 2.22. Diferite tipuri de compozite rezultate în urma interacțiunii foilor de silicat și polimer	50
Figura 3.1. Granulometrul laser	58
Figura 3.2. Picnometrul AccuPyc 1330	58
Figura 3.3. BET tristar II Analizor de suprafata specifica	59
Figura 3.4. Echipamentul de analiză ATD și ATG	60
Figura 3.5. Difractometrul cu raze X.....	62
Figura 3.6. Microscop Electronic de Baleiaj.....	63
Figura 3.7. Moară electrică cu bile.....	64
Figura 3.8. Etapele de determinare a P.F	65
Figura 3.9. Determinarea ratei umidității șarjelor	66
Figura 3.10. Distribuția granulometrică a particulelor de caolin (K).....	67
Figura 3.11. Compoziția mineralogică a caolinului	67
Figura 3.12. Curba ATD al materialelor studiate	68
Figura 3.13. Curba ATG al materialelor studiate	68
Figura 3.14. Distribuția granulometrică a particulelor de metacaolin	69
Figura 3.15. Compoziția mineralogică a metacaolinului	69

Figura 3.16. Baia ultrasonică	70
Figura 3.17. Epruvete de tracțiune	70
Figura 3.18. Prezentarea schematică a epruvetelor de încercare la tracțiune	70
Figura 3.19. Etapele de pregătire a probelor pentru MEB și DRX	72
Figura 3.20. Procesul de fabricare al epruvetelor de tracțiune	73
Figura 3.21. Mașină pentru încercări mecanice LLOYD EZ-20	74
Figura 3.22. Mașină de încercări universală EZ 20	75
Figura 3.23. Aparat pentru efectuarea încercărilor de șoc	76
Figura 3.24. Echipamentele pentru efectuarea încercărilor electrice	77
Figura 3.25. Echipamente pentru realiarea încercărilor ultrasonice	77
Figura 3.26. Rezultatele încercărilor la tracțiune a diferitelor tipuri de rășini fără adaos de pudră	80
Figura 3.27. Rezultatele încercărilor la tracțiune a diferitelor tipuri de rășini fără adaos de pudră	81
Figura 3.28. Rata șarjei de caolin de 10% în rășina acrilică KM-U	82
Figura 4.1. Modul de preparare al pastilelor de argilă	87
Figura 4.2. Schema protocolului de coacere a pastilelor de argilă	87
Figura 4.3 Pastilele de argilă înglobate în rășină	88
Figura 4.4. Aparatul de metalizare al eșantioanelor	88
Figura 4.5. Exemplul unei imagini tratată digital utilizând OOF2	89
Figura 4.6. Rezultatul etapei de segmentare și identificare a punctelor în coordonate x,y,z realizat de softul OOF2	90
Figura 4.7. Imaginea segmentată cu ajutorul OOF2 și transferată în Abaqus	91
Figura 4.8. Etapele de analiza ale unei imagini pentru fiecare tip de temperatură ..	92
Figura 4.9. Influența temperaturii asupra dimensiunilor materialului	102
Figura 4.10. Transferul de temperatură prin corpul materialului	105
Figura 4.11. Evoluția conductivității în funcție de temperatură	106
Figura 4.12. Distribuția granulometrică	107
Figura 4.13. Evoluția forței și a deformării epruvetelor cu caolin brut K3	108
Figura 4.14. Evoluția forței de tracțiune în funcție de volumul de pudră	109
Figura 4.15. Evoluția alungirii în funcție de volumul de pudră	109
Figura 4.16. Evoluția modulului Young în funcție de volumul de pudră	110
Figura 4.17. Evoluția forței de tracțiune și a deformării epruvetelor cu caolin fin K12	110
Figura 4.18. Evoluția forței de tracțiune în funcție de volumul de pudră fină K12.	111
Figura 4.19. Evoluția alungirii în funcție de volumul de pudră fina K12	112
Figura 4.20. Evoluția modulului Young în funcție de volumul de pudră fină K12 ..	112
Figura 4.21. Evoluția modulului YOUNG în funcție de procentajul de pudră	113
Figura 4.22. Curba de tracțiune a rășinei polisterice și caolin	114
Figura 4.23. Evoluția forței în funcție de volumul de pudră de caolin	115
Figura 4.24. Evoluția alungirii materialului în funcție de volumul de pudră de caolin .	115
Figura 4.25. Evoluția modulului Young în funcție de volumul de pudră de caolin ..	116
Figura 4.26. Curba de tracțiune a rășinei polisterice si metacaolin	117
Figura 4.27. Evoluția forței în funcție de volumul de pudră de metacaolin	118
Figura 4.28. Evoluția alungirii materialului în funcție de volumul de pudră de metacaolin	118
Figura 4.29. Evoluția modulului Young în funcție de volumul de pudră de metacaolin	119
Figura 4.30. Comportamentul la șoc al epruvetelor supuse încercării	120
Figura 4.31. Comportamentul la șoc al celor trei materiale supuse încercării	121
Figura 4.32. Semnalul undelor pentru matrice fără pudră de material	122
Figura 4.33. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de caolin K-5%	122

Figura 4.34. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de caolin K-10%.....	122
Figura 4.35. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de caolin K-15%.....	123
Figura 4.36. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de caolin K-20%.....	123
Figura 4.37 Evoluția modulului Young în funcție de pudră de caolin	124
Figura 4.38. Semnalul undelor pentru matrice fără pudră.....	125
Figura 4.39. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-5%	125
Figura 4.40. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-10% ...	125
Figura 4.41. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-15% ...	126
Figura 4.42. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-20% ...	126
Figura 4.43. Evoluția modulului Young în funcție de pudră de metacaolin	126
Figura 4.44. Compararea modulului de elasticitate pentru pudrele de caolin, respectiv de metacaolin.....	127
Figura 4.45. Compararea vitezei longitudinale pentru pudrele de caolin, respectiv de metacaolin	128
Figura 4.46. Compararea vitezei transversale pentru pudrele de caolin, respectiv de metacaolin	128
Figura 4.47. Măsurarea rezistivității prin metoda de măsurare în două puncte ...	129
Figura 4.48 Prezentarea eșantioanelor pregătite pentru realizarea încercărilor electrice	130
Figura 4.49 Echipamentul de încercare al eșantioanelor din materiale compozite pentru comportamentul sub tensiune	130
Figura 4.50. Comportamentul dielectric al rășinei poliesterice încărcate	132
Figura 4.51. Comportamentul conductivității electrice al rășinei poliesterice încărcate	133
Figura 4.52. Comportamentul rezistivității electrice al rășinei poliesterice încărcate ..	133
Figura 4.53. Tija izolatorului electric și capetii de armare	134
Figura 4.54. Matrița inferioară și superioară	135
Figura 4.55. Matrița și tija izolatorului electric pregătite de turnare	135
Figura 4.56. Matrița și izolatorul electric	136
Figura 4.57. Tija izolatorului și forma finală a izolatorului C II 20kV 70kN	136
Figura 5.1. Rezultatele încercărilor la tracțiune (caolin)	138
Figura 5.2. Rezultatele modulului de elasticitate (caolin)	139
Figura 5.3. Rezultatele încercărilor la tracțiune (metacaolin)	139
Figura 5.4. Rezultatele modulului de elasticitate (metacaolin)	139
Figura 5.5. Rezultatele la încercările prin șoc	140
Figura 5.6. Tija izolatorului și forma finală a izolatorului C II 20kV 70kN	143

LISTA DE TABELE

Tabelul 2.1. Proprietăți generale ale caolinului	74
Tabelul 2.2. Compoziția chimică a caolinului	74
Tabelul 2.3. Exemple de compoziții chimice de metacaolin	79
Tabelul 2.4. Caracteristicile rășinilor termoplastice și termorezistente	80
Tabelul 2.5. Caracteristicile rășinilor termoplastice și termorezistente	86
Tabelul 2.6. Câteva valori Tg ale rășinilor epoxi	88
Tabelul 2.7. Avantajele și inconvenientele rășinilor poliesterice	89
Tabelul 2.8. Proprietățile mecanice ale rășinilor poliesterice	90
Tabelul 2.9. Proprietățile mecanice ale rășinilor poliesterice	91
Tabelul 3.1. Masa volumică a diferitelor materiale	92
Tabelul 3.2. Rezultatele maselor volumice obținute pentru rășină încărcată caolin (K)	93
Tabelul 3.3. Rezultatele maselor volumice obținute pentru rășină încărcată metacaolin	94
Tabelul 3.4. Caracteristicile rășinei POLIESTER 2S conform fișei tehnice a furnizorului	95
Tabelul 3.5. Compoziția chimică a caolinului	96
Tabelul 3.6. Procentajul de pierdere în foc al materialelor (caolin și metacaolin) ...	97
Tabelul 3.7. Procentajul de umiditate a șarjelor utilizate	98
Tabelul 3.8. Valorile la tracțiune pentru rășini fără adaos de pudră	98
Tabelul 3.9. Valorile la tracțiune pentru rășini cu adaos de pudră (caolin)	98
Tabelul 4.1. Procentajul de pori pentru o temperatură de 980°C	100
Tabelul 4.2. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1050°C	101
Tabelul 4.3. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1100°C	102
Tabelul 4.4. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1150°C	103
Tabelul 4.5. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1200°C	104
Tabelul 4.6. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 980 °C	105
Tabelul 4.7. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 1050 °C	106
Tabelul 4.8. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 1100 °C	107
Tabelul 4.9. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 1150 °C	108
Tabelul 4.10. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 1200 °C	109
Tabelul 4.11. Dimensiunile înainte și după coacere a eșantioanelor de argilă	110
Tabelul 4.12. Masa volumică determinată experimental la 980 °C	111
Tabelul 4.13. Masa volumică determinată experimental la 1050 °C	112
Tabelul 4.14. Masa volumică determinată experimental la 1100 °C	113
Tabelul 4.15. Masa volumică determinată experimental la 1150 °C	114
Tabelul 4.16. Masa volumică determinată experimental la 1200 °C	115
Tabelul 4.17. Tabel general al valorilor reprezentând masa volumică	116
Tabelul 4.18. Valorile conductivității termice determinate numeric și experimental ..	117
Tabelul 4.19. Rezultatul încercărilor mecanice	118
Tabelul 4.20. Rezultatul încercărilor mecanice pentru caolin	119
Tabelul 4.21. Rezultatul încercărilor mecanice pentru rășină poliesterică și caolin ..	120
Tabelul 4.22. Rezultatul încercărilor mecanice pentru șarje de metacaolin	121
Tabelul 4.23. Rezultatul încercărilor la șoc a epruvetelor cu caolin	122
Tabelul 4.24. Rezultatul încercărilor la șoc a epruvetelor cu metacaolin	123
Tabelul 4.25. Rezultatele încercărilor prin ultrasunete pentru rășină și caolin	124
Tabelul 4.26. Rezultatele încercărilor prin ultrasunete pentru metacaolin	125
Tabelul 4.27. Rezultatele încercărilor electrice (caolin)	126
Tabelul 4.28. Rezultatele încercărilor electrice (metacaolin)	127

LISTA DE NOTAȚII ȘI ABREVIERI

Simbol	Semnificație	Unitate de măsură
σ	Forța	Pa
ϵ	Deformarea	-
λ, μ	Constante	-
ΔL	Alungirea medie pe direcția forței	m
T_{xy}	Forța de forfecare	Pa
γ_{xv}	Distorsiunea unghiulară sau de forfecare	rd
E	Modulul Young	Pa
G	Modulul de forfecare	Pa
K	Modulul de compresibilitate	Pa
u	Coeficient de putere	-
P	Presiunea	Pa
σ_R	Rezistența la rupere	Pa
γ_s	Energia de suprafață	J•m ⁻²
α	Coeficientul de dilatare termică	K ⁻¹
Φ	Flux termic	W
φ	Densitatea de flux	W•m ⁻²
ρ	Masa volumică	kg•m ⁻³
λ	Conductivitatea termică	W•m ⁻¹ •K ⁻¹
c	Capacitatea calorică	J•mol ⁻¹ •K ⁻¹
C_D	Caldura specifică	J•kg ⁻¹ •K ⁻¹
a_{th}	Difuzivitatea termică	m ² •s ⁻¹
h	Coeficient de schimb superficial de căldură	W•m ⁻² •K ⁻¹
Indice m	Se raportează la matrice	-
Indice p	Se raportează la inclusiuni	-
P	Porozitatea	%

1. INTRODUCERE. GENERALITĂȚI

1.1.Generalități. Actualitatea temei

Mitologia greacă povestește că oamenii muritori au fost ajutați de către titanul Prometeu, care le-a dăruit focul. Pentru că a furat focul din Olimp și l-a dăruit oamenilor, Zeus l-a pedepsit să fie înălțuit de o stâncă pe muntele Kazbek din Caucaz, iar un vultur uriaș să-i devoreze zilnic ficatul.



Figura 1.1. Prometeu înălțuit pe muntele Kazbek. Sursa: Wikipedia

Mitologia este frumoasă, este fascinantă, dar realitatea istorică este cu mult mai prozaică. Probabil că primul contact cu focul avut de către oamenii preistorici, s-a datorat incendierii unor păduri din cauza fulgerelor din timpul furtunilor.

Este cert, că prin contactul oamenilor preistorici cu focul (olimpian sau natural), aceștia și-au schimbat radical modul de viață.

Au început să folosească focul mai întâi pentru prepararea hranei, iar apoi ca ajutor în realizarea de arme și obiecte primitive.

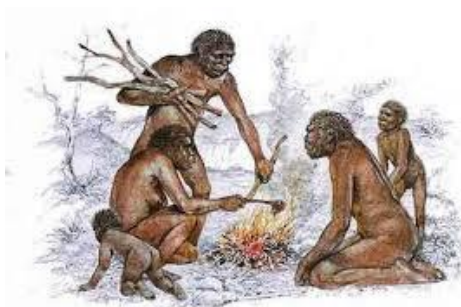


Figura 1.2. Oameni preistorici în jurul focului. Sursa: Wikipedia

Indiferent care a fost ordinea utilizării focului, chiar și acești oameni primitivi au avut de rezolvat o problemă tehnică și anume aceea de a găsi materiale izolatoare termic, pentru a nu se arde... Și presupun că primele materiale izolatoare termic au fost lemnele (până când acestea nu se aprindeau și deveneau combustibil) și oasele de animale.

Am amintit că primele surse de foc probabil au fost incendiile de pădure provocate de fulgere.



Figura 1.3. Fulgere în apropierea unor păduri. Sursa: Wikipedia

Pentru mult timp aceste fenomene naturale nu au fost explicate. Mult mai târziu s-a descoperit electricitatea, descărcările electrice dintre nori și pământ, mecanismul acestor descărcări și modul de apărare împotriva acestora – paratrâznetele descoperite de Benjamin Franklin.

Utilizarea focului a constituit o primă revoluție în viața oamenilor, dar și descoperirea curentului electric și utilizarea la scară planetară a acestuia a însemnat tot o revoluție în istoria omenirii.

Fiecare descoperire lasă un câmp deschis altor cercetări și descoperiri în domenii legate de acestea. Am amintit că legat de foc o primă necesitate a fost cea a găsirii de materiale izolatoare termic. Același lucru a fost valabil și pentru domeniul electricității. S-au căutat materiale bune conducătoare de electricitate, dar și materiale izolatoare electric.

Multe materiale izolatoare termic sunt și bune izolatoare electric, dar cercetările în acest domeniu au condus la dezvoltarea unei adevărate industrii a materialelor izolante electric.

Câteva materiale izolatoare electric au acaparat practic piața izolatoarelor electrice. Se poate aminti porțelanul și sticla.



Figura 1.4. Izolatori electrice din porțelan și sticlă. Sursa: Wikipedia

Evident, materialele electroizolante sunt numeroase, pentru fiecare utilizare punctuală studiindu-se care sunt cele mai bune.

În decursul timpului s-a dezvoltat o știință a materialelor, cu ramificații pentru fiecare domeniu de utilizare a materialelor studiate. Astfel s-au pus la punct o multitudine de rețete de fabricare a materialelor (în teza de față mă refer doar la materialele electroizolatoare).

În contextul prezentat, tema tratată în cadrul acestei lucrări este de actualitate și se justifică prin:

- Necesitatea producerii de noi materiale din care să se poată realiza izolatori electrici cu calități superioare electrice și mecanice;
- Obligativitatea reducerii gradului de poluare, foarte ridicat la nivel global, cu consecințe grave asupra umanității, florei, faunei și echilibrului climatic.

1.2. Obiectivele și structura tezei

Teza se înscrie în efortul general ce trebuie depus pentru găsirea de noi materii prime care să stea la baza realizării de materiale electroizolatoare cu calități superioare mecanice și electrice și cu prețuri de producție cât mai mici.

Obiectivele specifice propuse, în scopul atingerii obiectivului general, sunt următoarele:

- **Alegerea unor materii cu proprietăți mecanice și fizice superioare în realizarea izolatoarelor electrice;**
- **Sintetizarea și caracterizarea microstructurii acestora utilizând un program cunoscut sub denumirea de OOF2, (Finite Element Analysis of Microstructures);**
- **Simularea transferului de căldură prin corpul materialului utilizând programul Abaqus;**
- **Realizarea încercărilor mecanice și electrice pe materialele selectate;**
- **Interpretarea rezultatelor obținute în urma realizării încercărilor;**
- **Realizarea unui izolator electric destinat utilizării industriale pentru linii electrice de 20 kV.**

Etapele perioadei de cercetare propuse sunt:

1. Studiul teoretic al materialelor naturale și polimerice, (4 luni)

2. Cercetări asupra dispersiei materialelor organice de origine naturală în interiorul materialelor polimerice, (3 luni)

3. Cercetări asupra comportamentului microstructurii materialelor folosite ca și armături sub formă de pudră (caolin), prin tratarea termică a acestora la diferite temperaturi (980, 1050, 1100, 1150, 1200 °C): (3 luni)

4. Realizarea materialului compozit prin amestecul de rășină și pudră de material în diferite procentaje și studierea omogenității amestecului, (4 luni)

5. Analiza rezultatelor obținute în urma realizării încercărilor mecanice și electrice, (4 luni)

6. Proiectarea și execuția unui izolator electric destinat utilizării industriale pentru linii electrice de 20 kV, (3 luni)

7. Concluzii generale și finale, respectiv elaborarea propriilor contribuții, (3 luni)

8. Tehnoredactarea tezei, corectarea ei, confruntarea cu referenții, corectarea și prezentarea în departament și susținerea publică. (4 luni)

Prin această lucrare se urmărește realizarea unui material care să respecte întru totul normele europene în vigoare REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), norme aplicate în vederea reducerii poluării, și totodată gasirea unei metode de încurajare a industriei să utilizeze materiale care să fie mai puțin nocive și mult mai prietenoase cu mediul înconjurător.

Rezultatele studiilor și cercetărilor efectuate în scopul atingerii obiectivelor menționate sunt structurate în 5 capitole, precedate de cuprins și lista de abrevieri și notații, în ultima parte regăsindu-se lista cu referințele bibliografice și anexe.

Capitolul I. INTRODUCERE – face o prezentare sintetică a tematicii abordate și conține referiri la oportunitatea și actualitatea subiectului tratat, direcțiile de cercetare și structura tezei.

Se prezintă succint tipurile de izolatoare electrice, materialele electroizolante și proprietățile acestor materiale. Datele socio-economice arată importanța rășinilor în industrie, în domeniul materialelor industriale, dar și avantajele și dezavantajele acestora, iar în finalul primului capitol sunt prezentate domeniile de aplicare și utilizare.

Capitolul II. MATERIALE ELECTROIZOLANTE - După un scurt istoric, în care sunt trecute în revistă principalele materiale, se face prezentarea fiecărui material în parte care este analizat în teza de doctorat. Pentru a fi cât mai explicit, sunt prezentate în detaliu domeniile de utilizare, proprietățile, structura cristalină pentru fiecare tip de material.

În lucrare am studiat trei dintre cele mai utilizate familii de rășini (epoxidice, acrilice și poliesterice) pentru a compara rezultatele obținute, astfel ca, în final, în funcție de performanțele mecanice și electrice, să se decidă asupra cărei familii de rășini se va continua cercetarea.

În ceea ce privește armătura, am utilizat un material ce face parte din categoria fosilicatelor și anume caolinul, iar al doilea material utilizat în această lucrare este metacaolinul, care prezintă un interes major în teza de doctorat datorită proprietăților sale obținute prin aplicarea unui tratament termic.

Dispersia armaturii în interiorul matricei reprezintă de asemenea un interes major, dar mai ales procentajul de armătură introdus. Dintre proprietățile acestora, în teză, sunt prezentate rezultatele obținute în urma încercărilor mecanice și electrice.

Capitolul III. MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE – Sunt prezentate tehnicile de analiză utilizate pentru caracterizarea matricei, a armăturii și a compozitului rezultat în urma amestecului dintre cele două materiale; de asemenea sunt prezentate echipamentele utilizate. Densitatea materialelor granulare a fost determinată cu ajutorul picnometrului cu heliu, model AccuPyc 1330. Pentru determinarea suprafeței specifice am folosit metoda BET, și un echipament tip Tristar II. Metoda de analiză a comportamentului termic ATD, ATG a presupus folosirea unui echipament Setaram, SETSYS Evolution, ce utilizează ca material de referință alumina calcinată la o temperatură de 1500°C.

Microscopul electronic cu baleiaj MEB a fost utilizat atât pentru obținerea imaginilor de pe suprafața eșantioanelor, pentru caracterizarea microstructurii acestora, dar și pentru identificarea zonelor unde există aglomeranți de material care conduc la reducerea proprietăților mecanice.

Un loc important în acest capitol îl ocupă prezentarea etapelor de preparare a epruvetelor pentru efectuarea încercărilor mecanice de tracțiune, șoc și electrice. Caracterizarea prin ultrasunete este prezentată în încheierea capitolului, fiind necesară pentru determinarea modulului de elasticitate.

Capitolul IV. REZULTATE EXPERIMENTALE - În debutul acestui capitol sunt prezentați pașii și procedeul de caracterizare a caolinului și de fabricare a metacaolinului, urmat de prezentarea echipamentelor. Pentru caracterizarea microstructurii materialelor am folosit Microscopul Electronic cu Baleiaj (MEB), iar pentru analiza imaginilor am folosit un program de calculator cunoscut sub denumirea de OOF2. Acest program este capabil să identifice interfețele între material și golurile de aer și de asemenea să redea procentajul de porozitate existent în eșantion.

Acest lucru este necesar pentru studierea conductivității termice în funcție de procentajul de porozitate determinat, dar și pentru compararea rezultatelor obținute numeric cu cele obținute experimental.

După efectuarea acestor analize programul redă imaginea în coordonate numerice. Aceste coordonate sunt transferate în programul Abaqus pentru efectuarea simulării transferului de căldură în corpul materialului. Prezentarea rezultatelor obținute experimental în urma realizării încercărilor mecanice la tracțiune, încercărilor la șoc și electrice sunt de asemenea prezentate în acest capitol.

În finalul acestui capitol este prezentată realizarea unui izolator electric din materialul propus.

Capitolul V. CONCLUZII. CONTRIBUȚII PERSONALE.

Acest capitol este alocat analizării și interpretării rezultatelor obținute, iar în final stabilirea perspectivelor viitoare în vederea continuării studiului asupra reducerii nivelului de contaminare a acestor izolatoare cu diferite materiale poluante existente în atmosferă. Acest lucru este important pentru studiul nostru pentru reducerea scurt-circuitării acestora și distrugerea lor.

Rezultatele experimentale arată că pentru încercările la tracțiune în cazul unei armături sub forma de pudra de caolin, în volum de 10 %, acesta înregistrează o rezistență maximă, iar pentru metacaolin procentajul pentru care se înregistrează valoarea maximă la tracțiune este de 15 %. În ceea ce privesc rezultatele încercărilor electrice valorile optime sunt pentru armături de caolin introduse în procentaj de 10 %, iar pentru metacaolin de 15 %.

1.3. Date socio-economice

În ultimii 30 de ani industria materialelor compozite a cunoscut o creștere considerabilă, datorită dezvoltării economice generale, dar mai ales odată cu introducerea acestor materiale în construcția de generatoare eoliene, în aeronautică, în industria construcției de automobile, dar și în alte aplicații. Materialele compozite beneficiază de o piață mult mai mare în țările dezvoltate din punct de vedere economic.

În 2010 China înregistra o producție de 28% din piața mondială a materialelor compozite, fiind urmată de SUA cu 22% și de Europa cu 20%. Restul de 30% este acoperit de celelalte țări.

În volum, materialele compozite sunt dominate (85%) de utilizarea fibrei de sticlă, în ciuda creșterii puternice a utilizării fibrelor de carbon și a celor naturale. [75]

Materialele compozite sunt prezentate ca fiind materiale avansate, cu un grad mare de dezvoltare datorită proprietăților pe care le posedă, dar și datorită manevrabilității și costurilor de producție. În diagrama din figura 1.5 este redat un rezumat al aplicațiilor industriale în care sunt utilizate materialele compozite.

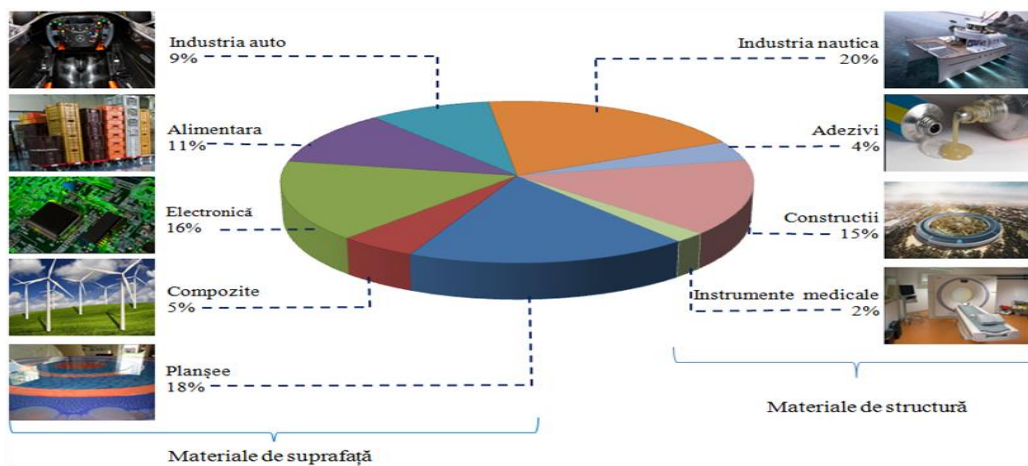


Figura 1.5. Diferite sectoare de utilizare a materialelor compozite.

Printre cele mai mari companii producătoare de materiale compozite se numără Shell Chemicals, Ciba-Geigy și Dow Chemicals.

Rășinile poliesterice nesaturate sunt utilizate pe scară largă datorită durității, rezistenței și aderenței foarte bune.

Reticularea acestora se face în prezența unui întăritor care conduce la formarea unui material termorezistent, posedând proprietăți care îi măresc domeniul de utilizare.

1.3.1. Avantaje și dezavantaje

Principalele avantaje ale rășinilor poliesterice sunt:

- Posedă o excelentă aderență asupra unui număr mare de suporturi;
- Bună rezistență mecanică și chimică;

- Stabilizate bună după polimerizare;
- Punere ușoară în aplicare;
- Aspect decorativ;
- Amestec ușor cu armăturile.

Inconvenientele rășinilor poliesterice: aceste rășini au un timp de punere în aplicare destul de limitat, mai ales atunci când ele sunt expuse la intemperii sau la UV, de asemenea punerea în aplicare a acestora trebuie făcută la temperaturi mai mari de 10°C, altfel reactivitatea acestora devine redusă, iar vâscozitatea crește [76].

1.3.2. Studiu ecologic

Datorită polivalenței și a facilității punerii în aplicare, materialele compozite au aplicație universală. Rășinile poliesterice sunt neutre din punct de vedere chimic, neprovocând nici o reacție secundară, însă este obligatorie purtarea de mănuși, deoarece aceste materiale sunt nocive în contact cu pielea. De asemenea este obligatorie purtarea de măști protectoare cu cartuș filtrant pentru evitarea inhalării gezelor degajate. Contactul cu acestea fără a se lua măsurile

surile necesare poate conduce la apariția unor boli foarte grave (hipersensibilitate, dermatite, cancer, etc). Toxicitatea rășinilor poliesterice este unul din punctele slabe pe plan ecologic.

În plus alergiile respiratorii nu se manifestă sub nici o formă înainte, pentru a semnaliza apariția unei probleme. Atunci când apar primele simptome, alergiile sunt instalate definitiv [77].

1.4. Domenii de aplicare și utilizare

De mai bine de 40 de ani dezvoltarea materialelor compozite a cunoscut o ascensiune foarte puternică, înlocuind în multe dintre aplicații betonul.

Astăzi materialele compozite sunt utilizate în ingineria civilă în mod curent pentru fabricarea unei game ridicate de produse, în producerea adezivilor și a planșelor datorită durității, a aderenței ridicate și rezistenței acestora. De asemenea ele intră în numeroase tipuri de aplicații [89].

1.4.1. Utilizarea materialelor compozite în construcția de clădiri

Materialele compozite (MC) sunt utilizate în producția de membrane artificiale (cu matrice polimerică) și a materialelor de suprafață, respectiv a planșelor și pardoselelor.

În prezent sunt utilizate și în aplicații de fațade ca materiale de suprafață și care pot răspunde celor mai exigente cerințe, chiar și din punct de vedere economic.

Cu toate că prețul materiei prime pentru MC este de aproximativ 8 ori mai ridicat comparativ cu betonul, dar aproximativ 80% din prețul inițial este recuperabil [23] prin reducerea dimensiunilor elementelor, datorită rezistenței ridicate a MC, a reducerii costurilor pentru operațiile de producție (decofrare rapidă), stocare, manipulare și transport.

1.4.2. Utilizarea materialelor compozite pentru lucrări hidraulice

Utilizarea materialelor compozite pentru fabricarea diferitelor sisteme de drenaje și rețele de canalizare este foarte răspândită datorită absorbției de apă foarte scăzute și o rezistență excelentă la fenomenele de îngheț-dezghet. De asemenea, elementele fabricate din materiale compozite pot avea doar 15 mm grosime (doar 1/3 din greutate în raport cu betonul pentru produse similare). [23]

Utilizarea unor formule pe bază de rășină epoxidică în construirea de mai mult de 10 instalații hidraulice în USA (Mississippi, Missouri, Pennsylvania, California, Arkansas..) au dat rezultate satisfăcătoare. Studii asemănătoare se fac în Franța, dar și în alte țări.

2. MATERIALE ELECTROIZOLANTE

În teza de doctorat s-au utilizat următorii termeni:

Matricea - este considerat materialul de bază. Prin termenul de matrice se înțelege rășina utilizată, fie că este epoxidică, poliesterică sau acrilică.

Armăturile - sunt definite astfel materialele de adaos care pot fi sub formă de pudră sau granule (metacaolinul sau caolinul). Acestea sunt introduse în materialul de bază (matrice) în diferite procentaje volumice (5%, 10%, 15%, 20%).

Materialul compozit - reprezintă rezultatul amestecului între materialul de bază (matricea) și armăturile utilizate.

2.1. Caolinul

2.1.1. Prezentare

Numele său este derivat din numele unui oraș chinezesc Kao-ling, legat de materiile prime din această regiune a Chinei, folosite pentru fabricarea porțelanului. Termenul de caolin regroupează materialele argiloase relativ comune, dominate de caolinite și derivat, în mod esențial, din alterarea fosfatului alcalin.

Caolinul este o argilă albă, fină și plastică, compusă în principal din particule foarte fine sub formă de foi. Acestea rezultă din alterarea aluminosilicatelor anhidride pe care le găsim în rocile ce au concentrații ridicate de fosfat, cum ar fi granitul. Procesul de conversie a granitului dur într-un material moale, care îl găsim în depozite sub numele de caolin se numește "kaolinizare". Acesta este prezent sub diferite aspecte care influențează utilizarea finală. Degradarea cristalinitelor influențează luminozitatea acestuia, culoarea, opacitatea, rezistența în peliculă subțire și vâscozitatea, care determină interesul comercial al acestuia.

Este materia primă cea mai răspândită în lume. A fost utilizat pentru prima dată în ceramică, dar este și principala sursă pentru fabricarea celor mai multe materiale refractare, este folosit ca și catalizator în industria cimentului și a fibrei de sticlă.

Căptușeala pentru furnale este o altă aplicație a caolinului datorită temperaturilor relativ ridicate la care acesta rezistă [21]. Caolinul este utilizat în numeroase aplicații. Este un mineral unic, care rămâne inert la o varietate destul de largă de pH-uri și este un excelent acoperitor în utilizarea sa ca pigment și agent de întreținere pentru aplicațiile industriale și în construcții. De asemenea este ne-abraziv și posedă o slabă conductivitate termică și electrică.

Două dintre cele mai importante aplicații ale acestuia sunt folosirea în fabricarea hârtiei pentru a ascunde fibrele de celuloză și în producția de materiale ceramice de înaltă calitate.

2.1.2. Domenii de utilizare ale caolinului

Așa cum am enunțat mai sus domeniile de utilizare ale caolinului sunt foarte vaste, însă am ales enumerarea unora dintre cele mai importante:

Fabricarea hârtiei: caolinul este utilizat în industria hârtiei uneori ca material de adaos în masa hârtiei, dar și ca strat de suprafață. Culoarea sa albă, opacitatea, suprafața specifică foarte mare și proprietățile sale abrazive foarte reduse fac din acesta o materie ideală pentru producția de hârtie. Acesta permite reducerea folosirii pastei de hârtie și contribuie la îmbunătățirea proprietăților finale.

Industria ceramică: la temperaturi de peste 1000°C acesta se transformă în mulită. El este utilizat în domeniul producerii faianței, producției obiectelor sanitare, a țiglelor. El oferă rezistența și plasticitatea necesare și reduce posibilitatea deformării plastice după procedeul de cocere

Industria vopselei: sub formele sale hidratate sau calcinate, este folosit pentru îmbunătățirea proprietăților opace, mecanice și reologice ale unei vopsele. Caolinele calcinate sunt utilizate pe scară largă în vopselele satinatate sau mate. Acesta este utilizat în mod particular ca pigment alb pe bază de oxid de titan TiO_2 .

Industria producției de cauciuc: caolinul are o influență pozitivă asupra cauciucului, crescând rezistența mecanică, rezistența la șlefuire și rigiditatea acestuia. Caolinul calcinat fără a fi tratat chimic este de asemenea utilizat în elastomerele termoplastice de înaltă calitate și în izolatori pe bază de cauciuc pentru instalațiile electrice de înaltă tensiune.

Masele plastice: caolinul este utilizat în masele plastice pentru aspect, stabilitate dimensională și rezistență la atacurile chimice, pentru a disimula o structură ranforsată cu fibre și pentru reducerea retragerii, dar și pentru evitarea fisurării la punerea în matrițe.

Fibrele de sticlă: caolinul intră în fabricarea fibrelor de sticlă utilizate ca armături de ranforsare în numeroase aplicații. Caolinul îmbunătățește capacitatea de armare a fibrelor care intră în material. El permite de asemenea îmbunătățirea integrării fibrelor în produse care necesită mase plastice ranforsate: produse pentru mașini și pentru bărci, materiale sportive, materiale pentru agrement, produse pentru aplicații aero-spațiale, în fabricarea circuitelor imprimate, etc.

Produse cosmetice și farmaceutice: caolinul este utilizat în fabricarea unor produse medicamentoase umane sau veterinare, de exemplu, pentru tratarea unor probleme de digestie, însă poate fi utilizat și în fabricarea unor produse pentru întreținere corporală (băi și tratamente cutanate) și în fabricarea unor produse cosmetice.

Caolinul BiP utilizat în teza de doctorat este furnizat de către Denzin Hineraux Franța. Numele de kaolin BiP este un nume strict comercial neavând un sens anume. Figura 2.1 prezintă o imagine a unei mostre de caolin, prelevate din laborator.

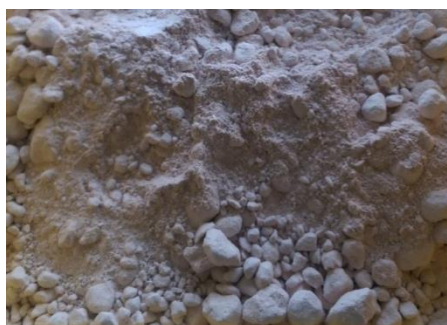


Figura 2.1. Caolin BiP

Un număr mare de investigații au fost efectuate asupra materialelor argiloase pe bază de caolinite, ilite, smectite sau talc, în special pentru studierea caracteristicilor fizico-chimice, a proprietăților catalitice și a comportamentului termic. [54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]

2.1.2.1. Proprietățile caolinului

Un rezumat al proprietăților caolinului este prezentat în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Proprietăți generale ale caolinului [22, 23, 24]

Proprietăți	Valori
Densitate (g/cm ³)	2,60 - 2,63
Duritate (Mohs)	2 - 2,5
Coeficient de dilatare termică liniară (20 - 700°C)	5 - 7.10 ⁻³
Conductivitate termică (cal/cm.s. °C)	4 - 5.10 ⁻³
Temperatură de utilizare (°C)	1400
Rezistență la încovoiere (N/mm ²)	5 - 21

2.1.2.2. Compoziția chimică

Formula chimică a caolinului este $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ care corespunde raportului masic prezentat în tabelul 2.2; acest raport schimbă gradul de puritate al caolinului. Se consideră cel mai bun tip de caolin, cel care conține 45,5 procentaj masic de alumina și care se găsește destul de greu în natură. Masa moleculară este de 258 g.

Tabelul 2.2. Compoziția chimică a caolinului.

Oxizi %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O	P.F
Caolin	48,1	36,9	0,26	<0,20	0,17	<0,20	1,9	<0,05	0,013	11,8%

2.1.2.3. Structura cristalină

Caolinitele se găsesc în natură sub formă de foi formate prin asocierea unui strat octaedric de Al și un strat hexagonal de tetraedre de Si. Suma octedrelor, care nu sunt conectate cu tetraedrele de siliciu sunt ocupate de ionii hidroxizi (OH^-).

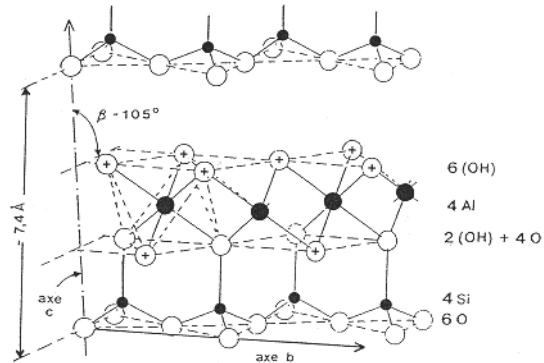


Figura 2.2 . Structura cristalină a caolinitelor $((\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10})$ [25]

Proiectând un punct de caolin pe un plan hexagonal, O. LIETARD a obținut o structură simplificată localizând cu ușurință diferite molecule de hidroxizi respectând și organizarea pseudo-hexagonală a tetraedrelor SiO_4 (figura 2.3). Vom nota diferite tipuri de lianți:

- Lianți Si-O și Si-OH
- Lianți Al-O și Al-OH

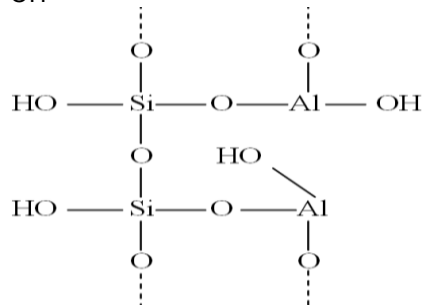


Figura 2.3. Schema dezvoltată a structurii unui caolinit [27]

2.1.2.4. Transformarea termică a caolinitelor

Un mijloc frecvent utilizat pentru a detecta transformările termice ale unui material este analiza termică diferențială (ATD), care scoate în evidență toate fenomenele întâlnite (figura 2.4).

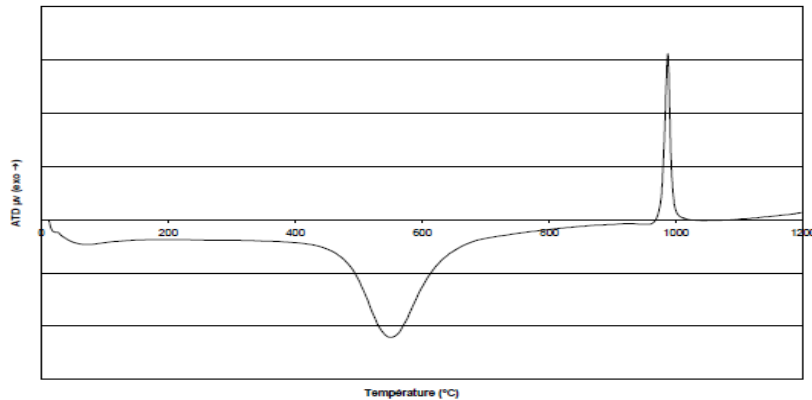


Figura 2.4. ATD caolinite

Curba ATD a unui caolin scoate în evidență 3 fenomene :

- deshidratarea (întâlnim un vârf endotermic de slabă amplitudine la 100°C). Această etapă nu constituie o transformare majoră. Este fenomenul legat de evaporarea apei legată fizic, dar evaporarea acesteia nu produce modificări în structura cristalină a argilei.
- dehidroxilarea (vârf endotermic de mare amplitudine 500°C). Cuprinde o reacție în curs, în care hidroxilul structural este eliminat. În acest moment se formează o fază pe care o numim metacaolin [27],[28],[29]. Temperatura de descompunere depinde de originea materialului și de condițiile experimentale.
- Reorganizarea structurală și, totodată, formarea metacaolinului care corespunde unui vârf exotermic la 980°C.

Reacția globală de dehidroxilare poate fi schematizată astfel :



Ea poate fi de asemenea descompusă în mai multe etape. Prima etapă este disocierea grupelor hidroxide și formarea moleculelor de apă. Aceasta corespunde transferului unui proton între două grupe hidroxile, dar de asemenea și transformării structurale. Mecanismul de la prima etapă poate fi schematizat astfel:

(1) În prima fază, un grup hidroxil se descompune în proton și în ion oxigen, după aceea protonul se asociază unui alt hidroxil pentru formarea moleculei de apă. Aceste două reacții au loc simultan. Câțiva autori presupun că acestea se derulează pornind din două hidroxile adiacente. Reacția este omogenă, moleculele de apă sunt produse în interiorul structurii și migrează traversând rețeaua cristalină. Deshidroxilarea se propagă de la suprafață spre centrul particulei.

După disocierea de proton, aceasta difuzează foarte repede ca moleculele de apă, datorită dimensiunilor sale reduse, migrează în interior « liber ». După care anionul O atacă un liant hidroxil favorabil reacției.

(2) A doua etapă este eliminarea apei formată în etapa precedentă, prin difuzia în interior a particulelor. Această etapă poate constitui un proces limitat de deshidroxilare. Prima moleculă de apă iese cu ușurință din structura cristalină. După aceea distanța intralamelară se reduce și structura se prabușește reducând distanța

dintre diferiți atomi. Noile molecule de apă formate pot fi prinse în rețeaua cristalină, până când presiunea internă este suficient de mare pentru a permite evacuarea lor prin ruperea particulelor sau prin ruperea câtorva legături chimice.

Difuziunea devine în acest caz un fenomen minor în reacția de deshidroxilare. Poate rezulta un decalaj temporar între transformarea structurală și eliminarea moleculelor de apă. Acest mecanism este ușor diferit față de o deshidroxilare în calcinare. Particulele sunt supuse la o creștere în temperatură foarte rapidă și o temperatură foarte ridicată, care conduce la formarea rapidă a unei presiuni ridicate de vapori, după formarea primelor molecule de apă în structura cristalină. Aceasta produce în interiorul particulei o perturbare structurală majoră, care face mult mai ușoară deshidroxilarea. Structura chimică explodează și moleculele de apă părăsesc repede rețeaua cristalină.

- Recristalizarea (vârf exotermic la 1200°C).
- Metacaolinul suferă un rearanjament structural: se transformă în mullită.

2.2. Metacaolinul

2.2.1. Definiția și obținerea metacaolinelor

Metacaolinul este un produs cunoscut de foarte mulți ani și produs peste tot în lume : Franța, Canada, Statele Unite, Brazilia, China, etc.

Metacaolinul (MK) este o argilă (caolin) calcinată care generează cantități reduse de CO₂ (figura 2.5). Este obținut prin calcinarea argilei caolinite la temperaturi cuprinse între 950°C și 980°C. Temperaturile de calcinare depind de gradul de puritate al caolinului utilizat. Reacția de calcinare se efectuează conform ecuației de mai jos:

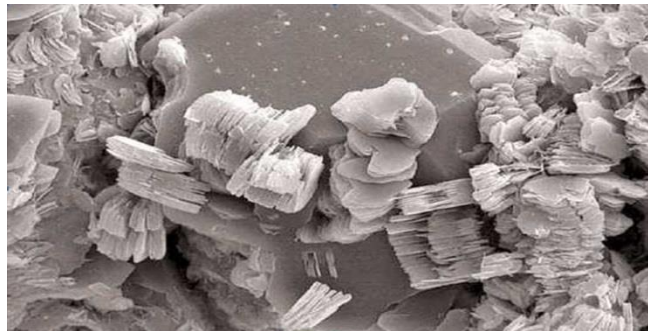
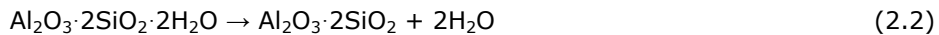


Figura 2.5. Imaginea metacaolinului obținută cu ajutorul Microscopului Electronic cu Baleiaj

2.2.2. Structura cristalină

Metacaolinele obținute după conversia caolinului la 980°C, prezintă o structură cristalină diferită. Metacaolinul este faza cea mai reactivă din seria de transformări termice ale caolinului [31]. Câțiva autori au încercat să descrie structura

cristalografică și chimică a metacaolinelor și alții au propus modele de structură. G.W. BRINDLEY și NAKAHIRA au sugerat o structură (figura 2.6) pornind de la observațiile în difracția cu raze X, ei demonstrând subzistența de ordin structural în metacaolin.[27]

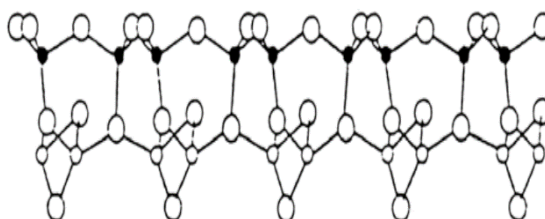


Figura 2.6. Structura cristalină determinată de Brindley și Nakahira [27]

Datorită spectroscopiei RMN-MAS (Magic-Angle-Spinning), putem urmări evoluția structurilor cristaline ale caolinitelor precum și dezvoltarea reacțiilor chimice, cuantificarea diferitelor intensități de rezonanțe specifice ale nucleelor și cantitatea diferitelor populații de specie chimică. Toate aceste informații sunt utilizate pentru și în scopul obținerii unui acord de transformare mineralogic, ce poate avea loc în structura chimică supusă la diferite tipuri de tratamente cum ar fi de exemplu calcinarea.

2.2.3. Compoziția chimică a metacaolinelor

Metacaolinele conțin în principal oxid de siliciu și oxid de aluminiu (>90%), având un raport masic mediu de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1,2$. Alte elemente adesea întâlnite: oxidul de fier, de titan, de potasiu, de sodiu...etc. Compoziția chimică a metacaolinului prezintă o mare importanță deoarece are influență asupra reactivității metacaolinelor. Compoziția chimică a metacaolinelor extrasă din literatură este prezentată în tabelul 2.3.

Tabelul 2.3. Exemple de compoziții chimice de metacaolin [32]

Compoziție	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Ti_2O_2 (%)
Khatib et all. 1996 [33]	52,1	41,0	4,3					
POON et all. 2001 [34]	53,2	43,9	0,4	0,02	0,05	0,2		1,7
Staquet et all. 2004 [35]	55,0	40,0	0,6	<0,1		1,6	1,6	
Batis et all. [36]	65,9	22,6	0,9	0,4	0,02			
	47,8	38,2	1,3	0,03	0,04			

2.3. Tipuri și structuri de rășini

Introducerea de armături naturale pentru ranforsarea matricelor poliesterice este intens studiată în ultimii ani. Acest lucru are ca obiectiv crearea unui material nou cu proprietăți superioare și care poate fi folosit în cât mai multe aplicații. În domeniul materialelor compozite, adăugarea de microparticule contribuie la îmbunătățirea proprietăților mecanice, electrice și a stabilității termice.

În zilele noastre foarte multe tipuri de materiale, prezente sub formă de particule, fibre sau tuburi, sunt utilizate sub formă de șarje pentru materialele compozite. Principala problemă, dar și cea mai frecvent întâlnită, este obținerea unei dispersii omogene și reducerea pe cât posibil a formării aglomeranților în interiorul matricei.

2.3.1. Definiții, clasificare

Pentru evitarea confuziilor create între armături și materiale compozite, vom defini fiecare termen în parte:

2.3.1.1. Definiții

Armăturile sunt elemente sub formă fragmentară, de pudră care modifică proprietățile materialului după adăugarea acestora (de exemplu, rezistența la șoc, rezistența la UV, comportamentul acestora în contact cu focul...)

Un **material compozit** poate fi definit într-o manieră mai generală ca fiind un ansamblu de două sau mai multe materiale (figura 2.7). Compusul final al acestora trebuie să dețină proprietăți superioare față de fiecare dintre materialele componente [3], sau citându-l pe Berthelot, 1992 [4] : « Un material compozit este constituit dintr-un ansamblu de minim două materiale de naturi diferite, care se completează și din care va rezulta un material cu performanțe superioare față de fiecare compozant luat separat ». Un material compozit este constituit din mai multe faze discontinue repartizate într-o fază continuă. Această fază continuă se numește *matrice*. Faza discontinuă prezintă în mod uzual proprietăți mecanice (rigiditate și rezistență) superioare față de matrice și este denumită *armătură*. [5] Armătura asigură rezistența mecanică a matricei și poate fi prezentă sub formă de fibre.

Proprietățile materialelor compozite rezultă din proprietățile materialelor componente, din distribuția geometrică a armăturii, procentajul volumic al armăturii, de natura interfeței armatură/matrice, de procedeul de fabricare, etc.

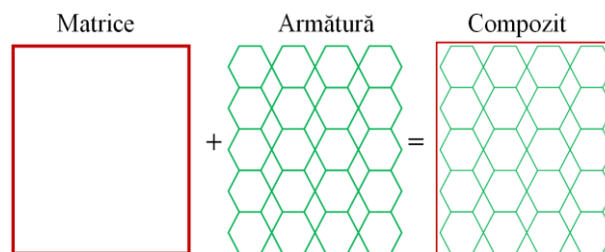


Figura 2.7. Alcătuirea materialului compozit

2.3.1.2. Clasificarea materialelor compozite

Literatura tehnică împarte materialele compozite în 2 mari categorii

- Compozite de mare difuziune (MD)
- Compozite de înaltă performanță (HP)

Clasificarea materialelor compozite se face în funcție de natura celor două elemente constitutive:

a. În funcție de matrice (figura 2.8):

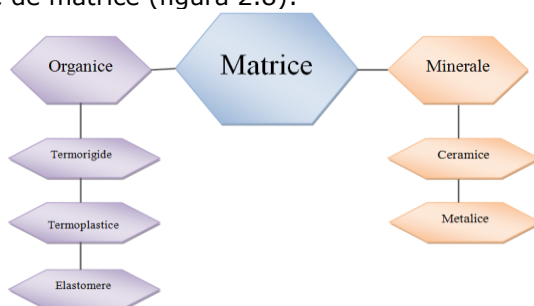


Figura 2.8. Schema principalelor familii de matrici

- Compozite cu Matrice Organică (CMO), câteva polimeri organici (rășini termorezistente și termoplastice);
- Compozite cu Matrice Ceramică (CMC) destinată aplicațiilor la temperatură înaltă.
- Compozite cu Matrice Metalică (CMM).

b. În funcție de armătură :

- Minerale (AMn)
- Metalice (AM)
- Organice (AO)

Rolul major al armăturilor este de a îmbunătăți rezistența mecanică și de a rigidiza materialele compozite (figura 2.9). Prezentarea acestor armături este sub formă de fibre, și dau materialelor un comportament anizotrop. Sunt caracterizate prin [48].

- natura fibrelor, minerale sau organice
- arhitectura armăturii

Organigrama următoare prezintă un rezumat al clasificării compozitelor în funcție de armatură :

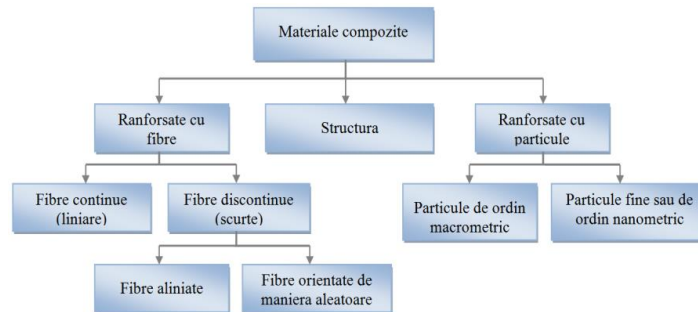


Figura 2.9. Diagrama de clasificare a materialelor compozite în funcție de armătură,[6].

c. Nano-compozitele

Un nano-compozit este un material compozit în care cel puțin una dintre dimensiunile armaturii este de ordin nanometric [47]. Există compozite fibroase și particulare, însă un nou tip de compozite sunt cele care au armăturile lamelare.

Pentru a înțelege mai ușor, este necesar să definim diferitele forme de armături. Sunt trei clase de armături:

- nano-particulele cu trei dimensiuni de ordin nanometric,
- nano-fibrele,
- lamelarele.

- Nanoparticulele cu trei dimensiuni nanometrice.

În această categorie intră particulele care au toate cele trei dimensiuni de ordin nanometric. De exemplu :

- Agregatele de atomi
- Nanoparticulele metalice

- Nanoparticulele cu două dimensiuni nanometrice.

În această categorie intră nano-fibrele care posedă două dimensiuni de ordin nanometric, cea de-a treia este mai mare. Cele mai cunoscute și utilizate sunt nanotuburile de carbon și fibrele pline.

- Nanoparticulele cu o dimensiune nanometrică (lamelare).

Lamelarele sunt particule care posedă o dimensiune de ordin nanometric, iar celelalte două sunt de ordin micrometric. Precursorii utilizați pentru fabricarea de nanocompozite cu matrici polimerice sunt hidroxizi dublu foi și argilele umflate care se numesc smectite.

2.3.1.3. Elemente constitutive

În general un material compozit este constituit dintr-o fază continuă care se numește matrice, element care asigură transferul de sarcină dar și cu protecția celui de-al doilea constituent, care este armătura (particule, figura 2.10).

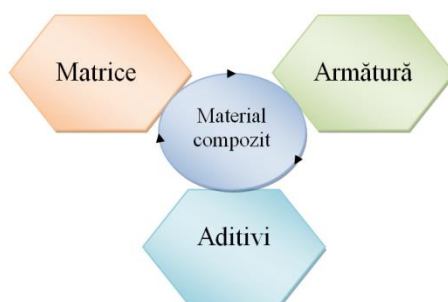


Figura 2.10. Elementele constitutive ale unui material compozit

Principala caracteristică pe care trebuie să o îndeplinească matricele este aceea de a transmite eforturile mecanice armăturilor. Însă ele trebuie să mai asigure și protecția armăturilor la diferiți factori de mediu (coroziune, oxidare). Cele mai răspândite în momentul de față sunt materialele compozite cu matrici organice; utilizarea de compozite cu matrice metalică sau ceramică este limitată datorită costurilor de producție.

2.3.1.4. Clasificarea rășinilor

- Rășini naturale:

- a) șelacul (de origine animală) este produsul fiziologic al unor insecte din India. Se utilizează la fabricarea lacurilor electroizolante.
- b) copaluri chihlimbar (de origine fosilă); rășină naturală, foarte dură, asemănătoare cu chihlimbarul.
- c) colofonul sacâzul (de origine vegetală) – se obține din rășina unor conifere. Prin dizolvare în ulei se obține o masă galbenă, folosită la umplerea manșoanelor cablurilor.

- Rășini sintetice:

- a) rășini de polimerizare
 - polistirenul – este o rășină nehidroscopice folosită ca material izolant și ca izolator electric în circuite de înaltă frecvență.
 - polietilena – este folosită la izolarea cablurilor în medii umede putând fi obținută în 2 variante: joasă presiune - înaltă densitate și înaltă presiune - joasă densitate.
 - PVC (policlorura de vinil) – se utilizează simplă sau ca material de umplură cu plastifianți sau coloranți. Nu se utilizează ca izolant în curent continuu.
 - PTFE (teflonul) – este rezistent la temperaturi ridicate și de asemenea la agenți chimici.
- b) rășini de policondensare
 - bachelita – capace și carcase de aparate electrice și lacuri electroizolante care sunt de diferite culori.
 - aminoplaste – sunt transparente, având aceleași utilizări ca bachelita.
 - poliamide (relon, naylon) – fire și fibre sintetice pentru izolarea conductoarelor și în țesături.
 - poliesteri (nylar) – folosit în curentul înaltă frecvență.

c) rășini de poliadiție

- epoxidice și poliuretanică – au caracteristici adezive. Se utilizează pentru impregnarea înfășurărilor, a bobinelor și rigidizarea circuitelor electronice, cresc rezistența mecanică și rezistența de izolație, nu absorb apa, iar căldura se evacuează mai ușor. Se mai folosesc la lipirea diverselor materiale.

Pentru polimerizarea acestora putem utiliza polimeri termoplastici sau polimeri termorigizi. Aceste două tipuri de polimeri diferă în structura lor moleculară și de asemenea în comportamentul lor. Acești polimeri sunt adesea modificați prin adăugarea de armături sau adjuvanți și solvanți din motive economice, dar de asemenea pentru a răspunde la câteva exigențe tehnice, cum ar fi implementarea în aplicare, dar și pentru proprietăți chimice, fizice și mecanice.

Distingem trei categorii de matrice termoplastice [90]

- Polimeri termoplastici (cristaline, semicristaline sau amorfe);
- Polimeri termorigizi (amorfe);
- Elastomerele (amorfe).

2.3.1.4.1. Rășinile termoplastice (TP)

Rășinile termoplastice se pot defini ca fiind materialul care devine maleabil prin aplicarea de căldură, astfel încât poate fi extrudat și turnat într-o matrită unde, după răcire, va lua forma dorită.

Sunt compuși formați prin adăugare, ce au lanțuri liniare sau ramificate (unidirecțional sau bidirecțional). Acestea sunt materiale transformabile în stare topită, ceea ce ne permite o reciclare și o transformare mult mai ușoară. În marea majoritate a proceselor de fabricare, termoplasticele sunt încălzite, apoi turnate în mulaje, înainte de a se răci, astfel încât produsul final să-și păstreze forma dorită. Datorită proprietăților de transformare foarte bune, acestea pot fi făcute flexibile, precum cauciucul, rigide precum betonul sau metalul, transparente precum sticla. Unele dintre acestea pot suporta temperaturi ce ating +315°C, iar altele își pot păstra proprietățile până la -73°C. Printre proprietățile acestora putem enumera rezistență mare la coroziune, excelentă izolare termică și electrică, și mai mult de atât, acestea nu oxidează. Datorită rezistenței mecanice ridicate, a greutății reduse și rezistenței la efectele mediului înconjurător, termoplasticele constituie un material ideal pentru numeroase aplicații.

De asemenea, tot din aceeași categorie din care fac parte matricele termoplastice, mai întâlnim/amintim:

- Poliamidele (PA): rezistență la șoc, rezistență bună la oboseală și la acțiunea unor hidrocarburi;
- Politeriflat etilenă și butilena (PET, PBT): bună rigiditate și bună tenacitate;
- Policarbonatele (PC) - rezistență la șoc;
- Polioximetilen (POM) - rezistență bună la oboseală;
- Polisulfurile (PSU et PPS) - au o bună stabilitate chimică și la hidroliză, rezistență la căldură.
- Polipropilena (PP) - ieftină și stabilă la temperatură, dar este inflamabilă.

Matricele termoplastice au proprietăți mecanice slabe în comparație cu altele, însă pentru consolidarea acestora, de cele mai multe ori se face o încărcare a materialului cu diferite armături, care pot fi sub formă de particule sau de fibre, însă cel mai des întâlnită este consolidarea cu fibre scurte. Acestea oferă o mai bună rezistență mecanică, stabilitate dimensională, de asemenea creșterea rezistenței la temperatură (vezi tabelul 2.4).

Tabelul 2.4. Caracteristicile rășinilor termoplastice și termorezistente

Matrice TD	Masa volumica [kg.m]	Modul de Elasticitate Longitudinal [Mpa]	Modul de Elasticitate Transversal [Mpa]	Coefficient de Putere	Rezistența la rupere (tr) [Mpa] MPa	Alungirea la rupere [%]	Coefficientul de dilatare termică [C ⁻¹]
Poliesterice	1200	4000	1400	0.4	80	2.5	8*10 ⁻⁵
Epoxidice	1200	4500	1600	0.4	130	2	11*10 ⁻⁵
Fenolice	1300	3000	1100	0.4	70	2.5	1*10 ⁻⁵

2.3.1.4.2. Rășinile termorigide (TD)

Rășinile termorigide sunt materialele cele mai răspândite în diverse aplicații. Ele sunt lichide sau lichide vâscoase amestecate cu un agent de întărire, iar după tratamentul termic se transformă în mod esențial în produse infuzabile și insolubile. Aceste rășini au ca particularitate faptul că turnarea în formele dorite se face o singură dată (procesul este ireversibil) [6]. Materialele termorigide dețin o stabilitate termică mult mai ridicată în comparație cu materialele termoplastice, ceea ce este un avantaj foarte mare pentru diversitatea aplicațiilor în care pot fi folosite.

Cele mai utilizate rășini epoxidice sunt:

- ✓ *Rășinile poliamide*, acestea au un preț foarte ridicat, însă prezintă proprietăți mecanice excelente chiar și la temperaturi ridicate. În ciuda proprietăților mecanice bune aceste rășini sunt foarte sensibile la șoc. Pentru înlăturarea acestui inconvenient, aceste se amestecă înainte de polimerizare cu rășini termoplastice.
- ✓ *Rășinile fenolice*, sunt rășini ce au o rezistență ridicată la foc, însă o rezistență mecanică scăzută și sunt utilizate cel mai frecvent în aplicații destinate mijloacelor de transport în comun.

Pentru a face o evidențiere mai simplă a principalelor caracteristici vom face o prezentare tabelară (Tabelul 2.5).

Tabelul 2.5 Caracteristicile rășinilor termoplastice și termorezistente [7]

Matrice	Termoplastice TP	Termorigide TD
Starea inițială	Solidă, gata de utilizare	Lichid vâscos
Stocarea	Nelimitată	Redusă
Capacitatea de înmuieră a armăturii	Dificilă	Ușoară
Mularea	Incălzire + Răcire	Temperatura ambiantă

Ciclul de întărire	Scurt	Lung
Rezistența la șoc	Bună	Limitată
Rezistența termică	Redusă	Bună
Deșeuri	Reciclabil	Nerecuperate sau reciclate
Condiții de lucru	Proprii	Mediu uscat

➤ Rășini epoxidice:

Rășinile epoxidice sunt materiale polimerice suple caracterizate prin prezența a două sau mai multe grupe epoxidice în structura lor moleculară. [8]

Termenul de « rășină epoxi » poate avea dublă semnificație. El poate fi utilizat pentru a denumi rășina epoxidică pe de o parte (prepolimeră) și atunci când aceasta este întărită cu ajutorul unui întăritor adăugat. Trebuie făcută o distincție între cele două cazuri în care acest termen este utilizat. « Prepolimere epoxi » sau « compus (poli)epoxidic » pentru prepolimer și termenul de « rășină », « rășină epoxi », « rășină epoxi reticulată » sau « rășină epoxi întărită » pentru materialul rezultat după polimerizare.[9]

Rășinile epoxidice au fost descoperite aproape în același timp de către suedezul Castan și de către americanul Greenlee. De asemenea, între materialele plastice curente, rășinile epoxidice ocupă un loc de frunte datorită utilizării lor în aplicațiile industriale. Acestea sunt frecvent utilizate, având ca armătură fibra de carbon, pentru construirea unor piese de structură în aeronautică. Ele sunt utilizate ca material de suprafață sau de structură în aplicațiile industriale.(90)

Poliepoxyzii sunt rășini termorigide care conțin, în molecule, două sau mai multe funcții **EPOXY**.

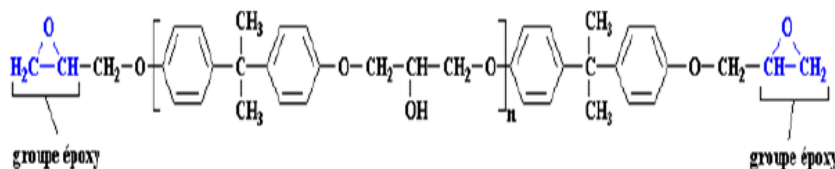


Figura 2.11. Prezentarea chimică a principalelor grupe constitutive de DGEBA.

Principalele familii de poliepoxyzii sunt :

- diglicidil eter bisfenol A (DGEBA) (figura 2.11) - este rășina cea mai utilizată (de cele mai multe ori amestecată cu rășini mult mai performante pentru a îmbunătăți flexibilitatea și punerea în aplicare a acesteia). Este primul polimer epoxidic apărut pe piață și cel mai răspândit, deoarece constituie aproximativ 95% din producția mondială;
- diglicidil eter bisfenol A și tetrabromobisfenol A ale căror performanțe ignifuge s-au îmbunătățit față de DGEBA;
- novolacurile (EPN) prezintă o rezistență foarte bună la temperatură și o rezistență chimică sporită;

- epoxizi cicloalifatici - au proprietăți mecanice, electrice și rezistență la îmbătrânire superioară. Aceste rășini sunt foarte interesante pentru formule biocompozante cu un întăritor anhidrid, sau pot fi utilizate singure sau în amestec cu DGEBA.

➤ Sintetizarea polimerului DGEBA (Diglicidil ether de bisfenol A).

Primele rășini apărute pe piață au fost pe bază de bisfenol A (A pentru acetonă) și epichlorhidrină. Vom face o reacție în prezență de hidroxid de sodiu, o cantitate de bisfenol A și epichlorhidrină și vom obține schematic reacția globală reprezentată în figura 2.12.

Se poate observa că este o formație de sare de sodiu și degajare de apă (în acest punct putem spune că există o policondensare în timpul reacției).

În continuare vom prezenta valorile medii ale indicelui « n » :

dacă $0 < n < 1$, rășina epoxidică este lichidă ;

dacă $1 < n < 1,5$, rășina epoxidică este foarte vâscoasă ;

dacă $n > 1,5$, rășina este solidă ;

Acest parametru « n » depinde de raportul molar între epichlorhidrină și bisfenolul A.

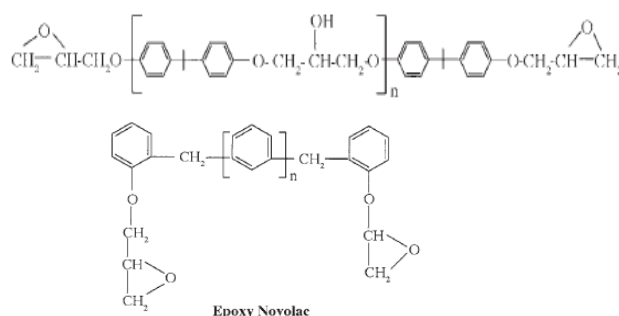


Figura 2.12. Sinteza DGEBA

➤ Rășinile epoxidice reticulate :

În cele mai multe cazuri, pentru obținerea rășinilor epoxide reticulate, se face o reacție prepolimerică cu o altă masă moleculară care se numește întăritor. Cel din urmă deschide ciclul epoxi și reacționează cu un polimer pentru a forma legătura între lanțurile unei rețele tridimensionale. Alegerea întăritorului este de asemenea foarte vastă. Se face în funcție de condițiile de punere în aplicare și de proprietățile dorite (vâscozitatea amestecului reactiv, viteza de reacție, gradul de reticulare, proprietățile mecanice).

Întăritoarele cele mai folosite sunt aminele, cum ar fi poliaminele alifatiche și poliaminele aromatice (de exemplu, diaminodifenilmetan sau diamino-diphenylsulfone), poliamino-amidele și anhidridele acide, cum ar fi anhidrida ftalică. (Figura 2.13).[8]

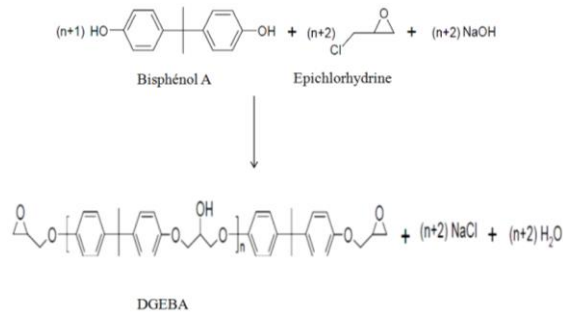


Figura 2.13. Diversi întăritori folosiți pentru reticularea rășinilor epoxidice

Pentru a face o diferențiere a tipurilor de rășini utilizare în teza de doctorat am ales să fac o clasificare a acestora în funcție de temperatura de tranziție (T_g), valori ce sunt prezentate în tabelul 2.6.

Tabelul 2.6. Câteva valori T_g ale rășinilor epoxi.

Rășina epoxi	T_g	Referințe
Rășină epoxi novolac	46	[14]
Rășină epoxi INJECT	128	[15]
Rășină epoxi STR	137	[15]
Rășină epoxi AL	139	[15]

➤ Rețeaua epoxi-amine:

O rețea epoxi este în general formată prin policondensarea sau poliadiționarea unui amestec monomer epoxi și unui întăritor în care unul dintre compozanți are o funcționalitate mai mare de 2 pentru a putea în final să obținem o rețea după reacție [10]. Compoziția chimică a acestora este larg studiată (figura 2.14). [11], [12].

Numeroase alte sisteme reticulate pot fi utilizate cum ar fi anhidridele acide, poliaminele aromatice sau alifmatice, alcoolurile și acizii. Cele mai utilizate întăritoare sunt cele de tip amine. Aminele alifmatice sunt mult mai reactive decât aminele aromatice datorită bazicității foarte mari.

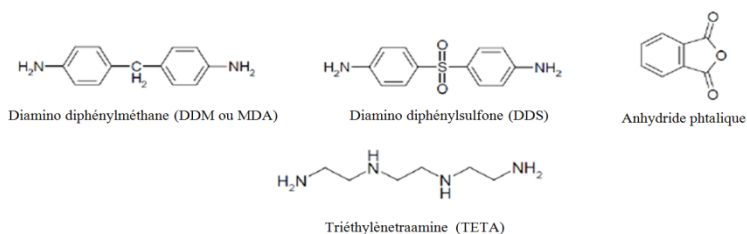


Figura 2.14. Compoziția chimică a unor întăritori folosiți la rășinile epoxidice

Cele 3-aminometil-3, 5,5- trimethylcyclohexylamine în general cunoscut sub numele de **IsoPhoroneDiamine (IPD)** este foarte utilizat în domeniul industrial. Două fracții amine coexistente pe moleculă : o funcție amină primară alifatică și o funcție amină primară cicloalifatică ce implică o diferență de reacție având polimeri epoxidici.

În particular, rășinile epoxidice reticulate care au întăritori amine pot prezenta o temperatură de tranziție foarte ridicată (100 °C ; 250 °C), ele au de asemenea o excelentă stabilitate termică și o rezistență foarte mare la produsele chimice. Variația vâscozității în curs de întărire este strâns legată de mecanismul reacțional între grupele epoxi și grupele amine primare și secundare.

Diversitatea mare de tipuri de rășini și de procedee de transformare arată că materialele compozite sunt în plină dezvoltare. Îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale acestui material constituie una dintre cheile dezvoltării industriale de vârf, în special cea aeronautică și spațială.

2.3.1.4.3. Rășinile poliesterice

Rășinile poliesterice sunt cele mai simple și mai economice sisteme de rășini care au o manevrabilitate ușoară iar performanțele obținute sunt foarte bune.

În întreaga lume cantități uriașe, de ordinul milioanele de tone de rășini poliesterice sunt folosite în diverse aplicații, acest lucru plasându-le în categoria celor mai utilizate dintre materialele compozite de mare difuziune (GD)[78], ele intrând în 95% din fabricarea compozitelor. Modul de obținere a acestora se face prin polimerizarea-condensarea unor didoli (alcooli) și acizi dibazici (anhidrida maleică sau acid fumaric) pentru obținerea de esteri, un lichid cu o vâscozitate foarte ridicată. Pentru reducerea vâscozității și ușurarea aplicării se folosește un monomer reactiv, stiren, care scade vâscozitatea la un nivel adecvat.

Polimerele nesaturate sunt copolimere, care odată cu punerea în operă a acestora conduc la materiale reticulate, infuzibile și insolubile la solvanți. Sintetizarea acestora se face în două etape [69], [70]

- O poliesterificare pentru prepararea de polimere poliesterice nesaturate;
- Copolimerizare radicală care duce la reacția de insaturare a lanțurilor poliesterice. Sistemul reactiv pe bază de polyester conține între 30% și 40% în masă de solvant reactiv (stiren). Acest solvant este folosit atât pentru diminuarea vâscozității datorită influenței asupra cineticii reacției și morfologiei rețelei.

Cele mai frecvent întâlnite rășini poliesterice nesaturate au la bază anhidrida maleică sau fmalică, și derivați ai etilenglicolului.

Densitatea de nesaturați din rășinile poliesterice nesaturate precum și cantitatea de diluant monomeric determină densitatea finală de reticulare, respectiv duritatea și rezistența la șoc.

Datorită complexității sistemului, chimia reacțiilor de reticulare ale rășinilor poliesterice este una complexă. În funcție de mecanismul de reticulare, rășinile poliesterice pot fi împărțite în două categorii :

- cu întărire la temperatură ambientală;
- reticulare cu aport termic.

Cele mai utilizate în practică sunt sistemele cu reticulare la temperatură ambientală și sunt sistemele activate catalitic.

În cazul acestora, acceleratorul este de obicei încorporat în compozit, iar agentul de reticulare (inițiatorul) este adăugat în momentul folosirii acesteia.

Fabricarea materialelor compozite se pretează pe aceste sisteme, deoarece au o vâscozitate relativ redusă și se amestecă ușor cu materialele de ranforsare.

Ranforsarea acestora se poate face fie cu materiale granulare (siliciu, carbonat de calciu, etc.), fie cu fibre (carbon, cânepă, in, etc.), însă cele mai frecvent întâlnite sunt armările cu fibră de sticlă (monofilamente, neșesut sau țesătură), iar reticularea acestora fiind realizată la temperatura ambientală. Ca și exemple de sisteme poliesterice ranforsate și reticulate la temperatură ambientală avem : rezervoare, conducte, țevi, elemente structurale, etc.

De asemenea există sisteme poliesterice care sunt compoundate cu toți ingredientii (acceleratori, umpluturi, catalizatori, etc) și au o stabilitate ridicată la temperatură chiar și pe o perioadă îndelungată. Reticularea acestor sisteme se realizează prin inițiere termică. Pentru punerea în operă a acestora se folosesc matricele de material, ce au forma obiectului final, reticularea are loc la temperaturi de aproximativ 150 °C.

Utilizarea acestui tip de rășină oferă mai multe avantaje printre care și facilitatea punerii în operă. Pentru a integra acest tip de matrice în materialele compozite, este necesară cunoașterea celor mai importante caracteristici. În tabelul 2.7. vom prezenta principalele caracteristici ale rășinilor poliesterice pentru o evidențiere mai ușoară.

Tabelul 2.7 : Avantajele și inconvenientele rasinilor poliesterice.

Avantaje	Dezavantaje
Transparență	Rezistență scăzută la oboseală
Reticulare rapidă	Conservare limitată datorită evaporării stirenului
Rezistență chimică bună	Slabă rezistență la foc
Punere în operă ușoară	
Rezistență la temperatură	
Preț redus	
Rezistență la tracțiune	
Vîscozitate redusă	

➤ Sintetizarea polimerilor poliesterice nesaturate.

Prepararea acestora pentru policondensare se face în două etape. Se începe cu sinteza de monomer care apare între 60 și 130°C, prin adăugarea de glicoli asupra andrihidelor diacide. [I.1]

Reticularizarea acestora are loc prin copolimerizarea stirenului (monomer reactiv) cu rășină polimerică nesaturată. Acest proces de copolimerizare este inițiat de sistemul redox: peroxide de metaletilcetonă cu naftenat de cobalt. Pentru ca rășina să nu se întărească pe timpul depozitării, aceasta este stabilizată cu un inhibitor (hidrochinona). Tocmai din acest motiv reacția de copolimerizare prezintă o perioadă de inducție, ceea ce înseamnă că reacția de polimerizare nu începe odată cu adăugarea agentului de reticulare (întăritor), ci doar după un interval de timp necesar consumării inhibitorului (figura 2.15).

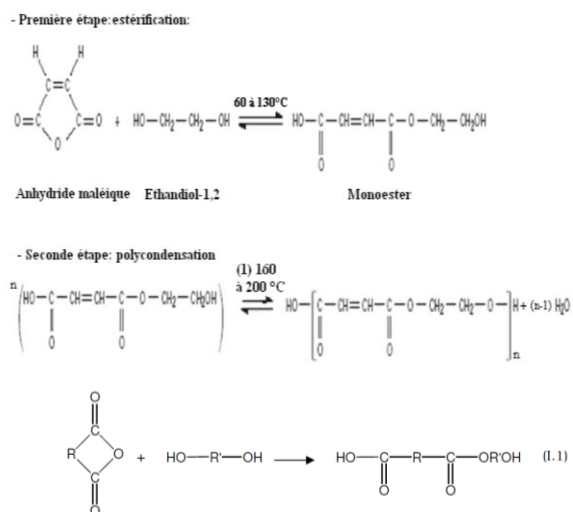


Figura 2.15. Reacții de copolimerizare la reticularea rășinilor epoxidice

Reacțiile de reticulare pot fi inițiate termic sau de radiații (UV), însă în general sistemele poliesterice sunt reticulate catalitic. Pentru reducerea timpului de reticulare inițiatorul acesteia este însoțit și de un accelerator.

Proprietățile fizico-mecanice depind în mare măsură de densitatea de reticulare, iar aceasta depinde de gradul de nesaturare al rășinii. Acest grad de nesaturare poate fi reglat prin raportul dintre componeta diacidă și cea saturată (figura 2.16).



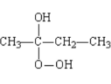
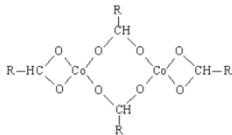
Agent de reticulare	Inhibitor	Inițiator - Sistem redox	
		Oxidant	Reducator
Stiren	Hidrochinona	Peroxid de metileticetona*	Naftenat de cobalt (R = C ₁₆ - C ₁₈)
			

Figura 2.16. Formarea rășinilor poliesterice

În figura 2.17. se prezintă schema de principiu după care se desfășoară reacția de reticulare:

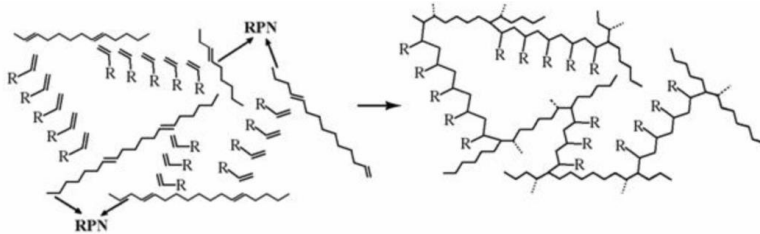


Figura 2.17. Reacția de reticulare a rășinilor poliesterice

Reacțiile de polimerizare sunt asociate cu diverse reacții secundare. Printre reacțiile secundare nedorite, menționăm eliminarea din mediul reactiv a unei părți de glicoli care fac deshidratarea acestora (transformarea în eter ciclic) sau eliminarea acestora prin distilare azeotropică cu apă.

➤ Aditivi

Un aditiv poate fi definit ca și o substanță care este introdusă în cantitate mică într-un amestec pentru a modifica sau aduce o proprietate specifică. Fiecare aditiv are un rol predefinit în cadrul materialelor compozite pe bază de rășină poliesterică. Acești aditivi chimici pot afecta proprietățile materialelor compozite, mecanice, electrice, termice dar și culoarea acestora.

➤ Catalizatorul

Peroxidul etilic metilic cetone (MEKP) este catalizatorul care este recomandat pentru activarea reacției de polimerizare. Este un exploziv puternic pe bază de peroxi-acetonă și sunt necesare măsuri de securitate sporite pentru manipularea acestuia. La temperatura ambientală, (MEKP) este un lichid incolor și care are o structură uleioasă [84].

➤ Influența matricii polimerice

Alegerea matricii polimerice este foarte importantă și în egală măsură complexă, deoarece trebuie ținut cont de cerințele impuse materialului compozit, de costul materialului și de prelucrabilitatea sa. Totodată trebuie avute în vedere și solicitările la care va fi supus materialul finit (mecanice, fizice, termice). Tocmai din acest motiv, matricea polimerică trebuie selectată astfel încât să aibă o compatibilitate ridicată cu materialul de ranforsare, astfel încât materialul compozit rezultat din amestecarea celor doi componenți (material compozit+armătură) să aibă proprietăți superioare.

În general în ranforsarea materialelor compozite cu materiale fibroase, rolul matricii polimerice poate fi explicat în funcție de modul de acțiune al forțelor perturbatoare. La solicitările de compresiune matricea polimerică disipă solicitările exterioare asupra materialului de ranforsare, evitând astfel crearea zonelor cu încărcare excesivă. Printre proprietățile fizice care influențează cel mai mult caracteristicile compozitului sunt următoarele :

- variația volumului sub acțiunea efectului termic;
- modulul de elasticitate;
- alungirea la rupere;
- rezistența mecanică (la tracțiune, comprimare, forfecare).

Un rol de asemenea important îl au și caracteristicile de prelucrare a liantului cum ar fi: modificarea vâscozității în timp, modificarea vâscozității o dată cu modificarea temperaturii, comportarea la umiditate. Aceste proprietăți au efect atât asupra aderenței matricei polimerice la materialul de ranforsare, dar și asupra fenomenelor ce apar la interfața matrice-material de ranforsare.

2.3.2. Proprietățile rășinilor poliesterice

2.3.2.1. Proprietățile mecanice ale rășinilor poliesterice

Efectul de forță asupra diferitelor materiale este explicat de Robert HOOKE, într-un mod empiric la o scară microscopică: *un material în formă solidă nu rezistă la o forță aplicată când el se deformează sub acțiunea acestei forțe*. El stabilește o proporționalitate care ne spune că alungirea este întotdeauna proporțională cu forța aplicată. Dimpotrivă, această lege este valabilă pentru materialele ceramice, sticlă, și o mare parte de minerale și de metale foarte dure.

Proprietățile mecanice descriu comportamentul materialelor supuse solicitărilor mecanice, de strivire, întindere, torsiune, frecare, forfecare, șoc sau sub efectul gravitației (figura 2.18). Ele depind foarte mult de tipul de forță aplicată.

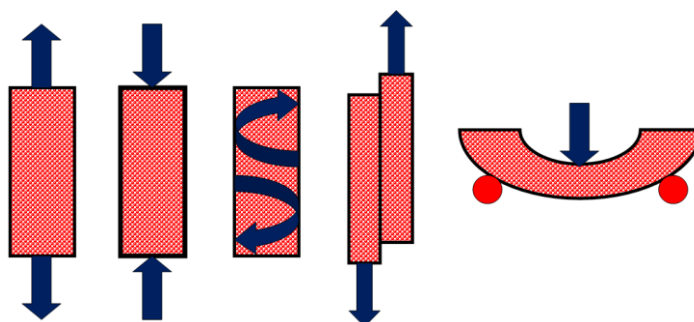


Figura 2.18. Diferite tipuri de solicitări mecanice

Este structura unei rețele rezultate din rearanjarea lanțurilor cea care oferă polimerilor proprietăți mult mai importante, acelea de a avea elasticitatea cauciucului și un comportament vâsco-elastic în stare topită, pe de o parte, și un comportament sticlos și ductil în stare solidă pe de altă parte. În figura 2.19, este prezentat un exemplu de comportament al unui material compozit supus la o solicitare de tracțiune, în care distingem trei zone :

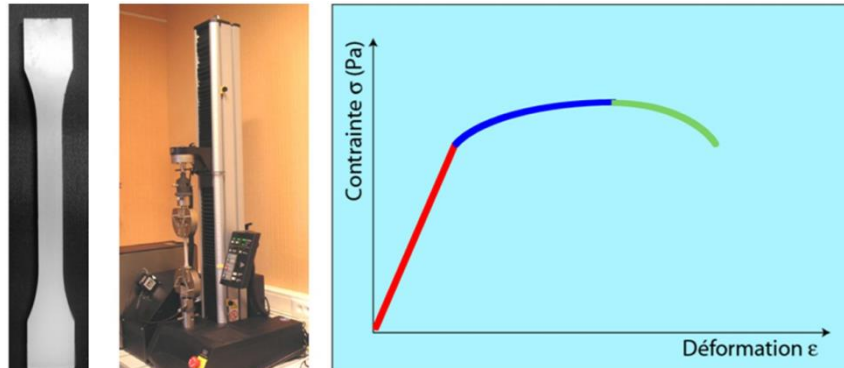


Figura 2.19. Comportamentul unui material supus la o solicitare mecanică (literatură)

- Zona 1 – alungirea este liniară și corespunde unei deformări elastice. Materialul se alungește sub acțiunea solicitării de tracțiune și își păstrează forma și dimensiunile inițiale la încetarea solicitării. Coeficientul de proporționalitate se numește modulul Young sau modulul de elasticitate [E].
- Zona 2 este numită zonă de deformare plastică. Această zonă prezintă un maxim de deformare elastică, dincolo de care materialul suferă o deformare ireversibilă. Chiar dacă se oprește solicitarea, materialul nu va reveni la forma sa inițială. Va exista o deformare reziduală permanentă.
- Zona 3 este numită zona de rupere care se află dincolo de deformația critică, o gâtuire a materialului are loc într-un punct dat până la rupere.

Vom aborda zona 3 a curbei. Dacă un material se va rupe în domeniul elastic, adică fără a suferi deformări plastice înainte de rupere, el este considerat fragil. Dimpotrivă el poate fi considerat ductil dacă poate suferi deformări plastice majore înainte de ruperea acestuia.

Câteva proprietăți mecanice ale polimerilor epoxizi sunt prezentate în tabelul 2.8. [7],[13]

Tabelul 2.8. Proprietățile mecanice ale rășinilor poliesterice.

Caracteristici	Valoarea medie
Rezistența de rupere la tracțiune	70 – 80 [N/mm ²]
Alungirea la rupere	1 – 1,5 [%]
Rezistența de rupere la compresiune	140 – 150 [N/mm ²]
Modulul lui Young	10200 [N/mm ²]

2.3.2.2. Proprietăți termice

Analiza termică a polimerilor face apel la o serie întreagă de tehnici și caracterizări ale materialului, fondate pe studiul variației unei proprietăți fizice în funcție de temperatură. Ele se adresează în mod esențial abordării macroscopice a comportamentului materialului, care pot interveni considerabil termodinamic, asociate cu un schimb al stratului (fenomen de tranziție) și alte fenomene de

relaxare. Fenomenul de tranziție sticloasă este principala schimbare care intervine la polimerii termorigizi. El corespunde trecerii din stare lichidă în stare solidă, transparentă după răcirea regiunii temperaturii de tranziție T_g . Fenomenul se manifestă printr-o variație importantă a proprietăților dimensionale, mecanice și termice.

2.3.2.3. Proprietăți electrice

În electronică rășinile epoxide sunt intens folosite pentru circuitele integrate și în capsularea componentelor electrice. De asemenea joacă un rol important în informatică, fiind utilizate în proporții destul de ridicate. Sunt folosite de asemenea în instalațiile electrice, transformatoarele electrice, turbine, conductoare și întrerupătoare, datorită proprietăților excelente de izolare electrică și rezistență chimică. Mai este folosit de asemenea ca și strat de protecție și de confort pentru aparatele menajere, mașinile de spălat rufe și mașinile de spălat vase.

Rigiditatea dielectrică a polimerilor este limitată, ca la toate materialele. De altfel rigiditatea variază în timp și depinde de diferite mecanisme posibile de degradare ale polimerilor sub câmp electric. Nici un material izolant nu rezistă la un câmp electric mai mare de 10^3 kV/mm. În practică cedările provin din îmbătrânirea materialului sub acțiunea combinată a câmpului electric și a mediului încojurător. Descărcările parțiale sunt cauzate de obicei de îmbătrânirea izolatoarelor polimerice în câmp alternativ. Absorbțiile electrice sunt un semnal al îmbătrânirii materialului sub acțiunea factorilor de mediu. Aceste două procese intervin doar sub acțiunea unui câmp electric mare, $>10^3$ kV/mm. Intervenția altor două mecanisme explică degradarea izolatoarelor polimerice pe termen lung. Oxidarea progresivă a materialului și reducerea masei moleculare a lanțurilor polimerice duc în general la creșterea conductivității ionice. Această evoluție poate duce la clacaje electrice în special la izolatoarele îmbătrânite. În prezența umidității, a vaporilor de apă, a câmpurilor electrice, chiar și de intensitate slabă, pot provoca apariția absorbției de umiditate.

Odată cu apariția fenomenului de îmbătrânire electrică (creșterea conductivității), acest lucru duce la apariția fenomenului de degradare (absorbția de umiditate, absorbția electrică și descărcările parțiale) și în final la deteriorarea materialului sau ruperea dielectrică (rupere termică, rupere electrică, rupere electromagnetică). În figura 2.20 este prezentată evoluția unui material compozit aflat sub câmp electric în timp.

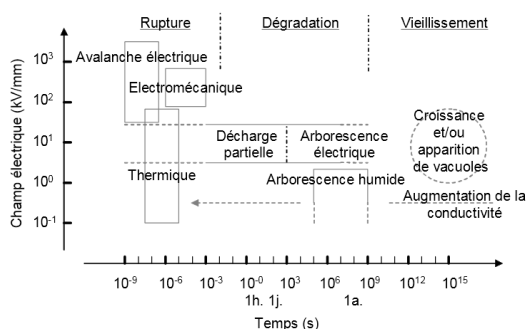


Figura 2.20. Sintetizarea diferitelor fenomene de degradare și rupere în funcție de timp și de câmp electric. (literatură)

2.3.2.4. Rășinile poliesterice biologice

Recent a fost scos pe piață un nou tip de rășină poliesterică conținând o proporție de ulei de soia. În afara faptului că aceasta conține minimum de componenți nocivi cum ar fi stirenul, acest tip de rășină deschide o nouă piață de materiale compozite verzi și reprezintă o alternativă ecologică. Dezvoltarea unor soluții de schimbare pentru materiale derivate din petrol a fost accelerată datorită normelor europene stricte, dar și datorită cotelor alarmante la care a ajuns poluarea. Utilizarea acestui ulei vegetal ca materie primă poate avea un efect pozitiv în vederea diminuării emisiilor de dioxid de carbon dar și asupra diminuării consumului de combustibili fosili.

Uleiul de soia care conține trigliceride naturale în polivalență structurală, arată că încorporarea acestora în structura moleculară a poliesterilor nesaturați are un aport benefic asupra proprietăților rășinilor. Polioli prezenți în uleiul de soia participă de asemenea la reducerea dioxidului de carbon prezent în atmosferă.

2.3.2.5. Retragerea (contractarea) rășinilor

Pentru materialele care sunt turnate în diferite matrițe, retragerea respectiv contractarea materialului constituie o proprietate particular importantă. Demulajul este mult mai ușor de efectuat când piesa turnată iese cu ușurință de cele mai multe ori din matriță, atunci când el produce de asemenea o scădere (contractie a materiei), [8].

Una dintre principalele caracteristici ale rășinilor poliesterice este de a avea o retragere/contractare cât mai scăzută. Ele conservă de asemenea toate avantajele descrise anterior și permit un control optim al dimensiunilor pieselor turnate.

La retragerea/contractarea rășinilor poliesterice, este interesant de a distinge doi componenți de naturi diferite :

- Retragerea/contractarea chimică se datorează reacțiilor termice ale întăritorului în timpul transformării din faza lichidă în cea de gel (vâscoasă), iar după aceea în stare solidă. Aceste reacții provoacă o creștere a densității amestecului, iar apoi un rearanjament al lanțurilor macromoleculare într-o configurație mult mai compactă.
- Retragerea/contractarea fizică se datorează răcirii piesei, între temperatura finală atinsă de rășină și temperatură ambientală.

Retragerea/contractarea este direct legată de temperatura întăritorului. Atunci când aceasta este prea mare există riscul de a avea o eroare a reacției. Pentru un întăritor care produce reticularea în două etape este recomandat :

- Păstrarea temperaturii cât mai scăzută posibil pentru a evita vârfurile exotermice,
- După coacere sau recoacere la o temperatură superioară asigurarea că temperatura reziduală nu va crea un nou vârf exotermic.

2.3.3. Armăturile

Armăturile unui material compozit sunt constituentul care suportă cea mai mare parte a eforturilor mecanice.

Armăturile oferă materialelor compozite caracteristici mecanice : rigiditate, rezistență la rupere, duritate, [63,64]. Aceste proprietăți permit de asemenea îmbunătățirea câtorva proprietăți fizice : comportament termic, rezistență la temperatură, rezistență la foc, rezistență la abraziune, proprietăți electrice [65].

Caracteristicile căutate pentru armături sunt proprietățile mecanice ridicate, o masă volumică scăzută, o bună compatibilitate cu rășina, o ușoară punere în aplicare, un cost cât mai scăzut. În funcție de utilizarea acestora, armăturile pot fi de origini diverse origini : minerale, vegetale, sintetice, etc.

2.3.3.1. Diferite tipuri de armături

Diferite tipuri de armături pot fi utilizate în compoziția materialelor compozite. În acest caz distingem trei mari familii [16]:

- Armăturile minerale, cum ar fi carbonatul de calciu, sulfatul de calciu, care sunt utilizate ca și aditivi, permițând reducerea costurilor de producție a materialului. Ele permit de asemenea modificarea câtorva proprietăți mecanice.

De mai bine de 40 de ani cuarțul este folosit foarte frecvent, deoarece este stabil din punct de vedere chimic și deține un indice de refracție ridicat. Posedă de asemenea un coeficient de dilatare termică ridicat, structura sa cristalină implică o geometrie a particulelor care au margini abrazive ce dă materialului compozit o duritate abrazivă, fiind dificil de șlefuit.

- Armăturile metalice care oferă materialului proprietăți electrice sau de îmbunătățire a comportamentului termic.

- Armăturile organice (adesea polimeri) constituite din rășini matriciale polimerizate ce sunt ajutate de compozite pentru a diminua reacția de polimerizare a rășinii și coeficientul de dilatare termică. Cel mai frecvent sunt utilizate pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice și pentru facilitarea punerii în operă a materialului.

Armăturile particulare se împart în două familii :

- Armăturile care au o acțiune benefică asupra proprietăților matricei,
- Armăturile inerte, care nu au nici un efect asupra proprietăților, dar care permit diminuarea prețului de cost al amestecului.

2.3.3.2. Armături sub formă de particule

Ele sunt alcătuite din particule foarte fine (sfere, paiete,...). Caracteristica lor principală constă în geometria acestora care repartizează în mod regulat eforturile și evită contracțiile, atunci când ele sunt bine dispersate în matrice.

În cadrul acestui tip de armături, cele mai utilizate sunt : bilele de sticlă, goale sau nu, ce au un diametru cuprins între 10 și 150 μm , nu sunt poroase, nu sunt materiale absorbante și nu contribuie foarte mult la creșterea vâscozității; îmbunătățesc rezistența la solicitările de încovoiere și compresiune, duritatea superficială și permit de asemenea diminuarea masei volumice a amestecului.

Micro-armături care sunt compuse din particule de dimensiuni micrometrice începând de la aproximativ 0,04 μm și care sunt din materiale ca siliciu și SiO_2 , ce contribuie la îmbunătățirea proprietăților de tracțiune ale materialului.

Ele pot contribui la creșterea proprietăților electrice ale materialului, dar de asemenea la îmbunătățirea proprietăților mecanice ale materialului, în special rigiditatea acestuia.

2.3.3.3. Șarje particulare inerte

În plus față de costul lor redus, rolul esențial este de a reduce prețul de cost care îi revine materialului.

Ele permit de asemenea îmbunătățirea proprietăților de punere în operă și a câtorva proprietăți cum ar fi duritatea, rezistența la rupere.

Acest tip de armături regroupează mai ales materialele minerale, cum ar fi: silicele, caolinele (silicatele hidrate de aluminiu), carbonatul de calciu, creta care permite reducerea prețului de cost al amestecului, talcul care oferă amestecului bune proprietăți mecanice și o rezistență crescută la acizi.

În general încorporarea șarjelor minerale în rășini modifică proprietățile în maniera următoare:

- crescătoare
 - Vâscozitatea amestecului
 - Densitatea
 - Modulul de elasticitate
 - Duritatea
 - Stabilitatea dimensională
- descrescătoare - Rezistența la tracțiune și încovoiere.

2.3.3.4. Armăturile fibroase

Există arhitecturi fibroase complexe multidirecționale 2D și 3D. Fibrele folosite pentru armarea materialelor compozite au două origini :

- fibre minerale - fibra de sticlă, de carbon, fibrele ceramice,
- fibrele naturale care regroupează fibrele organice de origine vegetală, animală și minerale.

Fibrele de sticlă prezintă un cost de producție scăzut și proprietăți mecanice ridicate. Constituie în acest moment armăturile cele mai utilizate (în clădiri și în alte aplicații aeronautice nestructurale).

Pentru prima dată au fost fabricate în Anglia, în 1930[67], [68], însă armarea rășinilor cu acestea a fost făcută mult mai târziu.

Fibra de sticlă obținută după procesul de fabricare se află în stare amorfă care îi conferă caracteristici mecanice perfect izotrope. Cu toate acestea modulul de elasticitate redus și densitatea superioară față de fibrele de carbon, limitează utilizarea acestora pentru fabricarea pieselor de structură.

Fibrele de carbon sunt fibrele întâlnite cel mai des în fabricarea pieselor de structură. Aceste fibre sunt obținute în general prin piroliza unui precursor organic în mediu controlat. Cel mai utilizat precursor este PoliAcriloNitrile (PAN). Acesta oxidează între 200 și 300°C în aerul ambiental, iar apoi este carbonizat în azot la temperaturi cuprinse între 800 și 1500°C. Filamentele de înaltă rezistență (HR) au un diametru de 7 μm, iar filamentele de modul ridicat (filaments of high modulus) (HM) sau modul foarte ridicat (very high modulus) (VHM) au un diametru de 5,5 μm, sunt supuse în continuare la o etapă suplimentară de grafitizare la o temperatură de 3000°C în argon. Aceasta grafitizare produce o reorientare a rețelei hexagonale și permite creșterea rigidității fibrelor.

Fibrele de aramide fac parte dintr-o clasă de fibre sintetice rezistente la căldură și au proprietăți mecanice foarte bune. Chretien (1986) și Billoet (1993) sunt printre primele persoane care au utilizat aceste fibre. Ele sunt utilizate în industria aerospațială și în aplicațiile militare, de exemplu în confecționarea vestelor anti-glonț și de asemenea ca un substituent al azbestului. Cuvântul de aramide vine de la contopirea celor două cuvinte, aromatică poliamidă. Lanțurile componente sunt orientate în același sens cu axul fibrelor, astfel încât forțele de interacțiune moleculare pot fi exploatare pentru rezistența termică sau mecanică.

Principalele caracteristici ale fibrelor aramide sunt :

- bune proprietăți mecanice în tracțiune și bună rezistență la șoc și la frecare (abraziune), la foc și la căldură (nu se topesc), rezistență la solvenți organici (ex. carburanți).

- absorbția umidității, sensibilitate ridicată la ultraviolete și un preț ridicat.

Fibrele vegetale fac parte din clasa de fibre naturale; sunt cel mai frecvent utilizate pentru ranforsarea materialelor compozite. De mai bine de zece ani Uniunea Europeană își exprimă un interes major față de fibrele vegetale și numeroasele lor aplicații, dar și folosirea lor mult mai intensă în agricultură, construcții, în industria constructoare de mașini și în plasturgie. Inul și cânepa pot fi utilizate ca armături pentru polimere de tip PVC în amestec cu fibrele sintetice.

Printre avantajele fibrelor vegetale se enumeră, densitatea scăzută în raport cu fibra de sticlă, proprietăți mecanice bune și un cost mult inferior față de fibrele sintetice.

Printre scopurile principale urmărite în momentul introducerii fibrelor într-o matrice, primul loc îl ocupa modulul lui Young, care trebuie să fie cât mai mare, o rezistență la rupere ridicată și ambele să se regăsească într-un material cât mai ușor. În tabelul 2.9 prezentăm o recapitulare a avantajelor și inconvenientelor utilizării armăturilor sintetice și naturale.

Tabelul 2.9. Proprietățile mecanice ale rășinilor poliesterice

	Fibre sintetice	Fibre naturale
Avantaje	Raport proprietăți mecanice / preț. Rezistență specifică ridicată. Aderență bună cu toate tipurile de rășini. Rezistente la temperatură. Dilatare și conductivitate termică redusă. Proprietăți dielectrice bune.	Cost redus. Suple, fine și posedă foarte bune proprietăți mecanice (rezistență și rigiditate). Biodegradabile și regenerabile. Neutre pentru emisia de CO ₂ . Nu produc iritații cutanate în timpul manipulării acestora. Bună izolare termică și fonică. Neabrazive. Rezistență ridicată la UV. Rezistență bună la foc.
Inconveniente	Nu protejează mediul înconjurător. Îmbătrânire prematură în contactul cu apa.	Absorb apa. Stabilitate dimensională redusă Rezistență scăzută la îmbătrânire. Necesită o bună gestionare a stocului pentru aplicațiile industriale.

2.3.3.5. Interfața armătură/matrice

Proprietățile unui compozit nu depind doar de proprietățile materialelor componente (matrice și armătură), ci depind de asemenea de calitatea interfeței între aceste două materiale (grosime, forțe interfaciale, umectabilitatea armăturii cu matricea...).

Rolul esențial al zonelor interfaciale este de a asigura transferul de eforturi între matrită și armătură. Interfața se formează în același timp cu elaborarea

compozitului, controlul procedurii având o importanță majoră: contaminarea suprafețelor, fenomenele de difuzie, gradienti termici, etc..., sunt câțiva parametri care au influențe asupra construcției interfeței. Această interfață este de multe ori considerată ca o suprafață de contact între armătură și matrice. Alături de interfață și pe o distanță foarte scurtă, structura matricei poate fi diferită de inima matricei. Această zonă poate fi locul unde sunt concentrate defectele: porozitate și umiditate, straturi de reacții chimice, degradări de compoziție, modificarea structurii cristaline. Prin urmare, interfața poate fi considerată ca o zonă de interacțiune denumită interfață, și nu o simplă suprafață de contact. În general, șarjele sunt asociate cu agenții de cuplare (sau tratament de suprafață) pentru îmbunătățirea coeziunii interfeței.

Interfața este zona unde se efectuează în mod precis transferul de eforturi de la matrice la armătură. Numeroase lucrări [17], [18], [19], [20], arată că studiul interfețelor este un factor cheie pentru înțelegerea proprietățile materialelor compozite.

Această lucrare este de natura teoretică și experimentală, are un număr mare de parametri, cum ar fi geometria armăturilor, factorul formă, tratamentul de suprafață, rata volumică a armăturilor.

2.4. Armăturile

Vom utiliza numele de armătură pentru toate substanțele inerte, minerale sau vegetale care introduse într-un polimer de bază contribuie la modificarea proprietăților mecanice, electrice sau termice, îmbunătățesc aspectul suprafeței sau contribuie la reducerea prețului de cost ce revine materialului transformat.

Armăturile minerale sunt utilizate ca și armături de către sistemele de rășini poliesterice. Ele cresc în mod semnificativ proprietățile mecanice, electrice și de asemenea conductivitatea termică. Proprietățile finale ale compozitului depind de caracteristicile intrinseci ale fiecărui compozant, de calitate, de formă, de dimensiunea armăturilor și de natura interfețelor. Aceste armături minerale au fost alese în funcție de disponibilitatea lor, ele sunt foarte solicitate sub formă de pudră în foarte multe domenii științifice, pe de-o parte, pentru îmbunătățirea câtorva proprietăți pe care le-am enumerat mai sus și pe de altă parte pentru reducerea costului materialelor rezultate. Numeroase lucrări au fost consacrate pentru studierea materialelor compozite ce conțin armături. Numeroase tipuri de armături minerale sunt utilizate în această lucrare pentru îmbunătățirea câtorva caracteristici ale matricelor polimere.

De mai bine de 20 de ani, este admis că siliciul contribuie la îmbunătățirea proprietăților polimerilor.[16] Pentru un polimer dat, alegerea armăturii este determinată în funcție de modificările căutate pentru obiectul finit, dar materialele sau substanțele utilizate ca armături pentru materialele plastice trebuie înainte să satisfacă câteva cerințe :

- Să fie compatibile cu materialul compozit utilizat;
- Să fie uniforme din punct de vedere calitativ și granulometric;
- Să aibe slabe acțiuni abrazive;
- Un preț cât mai scăzut.

Haifeng Wang [2] a studiat rolul pudrei de sticlă pentru consolidarea proprietăților rășinilor epoxidice.

Mai recent IREKTI [1] și-a consacrat o parte din timp pentru studierea unui material compozit pe bază de rășină epoxi armate cu diferite pudre minerale (calcin, puzolan - rocă vulcanică, carbonat de calciu și nisip).

În lucrarea de față suntem interesați în a utiliza caolin și metacaolin ca armături minerale în procente volumetrice diferite (5%, 10%, 15%, 20%) pentru analizarea rezultatelor obținute și folosirea lor în aplicații industriale.

2.4.1. Amestecul și dispersia armăturilor în polimere

Dispersia particulelor într-o matrice polimerică este guvernată de numeroși factori: interacțiunea chimică între matrice și armătură, infiltrarea matricei în aglomeranți, coeziunea aglomerantului, morfologia și dimensiunea particulelor și vâscozitatea matricei.

Figura 2.21 prezintă diferite etape morfologice sub care o armătură se poate prezenta în cadrul unei matrice polimerice. Dispersia constă în reducerea cantității de aglomeranți pentru obținerea de agregate și de particule elementare în interiorul matricei. Dispersia este mecanic mult mai dificilă decât distribuția, deoarece trebuie spărți lianții care mențin agregatele unite în aglomeranți. Într-un sistem perfect distribuit și dispersat, proprietățile sunt omogene și pierderile de proprietăți mecanice sunt reduse [37].

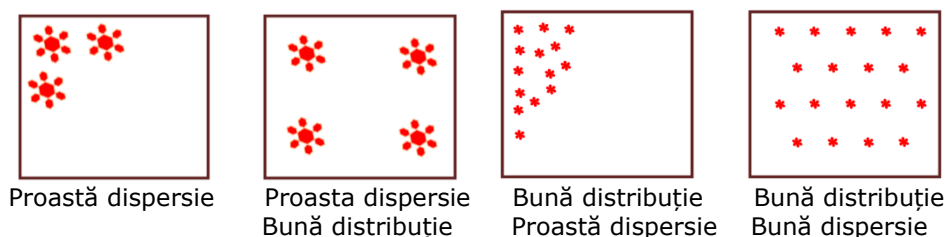


Figura 2.21. Schema diferitelor etape de dispersie și distribuție.

Distribuția armăturilor a fost studiată din punct de vedere fundamental, având la bază studierea dispersiei unui aglomerant individual de armătură și din punct de vedere practic având ca bază de studiu dispersia armăturilor de concentrare care sunt de asemenea necesare pentru a da proprietăți superioare materialelor compozite. De exemplu Collin [38] a studiat mecanisme elementare de dispersie a negrului de fum în elastomere, iar după aceea analiza dispersiei negrului de fum în mediu controlat.

2.4.2. Dispersia de micro-armături în polimeri

Cea mai întâlnită problemă în elaborarea de microcompozite este dispersia particulelor în matrice. Cu cât dimensiunea particulelor de armare este mai mică, cu atât dificultatea dispersiei acestora este mai mare. Datorită suprafeței specifice foarte mari, tendința acestor particule este de a se aglomera. În cazul montmorillonit-ului spațiul dintre foi variază în funcție de tratamentul chimic la care este supus. Acest tip de nanoparticule sunt în general alese deoarece straturile suprapuse sunt ușor de dispersat, având în vedere prezența forțelor electrostatice relativ mici dintre ele [85,86]. Scopul este de a crește spațiul existent dintre aceste

foi, astfel încât polimerul să poată pătrunde în aceste spații. Trei tipuri de nanocompozite pot fi distinse, care sunt ilustrate în figura 2.22:

Nanocompozitele convenționale la care macromoleculele nu penetrează structura ordonată a foilor silicate.

Nanocompozitele intercalate pentru care există o oarecare compatibilitate între foile silicate și polimer astfel realizându-se penetrarea de macromolecule între foi.

Nanocompozite exfoliate în cazul carora există o forță de penetrare de macromolecule între straturile de argilă, care generează interacțiuni între straturi, iar nano-foile fiind dezorganizate. În caz ideal straturile silicate trebuie să fie complet dispersate în matricea polimerică.

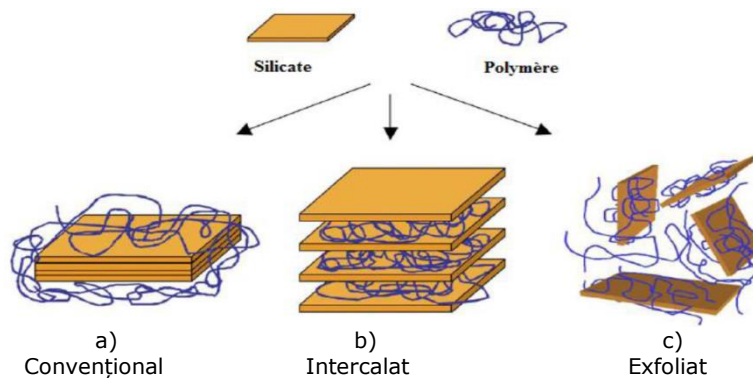


Figura 2.22. Diferite tipuri de compozite rezultate în urma interacțiunii foilor de silicat și polimer [87]

2.4.3. Tehnici de dispersie

Pentru a putea obține o creștere semnificativă a cantității de pudră introdusă în polimer, este necesară folosirea unei tehnici de dispersie adecvate, astfel încât să avem o dispersie omogenă. Microparticulele de argilă sunt uneori dificil de a le dispersa omogen în rășină și necesită un aport energetic important pentru spargerea aglomerațiilor formați.

Cele mai utilizate tehnici de amestecare sunt cele mecanice sau prin ultrasunete. Este important de notat că eficacitatea fiecărei tehnici de amestecare poate să varieze în funcție de sistemul armătură - matrice studiat.

Există un foarte mare număr de parametri care poate influența interacțiunea matrice - particule, care sunt intrinseci cum ar fi factorul formă, dimensiune, organizarea foilor și grupele funcționale de lanțuri polimere sau extrinseci ca și timpul, temperatura sau cantitatea de amestec preparat. Trebuie adaptat procedeele de amestec în funcție de aceste combinații.

2.4.3.1. Amestecul prin ultrasunete

Amestecul prin ultrasunete este una dintre metodele cele mai răspândite pentru dispersia unei mici cantități de microparticule într-un mediu lichid, având un control bun asupra timpului, temperaturii și asupra puterii de agitare. Această metodă de dispersie, utilizând energia prin ultrasunete, se face prin trimiterea de

pulsuri ultrasonice propagate prin apă și care procură mai multă energie în lanțurile polimerice, pătrunzând între straturile de silicate, astfel umplând toate golurile existente. Această tehnică permite de asemenea obținerea unei dispersii omogene de microparticule în matricea polimerică [87].

În ciuda eficienței demonstrate experimental, această metodă poate provoca defecte sau reduce dimensiunea particulelor, generând un raport mult mai slab. Chun Ki Lam și alții [88] au analizat dimensiunea aglomeranților de nanoparticule de argilă într-o matrice epoxidică în funcție de timpul de expunere la ultrasunete. Ei au remarcat, utilizând imagini prelevate cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (MEB) o reducere a dimensiunii aglomeranților de la 100nm la 10nm după 5 min și 15 min de dispersie.

Cu toate acestea, în acest studiu energia transmisă aglomeranților este insuficientă pentru a obține o exfoliere a foilor de silicate. De asemenea, dacă energia furnizată este mult prea mare, vom avea o degradare a lanțurilor polimerice ceea ce duce la diminuarea proprietăților matricei.[88]

2.4.3.2. Efectul armăturii asupra retragerii

Notăm că prezența armăturilor în materiale pot contribui la diminuarea retragerii acestora în momentul consolidării. H. M. Le Huy a demonstrat că prezența armăturilor nu modifică modul de reticulare (fără o influență sensibilă asupra T_g , dar reduce coeficientul de dilatare și retragere a mulajelor), [39].

2.4.4. Proprietăți mecanice

Rolul armăturilor în matricele polimerice este foarte cunoscut și intens studiat.

Intr-o manieră generală, încorporarea armăturilor micrometrice conduce la o creștere a modulului elastic al materialului în detrimentul alungirii la rupere.

În studiul efectuat de Pierre BARDOMET [8], siliciul în proporție de 60 la 65 % în masă de amestec, crește cu 10 la 15% rezistența la tracțiune, de la 60 la 70% rezistența la compresiune și de la 20 la 30% rezistența la încovoiere. Dimpotrivă, rezistența la șoc este de două, trei ori mai slabă.

De asemenea, Cho [40], au studiat efectul dimensiunii particulelor de carbonat de calciu asupra proprietăților mecanice. Încărcarea cu micro-armături de CaCO_3 (dimensiune de aproximativ $5\mu\text{m}$), produce o creștere a modulului de elasticitate și o scădere a rezistenței la rupere și a rezistenței la șoc.

Irekti a arătat o creștere importantă a proprietăților mecanice ale compozitelor în comparație cu rășina simplă. A obținut o creștere a modulului de elasticitate și o scădere foarte importantă a alungirii la rupere. O creștere foarte mare a modulului de elasticitate în tracțiune pentru compozitele armate cu puzzolan și carbonat de calciu, [1].

O caracteristică a amestecului polimer/argilă prezintă un bun compromis între proprietățile mecanice și tenacitate.

2.4.4.1. Elasticitatea

Modulul lui Young (E) este caracterizat de rigidizarea matricei. O îmbunătățire este observată indiferent de metoda de polimerizare in situ.

Rezultatul DRX indică faptul că creșterea modulului lui Young este de asemenea foarte importantă când este realizată exfolierea. Pentru o exfoliere

completă, creșterea modulului este de aproximativ 100% în timp ce, în cazul în care sistemul prezintă o exfoliere parțială, creșterea nu este mai mare de aproximativ 50%. Creșterea modulului este constantă și importantă până la un procent volumic de 10%; de aici, creșterea devine neglijabilă.

2.4.4.2. Proprietăți vâscoelastice

Studiul prin analiza mecanică dinamică permite stabilirea evoluției proprietăților mecanice în funcție de temperatură și de asemenea studierea proprietăților moleculare.

2.4.4.3. Plasticitatea și ruperea materialelor polimerice

Referitor la proprietățile în stare solidă, inconvenientul major este că materialele ce conțin diferite armături prezintă o alungire limitată la rupere în raport cu cel cu matricea pură, pentru temperaturi inferioare sau apropiate de temperatura de tranziție vitrosă (rigidizare). În cazul unei matrice de poliamide [6], poate fi observată o creștere a rezistenței la rupere.

De asemenea, în prezența agregatelor, glisarea foilor de argilă limitează transferul de armătură și favorizează apariția de cavități critice. Acest ultim punct subliniază încă odată în plus că, controlul elaborării și condițiile de punere în operă constituie punctul critic de dezvoltare al nanocompozitelor.

2.4.5. Morfologia materialelor compozite

Pentru observarea morfologiei materialelor compozite două mijloace sunt frecvent utilizate: difracția cu raze X (DRX) și microscopul electronic de transmisie (MET). Ele furnizează informații complementare asupra dispersiei armăturii în interiorul matricei polimere.

Incorporația armăturilor minerale în matricele polimere pot avea o influență asupra caracteristicilor termice și cristaline ale polimerelor. Sau această caracteristică poate juca un rol determinant asupra proprietăților materialului.

2.4.5.1. Efectul polimerilor asupra temperaturii de tranziție vitroase (rigidizare)

Inglobarea particulelor rigide în interiorul matricei poate limita mișcarea lanțurilor polimerice, în special la interacțiunea armătură/matrice forțată, și drept urmare duce la o creștere a temperaturii de tranziție vitroase.

Strarea de dispersie a armăturilor în matricea polimerică afectează în egală măsură temperatura de tranziție vitroase. Tratamentul de suprafață contribuie la creșterea adeziunii armătură/matrice, de asemenea o bună dispersie de armături în polimere conduc, pe lângă altele, la o izolare de lanțuri polimerice și la reducerea mobilității lor.

2.4.5.2. Efectul asupra cristalizării materialului

Multe studii au arătat că introducerea de armături minerale într-o matrice polimerică poate juca rolul de agenți de formare a celulelor. De exemplu, încorporarea de carbonat de calciu poate influența gradul de cristalizare a

polimerului, viteza de cristalizare, tipul de fază cristalină a polimerilor sau dimensiunea cristalelor formate.

2.4.6. Proprietăți termice

Efectul încorporării de armături minerale asupra rezistenței termice a unui compozit depinde de matricea polimerică utilizată. Câțiva polimeri ajutați cu armături minerale conduc la o creștere a stabilității termice. De exemplu, temperatura primei degradări a rășinei epoxi este similară cu a compozitelor armate, până la temperatura de 400°C; degradarea este accelerată pentru rășinile epoxi singure și redusă pentru eșantioanele armate. Gradul de degradare crește în funcție de temperatură până la decarbonatarea totală a eșantionului. În plus, aceasta arată că armăturile produc o barieră față de temperatură.

Îmbunătățirea stabilității termice a nanocompozitelor cu matrice polimeră a fost scoasă în evidență în primele lucrări ale lui Blumstein [41] în cazul unui sistem PMMA/montmorilonite intercalate (10% procent masic). Acest studiu arată că PMMA intercalate între foile de argilă rezistă la degradarea termică în condițiile în care matricea PMMA singură este complet distrusă. Numeroase analize termogravimetrice asupra unei game largi de sisteme nano-compozite cu o rată scăzută de armătură confirmă aceste observații.

În particular, Burnside și Giannelis [42], observă un comportament similar în cazul polidimetilsiloxan (PDMS) reticulat, în care 10% în masă de montmorilonite modificate fără exfoliere. Analiza termogravimetrică arată o temperatură de descompunere egală cu 140°C mult mai mare decât pentru PDMS pur. Autorii atribuie această îmbunătățire reducerii produselor volatile rezultate din descompunere, de asemenea îmbunătățirii de proprietăților de barieră legate de prezența de gaz în argilele exfoliate.

Compararea prin analiză termogravimetrică de poliamide alifactice nano compozite [43] având microcompozite corespunzătoare sistem nemiscibil la scară micrometrică indică, că nicio îmbunătățire a stabilității termice nu a fost observată în acest ultim caz.

Acest lucru confirmă că dispersia este factorul critic pentru îmbunătățirea stabilității termice. În particular, sistemele exfoliate prezintă cea mai bună eficacitate. Pentru polistirene nano compozite, Doh și Cho [44] arată clar că există o creștere mare a temperaturii de descompunere termică, chiar dacă procentele de armătură sunt scăzute (aproximativ 0,3% masă) urmate de o stabilitate rapidă. În comparație, microcompozitele elaborate utilizând montmorilonite nemodificate nu prezintă nici o îmbunătățire. Cu toate acestea, starea de dispersie nu pare a fi singurul factor important în stabilitatea termică, așa cum reiese din rezultatele foarte diferite obținute în funcție de tipul de matrice folosită.

În ceea ce privește conductivitatea, rășinile compozite au o conductivitate termică redusă ($1,09 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), apropiată de cea a smalțului ($0,93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) și a dentinei ($0,64 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), dar în contradictoriu cu cele trei amestecate ($83 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Efectul încorporării de armăturilor minerale asupra rezistenței termice a unui compozit depinde de matricea polimerică utilizată. Există câțiva polimeri care prin introducerea de șarje minerale în compoziția lor contribuie la creșterea stabilității termice.

Blumstein (41) arată în rezultatele sale că a obținut stabilitatea termică a nano-compozitelor cu matrice polimerică în cazul unui sistem PMMA/montmorilonite intercalate (10% masă). Acest studiu arată că PMMA intercalat între foile de argilă rezistă la degradarea termică, în condițiile în care matricea PMMA fără armătură este

complet distrusă. Numeroase analize termogravimetrice asupra unei game largi de sisteme nano-compozite cu un procentaj redus de armătură confirmă aceste observații.

În particular Burnside și Giannelis (42) au observat un comportament similar în cazul polydimethylsiloxane (PDMS) reticulat, pentru 10% procente masice de montmorillonite modificate ne-exfoliate. Analiza termogravimetrică arată că o temperatură de 140°C este mult prea ridicată pentru PDMS pur. Alți adjuvanți ai acestei reduceri a difuziunii de produse volatile pot explica îmbunătățirea proprietăților termice.

3. MATERIALE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

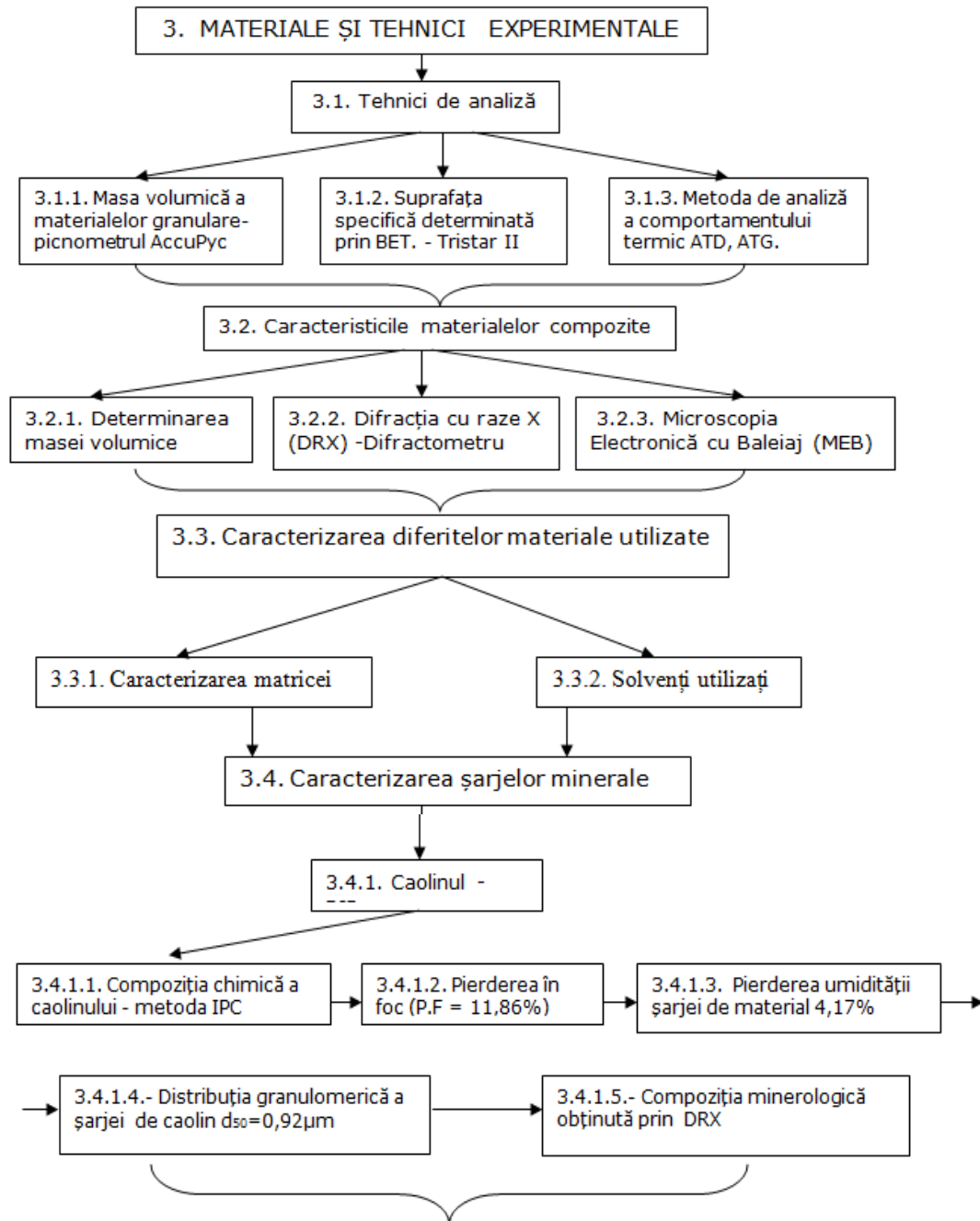
Obiectivul acestui capitol este prezentarea echipamentelor și metodelor experimentale utilizate pentru caracterizarea materialelor studiate, procedeul de fabricare, de preparare a epruvetelor de încercare, metalizarea suprafețelor pentru obținerea imaginilor necesare cu ajutorul microscopului electronic, dar și pentru determinarea încercărilor electrice și prin ultrasunete (vezi schemele următoare).

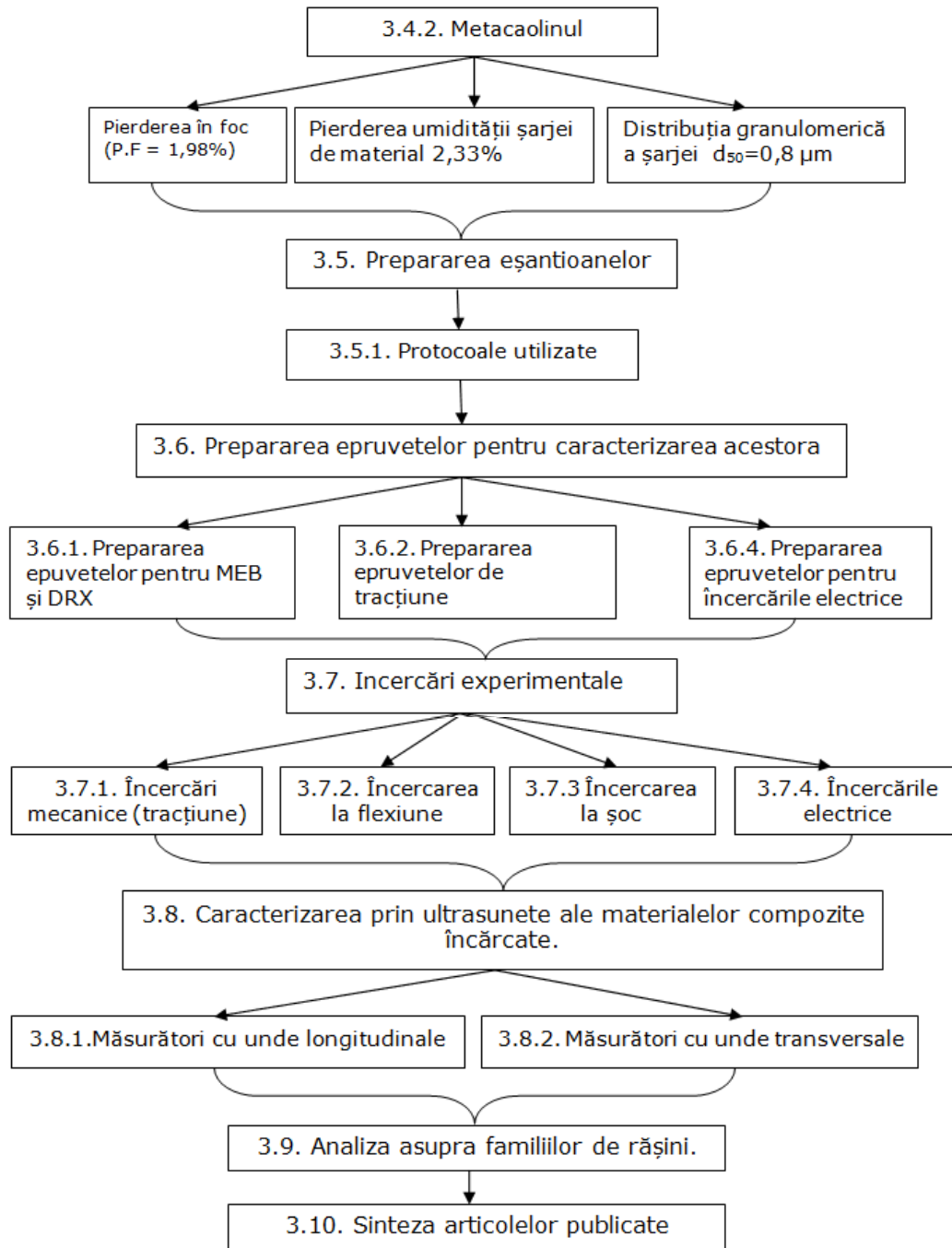
Se prezintă trei tipuri de materiale supuse încercărilor, dintre acestea, pe baza rezultatelor obținute, se va alege materialul cu proprietățile adecvate în vederea realizării izolatoarelor electrice, care va fi verificat și încercat în amănunt. Încercările acestui material (materiale, pentru că se vor experimenta diferite concentrații ale materialelor de adaos) reprezintă scopul principal al tezei de doctorat.

În debutul încercărilor se va analiza comportamentul materialului compozit la încercările mecanice (tracțiune, încovoiere, șoc...) și se va caracteriza microstructura.

Întreaga aparatură utilizată în cadrul tezei de doctorat este cea din laboratoarele IUT (Institut Universitaire de Technologie), Limoges și CEC (Centre Europeen de la Ceramique), Limoges. Toate încercările experimentale le-am realizat personal în cele două laboratoare.

Pentru o expunere cât mai riguroasă, am să prezint la începutul capitolului etapele parcurse, sub forma unei scheme logice.





3.1. Tehnici de analiză

Obținerea materialelor compozite se face prin amestecul rășinei poliestere și a diferite armături utilizate (Caolin și Metacaolin) ce au diferite fracții granulometrice.

Granulometria joacă un rol important în proprietățile mecanice și estetice ale materialelor compozite și stă la baza diferitelor clasificări ale acestora; în fapt, clasificările cele mai utilizate sunt bazate pe forma și dimensiunea particulelor.

Analiza granulometrică a caolinului și metacaolinului a fost efectuată cu ajutorul unui aparat de granulometrie cu laser de tip MASTERSIZER 2000 (figura 3.1). Toate încercările experimentale și caracterizarea materialelor utilizate au fost efectuate la Centrul European de Ceramică, Limoges – Franța.



Figura 3.1 Granulometrul laser

3.1.1. Densitatea a materialelor granulare

Densitatea a fost determinată cu ajutorul unui picnometru model *AccuPyc 1330* furnizat de către *Micromeritics* prezentat în figura 3.2. Materialele utilizate pentru determinarea densității au fost obținute prin măcinare în prealabil și o cernere a materialului rezultat printr-o sită cu granulație de $\varnothing=40\mu\text{m}$.



Figura 3.2. Picnometrul AccuPyc 1330

Densitatea este raportul între masa materialului și volumul aparent al tuturor granulelor. Această densitate este frecvent utilizată pentru materialele de manieră generală. În tabelul 3.1. sunt prezentate valorile densității ale materialelor utilizate în această lucrare.

Tabelul 3.1. Masa volumică a diferitelor materiale.

ρ (g/cm ³)	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5	ρ mediu
Caolin	3,3140	3,3108	3,3436	3,3097	3,3205	3,3197
Metacaolin	2,5218	2,5210	2,5237	2,5201	2,5216	2,5216

3.1.2. Suprafața specifică determinată prin BET

Evoluția suprafeței specifice în cursul coaceri unui material granular permite sau nu lipirea granulelor de material între ele și formarea de aglomeranți (cocoloașe).

Pentru determinarea suprafeței specifice am utilizat metoda BET (Brunauer, Emmet et Teller) pornind de la măsurarea absorbției de azot la joasă temperatură utilizând un aparat de tip Tristar II furnizat de Micrometrics, care este prezentat în figura 3.3



Figura 3.3 BET Tristar II analizor de suprafață specifică

Pudrele sunt în prima fază degazate folosind azot pentru un timp de 3h, în final evacuând toate gazele fără absorbția umidității. Măsurătorile sunt realizate pe pudre de materiale naturale sub forma de caolin și pudră care a fost supusă tratamentului termic de calcinare (metacaolin), obținute după un proces de măcinare așa cum a fost prezentat în paragraful 3.3.

3.1.3. Metoda de analiză a comportamentului termic ATD și ATG

Analiza termică diferențială (ATD) este un studiu al căldurii degajate sau absorbite de material în timpul transformărilor fizice sau chimice la care este supus. Se va înregistra, în cursul unui ciclu termic cu viteză controlată, la diferențe de temperatură între eșantion și un material de referință termic inert. Toate schimbările de fază, cristalizare sau reacție chimică care consumă sau eliberează căldură în funcție de eșantion, duce la apariția unei diferențe de temperatură între proba supusă testării și cea de referință. Această diferență atinge maximul vitezei de consumare și de eliberare a căldurii din eșantionul de referință care este superioară vitezei de schimb de căldură între acest eșantion și mediul său. Tehnica de analiză ATD este o tehnică adaptată pentru caracterizarea de fenomene endo sau exotermice cu cinetică rapidă proprie mineralelor sau altor constituenți ai materialelor argiloase.

Rezultatul analizelor ATD nu depind doar de natura minerologică a constituenților, ele sunt de asemenea influențate de atmosfera de încălzire, de conductivitatea termică a eșantionului și a materialului de referință, de natura de încălzire, de dimensiunea particulelor și de mulți alți factori, [94].

Analiza termogravimetrică (ATG) constă în înregistrarea variațiilor de masă în cursul unui ciclu termic, legate de reacțiile chimice sau de evaporarea unor constituenți volatili absorbiți sau amestecați în material. Temperatura care intervine pentru această pierdere de masă asigură informații complementare față de cea obținută prin metoda ATD pentru identificarea fenomenelor fizico-chimice implicate. Cele două caracteristici se efectuează cu ajutorul aceluiași echipament prezentat în figura 3.4.

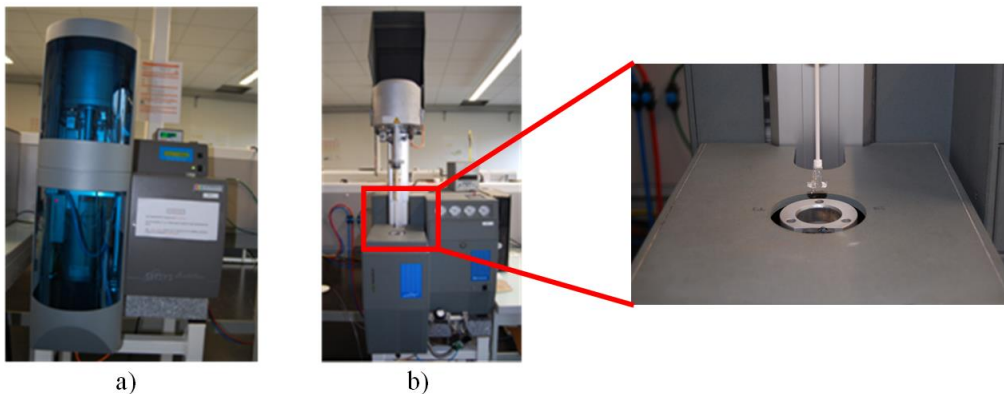


Figura 3.4 a) Echipamentul de analiză ATD și ATG
b) Cuptorul analizorului

Analizele ATD și ATG sunt efectuate simultan la temperaturi cuprinse între 20 și 1250°C în mediu uscat folosind un dispozitiv marca Setaram Scientific & Industrial Equipement. Ca material de referință am folosit alumina calcinată în prealabil la o temperatură de 1500°C. Eșantionul de probă și cel de referință au fost plasate în două locașe identice. Pentru fiecare încercare, cantitatea de pudră a ambelor eșantioane (probă și referință) este de 80 mg. Viteza de încălzire pentru efectuarea încercărilor a fost de 10°C/min.

3.2. Caracteristicile materialelor compozite

3.2.1. Determinarea densității

Masa volumică reală este determinată folosind metoda balanței hidrostactice, în conformitate cu norma NF T 51-561; această metodă bazată pe principiul lui Arhimede, este mult mai precisă decât un simplu raport masă/volum. Densitatea probelor este determinată ca o medie de două eșantioane prin dubla cântărire la 22°C. Pentru determinarea valorii densității se folosește formula următoare:

$$\rho = \frac{\rho_e \times mr}{mr - (mf - mp)} \quad (3.1)$$

în care avem:

ρ , ρ_e : în g/cm^3 , sunt respectiv masa volumică a eșantionului și a lichidului de imersie. Ca și lichid de imersie se folosește apă la 22°C, deci $\rho_e \approx 1 \text{ g/cm}^3$.

mr , mf , mp : sunt respectiv masa probei în aer liber, masa ansamblului port epruvetă și epruvetă în lichidul de imersie, și masa port-epruvetei în lichidul de imersie.

Balanța utilizată pentru determinarea masei volumice este o balanță analitică echipată cu un dispozitiv de măsură și un soft care redau direct masa volumică a probei, introducând valorile masice în aer liber și în apă (3.2).

$$\begin{aligned} V_{mres} &= \frac{M_{res}}{M_{res} + M_{kaolin}} & V_{mkaolin} &= \frac{M_{kaolin}}{M_{res} + M_{kaolin}} \\ V_{vres} &= \frac{V_{res}}{V_{kaolin} + V_{res}} & V_{vkaolin} &= 1 - V_{vres} \\ \rho_{res} &= \frac{M_{res}}{V_{res}} & \rho_{kaolin} &= \frac{M_{kaolin}}{V_{kaolin}} \\ V_{kaolin} &= \frac{M_{kaolin}}{\rho_{kaolin}} & V_{res} &= \frac{M_{res}}{\rho_{res}} \\ V_{vres} &= \frac{\frac{M_{res}}{\rho_{res}}}{\frac{M_{res}}{\rho_{res}} + \frac{M_{kaolin}}{\rho_{kaolin}}} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Rezultatele determinate experimental sunt prezentate în tabelele 3.2 și 3.3 pentru diferite tipuri de probe :

- În tabelul 3.2 sunt prezentate valorile densității rășinei armate cu diferite procentaje de pudră de caolin (K) :

Tabelul. 3.2. Rezultatele maselor volumice obținute pentru rășină armată cu pudră de caolin (K)

Procente volumice V(%)	5%	10%	15%	20%
Cantitatea masică $p_m(g)$	1,56g	3,12g	4,68g	6,25g

În tabelul 3.3 sunt prezentate valorile densității rășinilor armate cu diferite procentaje de pudră de metacolin (MK):

Tabelul 3.3. Rezultatele maselor volumice obținute pentru rășină armată cu pudră de metacolin (MK)

Procente volumice V(%)	5%	10%	15%	20%
Cantitatea masică $p_m(g)$	1,56g	3,12g	4,68g	6,25g

Incorporarea caolinului (K) și metacolinului (MK) în rășini duce la o creștere a densității acestora și remarcăm că densitatea crește odată cu creșterea procentajului de armătură.

3.2.2. Difractometria cu raze X (DRX)

Difractometria de raze X cunoscută sub prescurtarea XRD (X-ray diffraction) este frecvent utilizată. Cristalografia cu raze X sau difractometria cu raze X (DRX) este o tehnică de analiză fondată pe difracția cu raze X asupra materialului. Difracția are loc doar asupra materialelor cristaline. Pentru materialele necristaline aceasta este numită difuzie. Difuzia face parte din metodele de difuzie elastică. În figura 3.5 este prezentat echipamentul utilizat pentru difracția cu raze X.

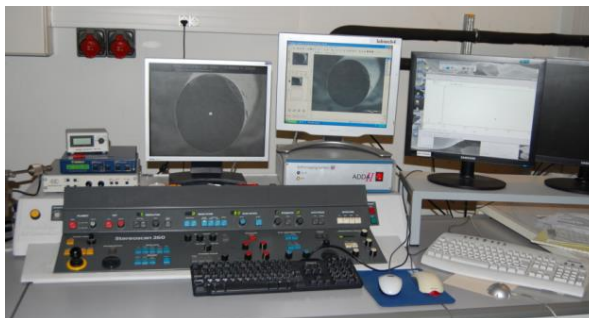


Figura 3.5. Difractometrul cu raze X

Această metodă utilizează un fascicul de raze X care în momentul întâlnirii unui cristal provoacă o dispersie de fascicule luminoase cu ajutorul cărora este posibilă măsurarea între foi/particule și permite de asemenea evaluarea gradului de dispersie a armăturii în matrice.

3.2.3. Microscopia Electronică de Baleiaj (MEB)

Microscopia Electronica de Baleiaj (MEB) sau (SEM) Scanning Electron Microscopy, este o tehnică de microscopie electronică capabilă să producă imagini de înaltă rezoluție de pe suprafața unei probe. Este de asemenea un aparat de analiză capabil să furnizeze informații asupra structurii interne și compoziției chimice (microanaliza X, figura 3.6).

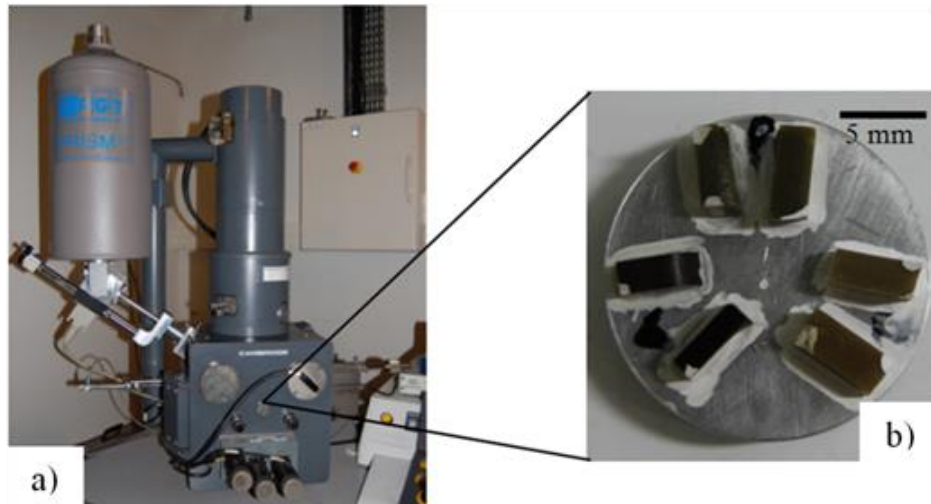


Figura 3.6. Microscop Electronic de Baleiaj

3.3. Caracterizarea diferitelor materiale utilizate

În acest capitol ne preocupăm de prepararea și caracterizarea rășinilor epoxidice și poliesterice și de asemenea caracterizarea pudrelor minerale utilizate pentru sintetizarea compozitelor, iar în final vom explica metoda de elaborare a materialului nostru.

3.3.1. Caracterizarea matricei

Matricea este compusă din două elemente, elementul A care este rășina și elementul B întăritorul, cel din urmă având rolul de a forma rețeaua tridimensională. În plus vom folosi și câțiva adjuvanți suplimentari în vederea diminuării vâscozității, dar cele mai importante sunt armăturile utilizate.

În teza de doctorat rășina transparentă 2S, furnizată de firma PROXY este utilizată pentru realizarea acestui studiu (tabelul 3.4). Acest produs performant posedă numeroase calități (bună rezistență mecanică, rezistență ridicată la agenți chimici, absorbția umidității redusă, aderență excelentă, retragere scăzută, vâscozitate scăzută). Ele intră într-un număr mare de aplicații, câteva sunt de un nivel tehnic foarte ridicat. Raportul masic (R_m) între monomer și întăritor este dat de furnizor (Proxy); pentru rășina poliesterică 2S este $10 \div 0.2$ ml.

Tabelul 3.4. Caracteristicile rășinei POLIESTER 2S conform fișei tehnice a furnizorului.

Raport masic	Caracteristici	
Monomer : 1Kg Intăritor : 0,2Kg	Densitate (ISO758)	1,1± 0,1
	Durata practică de utilizare (NFP18 810)	30 min la 20 °C
	Rezistență la compresiune (NA 427)	>70 MPa
	Rezistență la încovoiere (NA 234)	>57 MPa

3.3.2. Solvenți utilizați

Etanolul este solvantul utilizat și este furnizat de către PRESI și este folosit pentru reducerea vâscozității și creșterea timpului de întărire. Cantitatea utilizată pentru toate probele care au fost efectuate este de 10 ml.

Agentul de demulare este folosit pentru amorsarea matrițelor de turnare pentru evitarea lipirii între materialul turnat și matriță.

Agentul de întărire sau de reticulare (poliamino-amide) este introdus în amestec pentru demararea reacțiilor de polimerizare și formarea rețelei tridimensionale în vederea întăririi materialului.

3.4. Caracterizarea pudrelor minerale

În acest studiu, armăturile utilizate sunt de origine naturală, caolin și metacaolin. Această pudră a fost măcinată cu ajutorul unei mori electrice cu bile, obținând câte o fracție granulometrică pentru ambele tipuri de armătură (figura 3.7). După finalizarea procesului de măcinare, materialul rezultat este supus unui procedeu de cernere manuală cu ajutorul unei site cu granulație de $\varnothing=40\ \mu\text{m}$.

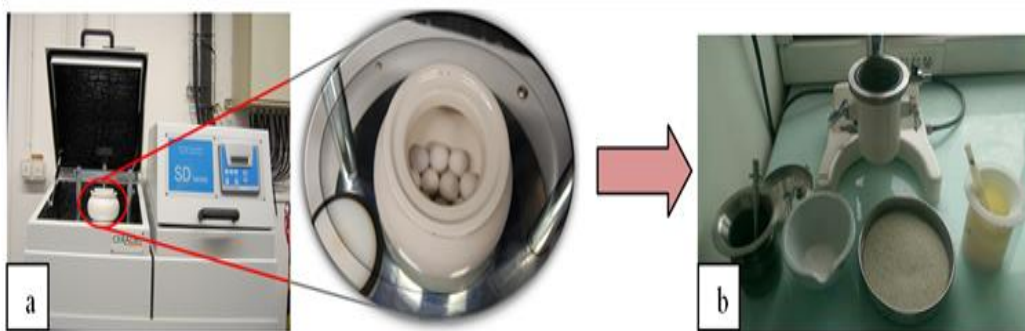


Figura 3.7. a) Imaginea unei mori cu bile,
b) Măcinarea mecanică și cernerea manuală a pudrei

3.4.1. Caolinul

Armaturile utilizate în acest studiu sunt caolinul BIP, comercializat de către societatea Imerys, Franța.

3.4.1.1. Compoziția chimică a caolinului

Rezultatele analizei compoziției chimice a caolinului, obținute prin fluorescență cu raze X și DRX sunt grupate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Compoziția chimică a caolinului

Oxid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	Mn ₂ O	P ₂ O ₅	P.F.
%m.	48.1	36.9	1.9	0.26	0.17	<0.05	<0.20	<0.20	< 0.1	< 0.1	11.8

3.4.1.2. Pierderea în foc (P.F)

Cunoscută și sub numele de LOI (loss on ignition), este pierderea de masă care rezultă în urma încălzirii materialului. Produsul final are o compoziție chimică diferită față de produsul inițial datorită unor materiale din compoziția sa chimică, (lucru explicat și de variația masei materialului) și o pierdere în foc de 11,86% datorită prezenței impurităților.

Pudra de material ce urmează să fie supusă analizei este cântărită cu ajutorul unei balante electronice după care este introdusă în cuptor la o temperatură de calcinare de 980°C, timp de o oră. După finalizarea procedurii de calcinare este lasată să se răcească și este din nou cântărită (pași prezentați în figura 3.8)

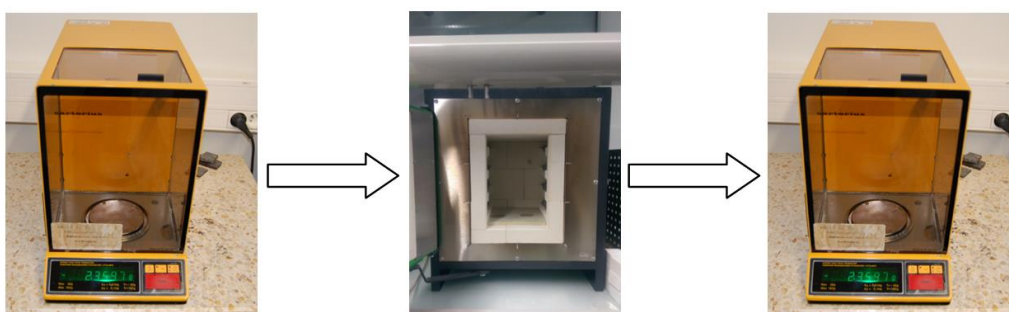


Figura 3.8. Etapele de determinare a P.F

În tabelul 3.6 sunt prezentate valorile în procente ale pierderii în foc prin diminuarea greutății materialului.

Tabelul 3.6. Procentajul de pierdere în foc a materialelor (caolin și metacaolin)

P.F (%)	Încercarea 1	Încercarea 2	Încercarea 3	Media
Caolin	11,76%	11,95%	11,86%	11,8566%
Metacaolin	1,85%	1,92%	2,17%	1,98%

3.4.1.3. Pierderea umidității pudrei de material

Umiditatea unui material reprezintă toate substanțele care se evaporă odată cu încălzirea acestuia și reprezintă pierderea în greutate a materialului. Acest lucru este măsurat cu ajutorul unei balanțe și este interpretată ca și rată a umidității, (figura 3.9).



Figura 3.9. Determinarea ratei umidității armăturilor

Pentru determinarea ratei umidității am utilizat formula (3.3)

$$H = \frac{m_o - m}{m_o} \times 100 \quad (3.3)$$

În tabelul 3.7 este prezentat procentajul de umiditate pe care îl pierde fiecare material supus testării în cele trei serii de încercări efectuate.

Tabelul 3.7. Procentajul de umiditate a armăturilor utilizate

Umiditate (%)	Încercarea 1	Încercarea 2	Încercarea 3	Media
Caolin	4,14%	4,21%	4,16%	4,17%
Metacaolin	2,52%	2,10%	2,37%	2,33%

3.4.1.4. Distribuția granulometrică a pudrei de caolin

Curba granulometrică arată că distribuția granulometrică de particule pentru pudra de caolin(K) este cuprinsă între 0,01 μm și 0,2 μm . Însă procentajul major este în jurul valorii de 0,92 μm (fig. 3.10).

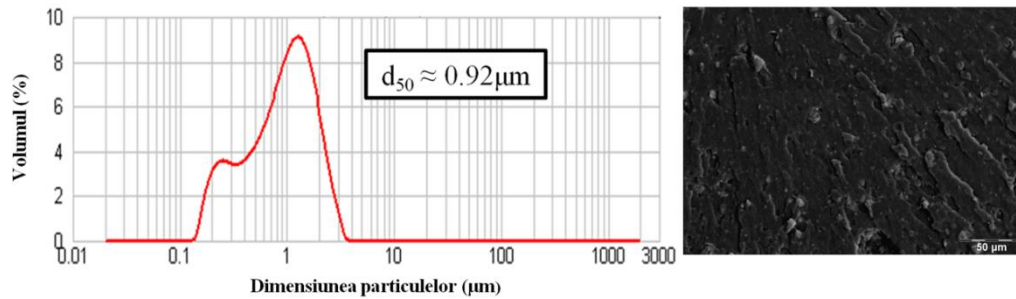


Figura 3.10. Distribuția granulometrică a particulelor de caolin (K)

3.4.1.5. Compoziția mineralogică obținută prin DRX

Analiza a fost efectuată cu ajutorul unui difractometru cu raze x. Rezultatul analizei, difractograma, este prezentată în figura 3.11 și permite identificarea concentrațiilor de elemente ce intră în compoziția caolinului.

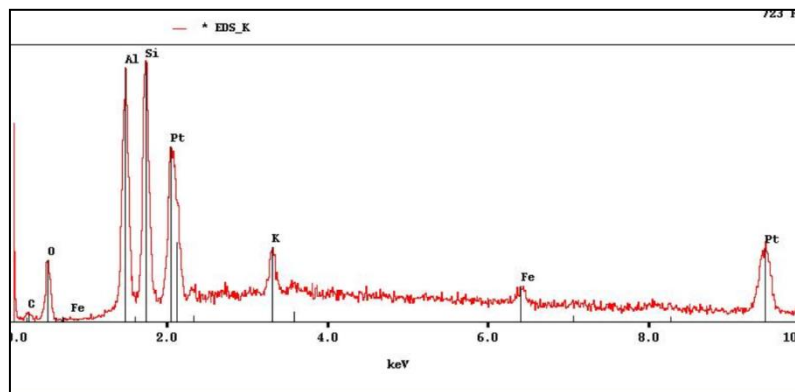


Figura 3.11. Compoziția mineralogică a caolinului

Utilizând această tehnică avem posibilitatea determinării compoziției chimice a materialelor utilizate. În figura 3.11 se pot vedea cu ușurință elementele prezente în compoziția acestuia într-o cantitate destul de ridicată (Si, Al, Pt), dar și unele elemente în cantități mai mici (K, Fe, C).

3.4.2. Metacaolinul

Metacaolinul este obținut după un proces de calcinare a caolinului. După încălzirea caolinului la temperaturi cuprinse între 460 și 600°C se petrece un fenomen de deshidroxiliere care este asociat unui vârf endotermic. Acest fenomen corespunde eliminării apei constituite printr-un mecanism de difuziune și conduce la formarea de metacaolinite (fază cvazi-amorfă). Această fază este supusă unei reorganizări structurale la 950 - 980°C, unde întâlnim un alt vârf exotermic. La temperaturi mai mari de 1100°C, intervine formarea de multă începând de la

aranjamentul structural rezidual al caolinitelor, care este asociat unui alt vârf exotermic (figura 3.12).

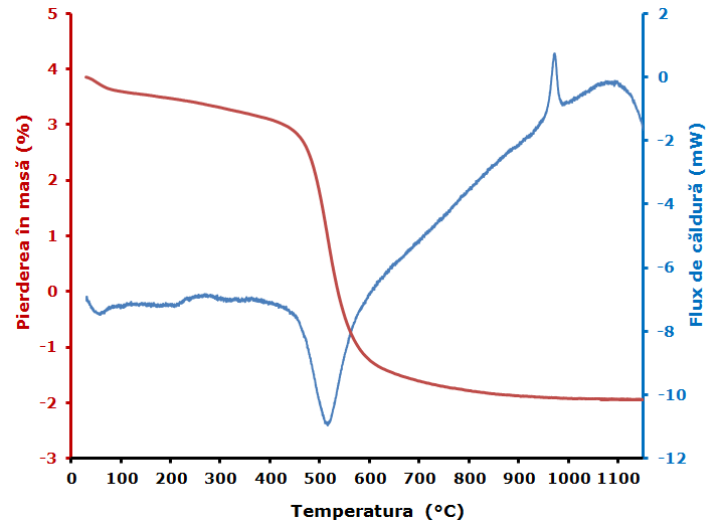


Figura 3.12. Curba ATD a materialelor studiate

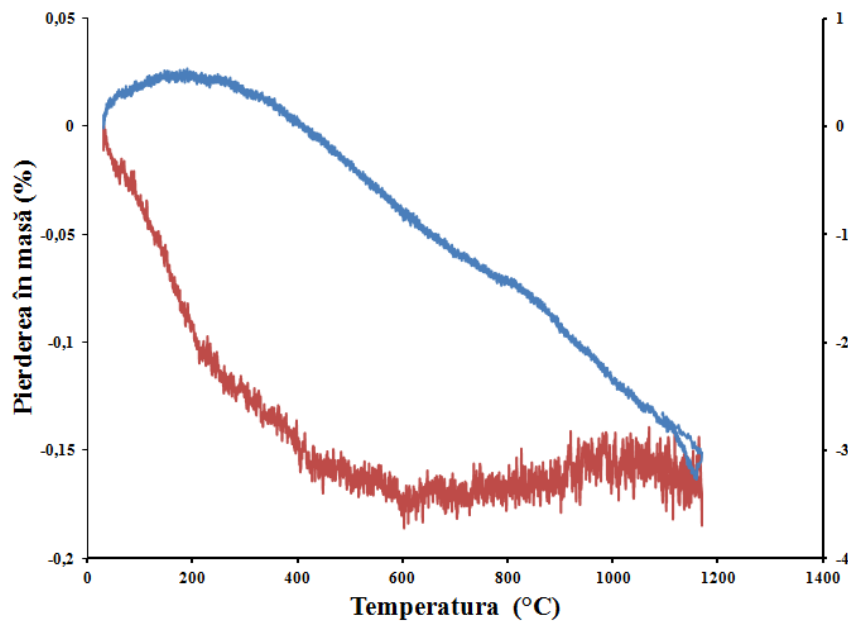


Figura 3.13. Curba ATG a materialelor studiate

Distribuția granulometrică a pudrei de metacaolin se poate vedea în figura 3.14, iar în figura 3.15 este redată compoziția mineralogică obținută prin DRX.

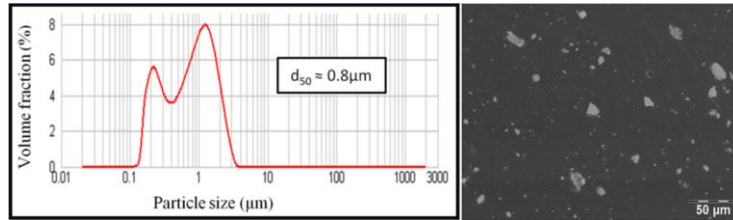


Figura 3.14. Distribuția granulometrică a particulelor de metacaolin

În figura 3.15 se observă prezența unor elemente: Si, Al, Pt, Fe, K în procentaj destul de ridicat, dar, și alte materiale în concentrații mai scăzute.

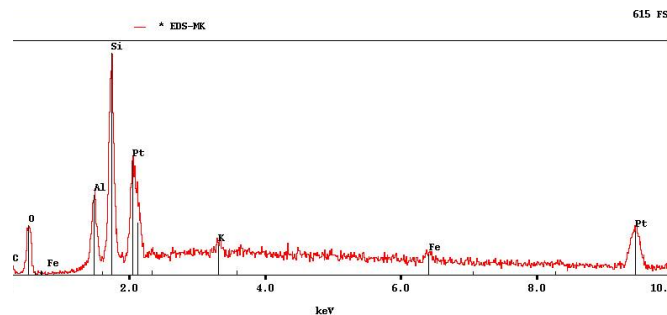


Figura 3.15. Compoziția mineralogică a metacaolinului

3.5. Prepararea eșantioanelor

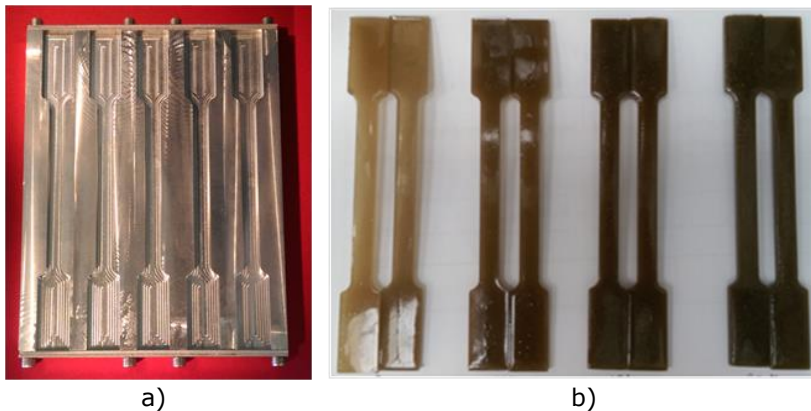
Eșantioanele sunt preparate conform raportului masic între monomer și întăritor ($R_m=0,2$), raport ce este pus la dispoziție de furnizor (PROXI). Vom folosi 100% material compozit și 2% de material întăritor, plus un raport de armătură care este măsurată în raport cu procentul volumic al rășinei (5, 10, 15 și 20 vol%). Această armătură este uscată în prealabil în cuptor la 100°C timp de 24 h, după care se amestecă rășina poliestică nesaturată un timp de aproximativ 15 min. într-o baie ultrasonică (figura 3.16). Acest procedeu este urmat de introducerea agentului de întărire și se amestecă pentru un timp de 10 minute în baia ultrasonică pentru eliminarea bulelor formate în timpul amestecului cu materialul de armare. În etapa următoare întregul amestec este turnat în matrița de turnare care este plasată pentru un timp de 10 minute pe o placă vibrantă, la o frecvență de 70Hz pentru eliminarea tuturor bulelor de aer formate în timpul turnării în matrițe și omogenizarea amestecului.



Figura 3.16. Placa vibrantă

Baia ultrasonică

Pentru încercările de tracțiune, epruvetele au fost realizate în conformitate cu norma EN ISO 3167 Tip A (fig. 3.17 și 3.18). Forța aplicată epruvetelor este măsurată în timpul încercării, iar un extensometru permite determinarea deformării epruvetei solicitate la tracțiune.



a)

b)

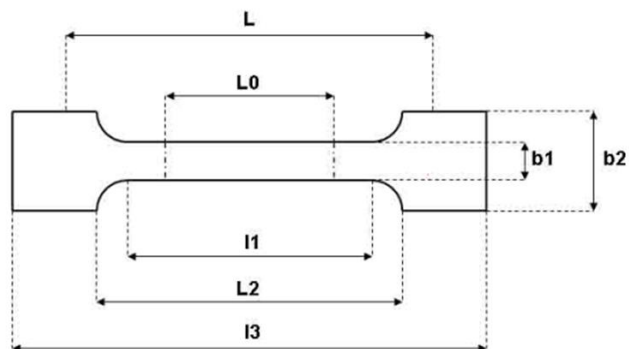
Figura 3.17. a) Mulaje de aluminiu
b) Epruvete pentru test

Figura 3.18. Prezentarea schematică a epruvetelor pentru încercarea la tracțiune

I3 : Lungimea totală; ***II*** : Lungimea calibrată; ***R*** : Raza de racordare;

b2 : Lățimea extremităților; ***b1*** : Lungimea părții calibrate; ***h*** : grosime;

L0 : Lungimea de referință; ***L*** : Distanța inițială

Tensiunea normală de tracțiune se determină cu formula 3.4:

$$\sigma = P_{\max} / A \quad (3.4)$$

unde :

σ = tensiunea la tracțiune, [MPa]

P_{\max} = sarcina maximă măsurată înainte de rupere, [N]

A = aria suprafeței transversale [mm²]

3.6. Realizarea epruvetelor pentru caracterizarea acestora

3.6.1. Realizarea epruvetelor pentru MEB și DRX

Pentru diferite metode de caracterizare au fost realizate epruvete în funcție de caracteristicile echipamentelor care sunt utilizate.

Pentru obținerea imaginilor cu ajutorul microscopului electronic, probele sunt supuse în prealabil unor procedee de tratare în vederea obținerii imaginilor de înaltă rezoluție.

Aceste mostre de material sunt introduse într-un recipient de sticlă care conține etanol și care este plasat într-o baie cu ultrasunete pentru o perioadă de 10 minute timp în care sunt eliminate toate impuritățile cu care a fost contaminată suprafața în timpul procesului de pregătire. După această operațiune mostrele sunt suflate cu un jet de aer sub presiune pentru uscarea suprafeței și sunt lipite cu o bandă dublu adezivă pe un suport sub formă de disc. Metalizarea probelor se face prin aplicarea unei pelicule de argint care face legătura între partea superioară a probei și suportul metalic pentru transmiterea electronilor. Protocolul conform căruia se face metalizarea este pus la dispoziție de către furnizorul de echipamente.

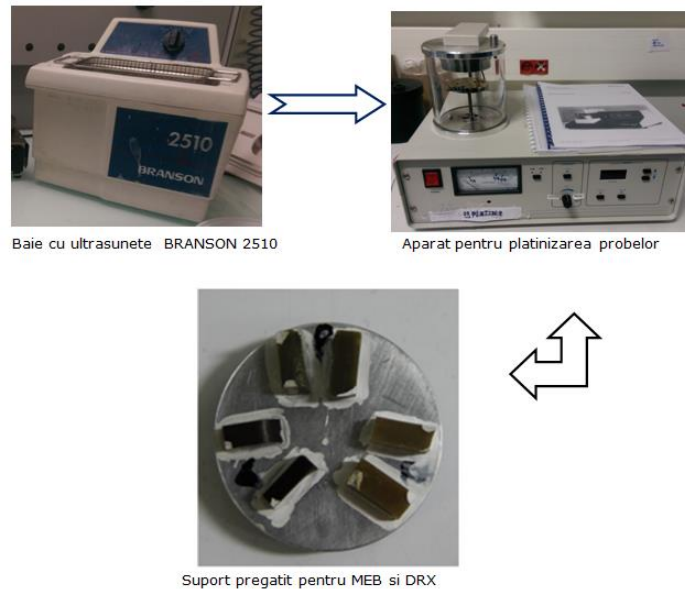


Figura 3.19. Etapele de pregătire a probelor pentru MEB și DRX

În figura 3.19 sunt prezentați pașii de pregătire a epruvetelor pentru realizarea determinărilor microscopice cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj MEB și obținerea informațiilor necesare asupra microstructurii acestora.

3.6.2. Realizarea epruvetelor de tracțiune

Prepararea epruvetelor de tracțiune implică un procedeu laborios care impune respectarea strictă a pașilor de producție. Epruvetele de tracțiune sunt turnate în matrițe de aluminiu, în serie de câte cinci. Aceste mulaje dau epruvetelor o suprafață netedă, iar pentru evitarea lipirii epruvetelor, mulajele confecționate din aluminiu sunt amorsate cu o substanță antiadezivă.

Pentru acest tip de încercări, epruvetele au forma din figura 3,18, având o lungime totală de 180 mm, o lățime de 10 mm și grosime de 4 mm.

Înainte de turnarea materialului compozit în matrițe, acestea au fost gresate pentru evitarea lipirii materialului compozit de matriță. După realizarea turnării acestea sunt lăsate timp de minim 24 de ore la temperatura mediului ambiant pentru realizare reticulării complete.

Procesul de fabricare a epruvetelor este prezentat în figura 3.20, unde sunt prezentați succint pașii de fabricație.

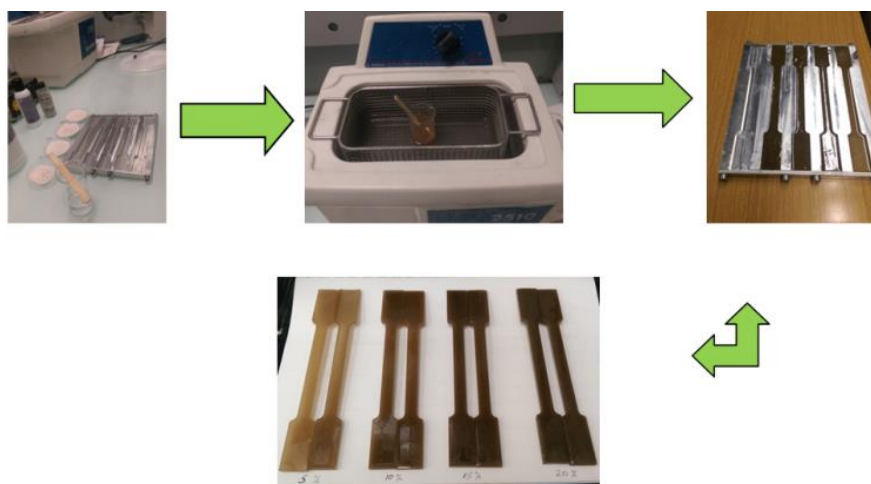


Figura 3.20. Procesul de fabricare a epruvetelor de tracțiune

3.6.3 Realizarea epruvetelor pentru încercarea la șoc

Pentru realizarea epruvetelor, amestecul a fost obținut în recipiente speciale, după care a fost turnat în matrițe fabricate din aluminiu. Acestea au fost fabricate respectând norma ISO 148-1, având forma dreptunghiulară cu $L=50$ mm, $l=10$ mm, și $h=4$ mm, prezentate în figura 3.23 b.

3.6.4. Realizarea epruvetelor pentru încercările electrice

Epruvetele necesare încercărilor electrice au fost pregătite în cadrul laboratorului CEC - Limoges, acestea având forma unui disc cu un diametru de $\varnothing=10$ mm și înălțimea $h=4$ mm.

Înainte de realizarea încercărilor propriu-zise, epruvetele sunt amorsate cu lac de argint și lăsate timp de 15 min la uscare sub acțiunea unei lămpi fluorescente. După respectarea protocoalelor de pregătire acestea sunt supuse încercărilor experimentale.

3.7. Incercări experimentale

Proprietățile mecanice ale materialelor compozite sunt atent studiate, existând un număr foarte mare de lucrări în vederea îmbunătățirii acestora. În lucrarea noastră, elaborarea de noi compozite în funcție de diferite armături și diferite fracții granulometrice pentru fiecare tip de pudră este atent studiată. Încercările experimentale ne permit să arătăm rolul pe care îl joacă aceste armături și efectul dimensiunii particulelor, dar, de asemenea, și procentajul optim de armătură în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice și reducerii alungirii la rupere.

3.7.1. Încercări mecanice (tracțiune)

Încercarea de tracțiune este o metodă standard de încercare a materialelor pentru determinarea limitei de elasticitate, rezistenței la rupere, alungirii la rupere și altor valori caracteristice ale materialelor. Este încercarea cea mai folosită pentru determinarea comportamentului mecanic al unui material. Această încercare este realizată prin testarea unei epruvete de dimensiuni standard cu o mașină de tracțiune universală.

Încercările au fost realizate conform normei EN ISO 527-2 pentru tracțiune, la temperatură și umiditate ambientală. Viteza transversală de încărcare este de 2mm/min.

Încercările de tracțiune au fost efectuate cu ajutorul unei mașini universale de tip LLOYD EZ20 echipată cu un captor de forță de 5 kN și un extensometru pentru măsurarea alungirii (figura 3.21). O viteză de deplasare de 2mm/min este aplicată traversei pentru efectuarea încercărilor. Aceste încercări au fost efectuate la temperatura mediului ambiant, circa 22 °C.

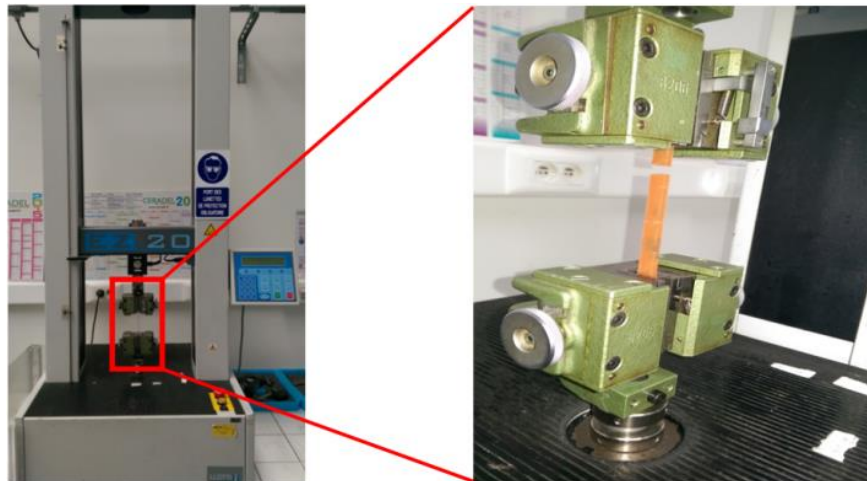


Figura 3.21. Mașină pentru încercări mecanice LLOYD EZ-20

Proprietățile mecanice determinate sunt următoarele:

- Tensiunea normală σ ,
- modulul lui Young E ,
- rezistența la rupere este de obicei identificată ca tensiunea maximă înregistrată pe toata durata încercării.

Pentru determinarea curbei de tracțiune $\sigma - \epsilon$ vom folosi relațiile următoare:

- Tensiunea
$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad [\text{MPa}]$$

- Alungirea specifică, deformația $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$ (3.5)
- Modulul Young $\sigma = E \cdot \varepsilon$ [GPa]

3.7.2. Încercarea la încovoiere

Încercările de încovoiere în trei sau patru puncte sunt încercări mecanice care permit caracterizarea comportamentului materialelor studiate. Rolul acestor încercări este de a determina capacitatea de deformare a unui material sprijinit pe doi suporturi și aplicarea unei forțe la distanță mică de acești suporturi.

Acest test de încovoiere în trei puncte permite măsurarea modulului de încovoiere și a forței de rupere a materialului în conformitate cu norma de încercare ASTM D790. Această încercare a fost realizată cu ajutorul unei mașini LLOYD (figura 3.22), echipată cu un captor de 20 kN care este asistat de calculator. Epruveta este rezemată pe doi suporturi poziționați la extremități, iar forța se aplică la mijlocul distanței dintre acestea. Același protocol de încercare a fost respectat pentru toate epruvetele.

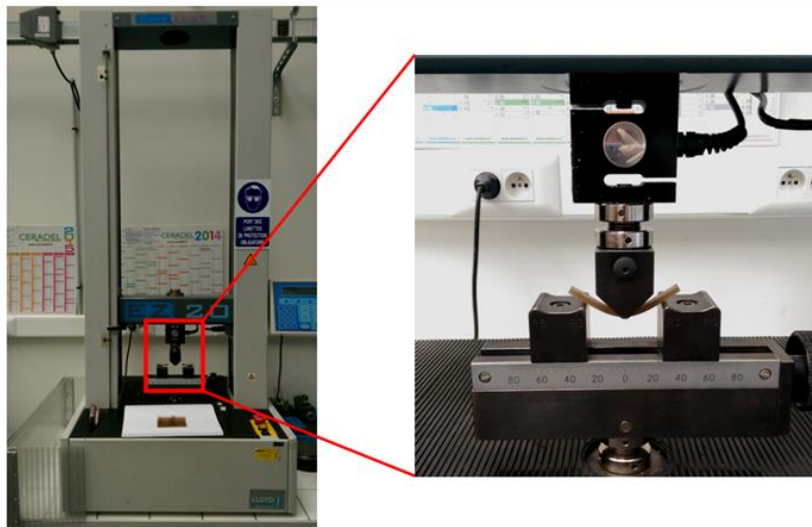


Figura 3.22. Mașină de încercări universală EZ 20. Schema testului de flexiune în trei puncte

3.7.3 Încercarea la șoc

Pentru realizarea încercărilor la șoc s-a utilizat metoda Charpy. Mașina de încercare la impact pendulară CEAST se bazează pe o robustă și ergonomică structură de metal care cuprinde toate componentele necesare încercărilor: ciocane, fălci și suport de prindere. Pendulul cuprinde un port pentru conectarea directă la o

rețea locală, calculator sau la un USB pentru stocarea rezultatelor. Viteza este măsurată electronic cu ajutorul unui traductor magnetic. În figura 3.23 b este prezentată imaginea epruvetelor cu diferite concentrații de pudra de armare, pregătite pentru realizarea încercărilor.

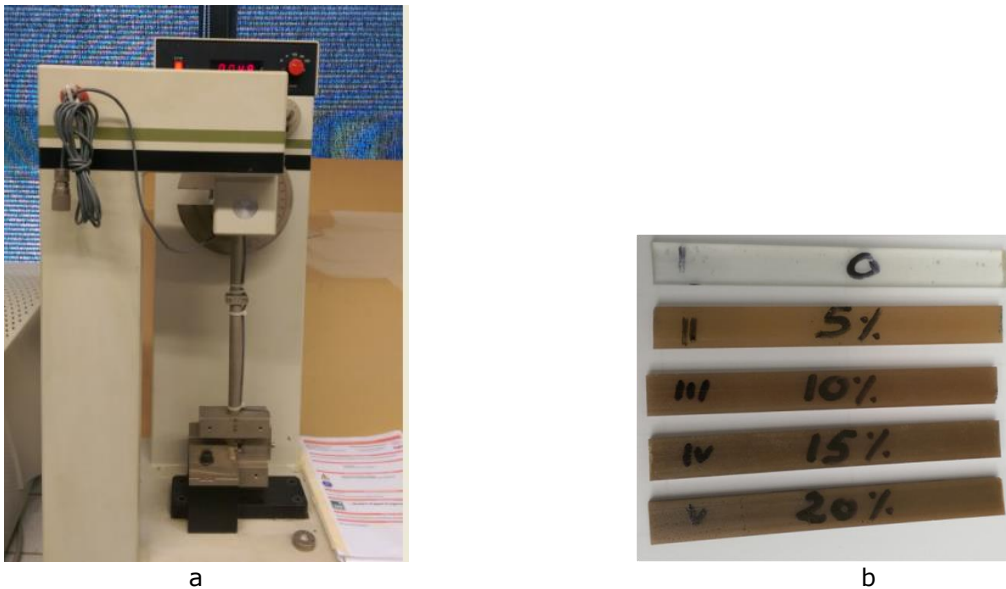


Figura 3.23. a) Ciocanul Charpy pentru efectuarea încercărilor la șoc
b) Epruvete pentru încercarea la șoc

În caz de cădere liberă, viteza și energia de impact pot fi calculate în funcție de masa și de înălțimea de cădere conform relației următoare :

$$E_{imp} = m \cdot g \cdot h = 1/2 m \cdot v^2 \quad (3.6)$$

unde m - masa ciocanului, v - viteza de impact, g - accelerația gravitațională și h - înălțimea de cădere.

3.7.4. Încercările electrice

Proprietățile dielectrice ale rășinilor cu matrice termorezistentă sunt la prima vedere remarcabile, de notat fiind rezistivitatea acestora care se situează între 10^{15} - $10^{16} \Omega$; dar variația proprietăților electrice în funcție de temperatură și de timpul de expunere la umiditate este relativ slabă comparativ cu alte materiale izolante.

Numeroase studii sunt realizate asupra rășinilor armate cu diferite pudre de material, iar cele mai bune rezultate au fost obținute atunci când au fost utilizate minerale bogate în siliciu, însă costul de fabricare este mult prea ridicat.

Izolatorii electrici produși din materiale compozite sunt intens studiate de câțiva ani. Griserisi [92] au observat apariția de curenți de conducție într-un câmp electric.

3.8 - Caracterizarea prin ultrasunete a materialelor compozite armate cu pulberi 77

De-o manieră generală prezența armăturilor în material generează heteroșarje la aplicarea câmpului electric. Spațiul încărcat în material migrează către electrodul de semn opus până la aplicarea unei tensiuni. Acest lucru este scos în evidență în numeroasele lucrări realizate asupra polietilenelor. De asemenea Hozumi [93] a detectat heteroșarje stabile la câmpuri inferioare de 20 kV/mm, atribuite disocierii antioxidanților.

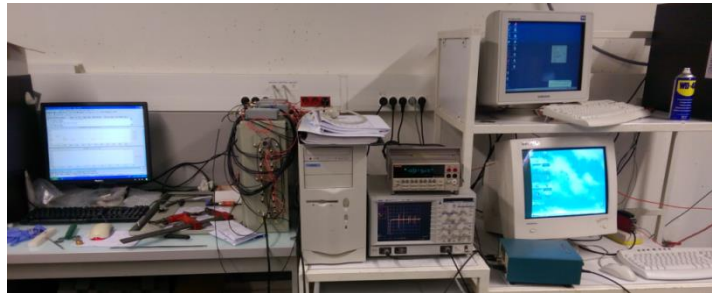


Figura 3.24. Echipamentele pentru efectuarea încercărilor electrice

Încercările electrice au fost realizate în cadrul Centrului European de Cercetare din Limoges, Franța, respectând normele ISO – ICS 83.180, iar în figura 3.24 sunt prezentate echipamentele necesare realizării încercărilor electrice.

3.8. Caracterizarea prin ultrasunete a materialelor compozite armate cu pulberi

Deseori, pentru caracterizarea unui material sunt utilizate și tehnici cu ultrasunete. Acestea ocupă un loc important datorită tehnicilor nedistructive utilizate. Principiul de bază în controlul ultrasonor constă în trimiterea unei unde elastice care intră în contact cu materialul permițând astfel evaluarea proprietăților elastice ale materialului.



Figura 3.25. Echipamente pentru realizarea încercărilor ultrasonice

Metoda de control utilizează un dispozitiv format dintr-un traductor și un receptor ce utilizează o frecvență de 5 MHz (fig. 3.25). Pentru ca transmiterea undelor să fie cât mai ușoară, s-a folosit ulei ca lubrifianț între emițător și receptor.

3.8.1. Măsurarea cu unde longitudinale

Eșantioanele de material sunt tamponate cu ulei pentru imersie, acestea fiind ulterior traversate longitudinal de unde ultrasonice. Timpul parcurs de undele ultrasonice printr-un eșantion de grosime d este:

$$t - t_0 = d \left(\frac{1}{V_l} - \frac{1}{V_0} \right) \quad (3.7)$$

unde:

- t – timpul total parcurs de undă (lichid + eșantion);
- t_0 – timpul parcurs de undă în lichidul de imersie, fără eșantion;
- d – grosimea eșantionului;
- V_l – viteza de propagare a undelor longitudinale în eșantion ;
- V_0 – viteza de propagare a undelor prin lichidul de imersiune.

3.8.2. Măsurători cu unde transversale

Până când unda ultrasonoră ajunge la suprafața de separare dintre lichid și solid, este posibilă schimbarea modului de vibrație, însemnând că pot să apară unde reflectate sau refractate, care sunt sub formă de unde longitudinale, nu transversale.

Eliminarea undelor longitudinale permite studierea propagării undelor transversale (91). În practică există două posibilități pentru eliminare undelor longitudinale, prin rotirea eșantionului sau prin rotirea traductorilor. Pentru obținerea valorilor maxime, se face o rotire a eșantionului până la atingerea valorii ϑ pentru care undele transversale parcurg eșantionul.

$$t - t_0 = \frac{d}{V_0} (\sin \vartheta \cos \varphi - \cos \vartheta) \quad (3.8)$$

unde:

- t – timpul total parcurs de unda ultrasonoră (lichid + eșantion)
- t_0 – timpul parcurs de unda ultrasonoră prin lichidul de imersie, fără eșantion,
- d – grosimea eșantionului
- V_0 – viteza de propagare a undelor prin lichidul de imersie.
- ϑ - unghiul de contact,
- φ - unghiul de reflexie al undelor transversale.

Viteza de propagare a undelor transversale este determinată cu ajutorul legii Snell-Descartes:

$$\frac{V_0}{\sin \vartheta} = \frac{V_t}{\sin \varphi} \quad (3.10)$$

unde: V_t – viteza de propagare a undelor transversale în eșantion

Cu ajutorul celor două viteze de propagare a undelor longitudinale și transversale putem determina modulul de elasticitate longitudinală a unui material pornind de la ecuația următoare:

$$E = \rho V_t^2 \frac{3V_l^2 - 4V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \quad (3.11)$$

3.9. Analize asupra familiilor de rășini

Datorită reglementărilor în vigoare și normelor europene REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), aplicate în vederea reducerii poluării la nivel global prin creșterea utilizării materialelor naturale și încurajarea industriei chimice de a utiliza materiale mai puțin poluante pentru mediul înconjurător.

Pentru realizarea acestei teze de doctorat, am făcut o analiză atentă asupra diferitelor tipuri de polimeri și familii de rășini (epoxidice, polisterice și acrilice). În vederea alegerii unei familii de rășini au fost realizate încercări atât în ceea ce privește vâscozitatea rășinilor, dar și realizarea unor încercări mecanice de tracțiune pentru compararea rezultatelor obținute.

Vâscozitatea rășinilor epoxidice (IP) și acrilice (KM-U) este destul de ridicată și nu permite introducerea unei cantități ridicate de pudră naturală în amestec. Cantitatea maximă care poate fi introdusă este de maxim 10% procente volumice, ceea ce înseamnă aproximativ 20% din masa materialului. După această cantitate de pudră introdusă amestecul materialului compozit este aproape imposibil de amestecat, sau necesită utilizarea unor materiale de adaos (solvanți), care să fluidizeze amestecul materialului compozit.

Rășinile poliesterice au o vâscozitate mult mai scăzută și permit introducerea unei cantități semnificative de material de armare (pudră) în rășină. În încercările realizate, cantitatea maximă care a fost introdusă în amestecul cu rășina poliesterică este de 20% procente volumice, ceea ce înseamnă aproximativ 40% procente masice. Rezultatele obținute în urma încercărilor sunt prezentate atât sub formă de tabel (3.8) cât și sub formă grafică (figura 3.26).

În tabelul 3.8 sunt prezentate valorile caracteristicilor la tracțiune pentru cele trei familii de rășini (IP, KM-U și IS) în formă pură, fără adaos de pudră.

Tabelul 3.8. Valorile la tracțiune pentru rășini fără adaos de pudră

Tipul de rășina	Procentajul de pudră încorporată (%)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{rup} (%)	E (GPa)
Epoxi IP	0	31,42	3,39	2,9
Acrilică KM-U	0	28,18	2,67	5,47
Poliesterica 2S	0	33,87	8,71	3,34

Prezentarea rezultatelor obținute sub formă de grafic (figura 3.26) duce la o bună evidențiere a lor și o ușoară interpretare.

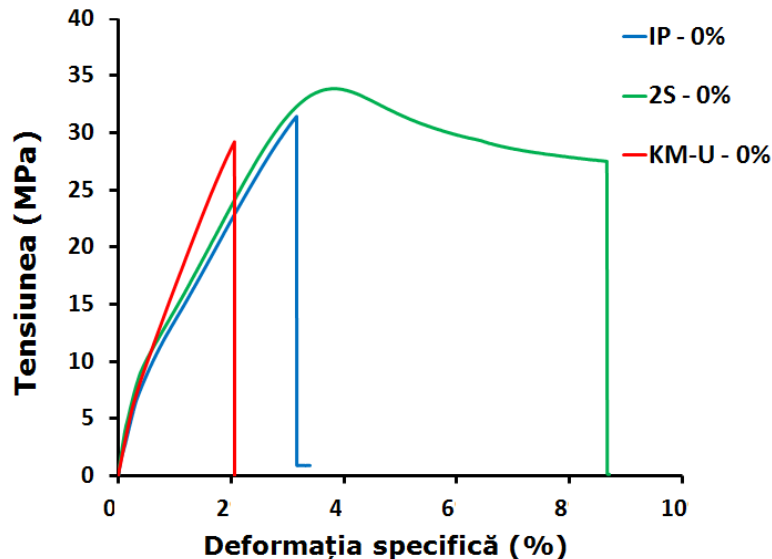


Figura 3.26. Rezultatele încercărilor la tracțiune a diferitelor tipuri de rășini fără adaos de pudră

Pentru rășina epoxidică IP se poate observa un comportament liniar al curbei de tracțiune până la atingerea valorii maxime ($\sigma = 31,42$ MPa) și o alungire maximă ($\varepsilon = 3,39\%$), unde este urmată de o rupere bruscă a epruvetei de încercare la tracțiune.

Rășina acrilică KM-U, are un comportament similar cu cel al rășinei epoxidice IP unde curba de tracțiune are de asemenea un comportament liniar până la atingerea valorii maxime ($\sigma = 28,18$ MPa). După aceasta valoare avem de asemenea o rupere bruscă a epruvetei de încercare.

Acest comportament non-elastic este specific rășinilor epoxidice, care în momentul atingerii valorii maxime intervine ruperea bruscă a epruvetei de tracțiune.

Rășina poliesterică 2S prezintă un comportament liniar până la atingerea valorii maxime ($\sigma = 33,87$ MPa), urmat de un comportament vâsco-elastic și atingerea valorii maxime la alungire ($\varepsilon = 8,71\%$), unde a fost urmată de o rupere bruscă a epruvetei supusă încercării de tracțiune. Acest comportament poate fi observat doar la acest tip de rășină, lucru care ne-a atras atenția.

O altă etapă importantă este folosirea aceleiași familii de rășini în compoziția cărora am introdus o anumită cantitate de pudră.

Pentru rășinile epoxidice (IP) și acrilice (KM-U), cantitatea de pudră utilizată este de 10% procente volumice (aprox. 20% procente masice), datorită vâscozității ridicate a acestora, iar o cantitate mai ridicată de pudră duce la imposibilitatea realizării amestecului între rășină și pudra de material.

Pentru rășina poliesterică 2S am folosit aceeași cantitate de material de armare, de 10% procente volumice (aproximativ 20% procente masice), pentru a putea compara rezultatele obținute, însă vâscozitatea acesteia este mult mai scăzută, lucru ce duce la posibilitatea ușoară de realizare a amestecului între rășină și materialul de armare.

În urma încercărilor experimentale realizate în cadrul laboratorului am obținut o serie de valori pe care le-am transpus în tabelul 3.9.

Tabelul 3.9. Valorile caracteristicilor la tracțiune pentru rășini cu adaos de pudră (caolin)

Tipul de rășina	Procentajul volumic de pudră incorporată (%)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{rup} (%)	E (Gpa)
Epoxi IP	10%	24,44	1,93	4,95
Acrilică KM-U	10%	15,19	2,26	2,32
Poliesterica 2S	10%	29,95	2,86	4,03

Rezultatele experimentale pentru rășinile armate cu un procentaj de pudră de 10 % procente volumice, rezultatele obținute în urma încercărilor realizate în laborator au fost transpuse sub formă de grafic în figura 3.27.

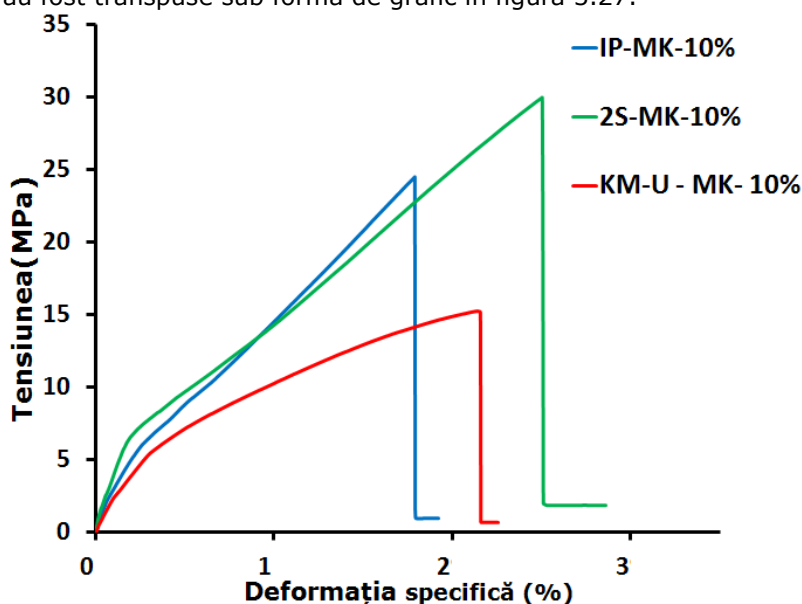


Figura 3.27. Rezultatele încercărilor la tracțiune a diferitelor tipuri de rășini cu adaos de pudră

În urma introducerii pudrei de metacaolin în diferite procentaje în materialul polimeric, comportamentul la încercările mecanice al epruvetelor supuse testării diferă comparativ cu rezultatele obținute în urma încercărilor pe epruvetele fără pudră de armare.

Pentru rășina epoxidică **IP** cu un procentaj volumic de pudră de 10% comportamentul este de asemenea liniar, similar rășinilor fără material de armare, însă valoarea rezistenței la tracțiune se diminuează, ajungând până la ($\sigma_{\max}=24,44$ MPa), iar deformația specifică a materialului este de asemenea de

valoare mai mică ($\epsilon_{rup} = 1,93\%$). Acest lucru confirmă faptul că introducerea unei cantități de 10% volumice de material de armare duce atât la reducerea rezistenței la rupere cât și a deformației specifice față de matricea IP fără material de armare.

Rășinile acrilice **KM-U** încărcate cu material de armare în cantitate de 10% procente volumice, (aprox 20% procente masice) au un comportament diferit față de matricea fără material de armare. Realizarea încercărilor mecanice de tracțiune, arată că odată cu introducerea unui material de armare având un procentaj de 10%, avem o diminuare însemnată a rezistenței la tracțiune ($\sigma_{max}=15,19$ MPa) dar o mică creștere a alungirii materialului ($\epsilon_{rup} = 2,26\%$). Acest lucru poate fi explicat prin faptul că rășina acrilică KM-U este prezentă sub formă de pudră, iar introducerea unui material de armare tot sub formă de pudră, duce la formarea de aglomeranți de material la nivelul microstructurii materialului. Prezența acestor aglomeranți în interiorul matricei epoxidice duce la o reducere drastică a rezistenței la tracțiune.

Pentru justificarea acestor explicații am prelevat câteva imagini de pe suprafața materialului cu ajutorul microscopului electric cu baleiaj care sunt prezentate în figura 3.28.



Figura 3.28. Rata pudrei de caolin de 10% în rășina acrilică KM-U

În figura prezentată mai sus se poate observa cum granule de material de dimensiuni micrometrice se lipeșc între ele dând naștere unor formațiuni granulare de dimensiuni însemnate reducând astfel rezistența la tracțiune a materialului supus testării.

Pentru rășinile poliesterice **2S**, vâscozitatea scăzută a acestora permite introducerea unui procentaj ridicat de material de adaos. Introducerea unei cantități de 10% procente volumice de pudră nu influențează foarte mult vâscozitatea materialului compozit, care este redusă comparativ cu vâscozitatea celorlalte familii de rășini. Cu toate acestea rezultatele la tracțiune obținute sunt net superioare. Am insintat asupra acestui aspect deoarece unul dintre obiectivele acestei lucrări este și acela de a reduce consumul global de rășină.

Comportamentul la încercările mecanice de tracțiune al rășinei armate 2S se remarcă printr-o reducere destul de mică a forței la rupere ($\sigma_{max} = 29,95$ Mpa, față de 2S-0%, unde $\sigma_{max} = 33,87$ MPa) comparativ cu o reducere drastică a deformației specifice a materialului ($\epsilon_{rup} = 2,86\%$ față de 2S-0%, unde $\epsilon_{rup} = 8,71\%$).

După o analiză globală a comportamentului celor trei familii de rășină supuse testării și în urma rezultatelor experimentale obținute, am

ales continuarea cercetării din cadrul tezei de doctorat, în vederea realizării izolatoarelor electrice, utilizând rășina poliesterică de tip 2S.

3.10. Sinteza articolelor publicate

1. Buncianu Dorel, Tessier-Doyen Nicolas, Courreges Fabien, Absi Joseph, Jadaneant Mihai ***Effect of thermal treatment of a clay-based raw material on porosity and thermal conductivity: experimental approach, image processing and numerical simulation***. European Journal of Environmental and Civil Engineering, DOI,10.1080/196481892016.1164086.
2. Buncianu Dorel, Tessier-Doyen Nicolas, Courreges Fabien, Absi Joseph, Marchet Pascal, Jadaneant Mihai ***Mechanical and electrical properties of polyester resin reinforced by clay based fillers***. *Journal of Mechanical Science and Technology (submitted, 2016)*.
3. Buncianu Dorel, Tessier-Doyen Nicolas, Courreges Fabien, Absi Joseph, Smith Agnes, Laouchedi Dalila, Boudjema Bezzazi ***"Influence de l'ajout d'un kaolin sur le comportement mecanique d'une resine epoxy"***. Proceeding of Francophone Multidisciplinarity Colloquium on Materials, Environment and Electronics, (PLUMEE 2015), France pp. 21-24, June 2015.
4. Buncianu D., Tessier-Doyen N., Courreges F., Joseph A, Jadaneant M., Chouiab A., Laouchedi D., Bezzazi B. ***"Influence de l'ajout d'un kaolin sur le comportement mecanique d'une resine polyester"*** 2nd International Symposium on Materials and Sustainable Development ALGERIA.
5. D. Buncianu, A.Irekti, B. Bezzazi, M. Jadaneant, A. Smith, N. Tessier-Doyen, F. Courreges, J. Absi ***"Experimental and theoretical study of the dielectric behavior of Diglycidyl ether of bisphenol A charged"*** International Workshop on Advanced Material IWAM, Dubai, pp.108 February.2015.
6. D. Buncianu, N. Tessier-Doyen, F. Courreges, J. Absi, M. Jadaneant ***"Role of Thermal Treatment on Porosity of a Clay-Based Raw Material : Image Processing and 2-D Numerical Simulation"*** Fourth International Symposium Frontiers in Polymer Science, Riva del Garda, P3.055, May 2015.

4. MĂSURĂTORI ȘI REZULTATE EXPERIMENTALE

În debutul acestui capitol sunt prezentați pașii și procedeul de caracterizare a caolinului și de fabricare a metacaolinului, urmați de prezentarea echipamentelor folosite pentru caracterizarea acestora. Pentru caracterizarea microstructurii materialelor am folosit Microscopul Electronic cu Baleiaj (MEB), iar pentru analiza imaginilor am folosit un program de calculator cunoscut sub denumirea de OOF2. Acest program este capabil să identifice frontierele între material și golurile de aer și de asemenea să redea procentajul de porozitate existent în eșantion.

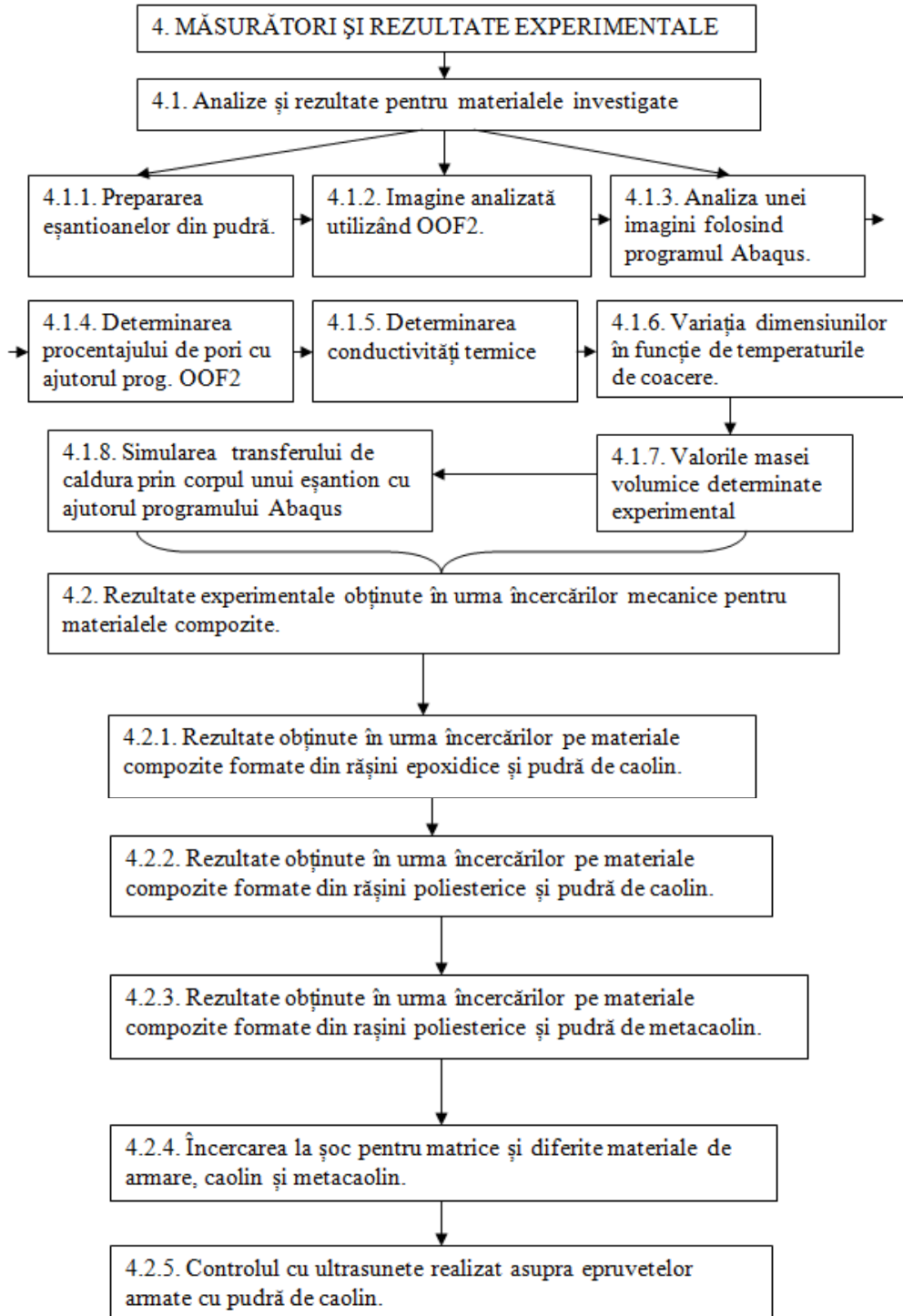
Acest lucru este necesar pentru studierea conductivității termice în funcție de procentajul de porozitate determinat, dar și compararea rezultatelor obținute numeric cu cele obținute experimental.

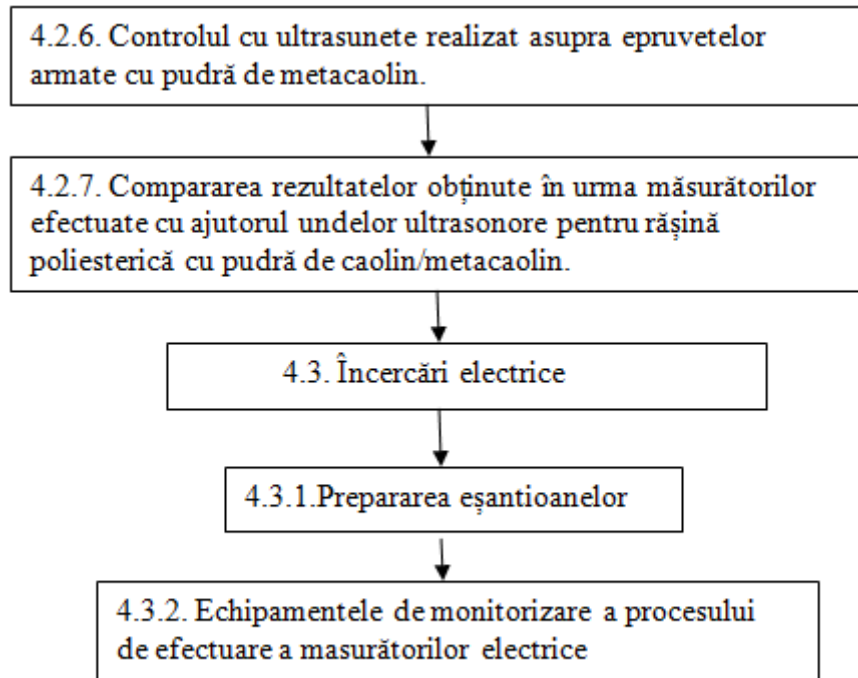
După efectuarea acestor analize programul redă imaginea în coordonate carteziene. Aceste coordonate sunt transferate în programul Abaqus pentru efectuarea simulării transferului de căldură în corpul materialului. Prezentarea rezultatelor obținute experimental în urma realizării încercărilor mecanice la tracțiune, încercărilor la șoc și electrice sunt de asemenea prezentate în acest capitol.

În finalul acestui capitol este prezentată realizarea unui izolator electric din materialul propriu elaborat.

Întreaga aparatură utilizată în cadrul tezei de doctorat este cea din laboratoarele IUT Limoges și CEC Limoges. Toate încercările experimentale le-am realizat personal în cele două laboratoare.

Pentru o expunere cât mai riguroasă, am să ilustrez la începutul capitolului etapele parcurse sub forma unei scheme logice.





4.1. Analize și rezultate pentru materialele compozite investigate

Toate măsurătorile și încercările experimentale au fost realizate în cadrul CEC- Limoges, Franța.

Pentru analizarea suprafețelor eșantioanelor de probă am utilizat microscopul electronic cu baleiaj marca Cambridge Instruments, tip Stereoscan 260, sub o tensiune de 15 kV și o rezoluție de 50 μm .

În introducerea acestui capitol voi prezenta rezultatele obținute și evoluția microstructurii materialelor minerale supuse tratamentului termic prin prelevarea de imagini de pe suprafața eșantioanelor fabricate din materiale naturale și supuse unor procedee de coacere.

În debutul acestui capitol obiectivul principal a fost studierea conductivității termice a materialelor primare (argilă). În acest scop una dintre priorități a fost studierea porozității materialelor.

4.1.1. Prepararea eșantioanelor din pudră

Pudra de caolin a fost măcinată cu ajutorul unei mori planetare cu bile pentru o perioadă de timp de 2 ore, după care a fost cernută printr-o sită cu granulație de 100 μm pentru eliminarea impurităților.

Eșantioanele sub forma unor pastile cilindrice ($\varnothing = 13,3$ mm, $h = 2,2$ mm și o masă $M = 0,5$ g) au fost preparate cu ajutorul unei prese uniaxiale care exercită o presiune de 37 MPa așa cum este prezentată în figura 4.1.



Figura 4.1 Modul de preparare a pastilelor de argilă

Pentru analizarea evoluției porozității materialului, au fost supuse analizei câte 5 pastile de pudră pentru fiecare clasă de temperatură, respectiv 980, 1050, 1100, 1150, 1200°C.

Protocolul de coacere a materialului argilos sub formă de pastile este cel prezentat în figura 4.2, unde T_{\max} (°C) este temperatura maximă de coacere, aceasta fiind după caz în valoare de 980, 1050, 1100, 1150, 1200°C. Pentru toate pastilele de probă a fost respectat același protocol de coacere.

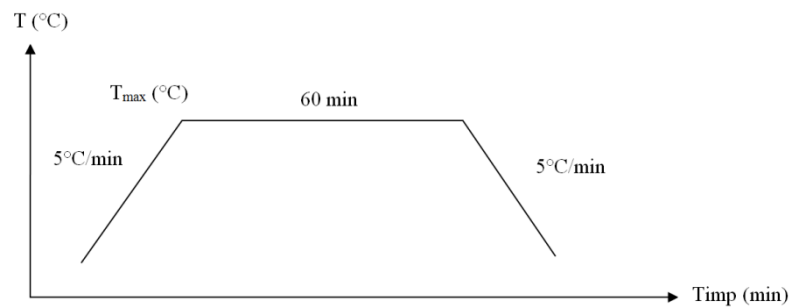


Figura 4.2 Schema protocolului de coacere a pastilelor de argilă

După prepararea pastilelor, așa cum este prezentată în figura 4.1, și coacerea acestora conform protocolului prezentat în figura 4.2, datorită dimensiunilor reduse ale acestora sunt înglobate în rășină pentru a asigura o ușoară manevrabilitate. Forma finală este prezentată în figura 4.3.

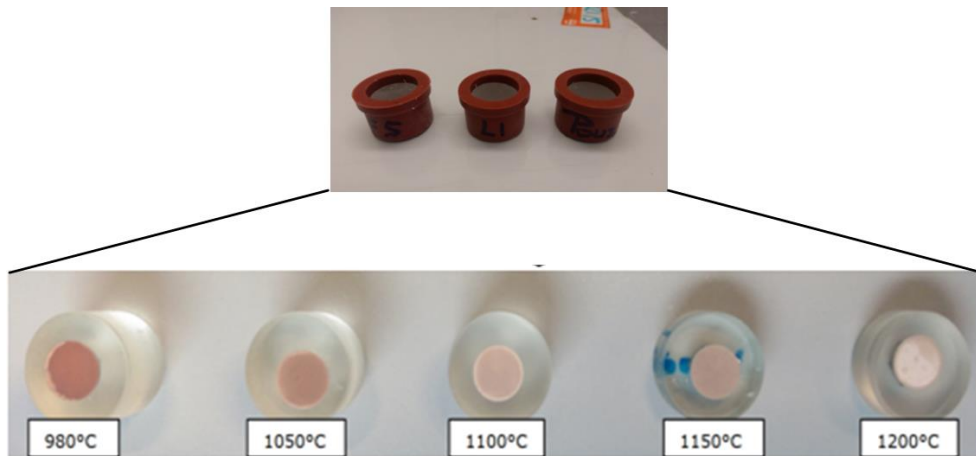


Figura 4.3 Pastilele de argilă înglobate în rășină

Pentru obținerea imaginilor 2D de înaltă rezoluție cu ajutorul microscopului electronic este necesară efectuarea șlefuirii suprafeței eșantionului pentru înlăturarea impurităților apărute în timpul procesului de înglobare în rășină. Șlefuirea acestor suprafețe este efectuată cu ajutorul unor discuri de siliciu cu granulație de 15, 10, 5 și 1 μm , în prezență permanentă de soluție.

După finalizarea acestui procedeu, eșantioanele sunt introduse într-o baie cu ultrasunete pentru înlăturarea impurităților rezultate în urma procedurii de șlefuire, ulterior fiind efectuată metalizarea suprafeței cu argint așa cum este prezentată în figura 4.4.

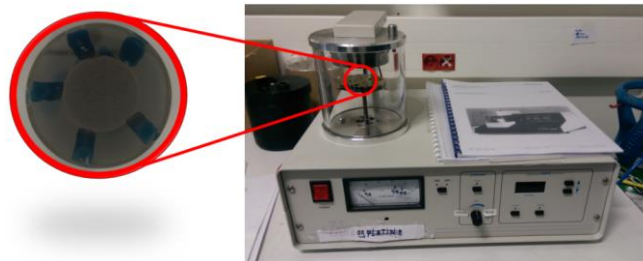


Figura 4.4. Aparatul de metalizare a eșantioanelor

Probele de material metalizate sunt supuse procesului de prelevare a imaginilor cu ajutorul MEB (microscopului electronic cu baleiaj), obținându-se astfel câte 10 imagini de pe suprafața fiecărui eșantion din diferite zone ale acestuia.

4.1.2. Imagine analizată utilizând OOF2

Imaginile 2D obținute cu ajutorul MEB au fost analizate utilizând un soft capabil să facă o identificare a limitelor între rășină și materialul de armare, în vederea determinării gradului de răspândire a armaturii în matricea poliestică.

Softul este cunoscut sub numele de OOF2, (programul fiind produs de National Institute of Standards and Technology).

Principiul de analiză al acestui program constă în identificarea frontierelor între aer și material prin identificarea unor noduri și trasarea unor segmente, urmate de transformarea acestora în cifre pe trei coordonate (x, y, z).

Fiind operațional în sistemul LINUX și utilizând o platformă Python, OOF2 este un soft creat de National Institute of Standards and Technology (NIST) pentru analizarea proprietăților microstructurii materialului, având abilitatea de a citi imagini digitale în format jpeg sau tiff. Pe lângă alte avantaje, acesta permite schimbarea formatului fișierului în „inp”, format compatibil cu softul ABAQUS.

Figura 4.5 arată un exemplu de imagine obținută cu ajutorul MEB (a) și care a fost supusă unui proces de analiză utilizând OOF2. Partea solidă este reprezentată în culoare gri, iar porii sunt reprezentați cu negru. Această reprezentare se datorează faptului că partea solidă este bogată în Si și Al, iar partea poroasă conține carbon.

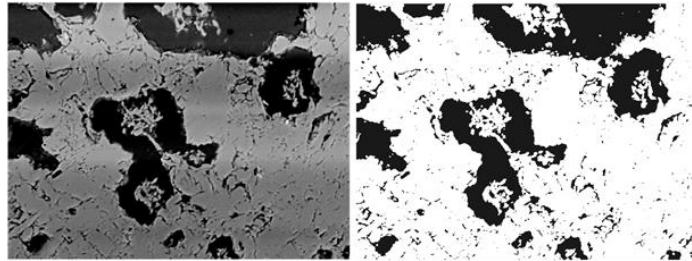


Figura 4.5. Exemplul unei imagini tratată digital utilizând OOF2

Simultan, cu ajutorul operației de binarizare, se determină procentajul de suprafață poroasă care corespunde cu volumul de pori. Acest procedeu se realizează prin segmentarea imaginii, identificarea nodurilor și transformarea lor în coordonate.

După obținerea lor, aceste coordonate vor fi transferate și deschise în ABAQUS software pentru simularea diferitelor încercări.

4.1.3. Analiza unei imagini folosind programul Abaqus

Primul pas constă în importarea fișierelor cu extensie „inp” generate de OOF2, care conțin o microstructură tip rețea. Această microstructură este compusă din elemente cu 2 noduri (D2_2), elemente triunghiulare cu 3 noduri (T3_3) în forma de triunghi care sunt cel mai frecvent localizate în zona frontierelor dintre pori și material sau elemente patrulatere cu 4 noduri (Q4_4) pătrate în restul suprafeței. În figura 4.6 (parte din programul OOF2) sunt prezentate o parte din coordonatele de identificare a nodurilor care formează imaginea, dar și alte informații necesare pentru identificarea acestor noduri necesare regrupării imaginii.

```
ABAQUS-style file created by OOF2 on 2014-11-15 00:13:09.020128
from a mesh of the microstructure Dor-141114-539X-1050-6.tif.
** Materials defined by OOF2:
**   argile:
**     kappa: 1.0
**   pores:
**     kappa: 1.0
** Master elements used in OOF2:
**   2: D2_2, Isoparametric 2-noded edge element
**   3: T3_3, Isoparametric 3 noded triangle with linear
interpolation for both fields and positions.
**   4: Q4_4, Isoparametric 4 noded quadrilateral with bilinear
interpolation for both positions and fields
** Boundary Conditions:
** Notes:
**   The set of nodes and elements may be different from the set
**   created from a skeleton depending on the element type and
if the
**   mesh was refined.
** The materials and boundary conditions provided by OOF2 may be
**   translated into ABAQUS by the user.
** The element type provided below should be verified and
modified
**   accordingly.
** Only elements (and nodes of such elements) that have an
associated
**   material are included in this file.
*NODE
1, 11.5, 10.25
3, 0.0, 4.0
2, 7.0, 10.0
2931, 515.0, 95.0
20, 6.0, 20.0
759, 1151.0, 5.0
371, 540.625, 9.75
```

Figura 4.6. Rezultatul etapei de segmentare și identificare a punctelor în coordonate x,y realizat de softul OOF2

Pe baza coordonatelor obținute cu ajutorul programului OOF2 se reface imaginea structurii în softul Abaqus așa cum este prezentată în figura 4.7.

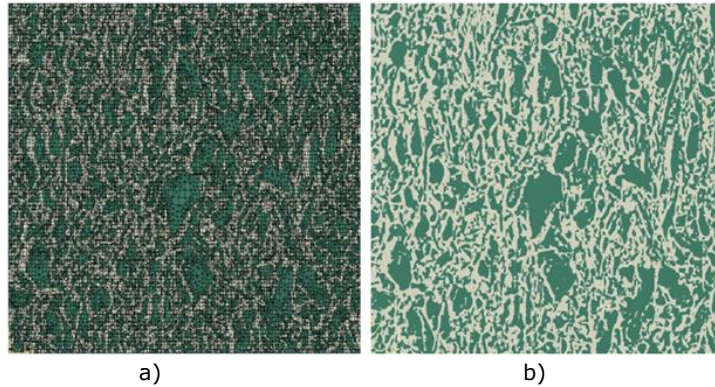


Figura 4.7. Imaginea segmentată cu ajutorul OOF2 și transferată în Abaqus

Figura 4.7.a prezintă evoluția unei imagini care a fost segmentată cu ajutorul programului OOF2 pentru identificarea frontierelor între golurile de aer și material în vederea stabilirii procentajului de pori. În 4.7.b este imaginea transferată cu ajutorul Abaqus fără a suferi alte modificări sau fără a introduce anumite caracteristici pentru efectuarea simulărilor asupra materialului.

După parcurgerea acestor etape de identificare a frontierelor, segmentare, transformare în coordonate numerice și reformarea imaginii în Abaqus, urmează efectuarea unor simulări pe aceasta în vederea studierii comportamentului său.

O prezentare generalizată a fost efectuată în figura 4.8 unde sunt prezentați toți cei patru pași pe care îi parcurge o imagine de la obținerea ei în format 2D cu ajutorul MEB și până la simularea transferului termic asupra acestor materiale pentru toate nivelurile de temperaturi care au fost studiate (980°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C). Pentru fiecare nivel de temperatură au fost fabricate câte 5 eșantioane, iar de pe suprafața fiecărui eșantion au fost obținute câte 10 imagini care au fost supuse analizei.

În figura 4.8.a sunt prezentate imaginile obținute cu ajutorul MEB pentru toate cele cinci niveluri de temperatură, unde se poate observa evoluția microstructurii materialului în funcție de temperatura de coacere. La temperaturi de coacere de 980°C și 1050°C materialul prezintă o dezorganizare a structurii datorită interacțiunii reduse a particulelor de argilă între ele. Următorul pas al analizei este identificarea frontierelor și segmentarea imaginilor cu ajutorul softului OOF2, imaginile prezentate în figura 4.8.b și 4.8.c; acest lucru este necesar pentru identificarea frontierelor între pori și partea solidă, determinarea procentajului de porozitate dar și pentru determinarea coordonatelor x, y ale nodurilor. Distribuția termică este simulată cu ajutorul programului ABAQUS, care datorită complexității acestuia ne furnizează toate informațiile necesare (figura 4.8.d).

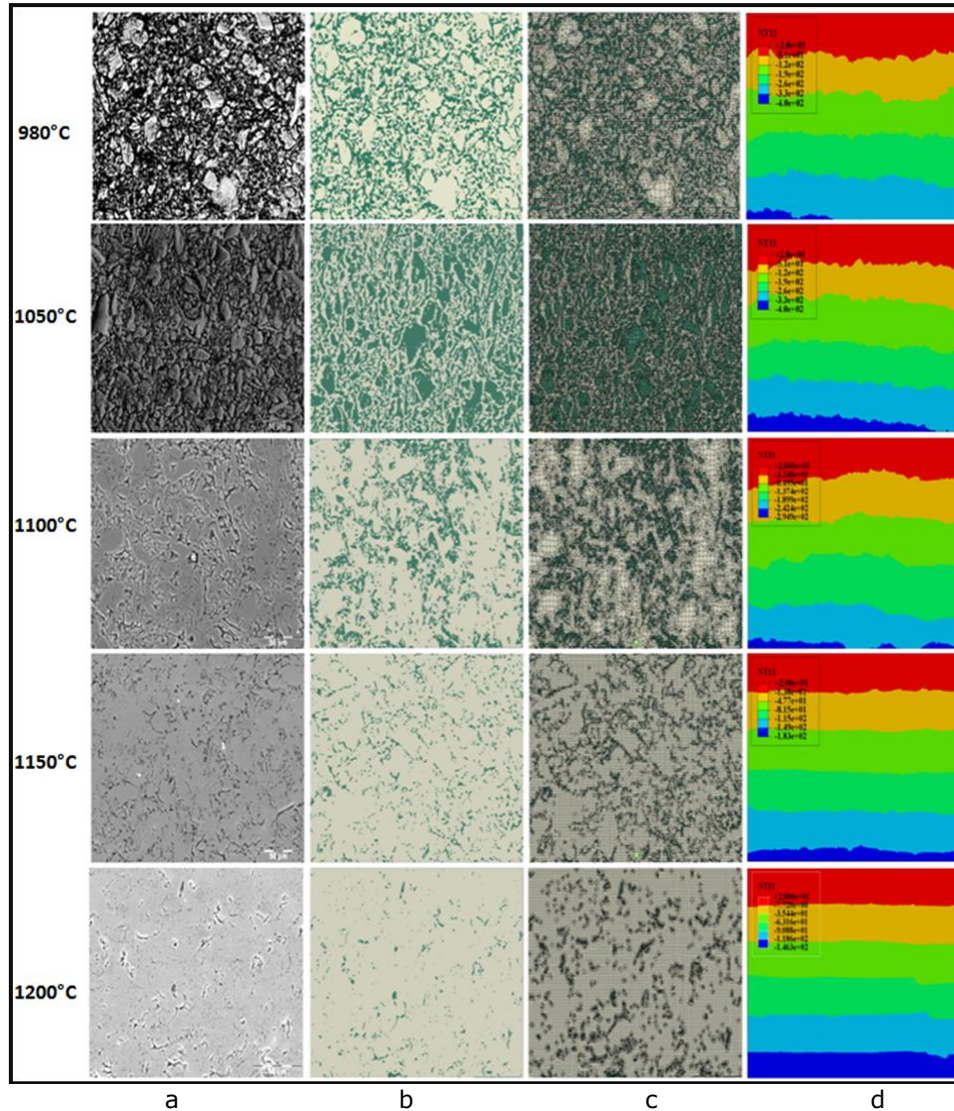


Figura 4.8. Etapele de analiză ale unei imagini pentru fiecare nivel de temperatură

În analiza microstructurii prezentată în figura 4.8a și 4.8b supusă unei temperaturi de coacere scăzute de 980°C respectiv 1050°C, se poate observa că microstructura are un comportament aproape similar, fiind prezente granule de material, fără legături puternice între particulele de material. Însă cu cât temperatura și de coacere crește (1150°C, 1200°C), cu atât materialul devine mult mai dens. Acest lucru este confirmat și de reducerea semnificativă a porozității materialului, de la 45% pentru o temperatură de coacere de 980°C până la 4% pentru o temperatură de coacere de 1200°C.

4.1.4. Determinarea porozității cu ajutorul OOF2

După identificarea frontierelor între partea solidă și pori (figura 4.7.b), se efectuează segmentarea imaginii într-un număr mare de triunghiuri și patrate cuprins între 50.000 și 100.000 de elemente (figura 4.7.c).

Determinarea porozității se face automat, aceasta fiind determinată cu ajutorul programului OOF2, iar rezultatele obținute sunt transpuse în tabelele 4.1...4.5, în care este prezentat materialul supus tratamentului termic (argila) la temperaturi între 980°C și 1200°C, cu numărul de identificarea al imaginii pentru fiecare familie în parte.

$$x_p = 100 * \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad (4.1)$$

unde:

x_p - volumul de pori
 ρ - densitatea materialului brut
 ρ_0 - densitatea pudrei

Tabelul 4.1. Procentajul de pori pentru o temperatură de 980°C

Nr crt.	Material	Temperatura de coacere	Numarul de imagine	Dimensiune Argilă/Pori	Material	Procentaj de porozitate	
1	Argilă	980 °C	C-8/11.04.2014	519568	pori	48%	
					560432	argilă	
2			C-7/11.04.2014	551523	pori	51%	
					528477	argilă	
3			C-6/11.04.2014	557965	pori	51%	
					522035	argilă	
4			C-5/11.04.2014	463425	pori	43%	
					616575	argilă	
5			C-4/11.04.2014	554868	pori	53%	
					525132	argilă	
6	C-3/11.04.2014	474253	pori	44%			
			605747	argilă			
7	C-2/11.04.2014	493153	pori	46%			
			586847	argilă			
8	C-1/11.04.2014	494752	pori	46%			
			585248	argilă			
9	C-10/11.04.2014	552135	pori	51%			
			526365	argilă			
10	C-9/11.04.2014	565189	pori	52%			
Procentajul mediu de porozitate						48%	

În tabelele 4.1...4.5 procentajul de pori existent în eșantioanele pregătite pentru realizarea încercărilor este determinat cu ajutorul formulei 4.1.

În tabelul 4.1. sunt valorile procentajului de pori pentru o temperatură de coacere de 980°C, unde avem un procentaj de pori destul de ridicat, maximul la această temperatură fiind de 53%.

Pentru o temperatură de coacere de 1050°C așa cum este prezentat în tabelul 4.2 procentajul porozității se diminuează, astfel încât valoarea maximă ajunge la 44%, iar valoare minimă atinge 37%.

Tabelul 4.2. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1050°C

Nr crt.	Material	Temperatura de fabricare	Numarul de imagine	Dimensiune Argilă/Pori	Material	Procentaj de porozitate
1	Argilă	1050 °C	A -4 / 14.11.2014	439658	pori	41%
				640342	argilă	
2			A -5/ 14.11.2014	404526	pori	37%
				675474	argilă	
3			A -6 / 14.11.2014	418569	pori	39%
				661431	argilă	
4			A -7 / 14.11.2014	476356	pori	44%
				603644	argilă	
5			A -8 / 14.11.2014	459683	pori	43%
				620317	argilă	
6			A -9 / 14.11.2014	448569	pori	42%
				631431	argilă	
7			A -10 / 14.11.2014	426895	pori	40%
				653105	argilă	
8			A -11 / 14.11.2014	475236	pori	44%
				604764	argilă	
9			A-12/14,11,2014	421523	pori	39%
				658477	argilă	
10			A-13/14,11,2014	401596	pori	37%
				678404	argile	
Procentalul mediu de porozitate						40%

În tabelul 4.3, după un tratament termic la 1100°C conform protocolului prezentat în figura 4.2 procentajul de porozitate face un salt semnificativ, maximul la această temperatură fiind de 33%, datorită reorganizării structurale a particulelor de argilă supuse prelucrării termice. Pentru nivelul de temperatură minimul procentajului de pori este de 25%.

Tabelul 4.3. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1100°C

Nr crt.	Material	Temperatura. °C	Numarul de imagine	Dimensiune Argilă/Pori	Material	Procentaj de porozitate
1	Argilă	1100 °C	C-8/11.04.2014	780216	argilă	
				299784	pori	28%
2			C-7/11.04.2014	720643	argilă	
				359357	pori	33%
3			C-9/11.04.2014	723764	argilă	
				356236	pori	33%
4			C-10/11.04.2014	740643	argilă	
				339357	pori	31%
5			C-6/11.04.2014	805706	argilă	
				274294	pori	25%
6			C-5/11.04.2014	804377	argilă	
				275623	pori	26%
7			C-4/11.04.2014	801032	argilă	
				278968	pori	26%
8			C3/11.04.2014	786218	argilă	
				293782	pori	27%
9			C-2/11.04.2014	781306	argilă	
				298694	pori	28%
10			C1/11.04.2014	774364	argilă	
Procentalul mediu de porozitate						29%

În tabelul 4.4 sunt prezentate valorile numerice ale porozității pentru o temperatură de coacere de 1150°C, unde diminuarea porozității este însemnată, aceasta ajungând la o valoare minimă de 6%, iar maximul acesteia ajungând la 9%.

Tabelul 4.4. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1150°C

Nr crt.	Material	Temperatura. °C	Numarul de imagine	Dimensiune Argilă/Pori	Material	Procentaj de porozitate
1	Argilă	1150 °C	C-8/11.04.2014	988747	argilă	
				91253	pori	8%
2			C-7/11.04.2014	981477	argilă	
				98523	pori	9%
3			C-6/11.04.2014	980414	argilă	
				99586	pori	9%
4			C-5/11.04.2014	984747	argilă	
				95253	pori	9%
5			C-4/11.04.2014	981431	argilă	
				98569	pori	9%
6			C-3/11.04.2014	982432	argilă	
				97568	pori	9%
7			C-2/11.04.2014	1004648	argilă	
				75352	pori	7%
8			C-9/11.04.2014	992648	argilă	
				87352	pori	8%
9			C-10/11.04.2014	1014648	argilă	
				65352	pori	6%
10			C-1/11.04.2014	1007157	argilă	
				72843	pori	7%
Procentalul mediu de porozitate						8%

În tabelul 4.5 este prezentată valoarea procentajului de pori pentru temperatura de coacere de 1200°C, unde este atins și minimul valorii procentajelor dintre toate nivelurile de coacere supuse testării. Datorită unei organizări structurale aproape perfecte, am obținut un procent al porozității de doar 2%, valoarea maximă ajungând la 7%.

Tabelul 4.5. Procentajul de pori pentru o temperatură de 1200°C

Nr crt.	Material	Temperatura de fabricare	Numarul de imagine	Dimensiune Argilă/Pori	Material	Procentaj de porozitate
1	Argilă	1200 °C	C -10/07.05.2014	1017745	argilă	
				62255	pori	6%
2			C -9/07.05.2014	1035745	argilă	
				44255	pori	4%
3			C -8/07.05.2014	1026745	argilă	
				53255	pori	5%
4			C -7 /07.05.2014	1009066	argilă	
				70934	pori	7%
5			C -6 / 07.05.2014	1022691	argilă	
				57309	pori	5%
6			C - 5 /07.05.2014	1038744	argilă	
				41256	pori	4%
7			C -4 / 07.05.2014	1026332	argilă	
				53668	pori	5%
8			C - 3 /07.05.2014	1059413	argilă	
				20587	pori	2%
9			C - 2 / 07.05.2014	1048437	argilă	
				31563	pori	3%
10			C - 1 / 07.05.2014	1047591	argilă	
				32409	pori	3%
Procentaj mediu de porozitate						4%

După determinarea procentajului de pori pentru fiecare imagine în parte se face o medie a acestora, astfel încât să se poată determina procentajul de pori mediu pentru fiecare eșantion în parte.

4.1.5. Determinarea conductivității termice

Metoda Flash Laser este utilizată pentru determinarea conductivității termice efective datorită difuzivității termice și se calculează cu ajutorul formulei 4.2:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (4.2)$$

unde: α - difuzivitatea termică
 ρ - masa volumică aparentă
 C_p - caldura specifică

Pentru materialele poroase determinarea conductivității termice se face utilizând legea lui Fourier. Conductivitatea termică a porilor de aer în condiții

normale la temperatura mediului ambiant, aproximativ 25°C, de este de 0.026 W·m⁻¹·K⁻¹, iar pentru suprafețe solide este de 0,6W·m⁻¹·K⁻¹

$$\lambda = \frac{\varnothing \cdot e}{\Delta T} \quad (4.3)$$

unde ΔT – diferența de temperatură între cele două suprafețe
 \varnothing – fluxul de caldură
 e – constantă

În tabelele 4.6...4.10 sunt redate temperaturile la care au fost tratate termic eșantioanele de argilă, procentajul de pori determinat numeric cu ajutorul programului OOF2 și valoarea conductivității termice (λ) pentru fiecare imagine în parte. Pentru reducerea erorilor am efectuat determinarea unei valori medii pe un număr însemnat de imagini.

În tabelul 4.6 sunt prezentate procentajul de pori și valoarea conductivității determinată pentru fiecare imagine în parte pentru temperatura de coacere de 980°C, iar la finalul tabelului este valoarea medie a procentajului de pori și a conductivității termice.

Pentru procentajul de pori se folosește notația PP.

Tabelul 4.6. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 980 °C

Nr.crt	Numărul de imagine	Temperatura de coacere(°C)	Procentajul de pori (%)	Valoarea λ
1	C-5/11.04.2014	980	42,9	0,14
2	C-3/11.04.2014	980	43,9	0,14
3	C-8/11.04.2014	980	48,1	0,10
4	C-10/11.04.2014	980	51,1	0,09
5	C-1/11.04.2014	980	45,8	0,14
6	C-2/11.04.2014	980	45,7	0,12
7	C-6/11.04.2014	980	51,7	0,09
8	C-7/11.04.2014	980	51,1	0,10
9	C-9/11.04.2014	980	52,3	0,08
10	C-4/11.04.2014	980	51,4	0,10
$\lambda_{\text{mediu}} (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		0,12	P mediu [%]	48%

În tabelul 4.7 sunt prezentate procentajul de pori și valoarea conductivității determinată pentru fiecare imagine în parte pentru temperatura de coacere de 1050°C, iar la finalul tabelului este dată valoarea medie a procentajului de pori și a conductivității termice.

Tabelul 4.7. Valoarea medie a conductivității termice și a PP
La 1050 °C

Nr.crt	Numărul de imagine	Temperatura de coacere(°C)	Procentajul de pori (%)	Valoarea λ
1	A-6/14.11.2014	1050	40,50	0,19
2	A-7/14.11.2014	1050	37,30	0,21
3	A-8/14.11.2014	1050	38,60	0,14
4	A-9/14.11.2014	1050	44,10	0,13
5	A-10/14.11.2014	1050	42,40	0,15
6	A-11/14.11.2014	1050	41,40	0,16
7	A-13/14.11.2014	1050	39,30	0,15
8	A-4/14.11.2014	1050	43,90	0,12
9	A-12/14.11.2014	1050	38,80	0,20
10	A-5/14.11.2014	1050	37,00	0,19
	$\lambda_{\text{mediu}}(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0,16	P mediu [%]	40%

În tabelul 4.8 sunt prezentate procentajul de pori și valoarea conductivității determinată pentru fiecare imagine în parte pentru temperatura de coacere de 1100°C, iar la finalul tabelului este valoarea medie a procentajului de pori și a conductivității termice.

Tabelul 4.8. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 1100 °C

Nr.crt	Numărul de imagine	Temperatura de coacere(°C)	Procentajul de pori (%)	Valoarea λ
1	C-1 / 11.04.2014	1100	28,60	0,29
2	C-5 / 11.05.2014	1100	27,80	0,35
3	C-4 / 11.04.2014	1100	27,20	0,30
4	C-3 / 11.04.2014	1100	25,80	0,35
5	C-6 / 11.04.2014	1100	25,50	0,33
6	C-2 / 11.04.2014	1100	25,40	0,31
7	C-8 / 11.04.2014	1100	33,40	0,37
8	C-7 / 11.04.2014	1100	27,80	0,32
9	C-9/ 11.04.2014	1100	33,90	0,31
10	C-10/ 11.04.2014	1100	31,40	0,37
	$\lambda_{\text{mediu}}(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0,33	P mediu[%]	29%

În tabelul 4.9 sunt prezentate procentajul de pori și valoarea conductivității determinată pentru fiecare imagine în parte pentru temperatura de coacere de 1150°C, iar la finalul tabelului este valoarea medie a procentajului de pori și a conductivității termice.

Tabelul 4.9. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 1150 °C

Nr. crt	Numărul de imagine	Temperatura de coacere (°C)	Procentajul de pori (%)	Valoarea λ
1	C-1 / 11.04.2014	1150	8,40	0,38
2	C-10 / 11.04.2014	1150	6,70	0,43
3	C-2 / 11.04.2014	1150	9,00	0,44
4	C-3 / 11.04.2014	1150	9,10	0,43
5	C-4 / 11.04.2014	1150	9,10	0,45
6	C-5 / 11.04.2014	1150	9,20	0,47
7	C-6 / 11.04.2014	1150	8,80	0,46
8	C-7 / 11.04.2014	1150	6,90	0,48
9	C-8 / 11.04.2014	1150	9,00	0,47
10	C-9 / 11.04.2014	1150	6,90	0,39
$\lambda_{\text{mediu}}(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		0,44	Pmediu [%]	8,3

În tabelul 4.10 sunt prezentate procentajul de pori și valoarea conductivității determinată pentru fiecare imagine în parte pentru temperatura de coacere de 1200°C, iar la finalul tabelului este valoarea medie a procentajului de pori și a conductivității termice.

Tabelul 4.10. Valoarea medie a conductivității termice și a PP la 1200 °C

Nr. crt	Numărul de imagine	Temperatura de coacere(°C)	Procentajul de porozitate (%)	Valoare λ
1	C-3 / 07.05.2014	1200	3,00	0,57
2	C-2 / 07.05.2014	1200	2,90	0,60
3	C-1 / 07.05.2014	1200	1,90	0,60
4	C-5 / 07.05.2014	1200	5,00	0,59
5	C-8 / 07.05.2014	1200	3,80	0,59
6	C-4 / 07.05.2014	1200	5,30	0,60
7	C-6 / 07.05.2014	1200	6,60	0,59
8	C-7 / 07.05.2014	1200	4,90	0,59
9	C-9 / 07.05.2014	1200	4,00	0,57
10	C-10/07.05.2014	1200	5,80	0,60
$\lambda_{\text{mediu}}(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$		0,59	Pmediu [%]	4,3%

4.1.6. Variația dimensiunilor în funcție de temperaturile de coacere

Materiale supuse unor tratamente termice pot suferi modificări ale dimensiunilor care pot varia în funcție de natura materialelor. Materialele metalice suferă modificări mult mai mari comparativ cu materialele ceramice. În tabelul 4.11 am prezentat valorile înainte și după coacerea materialului analizat și utilizat în teza de doctorat.

Tabelul 4.11. Dimensiunile înainte și după coacere a eșantioanelor de argilă

Nr Crt	Temp °C	Dimensiuni înainte de coacere			Dimensiuni după coacere			Reducerea dimensiunilor		
		Ø [mm]	H [mm]	Masa [g]	Ø [mm]	H [mm]	Masa [g]	Ø [%]	H [%]	Masa [%]
1	980	13,25	2,27	0,50	13,03	2,01	0,441	1,6	11,5	11,8
2	1050	13,25	2,27	0,50	12,91	1,95	0,440	2,5	14,1	12,0
3	1100	13,25	2,27	0,50	12,57	1,83	0,438	5,2	19,1	12,4
4	1150	13,25	2,27	0,50	11,97	1,63	0,437	9,7	27,9	12,6
5	1200	13,25	2,27	0,50	11,92	1,59	0,436	10,0	29,8	12,8

Valorile prezentate în tabelul 4.11 arată că modificările suferite de eșantioanele de argilă supuse tratamentului termic sunt semnificative, mai ales în ceea ce privește dimensiunile acestora. Reducerea greutateii acestor eșantioane este constantă, situându-se în jurul valorii de 12%.

În figura 4.9. am prezentat grafic reducerea relativă a dimensiunilor după tratamentul termic aplicat eșantioanelor.

Din figura 4.9, se observă că cea mai mare modificare suferită de eșantioane este în înălțime, unde acestea pierd până la aproximativ 30%. În ceea ce privește modificarea diametrului, piesele din argilă supuse tratamentului termic ajung să suporte modificări de până la 10% în funcție de temperatura de coacere.

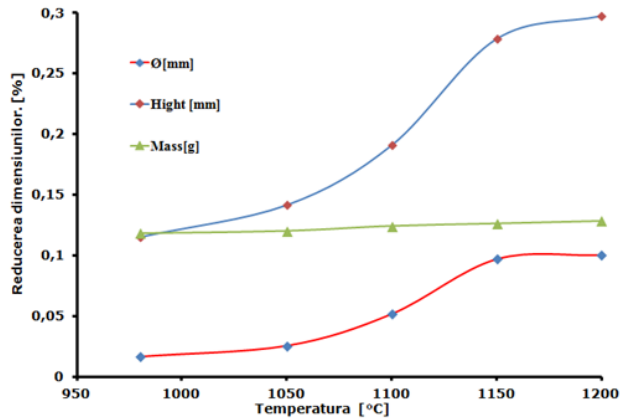


Figura 4.9. Influența temperaturii asupra dimensiunilor materialului

O constantă în modificarea dimensiunilor este pierderea în greutate unde la toate eșantioanele, indiferent de tratamentul termic aplicat pierderea este de 1%.

4.1.7. Valorile densității determinate experimental

Valorile densității ale unui solid sunt determinate cu ajutorul picnometruului cu heliu marca Micrometrics AccuPyc 1330 V2. 0.3 N. Pentru fiecare nivel de temperatură se introduce o cantitate de pudră într-un recipient de 1cm^3 asupra căruia se efectuează câte cinci măsurători ale densității, iar în urma acestor măsurători se face media lor aritmetică. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 4.12...4.16.

Tabelul 4.12. Densitatea determinată experimental la 980 °C

Temperatura °C	980°C	
Masa de pudră [g]	0,4179	
Temperatura de încercare [°C]	24,9	
Nr. de încercări	DEN [1] g/cm ³	DEV [1] g/cm ³
1	2,5218	0,0001
2	2,521	0,0006
3	2,5237	0,002
4	2,5201	0,0015
5	2,5216	0,0001
Media	2,52164	0,00086

Tabelul 4.13. Densitatea determinată experimental la 1050 °C

Temperatura	1050°C	
Masa de pudră [g]	0,373	
Temperatura de încercare [°C]	25	
Nr. de încercări	DEN [1] g/cm ³	DEV [1] g/cm ³
1	2,4843	0,0015
2	2,4894	0,0036
3	2,4877	0,002
4	2,4859	0,0002
5	2,4815	0,0042
Media	2,48576	0,0023

Tabelul 4.14. Densitatea determinată experimental la 1100 °C

Temperatura	1100°C	
Masa de pudră [g]	0,4216	
Temperatura de încercare [°C]	25,1	
Nr. de încercări	DEN [1] g/cm ³	DEV [1] g/cm ³
1	2,5237	0,0059
2	2,5233	0,0054
3	2,5182	0,0004
4	2,5113	0,0065
5	2,5125	0,0053
Media	2,5178	0,0047

Tabelul 4.15. Densitatea determinată experimental la 1150 °C

Temperatura	1150°C	
Masa de pudră [g]	0,3841	
Temperatura de încercare [°C]	25	
Nr. de încercări	DEN [1] g/cm ³	DEV [1] g/cm ³
1	2,5168	0,0088
2	2,5097	0,0016
3	2,5082	0,0001
4	2,5082	0,0002
5	2,4973	0,0107
Media	2,50804	0,00428

Tabelul 4.16. Densitatea determinată experimental la 1200 °C

Temperatura	1200°C	
Masa de pudră [g]	0,3714	
Temperatura de încercare [°C]	25	
Nr. de încercări	DEN [1] g/cm ³	DEV [1] g/cm ³
1	2,5199	0,0011
2	2,5204	0,0016
3	2,5231	0,0043
4	2,5161	0,0028
5	2,5146	0,0042
Moyenne	2,51882	0,0028

În tabelul 4.17. este prezentată o medie o valorilor densității obținute pentru fiecare familie de temperatură, dar și temperatura la care au fost efectuate măsurătorile.

Tabelul 4.17. Tabel general al valorilor reprezentând densitatea.

Nr. Crt.	Temperatura de coacere (°C)	Temperatura de măsurare(°C)	DEN [1] g/cm ³	DEV [1] g/cm ³
1	980	24,9	2,52164	0,00086
2	1050	25	2,48576	0,00230
3	1100	25,1	2,51780	0,00470
4	1150	25	2,50804	0,00428
5	1200	25	2,51882	0,00280

După determinarea procentuală a porozității, determinarea conductivității termice a materialelor primare și densitatea pentru fiecare nivel de temperatură, imaginile au fost transformate în coordonate numerice și transferate în Abaqus pentru efectuarea simulării transferului de căldură în corpul materialului, rezultate necesare pentru realizarea lucrării.

4.1.8. Simularea transferului de căldură prin corpul unui eșantion cu ajutorul programului Abaqus

În figura 4.10. este prezentată imaginea unui eșantion care a fost supus tratamentului termic la o temperatură de 1100°C. Imaginea obținută de pe suprafața eșantionului cu ajutorul MEB a fost supusă analizei pentru identificarea procentajului de porozitate cu ajutorul programului prezentat mai sus OOF2. Importarea elementelor în programul Abaqus în coordonate x, y, z duc la formarea imaginii prezentate în figura de mai jos. Pentru simularea comportamentului acestui material s-a considerat pe fața superioară a materialului o temperatură T=20°C și un flux de $\Phi=0,1\text{W/m}^2$ care trece prin corpul materialului. În urma analizei se observă că materialele ceramice sunt bune izolatoare termice, pierderea de căldură fiind una foarte redusă. Cu toate că partea superioară a materialului are o

temperatură de +20°C, fața inferioară a acestuia poate fi rece, la temperaturi foarte coborâte, ajungând și la - 40°C; în cazul de față temperatura feței inferioare ar putea fi de - 29°C.

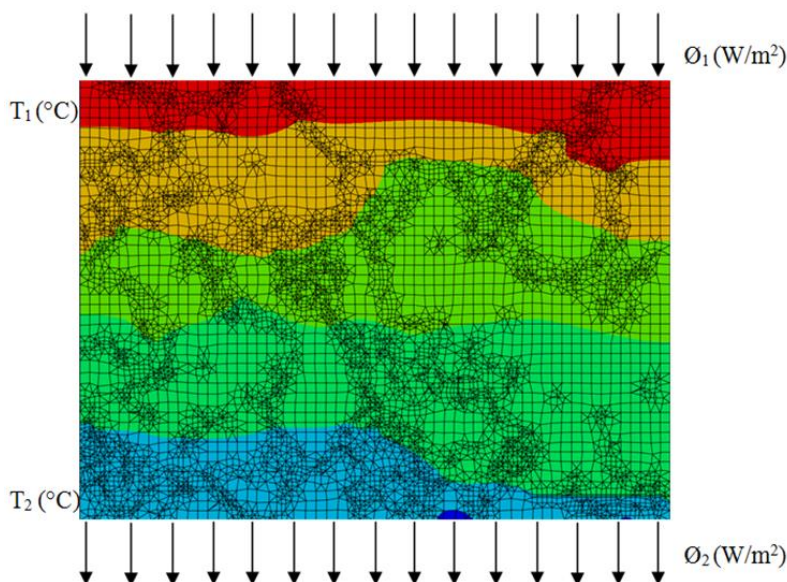


Figura 4.10. Transferul de temperatură prin corpul materialului

Valorile conductivității termice determinate numeric și experimental sunt prezentate în tabelul 4.18.

Diferența între cele două conductivități este prezentată grafic pentru o ușoară interpretare a rezultatelor.

Tabelul 4.18. Valorile conductivității termice determinate numeric și experimental

Numele probei	Temperatura de coacere [°C]	Conductivitatea termică determinată experimental λ exp.	Conductivitatea termică determinată numeric λ num.	Diferența între cond. termică numeric/experim.%
B1	980 °C	0,16	0,18	13%
B2	1050 °C	0,22	0,20	9%
B3	1100 °C	0,39	0,35	11%
B4	1150 °C	0,49	0,47	4%
B5	1200 °C	0,58	0,59	2%

În figura 4.11. este prezentată evoluția conductivității termice determinată numeric și experimental, dar și intervalele numerice ale conductivității termice pentru fiecare nivel de temperatură.

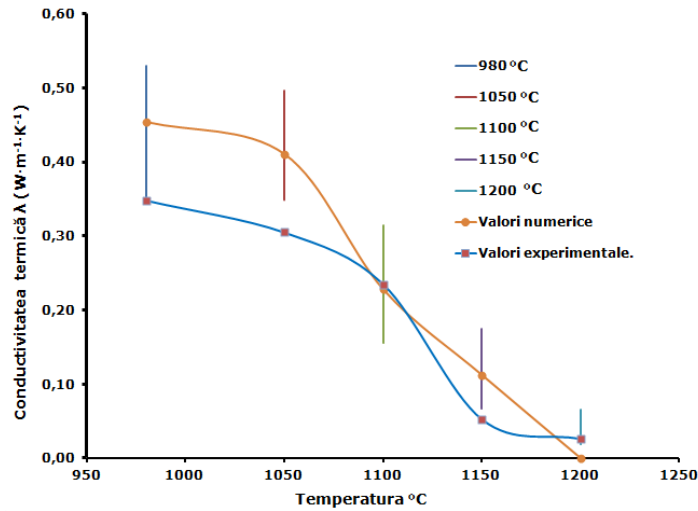


Figura 4.11. Evoluția conductivității în funcție de temperatură

Din curbele conductivității termice trasate în funcție de temperatură reiese că valorile determinate numeric au un comportament similar valorilor determinate experimental. Pentru o temperatură de 1100°C aplicată eșantionului, cele două conductivități termice au aceeași valoare. La conductivitatea termică determinată numeric pentru temperatura de 980°C se poate observa că intervalul acestei valori este apropiat de valoarea determinată experimental. Pentru o temperatură de coacere de 1050°C intervalul mediu al conductivității termice este superior față de cel determinat experimental, însă pentru o temperatură de 1150°C și 1200°C valorile conductivității termice determinate numeric au valori apropiate cu cele determinate experimental.

4.2. Rezultate experimentale obținute în urma încercărilor mecanice pentru materialele compozite

Pentru o evidențiere mai clară a comportamentului familiilor de rășini, am prezentat comportamentul acestora în urma încercărilor mecanice a celor două tipuri de rășini, epoxidice și poliesterice. În prima parte a acestui paragraf am prezentat rezultatele pentru rășinile epoxidice armate cu pudră de caolin prezent în diferite concentrații, urmând ca în partea a doua să fie prezentate rezultatele pentru rășinile poliesterice.

4.2.1. Rezultate obținute în urma încercărilor pe materiale compozite formate din rășini epoxidice și pudră de caolin

Pentru încercările asupra rășinilor epoxidice s-a folosit pe de-o parte pudră de caolin sub forma brută, fără a fi supusă proceselor de măcinare mecanică. Pentru acest tip de pudră am utilizat doar o sită de cernere cu o granulație de 200 μm

pentru înlăturarea bulgărilor de material formați. O altă analiză va fi efectuată utilizând același tip de pudră (caolin), dar care este supusă unui proces de prelucrare mecanică (măcinare), iar ulterior unui procedeu de cernere printr-o sită cu o granulație de 60 μm .

Pentru ambele granulații de material am folosit procentaje volumice de pudră diferite înglobate în rășina epoxidică, respectiv 4%, 10%, 20%.

Materialele necesare pentru realizarea acestor epruvete au fost puse la dispoziție de către Universite Bougera Boumerdez Algeria. Prepararea epruvetelor de încercare a fost efectuată în cadrul laboratorului de materiale compozite.

Pentru realizarea acestor încercări au fost folosite două granulații diferite ale aceluiași material (caolin). Determinarea granulației a fost realizată cu ajutorul granulometrului cu laser.

Distribuțiile granulometrice sunt prezentate în figura 4.12, pentru cele două tipuri de pudră utilizate la realizarea epruvetelor.

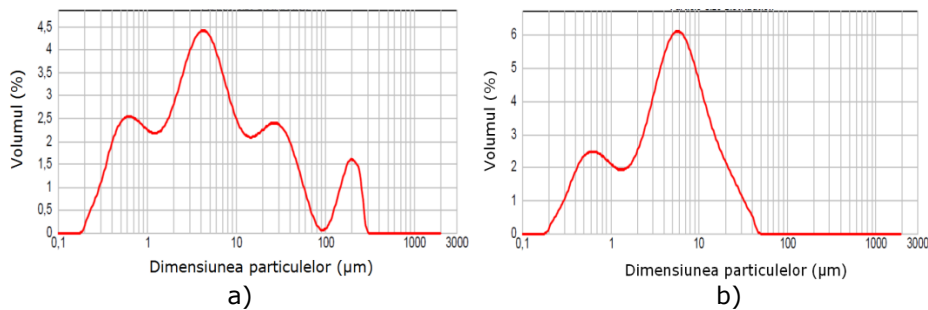


Figura 4.12. Distribuția granulometrică: a) parte brută de caolin K3, b) parte fină de caolin K12

Curba granulometrică prezentată în figura 4.12.a arată o distribuție bimodală a particulelor, comparativ cu distribuția granulometrică din figura 4.12.b. Această distribuție poate fi explicată prin faptul că distribuția granulometrică a fost efectuată pe un material brut, fără a fi supus transformărilor mecanice (figura 4.12.a), iar distribuția granulometrică prezentată în figura 4.12.b a fost determinată după ce materialul a fost supus transformărilor mecanice prin măcinare.

Epruvetele de tracțiune au fost preparate conform normelor EN, iar determinările au fost efectuate pe o mașină de încercare LLOYD EZ20 la o viteză de 0,2mm/s, iar rezultatele pentru pudra de caolin neprelucrată mecanic încorporată în rășină sunt prezentate în figura 4.13.

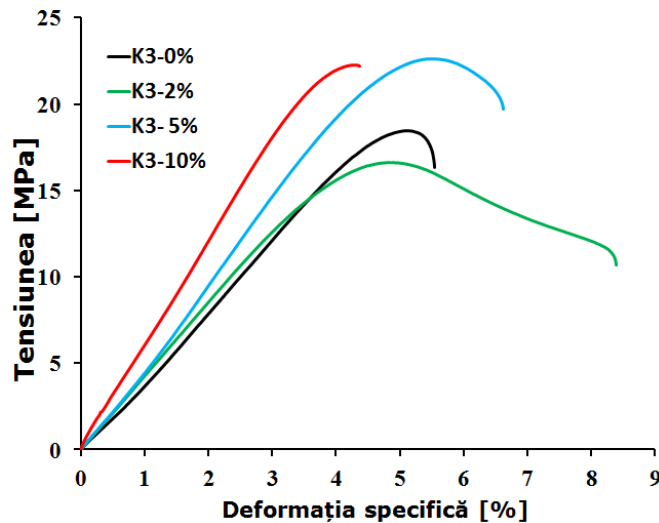


Figura 4.13. Curba tensiune-deformație specifică a epruvetelor cu caolin brut K3

În figura 4.13. se poate observa că epruvetele de rășină epoxidică fără material de armare prezintă un comportament elastic și o deformație specifică de aproximativ 6%, ruperea acestora efectuându-se într-o manieră bruscă, după ruperea lanțurilor polimerice ale matricei. O creștere semnificativă a deformației specifice (aprox.6,7%) și o a rezistenței la tracțiune față de eșantionul de referință, este observată pentru introducerea unei cantități de pudră de 5% procente volumice de caolin. Valorile exacte sunt prezentate în tabelul 4.19.

Tabelul 4.19. Rezultatul încercărilor mecanice

Tipul de eșantion	Cantitatea de pudră incorporată (%)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{rup} (%)	E (MPa)
Distribuția granulometrică K3	0	18,5	5,8	490
	2	16,6	8,7	510
	5	23,6	6,7	590
	10	22,3	4,6	710

Îmbunătățirile performanțelor la tracțiune prin introducerea de pudre minerale poate fi remarcată și în figura 4.14, unde prin introducerea unui procentaj de armatură brută K3 de 5% procente volumice, comportamentul la tracțiune al epruvetelor de încercare se îmbunătățește, valoarea rezistența la rupere ajungând la 23,6 MPa.

Pentru un procentaj de pudră de 10% procente volumice, valoare rezistenței la rupere suferă reducere a valorii, aceasta ajungând la 22,3 MPa.

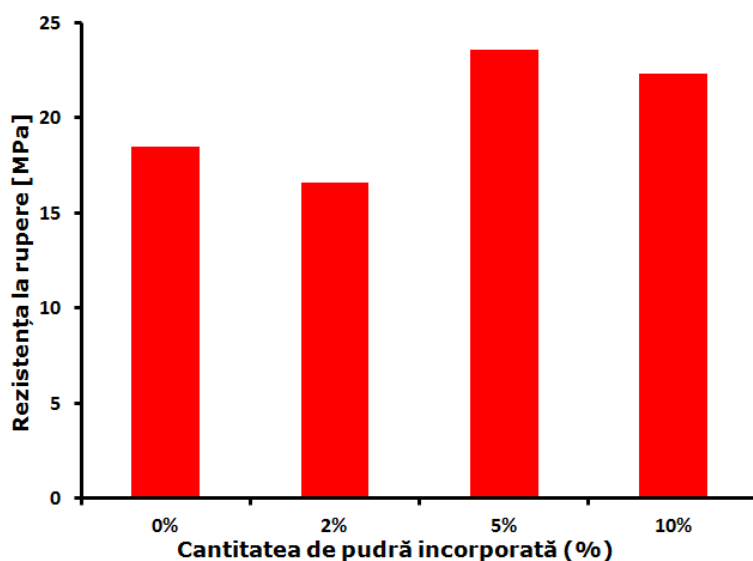


Figura 4.14. Evoluția rezistenței la tracțiune în funcție de cantitatea de pudră

Alungirea la rupere a rășinilor armate se modifică în funcție de introducerea diferitelor cantități de pudră așa cum este prezentat în figura 4.15. Această caracteristică atinge valorile maxime (8,7%) pentru un procentaj volumic de pudră de 2%. Pentru un procentaj de 5% valoarea acestuia se reduce atingând doar 6,7%. Valoarea minimă este atinsă în cazul introducerii unei cantități de pudră de 10% procente volumice.

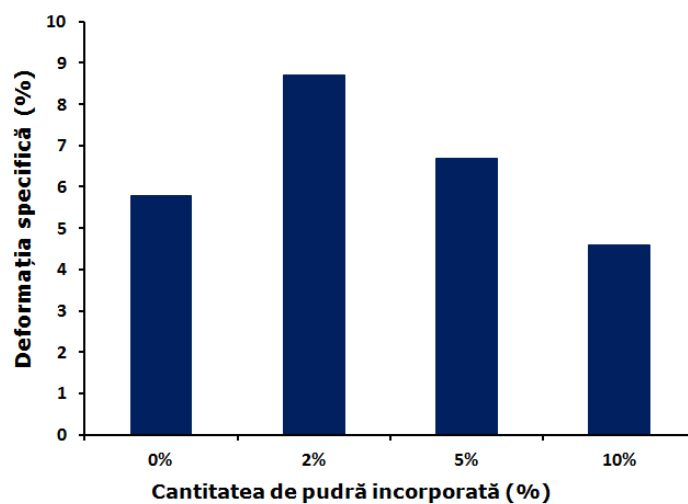


Figura 4.15. Evoluția alungirii în funcție de cantitatea de pudră

Evoluția modului lui Young prezintă o evoluție progresivă o dată cu introducerea armăturii de caolin brut K3. Pentru acest tip de pudră valoarea

modulului lui Young atinge valoarea maximă pentru un procentaj de pudră de 10% ($E=710$ Mpa), figura 4.16.

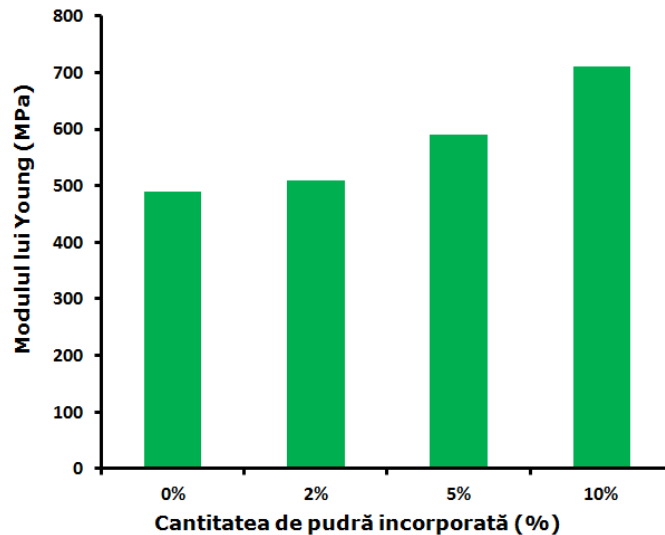


Figura 4.16. Evoluția modulului Young în funcție de cantitatea de pudră

În figura 4.17. sunt prezentate rezultatele încercărilor de tracțiune pentru epruvetele fabricate din rășina epoxidică și pudră fină de caolin K12, putem observa că introducerea unor concentrații de 5% procente volumice de pudră duc la atingerea valorii maxime a rezistenței la rupere. Introducerea unui procentaj de pudră ridicat (10%) duc la reducerea performanțelor compozitului.

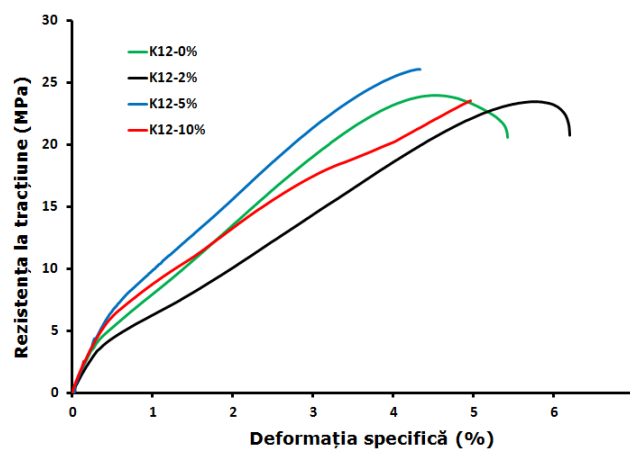


Figura 4.17. Curba caracteristică tensiune-deformație ale epruvetelor cu caolin fin K12

Valorile înregistrate în urma încercărilor sunt prezentate în tabelul 4.20, unde sunt prezentate valorile rezistenței la tracțiune, deformația specifică și valoarea modulului lui Young în funcție de volumul de pudră introdus.

Tabelul 4.20. Rezultatul încercărilor mecanice pentru caolin

Tipul de eșantion	Cantitatea de pudră incorporată (%)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{rup} (%)	E (MPa)
Distribuția granulometrică K12	0	23,9	5,7	430
	2	23,5	6,4	379
	5	26,1	4,8	566
	10	19,6	5,0	410

Introducerea unor armături de caolin fine K12 în rășinile epoxidice duce la modificarea comportamentului acestora. În figura 4.18, rezistența la tracțiune înregistrează o valoare maximă în momentul introducerii unei șarje de 5% de pudră. Valoarea maximă înregistrată este de 26,1 MPa.

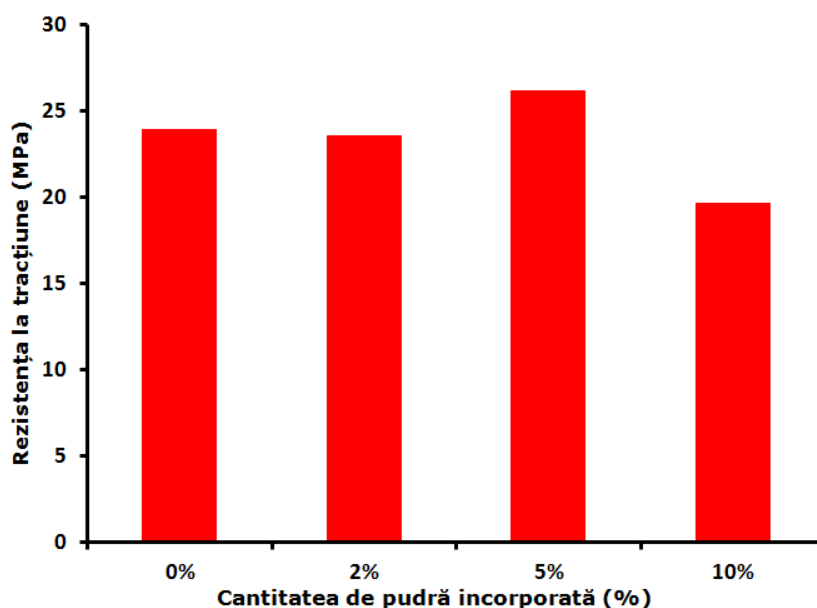


Figura 4.18. Evoluția rezistenței la tracțiune în funcție de cantitatea de pudră fină K12

Deformația specifică are un comportament diferit în momentul introducerii materialului de armare sub formă de pudră, așa cum reiese din figura 4.19. Pentru un procentaj de pudră de 5%, unde rezistența la rupere a înregistrat valoarea maximă, deformația specifică are o valoare mult mai mică, față de rășina epoxidică fără pudră de material.

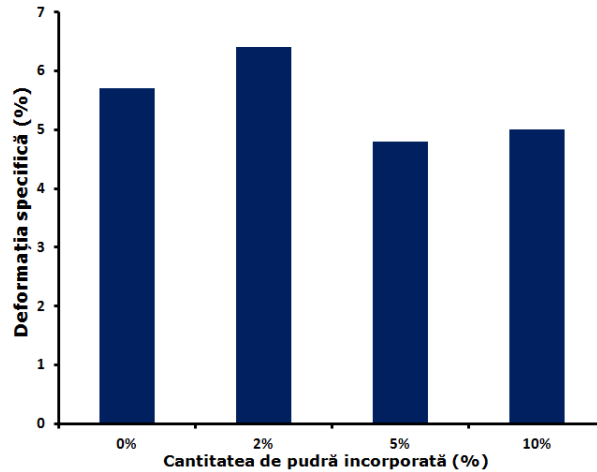


Figura 4.19. Evoluția deformației specifice în funcție de volumul de șarjă fina K12

Modulul lui Young înregistrează o evoluție crescătoare până la introducerea unei cantități de pudră de 5%, unde valoarea maximă a ajuns la 750 Mpa. După această cantitate de pudră introdusă valoarea modulului reducându-se, atingând o valoare de 580 Mpa, (figura 4.20).

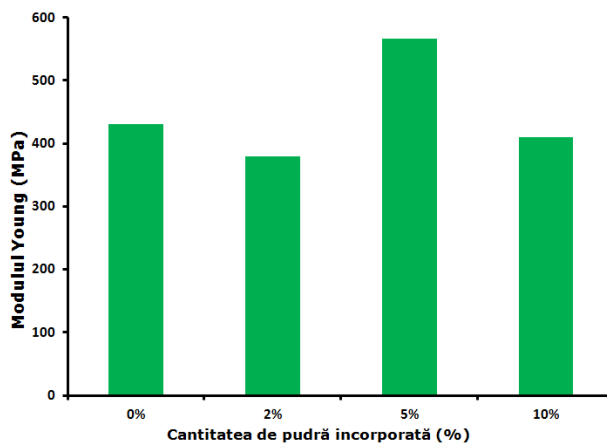


Figura 4.20. Evoluția modulului Young în funcție de cantitatea de pudră fină K12

Pudra de caolin prelucrată mecanic are un comportament diferit față de cea brută, acest lucru fiind observat în figura 4.20.

Evoluția modulului lui Young în funcție de procentajul de armătură pentru cele două granulații de caolin este prezentată în figura 4.21. Pentru o șarjă de parte brută (K3), avem un comportament ascendent până la atingerea procentajului de 10% procente de pudră. Pentru partea fină (K12), evoluția modulului Young este una variabilă până la atingerea valorii de 10%.

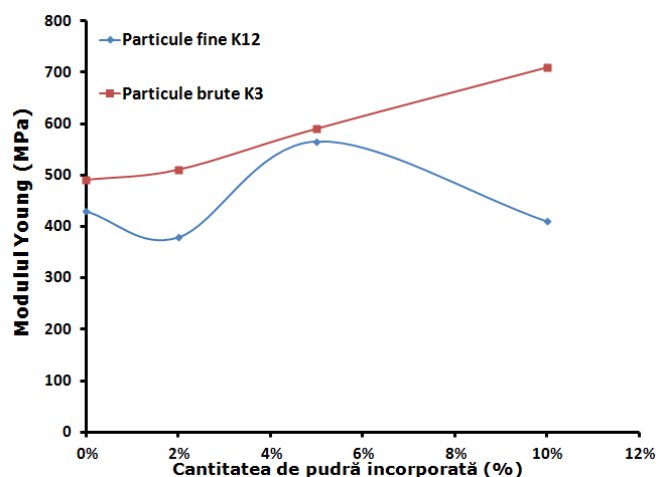


Figura 4.21. Evoluția modului Young în funcție de procentajul de șarjă

Aceste rezultate arată efectul granulației asupra proprietăților mecanice. O granulație foarte fină provoacă o bună dispersie de particule în interiorul matricei, care în cantități reduse duce la îmbunătățirea proprietăților mecanice. Dar în cazul utilizării unor armături de material cu o granulație mare, aceasta prezintă o distribuție neuniformă în interiorul matricei, sub acțiunea propriei greutate și care necesită o cantitate mare de pudră pentru a avea rezultate bune ale proprietăților mecanice.

În urma analizei realizate pe rășina epoxidică și cele două tipuri de armături de material parte brută K3 și parte fină K12 pot spune că introducerea unei cantități optime de pudră în rășina epoxidică poate duce la îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale acestora. În studiul de față se remarcă introducerea unui procentaj de 5% de pudră, care duce la creșterea rezistenței la rupere și la creșterea deformației specifice a materialului.

4.2.2. Rezultate obținute la încercările pe materiale compozite formate din rășini poliesterice și pudră de caolin

Figura 4.22 prezintă curbele de tracțiune pentru fiecare epruvetă în parte.

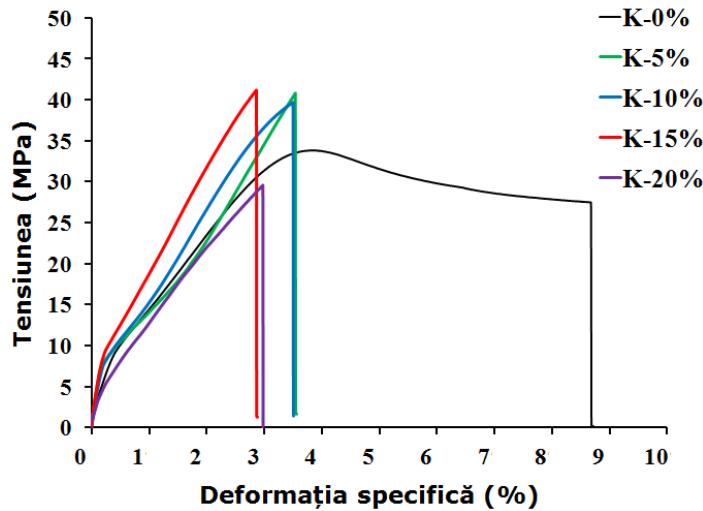


Figura 4.22. Curba de tracțiune a rășinei polimerice și pudră de caolin

Epruvetele care nu conțin material de armare (K-0%) prezintă un comportament liniar elastic până la atingerea valorii maxime, unde se observă o deformare plastică înainte de rupere. Epruvetele din rășină care conțin diferite cantități de pudră de material (K-5% ... K-20%) se comportă ca un material fragil, unde epruvetele se rup imediat după atingerea tensiunii maxime. Acest comportament se schimbă în funcție de cantitatea de pudră. Prezența armăturilor are un efect favorabil asupra proprietăților compozitelor formate.

Deseori acestea pot deveni casante, atunci când concentrația de pudră devine prea ridicată, ceea ce poate duce la formarea de puncte de concentrare, favorizând apariția fisurilor.

Valorile rezistenței la rupere, deformației și modulului de elasticitate în funcție de volumul de pudră sunt prezentate în tabelul 4.21.

Tabelul 4.21. Rezultatul încercărilor mecanice pentru rășină poliesterică și caolin

Eșantion	Cantitatea de pudră (%)	Rezistența la rupere (MPa)	Deformația specifică (%)	Modulul Young E(GPa)
K0	0	34	8,7	0,88
K5	5	41	3,8	0,97
K10	10	40	3,5	1,10
K15	15	41	3,8	1,26
K20	20	30	4,5	0,88

Rezultatele experimentale arată că introducerea unei cantități de pudră în compoziția rășinilor poliesterice duce la o creștere a rezistenței la rupere pentru o cantitate de pudră de 5, 10 și 15%, atingând un maxim de 41 MPa. Însă atunci când cantitatea de material de adaos introdus este de 20%, valoarea rezistenței la rupere scade, ajungând până la 30 MPa. Efectul armăturilor asupra rezistenței mecanice

este observat până la un procent volumic de 15% volumic, depășindu-se această valoare, efectul este invers (figura 4.23).

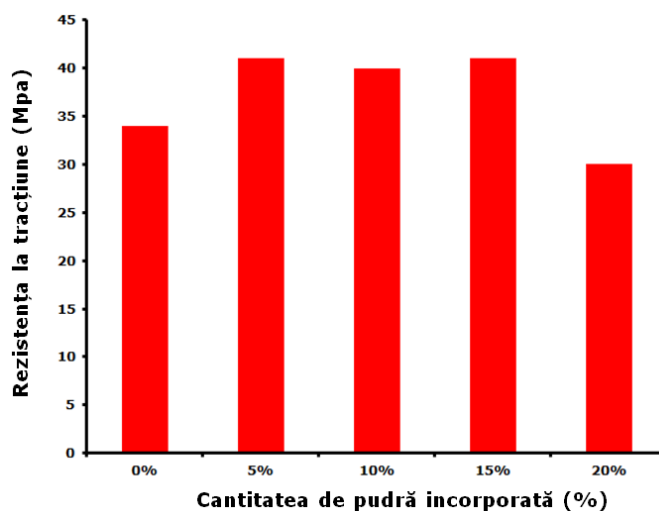


Figura 4.23. Evoluția rezistenței la tracțiune în funcție de volumul de pudră de caolin

În figura 4.24 se observă că deformația specifică a eșantioanelor armate scade odată cu introducerea pudrelor de material. Valoarea minimă atinsă este de 3,5 %, acest lucru ducând la o reducere a alungirii materialului de aproximativ 62% față de rășina fără adaos de pudră.

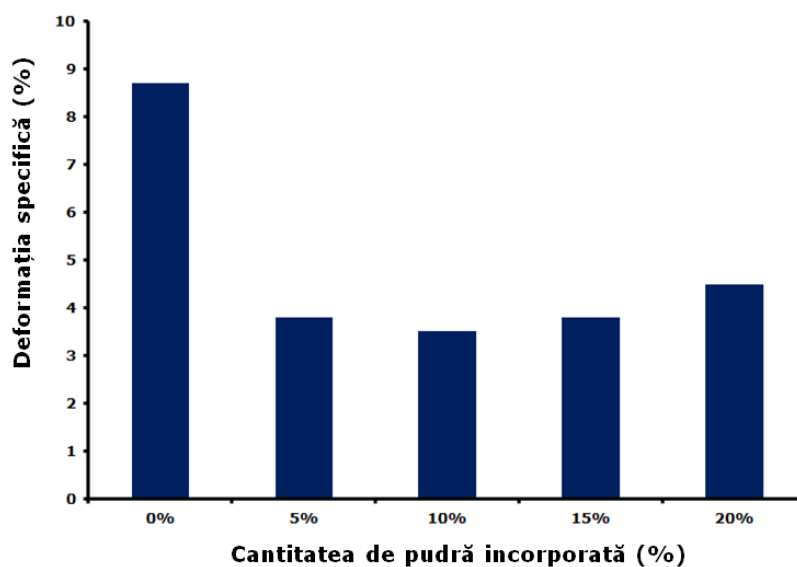


Figura 4.24. Evoluția deformației materialului în funcție de volumul de pudră de caolin

Modulul de elasticitate prezintă o creștere doar în momentul introducerii unei cantități de pudră de 15%, ajungând până la 1,26 GPa, pentru celelalte procentaje fiind destul de scăzut. Valoarea acestuia ajunge la un minim de 0,88 GPa pentru o cantitate de pudră de 20% procente volumice, figura 4.25.

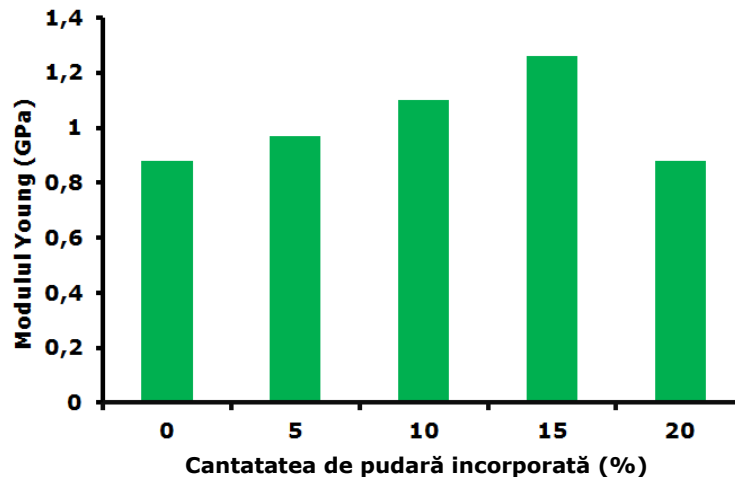


Figura 4.25. Evoluția modulului lui Young în funcție de volumul de pudră de caolin

Din evoluția modulului de elasticitate putem deduce că odată cu introducerea unei cantități excesive de pudră în compoziția rășinilor poliesterice vom obține o reducere a performanțelor acestora, datorită formării aglomeranților de material, a creșterii vâscozității și apariției coeziunilor interfaciale între rășină și pudra de material.

4.2.3. Rezultate obținute la încercările pe materiale compozite formate din rășini poliesterice și pudră de metacaolin

Prin introducerea unor armături de metacaolin se remarcă o influență clară asupra comportamentului materialului compozit. Acesta devine mult mai fragil odată cu creșterea procentajului de pudră.

În figura 4.26. se poate remarca ușor că, odată cu introducerea de pudre naturale în rășina poliesterică vom avea o creștere a rezistenței la tracțiune, dar și o diminuare a alungirii materialului. Rezistența la tracțiune înregistrează o valoare maximă de 31 MPa în momentul introducerii a 10% volumice de pudră de metacaolin. În cazul alungirii la rupere a materialului, este remarcabil că odată cu creșterea cantității de armătură valoarea acesteia scade, astfel pentru o cantitate de pudră de 20% procente volumice, alungirea la rupere atinge o valoare minimă de 2,9%.

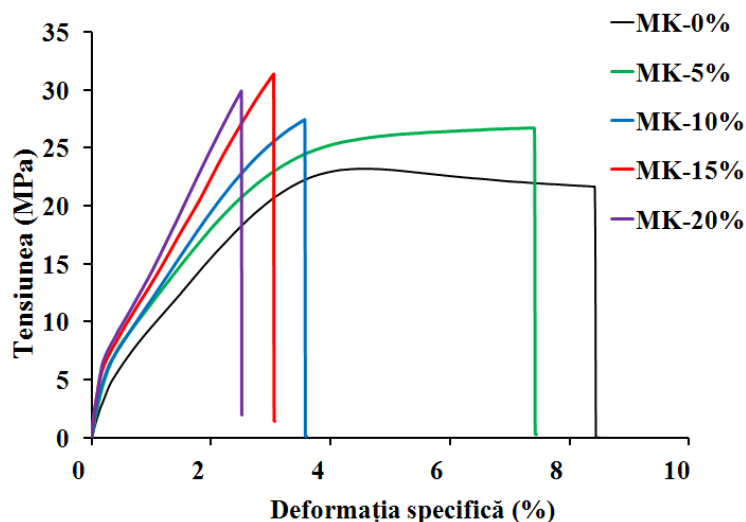


Figura 4.26. Curba de tracțiune a rășinei polimerice și pudră de metacaolin

Valorile caracteristicilor elastice și mecanice ale rășinei poliesterice care conține pudră de metacaolin sunt grupate în tabelul 4.22.

Tabelul 4.22. Rezultatul încercărilor mecanice folosind pudră de metacaolin

Eșantion	Volumul de pudră introdus (%)	Rezistența la tracțiune (MPa)	Deformația (%)	Modulul Young E (GPa)
MK0	0	23,2	9,1	1,15
MK5	5	26,7	7,8	1,50
MK10	10	27,4	4	1,43
MK15	15	31,4	3,5	1,52
MK20	20	29,9	2,9	1,66

Introducerea pudrei de metacaolin în matricea rășinilor poliesterice duce la îmbunătățirea caracteristicilor mecanice. Se remarcă evoluția rezistenței la tracțiune în funcție de armăturile incorporate. Valoarea maximă înregistrată depășește 31 MPa pentru un procentaj de pudră de 15% procente volumice, însă pentru toate procentajele de pudră încorporate de metacaolin avem rezultate mult mai bune comparativ cu cele ale matricei fără material de armare.

Pentru acest material, inclusiv introducerea unei cantități de pudră de 20%procente volumice are efecte benefice asupra rășinilor poliesterice, unde valoarea maximă a rezistenței la tracțiune ajunge până la aproximativ 30 MPa (figura 4.27).

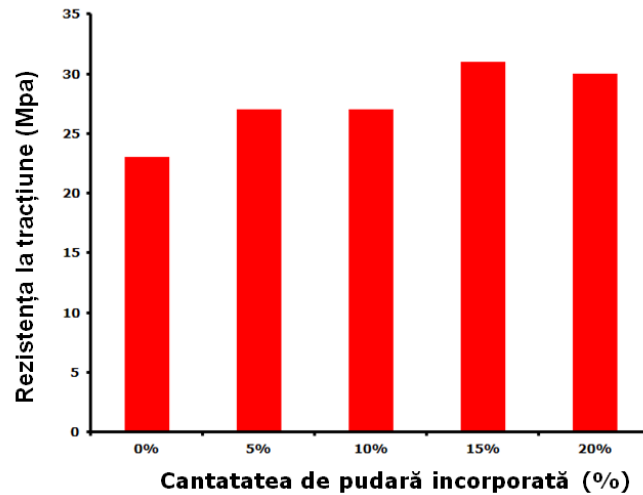


Figura 4.27. Evoluția rezistenței la tracțiune în funcție de volumul de pudră de metacaolin

Deformația specifică a rășinilor poliesterice armate cu pudră de metacaolin au un comportament diferit față de cele armate cu pudră de caolin. În figura 4.28. este reprezentat grafic comportamentul la alungire ale acestor materiale armate cu diferite procentaje de pudră de metacaolin. Odată cu introducerea armăturii în diferite procentaje avem o diminuare a alungirii epruvetelor supuse încercării. Cu cât volumul de pudră introdusă crește, cu atât alungirea la rupere scade, ajungând ca la introducerea unei cantități de pudră de 20% procente volumice să se obțină o alungire la rupere de 2,9%.

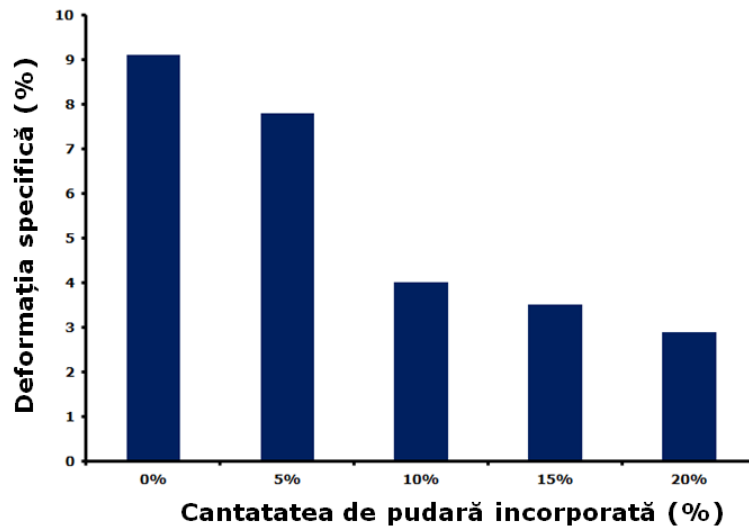


Figura 4.28. Evoluția alungirii materialului în funcție de volumul de pudră de metacaolin

Evoluția modului de elasticitate ne confirmă de asemenea că pentru introducerea unei cantități de pudră de 20%procente volumice avem o valoare a modului lui Young de 1,66 GPa, iar pentru o cantitate de 10%, valoarea acestuia este de 1,43 GPa (figura 4.29).

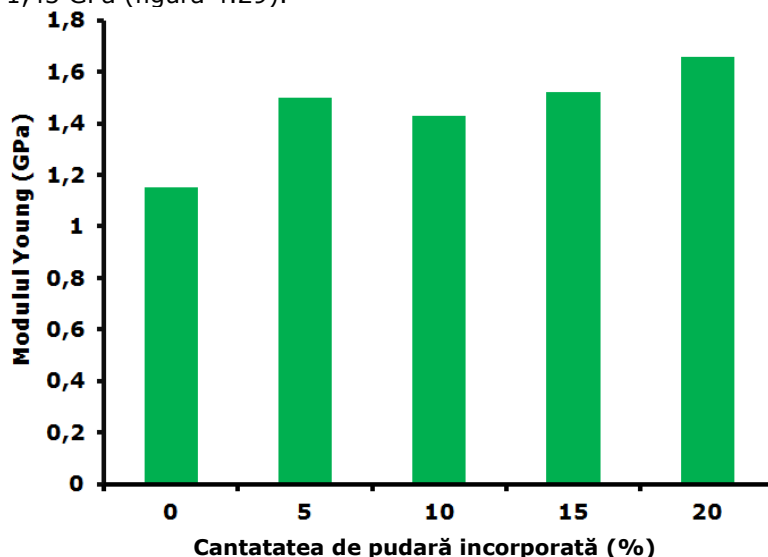


Figura 4.29. Evoluția modului lui Young în funcție de volumul de pudră de metacaolin

4.2.4. Încercarea la șoc pentru matrice și diferite materiale de armare, caolin și metacaolin

Metoda utilizată în teza de doctorat este metoda Charpy Izod, deoarece este o metodă de încercare foarte des întâlnită și frecvent utilizată (§ 3.6.3). Este o metodă care permite analizarea mai multor aspecte asupra epruvetelor de încercare, inclusiv studierea zonelor critice și propagare a fisurilor în corpul epruvetelor. Prin utilizarea acestei metode se poate studia comportamentul materialului supus la încercările prin șoc.

În tabelul 4.23 sunt prezentate rezultatele în urma încercărilor la șoc a rășinilor poliesterice armate cu pudră de caolin. Din datele prezentate în acest tabel reiese că prin introducerea de pudră de caolin în cantitate de 5% și 10% procente volumice, valoarea energiei la rupere crește, însă după această cantitate valoarea se diminuează ajungând pentru o cantitate de pudră de 20% procente volumice la o valoare de 0,40 J.

Tabelul 4.23. Rezultatele încercărilor la șoc a epruvetelor cu caolin

Eșantion	Volumul de pudră introdus (%)	Energia de rupere (J)
Matrice	0	0,35
Caolin	5	0,37
	10	0,55
	15	0,45
	20	0,40

În figura 4.30 este redat grafic comportamentul pentru rășina poliesterică armată cu diferite procentaje de pudră de caolin; se confirmă comportamentul încercărilor la tracțiune al rășinilor poliesterice armate cu același tip de pudră. Pentru acest tip de armatură, valoarea maximă este atinsă în momentul introducerii unei cantități de 10% procente volumice, unde avem o valoare înregistrată de 0,55 J.

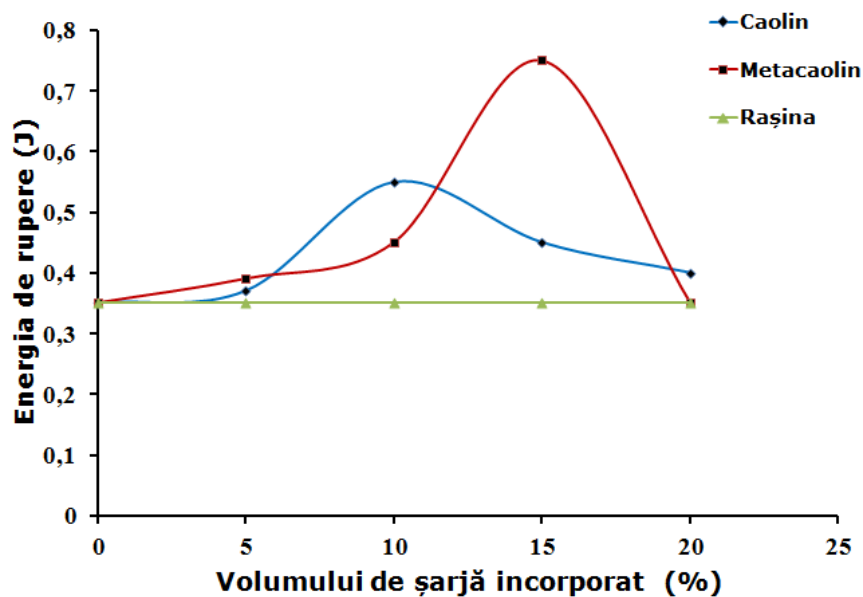


Figura 4.30. Comportamentul la șoc al epruvetelor supuse încercării

Pentru rășinile armate cu pudră de metacaolin, comportamentul este unul aproape similar celor care conțin pudră de caolin, doar că volumul de pudră introdus este unul mult mai mare. Valoarea maximă pentru rășinile armate cu pudră de metacaolin este înregistrată în momentul introducerii unui volum de 15% procente volumice pudră de metacaolin, valoarea acestuia ajungând la 0,75 J.

Valorile pentru rășinile poliesterice armate cu pudră de metacaolin sunt prezentate în tabelul 4.24.

Tabelul 4.24 Rezultatele încercărilor la șoc pentru epruvetele cu metacaolin

Eșantion	Volumul de pudră introdus (%)	Energia de rupere (J)
Matrice	0	0,35
Metacaolin	5	0,39
	10	0,45
	15	0,75
	20	0,35

În figura 4.31. sunt reprezentate grafic rezultatele pentru cele două tipuri de șarje spuse testării, respectiv rășină și pudră de caolin, rășină și pudră de metacaolin și rășină fără pudră. Evoluția energiei de rupere este influențată de cantitatea de pudră încorporată, unde pentru un volum de 5% procente volumice, energia la rupere cunoaște o ușoară creștere, însă creșterile semnificative se înregistrează în momentul introducerii unei cantități de armătură de 10% procente volumice pentru caolin, atingând valoarea maximă 0,55 J, și 15% pentru metacaolin atingând o valoare de 0,75 J.

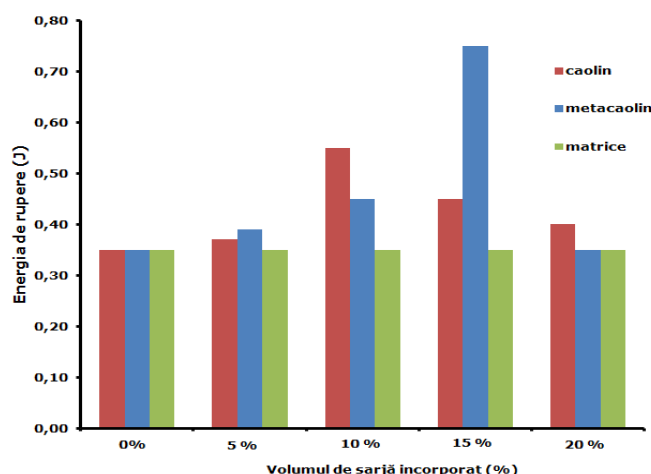


Figura 4.31. Comportamentul la șoc al celor trei materiale supuse încercării

4.2.5. Controlul cu ultrasunete realizat asupra epruvetelor armate cu pudră de caolin

Această tehnică ocupă un loc important datorită caracterului nedistructiv. Principiul de bază al controlului ultrasonor constă în transmiterea unei unde elastice prin contact sau prin imersie pentru evaluarea proprietăților mecanice ale materialului.

În tabelul 4.25. sunt redate rezultatele încercărilor prin ultrasunete pentru rășina poliestică și șarje de caolin.

Tabelul 4.25. Rezultatele încercărilor prin ultrasunete pentru rășină și caolin

Tipul de material	Procentajul de pudră	Grosimea eșantionului de probă	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
Caolin	0%	4,05	2051	1026	3,2
	5%	4,13	2286	1076	3
	10%	4,12	2469	1176	3,4
	15%	4,08	2209	1052	2,6
	20%	4,13	2259	1005	2,3

În figurile 4.32...4.36 sunt prezentate grafic amplitudinea în funcție de timp, semnalul undelor ultrasonore longitudinale și transversale în corpul eșantioanelor de probă pentru rășina armată cu diferite procentaje de pudră (caolin).

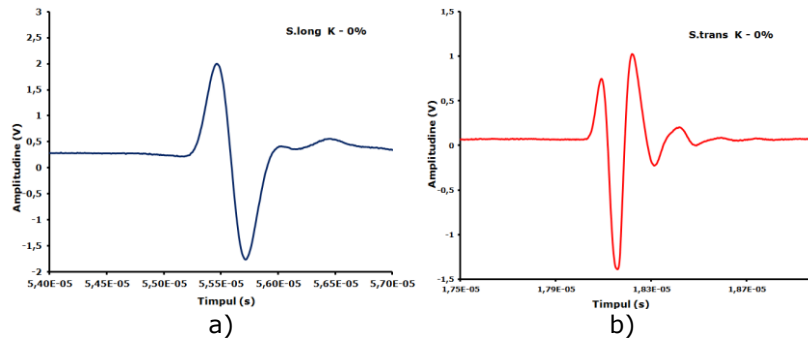


Figura 4.32. Unde ultrasonore pentru matrice fără adaos de material
a. Longitudinal b. Transversal

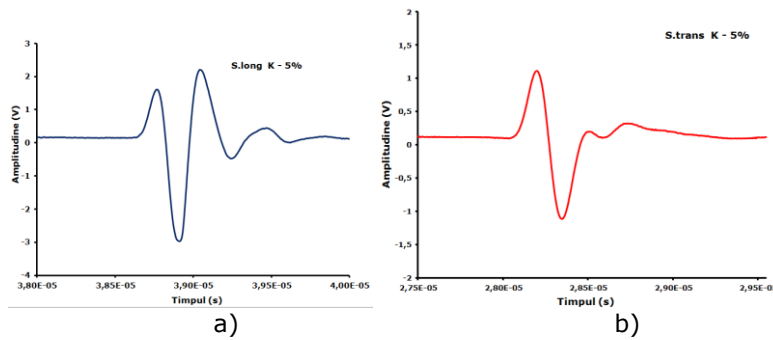


Figura 4.33. Unde ultrasonore pentru rășină cu adaos de caolin K-5%: a. longitudinal b. Transversal

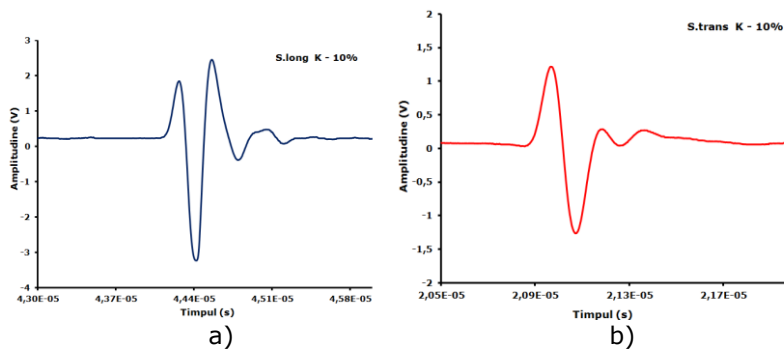


Figura 4.34. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de caolin K-10%: a. Longitudinal b. transversal

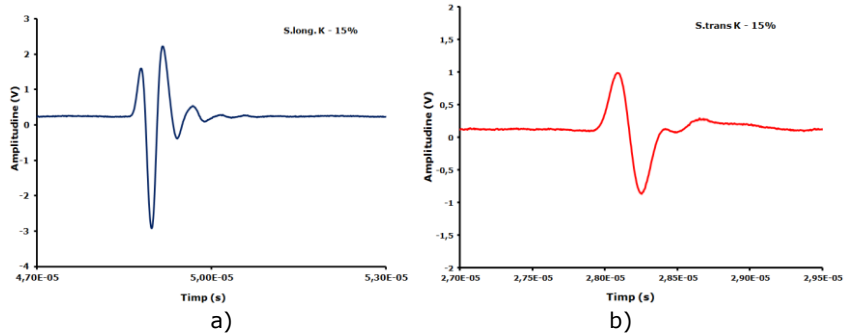


Figura 4.35. Unde ultrasonore pentru rășină cu pudră de caolin K-15%: a. Longitudinal b. transversal

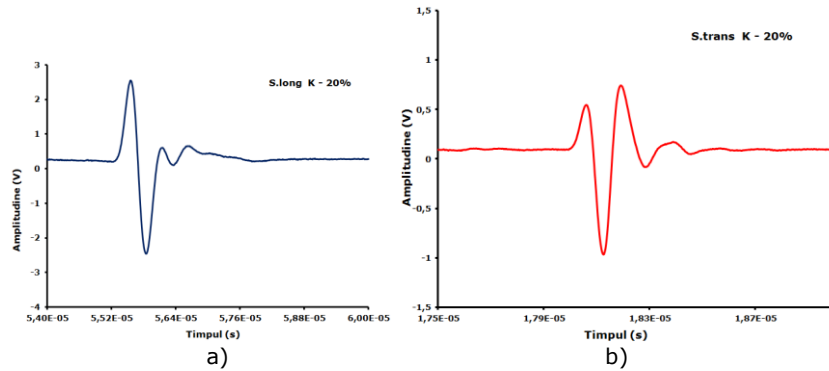


Figura 4.36. Unde ultrasonore pentru rășină cu pudră de caolin K-20%: a. Longitudinal b. transversal

Evoluția modului lui Young determinat prin metoda ultrasonoră este prezentată în figura 4.37 și arată că odată cu introducerea unui procentaj de pudră de caolin se atinge o valoare maximă de 3,4 GPa pentru o proporție de 10%, lucru ce confirmă rezultatele obținute în urma încercărilor la tracțiune pentru acest tip de armătură.

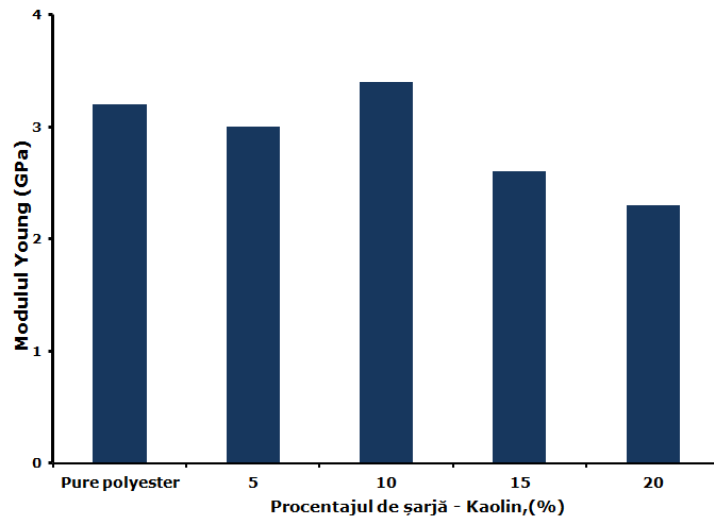


Figura 4.37 Evoluția modulului Young în funcție de procentajul de pudră de caolin

4.2.6. Controlul cu ultrasunete pentru epruvete armate cu pudră de metacaolin

Măsurătorile au fost realizate în aceleași condiții și respectând protocolul de încercare. În tabelul 4.26. sunt redată valorile experimentale ale rășinilor poliesterice armate cu pudră de metacaolin în diferite procentaje.

Tabelul 4.26. Rezultatele încercărilor cu ultrasunete pentru metacaolin

Tipul de material	Procentajul de pudră	Grosimea eșantionului de probă	VL (m/s)	VT (m/s)	E (GPa)
Metacaolin	0%	4,1	2410	1093	3,8
	5%	4,26	2454	1081	3,1
	10%	4,09	2424	1047	2,7
	15%	4,18	2484	1303	3,8
	20%	4,11	2516	1227	3,3

Reprezentarea grafică a semnalului undelor ultrasonice este redată în figurile 4.38...4.42.

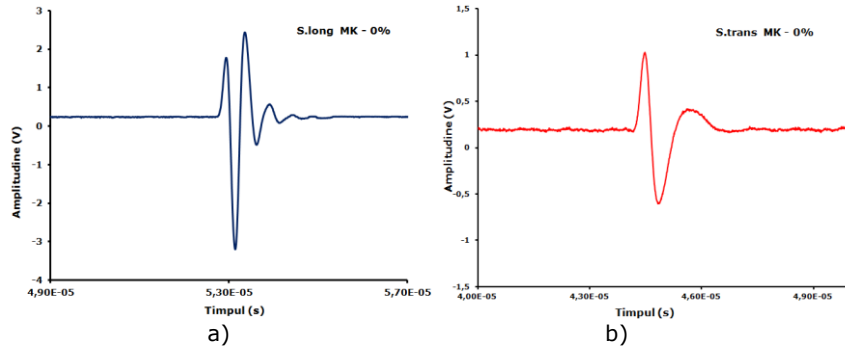


Figura 4.38. Semnalul undelor pentru matrice fără adaos
a) longitudinal b) transversal

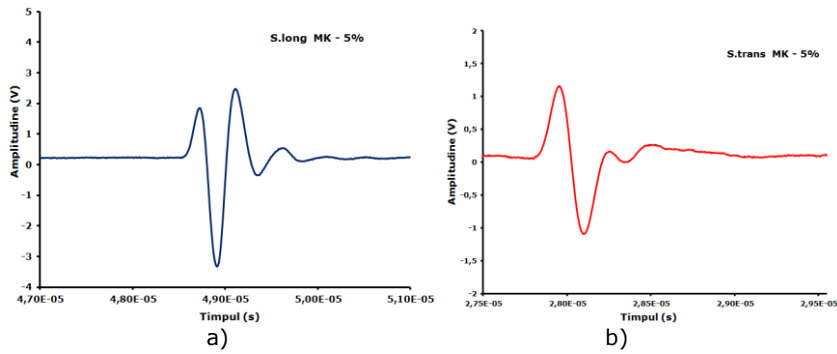


Figura 4.39. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-5% a) longitudinal b) transversal

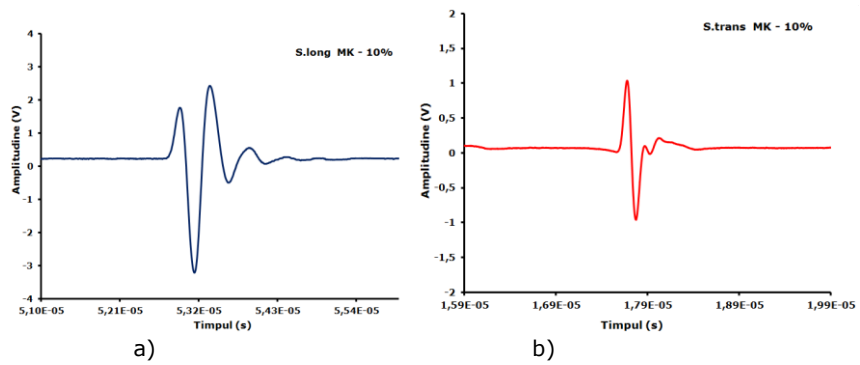


Figura 4.40. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-10% a) longitudinal b) transversal

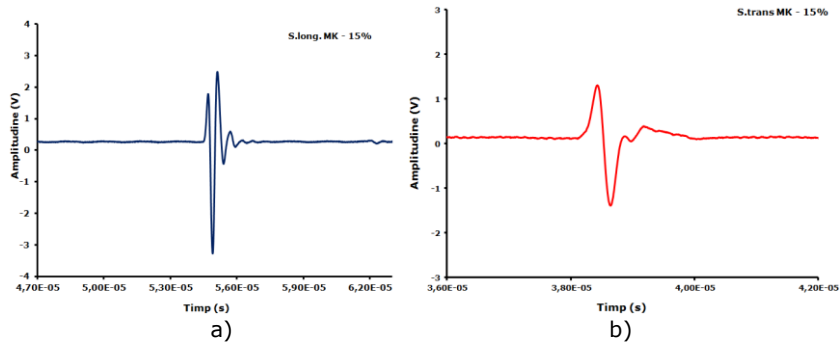


Figura 4.41. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-15%: a) longitudinal b) transversal

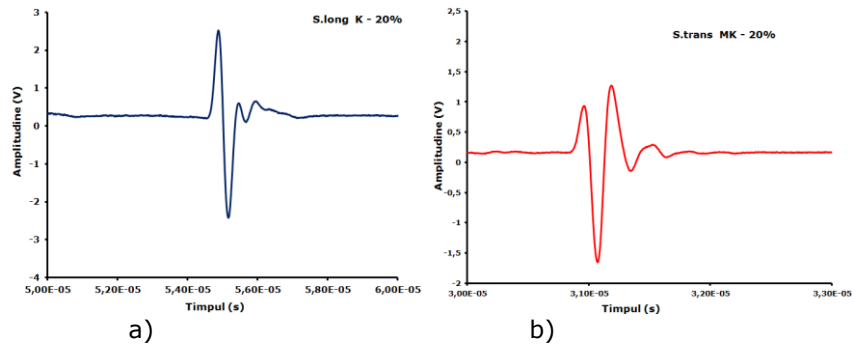


Figura 4.42. Semnalul undelor pentru rășină cu pudră de metacaolin MK-20%: a) longitudinal b) transversal

Introducerea unei proporții de 15% de pudră de metacaolin în rășina poliesterică duce la o creștere a modului Young până la valoarea de 3,8 GPa, așa cum este prezentat în figura 4.43.

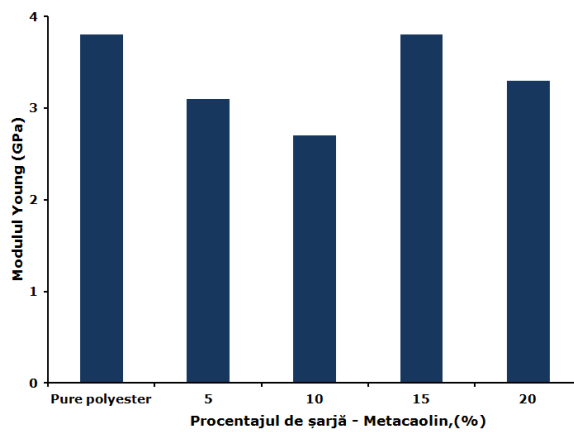


Figura 4.43. Evoluția modului lui Young în funcție de procentajul de pudră de metacaolin

4.2.7. Compararea rezultatelor obținute în urma măsurătorilor efectuate cu ajutorul undelor ultrasonore a rășinei poliesterice cu pudră de caolin/metacaolin

Introducerea armăturilor de metacaolin în rășină conduce la obținerea celor mai bune rezultate pentru modulul de elasticitate și a rezistenței la rupere comparativ cu rezultatele obținute în urma introducerii armăturilor de caolin.

Acest lucru poate fi explicat prin faptul că prezența moleculelor de apă în pudra de caolin poate conduce la degradarea legăturilor interfaciale, care duc automat la diminuarea proprietăților mecanice ale materialului compozit.

Un alt aspect ce trebuie remarcat este granulația particulelor ce au o influență majoră asupra modulului de elasticitate. Cu cât fracția granulometrică este mai mică, cu atât dispersia armăturii în polimer este mai omogenă, ducând la posibilitatea introducerii unei cantități însemnate de pudră, pentru obținerea unor rezultate satisfăcătoare (figurile 4.44, 4.45, 4.46).

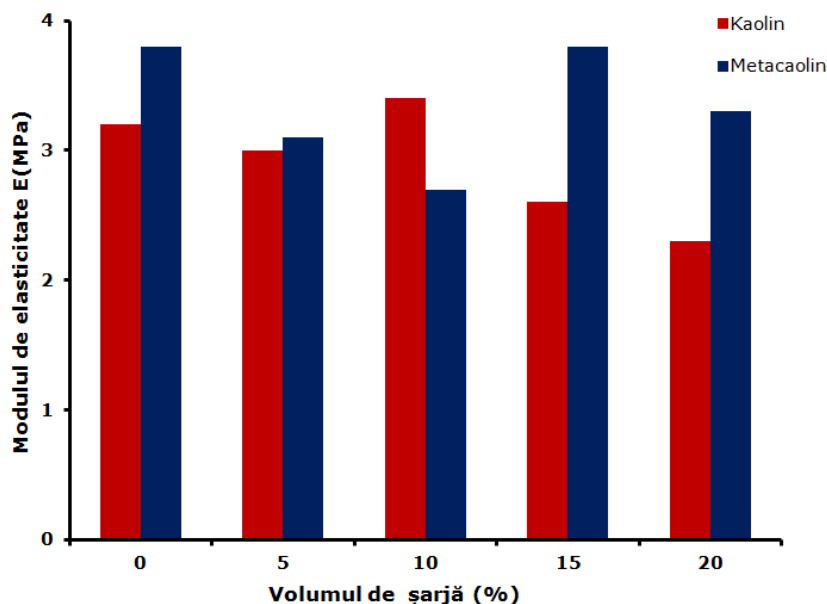


Figura 4.44. Compararea modulului de elasticitate pentru armatura de caolin, respectiv de metacaolin

În ceea ce privește comportamentul epruvetelor preparate din rășini poliesterice și pudră de caolin și metacaolin, referitor la viteza longitudinală aplicată pentru determinarea modulului de elasticitate și reprezentată în figura 4.45. Este de remarcat faptul că propagarea vitezei sunetului în eșantioanele ce conțin pudră de metacaolin este aproape uniformă, înregistrând o valoare de aproximativ 2500 m/s. Propagarea sunetului în eșantioanele ce conțin pudră de caolin, înregistrează variații ale acestei valori, ajungând la un maxim de 2468 m/s.

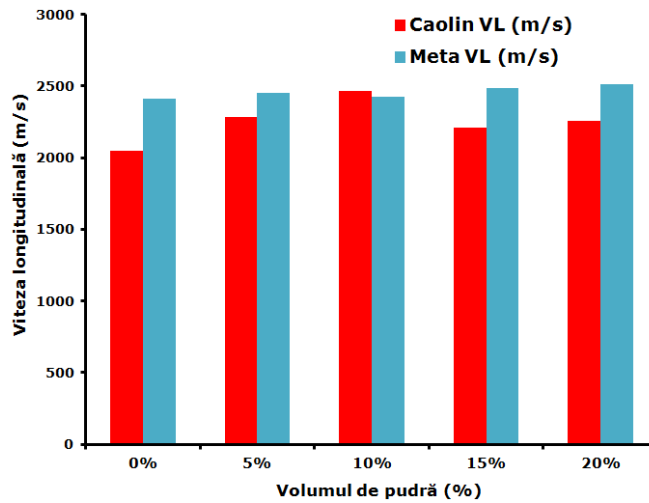


Figura 4.45. Compararea vitezei longitudinale pentru armaturile de caolin, respectiv de metacaolin

Viteza transversală înregistrează valori total diferite pentru fiecare tip de armătură în parte, așa cum este prezentat în figura 4.46. Pentru epruvetele armate cu pudră de metacaolin, valoarea maximă a vitezei transversale este înregistrată în momentul introducerii unui volum de 15% procente volumice de pudră, valoarea acestuia fiind de 1303 m/s. Pentru armătura de caolin valoarea maximă se înregistrează în momentul introducerii unui volum de 10% procente volumice de pudră, valoarea vitezei transversale fiind de 1176 m/s.

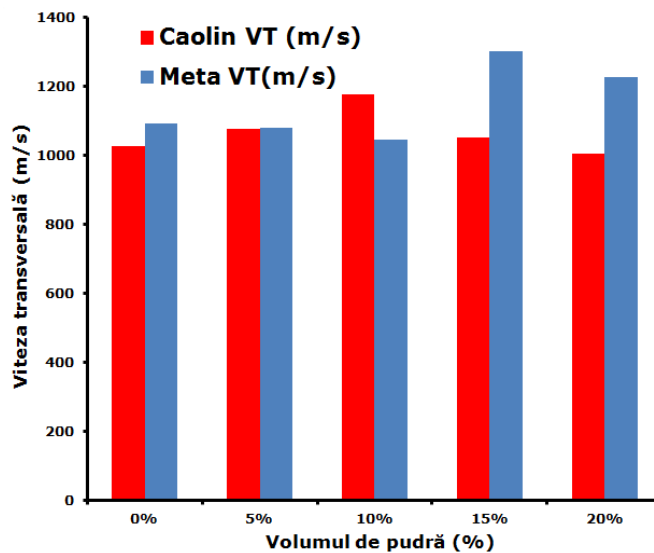


Figura 4.46. Compararea vitezei transversale pentru armătura de caolin, respectiv de metacaolin

4.3. Încercări electrice

Datorită mediului de exploatare a izolatoarelor electrice, trebuie ținut cont de comportamentul acestora la acțiunea unui câmp electric în condiții de temperaturi extreme. Datorită costurilor ridicate, toate încercările electrice s-au realizat la temperatura mediului ambiant.

S-a măsurat o importantă caracteristică a materialelor izolante: constanta dielectrică ϵ_r sau permitivitatea relativă ($\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$). Permitivitatea relativă este în principiu dependentă de mai mulți factori cum ar fi porozitatea în corpul materialului și în egală măsură microstructura acestuia (cantitatea și dimensiunea particulelor încorporate). În cazul rășinilor epoxidice, valoarea constantei dielectrice găsite în literatură este de ordinul $8 \div 10,6$ într-un domeniu de frecvență cuprins între 100 Hz și 1 GHz. Valoarea ϵ_r este calculată pornind de la valorile măsurate ale condensatorului. În acest caz precizia de măsurare ϵ_r este condiționată de anumite erori de măsurare a dimensiunilor geometrice ale eșantionului și ale electrodului de măsură.

Există numeroase metode de măsurare a rezistivității eșantioanelor, însă metoda utilizată în cazul tezei este cea în 2 puncte prezentată în figura 4.47. Această metodă implică introducerea de curent în eșantion prin intermediul unui contactor, astfel că măsurarea unei căderi de tensiune pe suprafața eșantionului se realizează prin diferența tensiunii rezultate la capatul celui de-al doilea contactor.

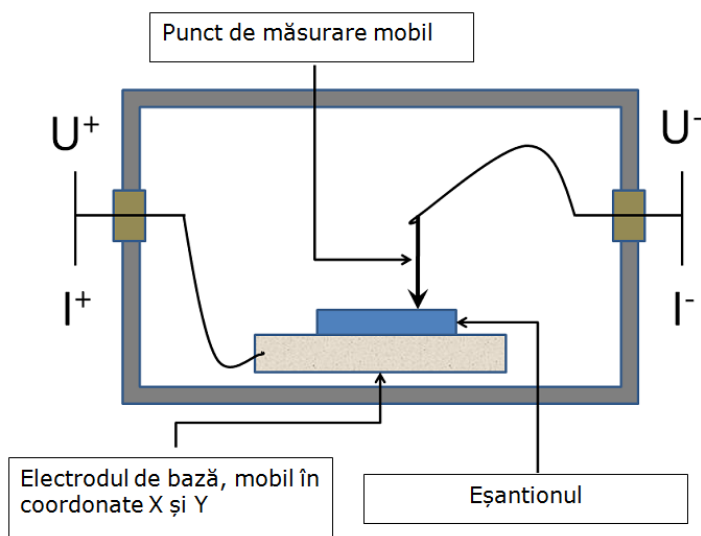


Figura. 4.47. Măsurarea rezistivității prin metoda de măsurare în două puncte

Pornind de la căderea de tensiune între două puncte separate de o distanță fixă și luând în considerare trecerea unui curent continuu prin eșantion, se poate calcula rezistența între două puncte de măsură.

4.3.1. Prepararea eșantioanelor

Eșantioanele de încercare au fost preparate în cadrul CEC Limoges și au forma unui disc circular cu un diametru de 8 mm și o înălțime de 4mm. Pentru fiecare procentaj de armătură au fost preparate câte trei eșantioane. Pentru realizarea încercărilor electrice acestea necesită metalizarea ambelor suprafețe a eșantionului, pentru asigurarea unei transmisii uniforme pe aceste suprafețe. În figura 4.48 sunt prezentate eșantioanele de probă pentru realizarea încercărilor electrice.

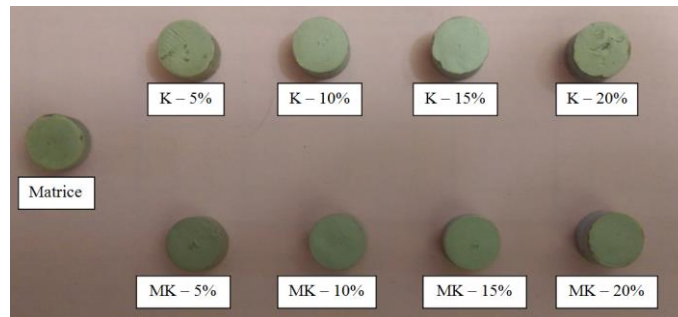


Figura 4.48 Prezentarea eșantioanelor pregătite pentru realizarea încercărilor electrice

Procedeul de metalizare constă în aplicarea unui strat subțire de argint pe una din suprafețe și lăsarea acestuia la uscat sub influența unei lămpi termice pentru un timp de câteva minute, după care se repetă procedeul pentru cealaltă suprafață a eșantionului.

4.3.2. Prezentarea echipamentelor și rezultatele măsurătorilor electrice

Echipamentul de testare prezentat în figura 4.49 este utilizat pentru realizarea încercărilor electrice pentru toate eșantioanele de materiale compozite care conțin pudră de caolin și metacaolin.

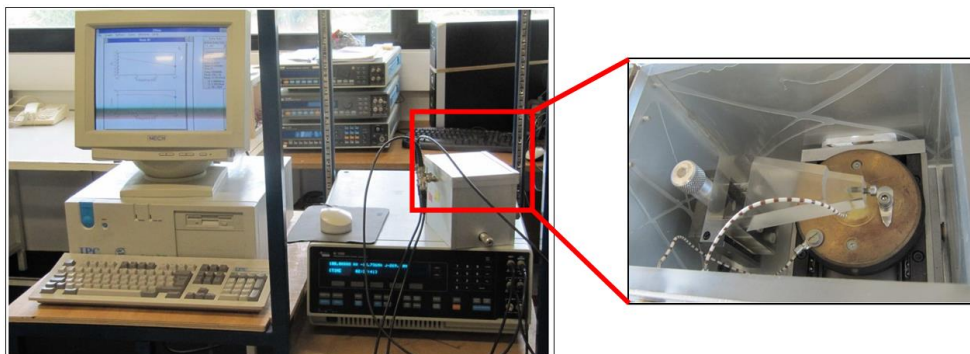


Figura 4.49 Echipamentul de testare a eșantioanelor din materiale compozite pentru comportamentul sub tensiune

Pentru măsurarea impedanței electrice, eșantioanele sunt supuse la un curent alternativ cu o frecvență impusă. Curentul generat în circuit este măsurat, după care se modifică frecvența acestuia, în sensul creșterii sale. S-a măsurat impedanța pentru fiecare frecvență.

Pentru condensatoarele plane, capacitatea este legată de constanta dielectrică prin relația:

$$C = \varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times S / e \quad (4.4)$$

Unde « S » este suprafața electrodului și e este grosimea eșantionului.

Pentru eșantioanele cilindrice ce au suprafețele metalizate, unde cunoaștem diametrul și grosimea, putem calcula valoarea ε_r pornind de la valoarea C determinând impedanța cu ajutorul formulei :

$$\varepsilon_r = \frac{4 \times C \times e}{\varepsilon_0 \times \pi \times \Phi^2} \quad (4.5)$$

Rezultatele experimentale obținute în urma amestecării rășinilor cu pudrele de caolin sunt prezentate în tabelul 4.27. Odată cu creșterea procentajului de pudră incorporată, în amestecul rășinilor poliesterice, rezistivitatea electrică (ρ_{elec}) înregistrează o creștere progresivă până la atingerea unei cantități de 15% de pudră, după această valoare înregistrând o reducere bruscă. În ceea ce privește conductivitatea electrică (σ_{elec}) și permitivitatea electrică (sau constanta dielectrică ε_R), acestea înregistrează un comportament asemănător pentru fiecare procentaj de armătură introdus.

Tabelul 4.27. Rezultatele încercărilor electrice (caolin)

KAOLIN	(la 1000 Hz)		
Vp	ρ_{elec} ($\Omega \cdot m$)	σ_{elec} (S/e)	ε_R
0%	6,69E+10	1,49E-11	1,69
5%	7,77E+10	1,29E-11	1,45
10%	7,22E+10	1,39E-11	1,56
15%	8,39E+10	1,19E-11	1,35
20%	7,14E+07	1,40E-08	1,55

În tabelul 4.28 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în urma armării rășinilor poliesterice cu diferite pudre de metacaolin.

Tabelul 4.28. Rezultatele încercărilor electrice (metacaolin)

METACAOLIN	(la 1000 Hz)		
Vp	$\rho_{elec} (\Omega \cdot m)$	$\sigma_{elec} (S/e)$	ϵ_R
0%	6,69E+10	1,49E-11	1,69
5%	7,50E+10	1,33E-11	1,51
10%	8,73E+10	1,15E-11	1,29
15%	8,40E+07	1,19E-08	1,32
20%	1,03E+08	9,74E-09	1,08

Pentru un procentaj de 10%procente volumice de pudră în amestecul rășinilor poliesterice rezistivitatea electrică (ρ_{elec}) înregistrează o creștere progresivă până la un procentaj de 15% procente volumice de pudră. După această valoare rezistivitatea scade, înregistrând de asemenea o reducere bruscă în momentul introducerii unei proporții de 20% procente volumice de pudră. În ceea ce privește conductivitatea electrică (σ_{elec}) și constanta dielectrică (ϵ_R), acestea înregistrează un comportament asemănător pentru fiecare procentaj de armatură introdus.

Pentru o bună evidențiere și o ușoară interpretare a rezultatelor, în figura 4.50 am prezentat evoluția constantei dielectrice pentru ambele materiale utilizate în lucrare.

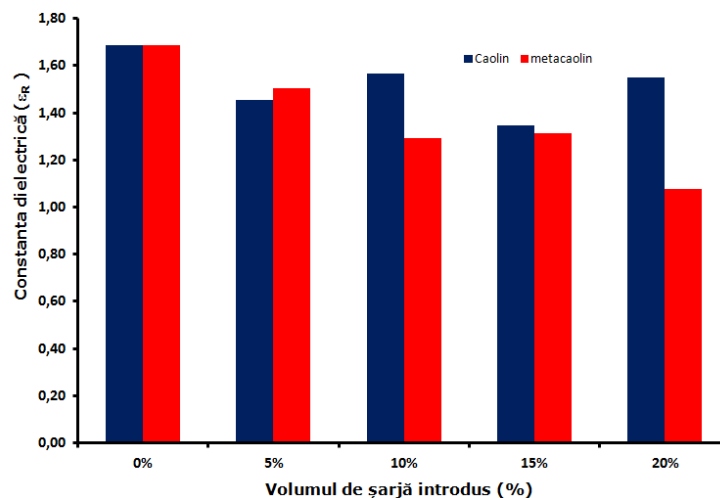


Figura 4.50. Comportamentul dielectric al rășinei poliesterice armate

Odată cu introducerea armăturilor în matricea polimerică, constanta dielectrică își diminuează valoarea. Pentru un procentaj de pudră de 5% procente volumice de caolin, valoarea acesteia ajunge la un nivel de 1,45, iar pentru pudra de metacaolin la 1,51. Valoarea minimă înregistrată pentru cele două tipuri de armături este obținută în momentul introducerii unei cantități de 15% procente volumice de material de armare, valoarea ajungând la 1,35 pentru pudra de caolin și la 1,32 pentru pudra de metacaolin.

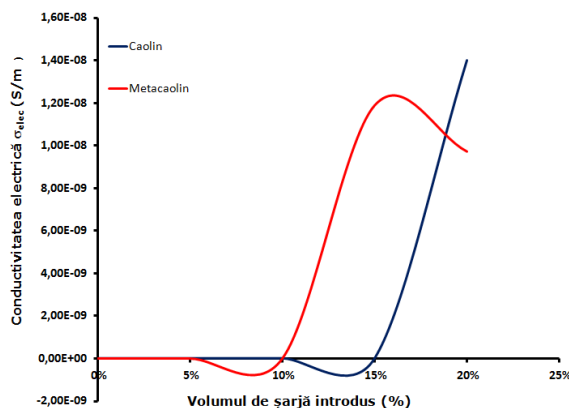


Figura 4.51. Evoluția conductivității electrice a rășinei poliesterice armate

Conductivitatea electrică cunoaște o creștere însemnată odată cu introducerea armaturilor de material. O creștere progresivă pentru pudra de metacaolin se înregistrează până în momentul introducerii unei cantități de 10% procente volumice de pudră, atingând valoarea maximă (figura 4.51).

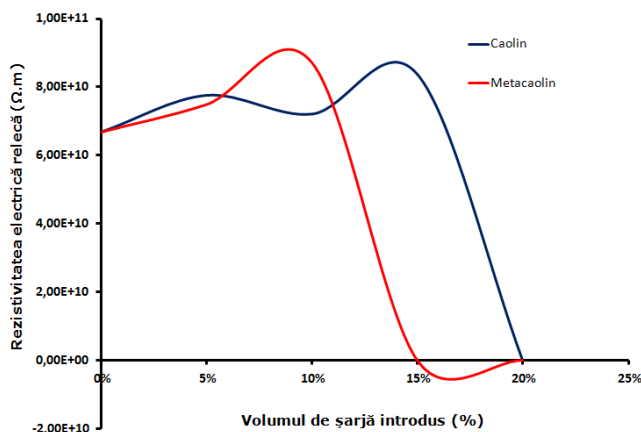


Figura 4.52. Evoluția rezistivității electrice a rășinei poliesterice armate

Pentru studiul evoluției rezistivității electrice pentru rășinile poliesterice armate cu diferite materiale de armare de caolin și metacaolin, am efectuat trasarea grafica a rezultatelor obținute în urma încercărilor electrice efectuate prezentate în figura 4.52.

Pentru rășinile poliesterice ce nu conțin armătură de material, rezistivitatea electrică are o valoare de $6,69E+10(\Omega m)$. Valoarea maximă a rezistivității electrice este atinsă în momentul introducerii unei cantități de 10% procente volumice de pudră de metacaolin, unde valoarea rezistivității electrice este de $8,73E+10(\Omega m)$, iar pentru caolin introducerea unei cantități de 15% procente volumice de pudră, valoarea rezistivității electrice are o valoare de $8,39E+10(\Omega m)$.

4.4. Construirea unui modul din materialul studiat

Aplicația concretă a tezei de doctorat este fabricarea unui izolator electric din materialul compozit propriu. Pentru a realiza acest deziderat a fost necesară respectare pașilor de fabricație.

Izolatoarele electrice confecționate din materiale compozite prezintă, față de porțelan sau sticlă, o serie de avantaje legate de prelucrabilitate, în vederea realizării unor forme constructive complexe, greutatea redusă și o posibilitate mai facilă de prindere a armăturilor.

Dezavantajele principale ale acestui tip de izolatoare constau în rezistența redusă la arc electric, comparativ cu cele din sticlă sau porțelan, precum și o rezistență mai redusă la tracțiune. La realizarea izolatoarelor pentru liniile electrice aeriene se folosesc, în ultimul timp, în țara noastră, materiale compozite de cauciuc siliconic. Introducerea lor în fabricație și utilizarea pe scară largă se datorează avantajelor pe care le prezintă în comparație cu izolatoarele clasice, realizate din sticlă sau porțelan, cum ar fi:

- datorită învelișului și rilelor realizate din cauciuc siliconic, izolatoarele compozite au proprietăți de hidrofobicitate deosebite, ceea ce le recomandă pentru utilizare în zone intens poluate;
- mase mult inferioare față de izolatoarele clasice din porțelan sau sticlă, până la 1/20;
- lungime redusă la aceeași linie de fugă, facilitând obținerea gabaritelor la sol;
- posibilitatea execuției monobloc pentru orice valoare a tensiunii rețelei.

Datorită greutateii mici și a suprafeței reduse pe care izolatorul o opune vântului, scade sarcina de calcul pentru dimensionarea stâlpilor, iar masa redusă a izolatoarelor facilitează operațiile de montaj.

Pentru realizarea izolatorului propriu, tija centrală a acestuia (figura 4.53) a fost achiziționată de la SC IPROEB SA, Bistrița, fiind o tijă care respectă normele STAS de fabricare și cele de încercare impuse.



Figura 4.53. Tija izolatorului electric și capetele de armare

Realizarea acestor izolatoare a fost efectuată în trei etape, și anume:

- i) realizarea matriței necesare turnării materialului compozit;
- ii) introducerea tijei în matriță și turnarea materialului compozit;
- iii) demularea izolatorului electric.

Matrița inferioară (figura 4.54.a) și cea superioară (figura 4.54.b) au o lungime de 30 cm și o lățime de 15cm. Cele două matrițe trebuie să respecte dimensiunile standard și să se îmbine astfel încât, la final, să rezulte o piesă unitară. Metoda de fabricarea matriței pentru turnarea izolatorului electric este una clasică, frecvent utilizată. Matrița este confecționată din ipsos IPSM-12.

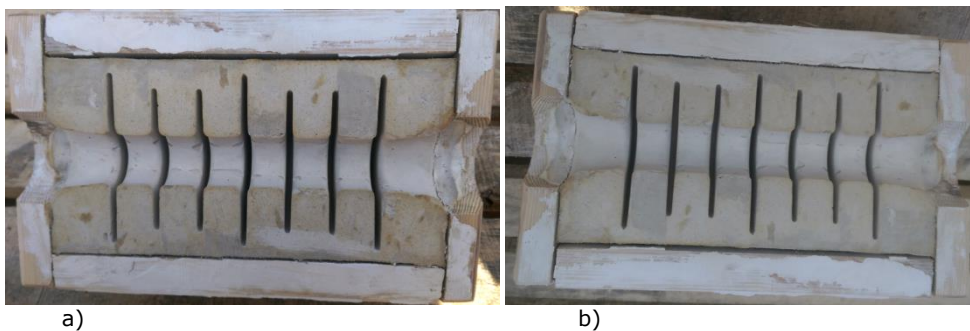


Figura 4.54. Matrița inferioară și superioară

Materialele de bază utilizate pentru fabricarea izolatorului electric sunt următoarele:

- Rașină poliestică 2S-PROXI;
- Șarjă de material în procentaj masic de 10% (caolin);
- Silicon de amorsare PROXI.

După realizarea amestecului între rășina poliestică și pudră de material în proporție de 20% din masa materialului și introducerea agentului de întărire, urmează turnarea acestuia în matrița pregătită de turnare, așa cum este prezentat în figura 4.55.

Înainte de efectuarea turnării se face amorsarea matriței cu silicon, pentru evitarea lipirii materialului compozit de matriță.



Figura 4.55. Matrița și tija izolatorului electric pregătite de turnare

După efectuarea turnării materialului compozit în matriță acesta se plasează la uscat o perioadă de minim 24 h, urmând a se face demularea acestuia, rezultând izolatorul electric de tip C II 20 kV 70 kN, așa cum este prezentat în figura 4.56.



Figura 4.56. Matrița și izolatorul electric

În figura 4.57. este prezentată tija izolatorului și forma finală a izolatorului electric realizat cu materialul studiat în teza de doctorat.



Figura 4.57. Tija izolatorului și forma finală a izolatorului C II 20kV 70kN

Realizarea acestui izolator electric a fost principalul obiectiv al acestei lucrări de doctorat. Realizarea unui material compozit care să dețină proprietăți mecanice și electrice care să îndeplinească condițiile realizării izolatoarelor electrice destinate aplicațiilor industriale.

5. CONCLUZII. CONTRIBUȚII PERSONALE

Lucrarea este consacrată pentru studiul unui material compozit pe bază de rășină poliestică armate cu diferite armături minerale, procentaje și dimensiuni diferite pentru realizarea unor izolatoare electrice destinate aplicațiilor industriale.

Rezultatele astfel obținute ne-au permis să scoaterea în evidență impactul caolinului și metacaolinului, dimensiunile particulelor și procentajul de pudră introdus, asupra proprietăților mecanice și electrice ale rășinilor armate.

După efectuarea unui studiu asupra epruvetelor de încercare care conțin pudră de armare și cele fără pudră de material am remarcat odată cu introducerea unui procentaj obținem o creștere a rezistenței la tracțiune și a modulului de elasticitate, însă o diminuare a alungirii acestor materiale.

Pentru armăturile de caolin am ajuns la concluzia că o granulație foarte fină determină o bună dispersie în matrice, ce are ca rezultat o îmbunătățire a proprietăților mecanice chiar și în procentaje scăzute de pudră.

Pe măsură ce mărimea particulelor crește, acestea afectează negativ dispersia pudrelor de armare, ducând la formarea unor aglomeranți de material și la obținerea unor rezultate mecanice nesatisfăcătoare.

Introducerea unui volum de 10% procente volumice de pudră de caolin duce la obținerea valori maxime ale performanțelor materialului compozit, ceea ce arată că acest procentaj este cantitatea optimă de pudră introdusă în material.

Rășinile armate cu pudră de metacaolin dau rezultate la încercările mecanice mai bune în comparație cu cele armate cu pudre de caolin. Pentru pudra de metacaolin, rezultatele obținute în urma realizării încercărilor mecanice arată că introducerea unei cantități de 15% procente volumice, duce la obținerea unei valori maxime a rezistenței la tracțiune.

Testarea cu ajutorul controlului nedistructiv ne-a permis să determinăm valorile modulului lui Young, care sunt aproximativ similare cu rezultatele date de metoda convențională (cea de tracțiune).

Realizarea încercărilor mecanice la șoc scot în evidenta un comportament similar încercărilor la tracțiune,

5.1. Concluzii privind cercetările teoretice

Prin parcurgerea literaturii de specialitate în domeniu s-au conturat următoarele concluzii:

a) Caolinul este unul dintre tipurile de materiale care se găsesc în cantități foarte mari în natură, unul dintre materialele utilizate din cele mai vechi timpuri în aplicații multiple și care are tendința de a căpăta un impact tot mai mare în contextul prezent legat de reducerea cantităților de substanțe nocive utilizate;

b) Caolinul reprezintă o resursă practic inepuizabilă de material ce poate fi folosit parțial sau pentru producerea de materiale compozite, respectând procedeul de fabricare al acestora, cel prezentat în această lucrare;

c) Densitatea pudrei de caolin este mult mai redusă decât a rășinilor ducând la o reducere a greutateii acestor materiale compozite rezultate în urma amestecului între rășini și pudra de caolin;

d) Cerințele de preparare al materialelor compozite sunt dictate de producătorul rășinei, deoarece calitatea armăturilor de material poate varia în limite

largi în ceea ce privește caracteristicile fizico-chimice și implicit cele energetice. Cele mai importante operații constau în: eliminarea materialelor nedorite, reducerea preliminară a dimensiunilor particulelor materialelor de armare, uscarea totală a acestora prin introducerea în cuptor la o temperatură de 100°C pentru un timp de minim 24 h înainte să fie amestecate;

e) Instalațiile de preparare a materialelor compozite permit reutilizarea unor cantități mai mari sau mai mici, în funcție de necesarul de material, recipientele în care se realizează amestecul sunt de diferite dimensiuni;

f) La nivel regional și global stimulează folosirea materialelor naturale în scopul producerii de materiale compozite destinate fabricării izolatoarelor electrice az, o orientare la care și țara noastră ar trebui să adere în condițiile actuale;

g) Calitatea materialului compozit obținut este în strânsă legătură cu tipul de armătură utilizat (caolin sau metacaolin);

h) Parametrii principali de influență asupra procesului de fabricație a materialelor compozite, dimensiunea particulelor, dispersia armăturii în matricea polimerică, procentajul de pudră utilizat, precum și realizarea amestecului;

5.2. Concluzii privind investigațiile experimentale

Pentru a vizualiza rezultatele experimentale determinate în urma realizării încercărilor experimentale, în figurile 5.1., 5.2., 5.3., 5.4., 5.5., 5.6., 5.7., respectiv 5.8. se vor reprezenta rezultatele obținute.

Din graficele prezentate mai jos reiese importanța pe care o are volumul de pudră și granulația, observându-se clar diferența între valorile obținute pentru primele două armături comparativ cu ultimele două.

Caolin

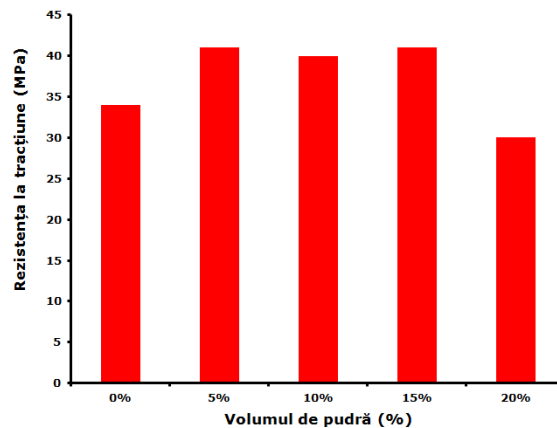


Figura 5.1. Rezultatele încercărilor la tracțiune (caolin)

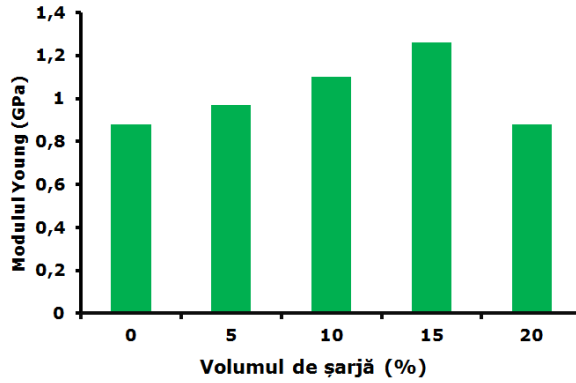


Figura 5.2. Rezultatele modulului de elasticitate (caolin)

Metacaolin

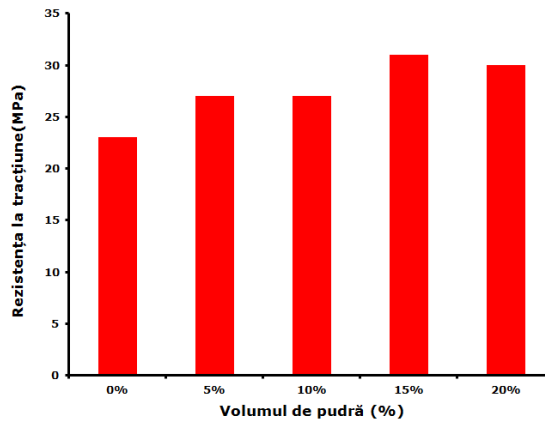


Figura 5.3. Rezultatele încercărilor la tracțiune (metacaolin)

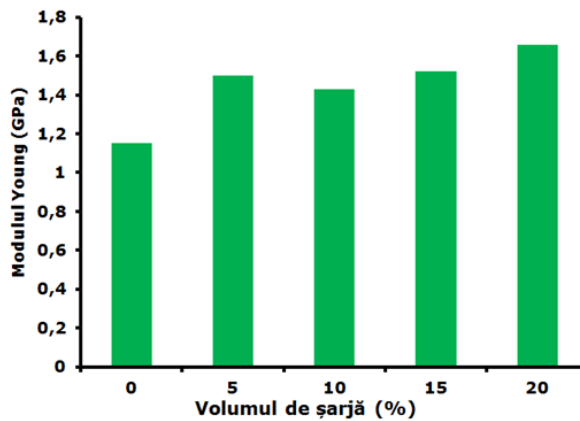


Figura 5.4. Rezultatele modulului de elasticitate (metacaolin)

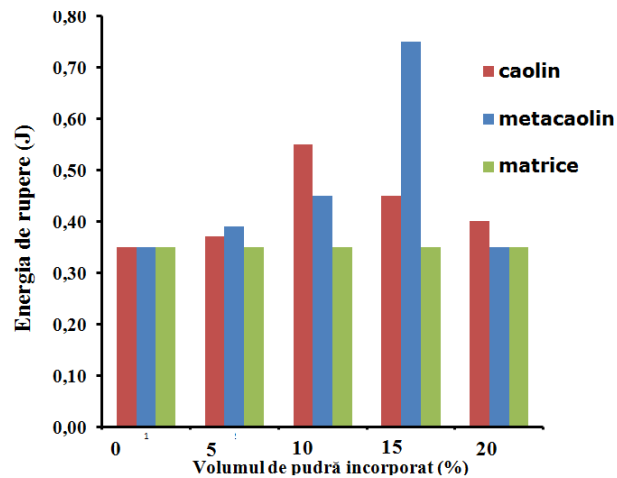


Figura 5.5. Rezultatele la încercările prin șoc

Din graficele prezentate mai sus se evidențiază faptul că materialul folosit sub formă de armătură este deosebit de important aducând schimbări importante în comportamentul materialului compozit. În urma introducerii armăturilor de material în diferite procentaje se poate evidenția că introducerea unei cantități de 10% volumic de pudra de caolin comportamentul la tracțiune al materialelor compozite unde valoarea rezistenței la rupere înregistrează valoarea maximă. Pentru armăturile de metacaolin volumul de pudră introdus este de 15% procente volumice pentru obținerea valorii maxime a rezistenței la tracțiune.

Aceleași procentaje de armătură se evidențiază și în cazul încercărilor la șoc sau la încercările prin ultrasunete.

5.3. Contribuții teoretice și experimentale

1) Parcurgerea literaturii de specialitate, ce a permis sistematizarea stadiului actual al cunoașterii în domeniul materialelor compozite;

2) Implicarea activă în activitatea de cercetare realizată în cadrul catedrei, în diverse granturi și contracte, printre acestea evidențiindu-se grantul care a avut ca scop realizarea materialelor compozite pentru construirea izolatoarelor electrice;

3) Realizarea eprucetelor necesare pentru studierea comportamentului la încercările mecanice, termice și electrice ;

4) Determinarea cu ajutorul unei lupe binoculare a aspectului materialului degradat, precum și corelarea influenței procesului de descompunere cu producerea de biogaz;

5) Realizarea de analize de laborator pentru diverse tipuri de material și familii de rășini. Analizele de laborator au inclus :

- determinarea granulometriei pudrelor utilizate;
- determinarea comportamentului armăturilor sub influența temperaturii (980, 1050, 1100, 1150, 1200°C);
- determinarea procentajului de pudră utilizată;
- realizarea epruvetelor pentru încercările experimentale ;

6) Realizarea măsurătorilor pentru determinarea procentajului de șarjă optim pentru obținerea rezultatelor optime în urma realizării încercărilor de laborator;

- realizarea încercărilor mecanice de tractiune;
- realizarea încercărilor mecanice la șoc;
- realizarea încercărilor mecanice la încovoiere;
- realizarea încercărilor cu ultrasunete;
- realizarea încercărilor electrice;

7) Abordarea interdisciplinară a cercetării, prin preluarea de metode de lucru specifice domeniului mecanic și chimic;

8) Continuarea cercetărilor se axează pe găsirea unei soluții pentru reducerea contaminării izolatoarelor electrice cu diferiți poluanți existenți în atmosferă.

5.4. Contribuții personale

După studiul bibliografic și cercetarea unei alte posibilități de studiu menținând pe cât posibil o linie ce ține de Ingineria industrială, am ales să studiez un aspect important, acela de a reduce consumul de materiale nocive pentru mediu înconjurător prin introducerea unor materiale naturale sub forma de armături.

Pe parcursul perioadei de stagiu, am observat dintr-o serie de tratate și lucrări științifice că există numeroase studii asupra rășinilor care utilizează anumite materiale sub formă de pudră. În cele mai frecvente studii sunt utilizate rășinile epoxidice, însă procentajul de pudră introdus este limitat datorită vâscozității ridicate a acestora. Studiile efectuate asupra rășinilor poliesterice sunt limitate datorită costurilor acestora, însă rezultatele obținute sunt extrem de satisfăcătoare, răspunzând celor mai ridicate exigențe.

Contribuțiile personale sunt enumerate în cele ce urmează:

Primele 2 capitole au fost structurate în așa fel încât să pună în evidență o bază teoretică solidă referitoare la materialele de armare utilizate și la familiile de rășini.

În capitolul 3 am pus în evidență tehnicile de analiză asupra pudrelor de materiale utilizate.

Am realizat epruvete din pudrele de material utilizate, care au fost supuse tratamentului termic pentru a observa evoluția microstructurii materialului în funcție de temperatura aplicată. Un model 2D în softul OOF2, soft pe care l-am reprezentat în figura 4.5 a fost realizată.

Desenele care corespund figurilor de la fiecare capitol au fost realizate în OOF2, Abaqus, microsoft word și microsoft excel. Datorită beneficiilor în urma unei burse Erasmus, am ales să studiez cele mai noi tehnologii de încercare și verificare care sunt expuse în acest capitol.

O primă contribuție majoră este realizarea epruvetelor din armăturile de material pentru studierea comportamentului termic al acestora, în vederea studierii transferului de căldură prin corpul materialului.

În cele de mai jos voi prezenta principalele acțiuni în realizarea modelului numeric în OOF2.

Modelul numeric este realizat cu ajutorul programului OOF2 pe baza unei imagini obținută cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (MEB), procedeu descris în capitolul 4.

Am realizat simularea pe modelul numeric cu ajutorul programului Abaqus plecând de la premisa combinării a două elemente distincte de simulare ale unui material poros .

Am realizat simularea transferului de căldură în corpul materialului astfel:

- identificarea frontierelor materialului, figura 4.5;
- realizarea modelului numeric al imaginii (vezi figura 4.6);
- transferul modelului numeric în abaqus 4.7.

Am realizat identificarea procentajului de porozitate pentru fiecare familie de temperatură, procentaj prezentat în tabelele 4.1...4.5.

Am determinat valoarea conductivității termice pentru imaginile alese, iar la finalul fiecărui set de imagini am realizat o medie a acestora pentru determinarea valori medii a conductivității.

Am realizat măsurători ale epruvetelor supuse tratamentului termic înainte și după aplicarea acestuia pentru a determina diferențele de dimensiune.

Am determinat valoarea masei volumice experimentale cu ajutorul picnometruului cu heliu AccuPyc 1330 (vezi tabelul 4.18)

Am realizat macinarea caolinului și a metacaolinului până la obținerea unor dimensiuni foarte reduse, granulația acestora fiind determinată cu ajutorul granulometrului cu laser.

Am realizat un material compozit prin amestecul rășinei epoxidice și două fracții granulometrice de caolin (brută și fină).

Am realizat epruvete pentru realizarea încercărilor mecanice la tracțiune. Rezultatele astfel obținute au fost comparate cu celelalte rezultate obținute prin încercarea altor tipuri de rășină utilizate.

Am realizat un alt material compozit obținut prin amestecul rășinei poliesterice și diferite armături de caolin și metacaolin din care am realizat epruvete pentru realizarea încercărilor mecanice, prin ultrasunete și electrice.

Am efectuat toate încercările mecanice la tracțiune și flexiune utilizând o masina standard de tracțiune model LLOYD pentru ambele familii de rășină și tipuri de șarjă (figura 3.21.).

Am efectuat încercările mecanice la șoc utilizând o masina standard tic CAST care folosește metoda Charpy (figura 3.23.).

Am realizat efectuarea încercărilor prin metoda prin ultrasunete utilizând un dispozitiv experimental prezentat în figura 3.25.

La prelucrarea datelor experimentale am extras tabelar valorile rezistenței la tracțiune și a deformației și am trasat grafic evoluția acestora în funcție de procentajul de pudră introdus în matricea polimerică.

O a doua contribuție majoră este realizarea prin contribuție proprie a unui izolator electric de tip CII 20kV 70kN care mi-a servit ca și piesă finită realizată în întregime de mine.

Am realizat prelucrările datelor atât experimentale cât și cele obținute din simulare, care s-au concretizat în teză sub forma capitolelor însă pentru o detaliere mai amplă am relevat o serie de tabele centralizatoare cu aceste date.

Am realizat în partea experimentală un izolator electric din noul material compozit produs, izolator ce respectă normele standard de utilizare în aplicațiile electrice (figura 5.6).

Tot la faza experimentală am fotografiat întreg procedul de producere al materialului și fabricare a matriței și izolatorului.



Figura 5.6. Tija izolatorului și forma finală a izolatorului C II 20kV 70kN

5.5. Perspective de dezvoltare a temei

În ceea ce privește posibilitățile de continuare a studiului de față pot preciza următoarele:

-pe prezentul model de izoaltor construit se vor realiza încercările chimice, pentru a realiza în întregime tot setul de încercări primare la care poate fi supusă această piesă și totodată realizarea studiilor hidrofobe.

5.6. Articole publicate

Primul articol are ca obiectiv studierea pudrelor naturale de material utilizate în teza de doctorat. Articolul se intitulează ****** Effect of thermal treatment of a clay-based raw material on porosity and thermal conductivity: experimental approach, image processing and numerical simulation ******. În acest articol este prezentată evoluția tratamentului termic în funcție de porozitate și conductivitatea termică a materialelor argiloase (caolin). Acest articol a fost realizat pentru a înțelege foarte bine evoluția și comportamentul argilei în timpul procedurii de coacere până la temperaturi de maxim 1200°C.

Alt studiu efectuat asupra rășinilor poliesterice este prezentat în articolul următor. Acest studiu a fost efectuat pentru analizarea posibilității introducerii unei cantități mai mari de pudră, pentru reducerea cantităților de substanțe nocive utilizate pentru fabricarea rășinilor.

În lucrarea intitulată *****Mechanical behavior of a Polyester resin reinforced by clay-based fillers***** este prezentat rezultatul încercărilor mecanice de tracțiune, la șoc și electrice

În acest studiu au fost efectuate încercări pentru două materiale diferite (caolin și metacaolin), în diferite procentaje de armătură (de la 0 la 20%). Rezultatele experimentale obținute în urma încercărilor efectuate arată că

introducerea de armături naturale sub formă de particule de dimensiuni micrometrice dau rășinilor anumite proprietăți pe care acestea nu le aveau înainte de armare.

Un alt studiu efectuat a fost prezentat în articolul care este intitulat *****Influence of kaolin-based fillers on mechanical behaviour of an epoxy resin*****, articol ce scoate în evidență efectul distribuției granulometrice și a procentajului de pudră de caolin introdusă în rășină asupra comportamentului mecanic la tracțiune a rășinilor epoxidice. Rezultatul obținut scoate în evidență că o distribuție granulometrică fină de caolin introdusă în cantitate de 10% procente masice, care reprezintă aproximativ 5% procente volumice este favorabilă pentru obținerea unei rezistențe la rupere și a unei valori ale modulului de elasticitate ridicată.

Pentru un procentaj de pudră de 20%, performanțele mecanice sunt afectate datorită prezenței decoeziunilor interfaciale între aglomeranții de caolin formați și rășina epoxidică. Au fost de asemenea studiate influența particulelor de caolin înglobate în rășina epoxidică și analizarea influenței tehnicii de dispersie asupra caracteristicilor materialului

Rezultatele experimentale au fost expuse în cadrul coferinței PLUMEE 2015 organizată la Limoges – Franța.

6. CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI ELEMENTE DE CONTINUITATE A STUDIULUI DE FAȚĂ

6.1. Contribuții personale

După studiul bibliografic și cercetarea unei alte posibilități de studiu menținând pe cât posibil o linie ce ține de Ingineria industrială, am ales să studiez un aspect important, acela de a reduce consumul de materiale nocive pentru mediu înconjurător prin introducerea unor materiale naturale sub forma de șarje.

Pe parcursul perioadei de studiu, am observat dintr-o serie de tratate și lucrări științifice că există numeroase studii asupra rășinilor care utilizează anumite materiale sub formă de șarjă. În cele mai frecvente studii sunt utilizate rășinile epoxidice, însă procentajul de șarjă introdus este limitat datorită vâscozității ridicate a acestora. Studii efectuate asupra rășinilor poliesterice sunt limitate datorită costurilor acestora, însă rezultatele obținute sunt extrem de satisfăcătoare, răspunzând celor mai ridicate exigențe.

Contribuțiile personale sunt enumerate în cele ce urmează:

Primele 2 capitole au fost structurate în așa fel încât să pună în evidență o bază teoretică solidă referitoare la șarjele utilizate și la familiile de rășină.

În capitolul 3 am pus în evidență tehnicile de analiză asupra șarjelor de materiale utilizate.

Am executat epruvete din șarjele de material utilizate, care au fost supuse tratament termic pentru a observa evoluția microstructurii materialului în funcție de temperatura aplicată. Un model 2D în softul OOF2, soft pe care l-am reprezentat în în figura 4.5 a fost realizată.

Desenele care corespund figurilor de la fiecare capitol au fost realizate în OOF2, Abaqus, microsoft word și microsoft excel. Datorită beneficiilor în urma unei burse Erasmus, am ales să studiez cele mai noi tehnologii de încercare și verificare care sunt expuse în acest capitol.

O primă contribuție majoră este realizarea epruvetelor din șarjele de material pentru studierea comportamentului termic al acestora, în vederea studierii transferului de căldură prin corpul materialului.

În cele de mai jos voi prezenta principalele acțiuni în realizarea modelului numeric în OOF2.

Modelul numeric este realizat cu ajutorul programului OOF2 pe baza unei imagini obținută cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (MEB), procedeu descris în capitolul 4.

Am realizat simularea pe modelul numeric cu ajutorul programului Abaqus plecând de la premisa combinării a două elemente distincte de simulare ale unui material poros .

Am realizat simularea transferului de cădură în corpul materialului astfel:

- identificarea frontierelor materialului, figura 4.5;
- realizarea modelului numeric al imagini (vezi figura 4.6);
- transferul modelului numeric în abaqus 4.7.

Am realizat identificarea procentajului de porozitate pentru fiecare familie de temperatură, procentaj prezentat în tabelele 4.1...4.5.

Am determinat valoarea conductivității termice pentru imaginile alese, iar la finalul fiecărui set de imagini, am realizat o medie a acestora pentru determinarea valori medii a conductivității.

Am realizat măsurători ale epruvetelor supuse tratamentului termic înainte și după aplicarea acestuia pentru a vedea diferențele de dimensiune.

Am determinat valoarea masei volumice experimental cu ajutorul picnometrului cu heliu AccuPyc 1330 (vezi tabelul 4.18)

Am realizat macinarea caolinului și a metacaolinului până la obținerea unor dimensiuni foarte reduse, granulometria acestora fiind determinate cu ajutorul granulometrului cu laser.

Am realizat un material compozit prin amestecul rășinei epoxidice și două fracții granulometrice de caolin (brută și fină).

Am realizat epruvete pentru realizarea încercărilor mecanice la tracțiune. Rezultatele astfel obținute să poată fi comparate cu celelalte rezultate obținute prin încercarea altor tipuri de rășină utilizate.

Am realizat un alt material compozit obținut prin amestecul rășinei poliesterice și diferite șarje de caolin și metacaolin din care am realizat epruvete pentru realizarea încercărilor mecanice, prin ultrasunete și electrice.

Am efectuat toate încercările mecanice la tracțiune și flexiune utilizând o masina standard de tracțiune model LLOYD pentru ambele familii de rășină și tipuri de șarjă (figura 3.21.).

Am efectuat încercările mecanice la șoc utilizând o masina standard tic CAST care folosește metoda Charpy (figura 3.23.).

Am realizat efectuarea încercărilor prin metoda prin ultrasunete utilizând un dispozitiv experimental prezentat în figura 3.25.

La prelucrarea datelor experimentale am extras tabelar valorile forței de tracțiune și a deformației și am trasat grafic comportamentul acestora în funcție de procentajul de șarjă introdus în matricea polimerică.

O a doua contribuție majoră este realizarea prin forțe proprii a unui izolator electric de tip CII 20kV 70kN care mi-a servit ca și piesă finită realizată în întregime de mine.

Am realizat prelucrările datelor atât experimentale cât și cele obținute din simulare care s-au concretizat în teză sub forma capitolelor însă pentru o detaliere mai amplă am relevat o serie de tabele centralizatoare cu aceste date.

Am realizat în partea experimentală un izolator electric din materialul compozit produs de mine, izolator ce respectă normele standard de utilizare în aplicațiile electrice.

Tot la faza experimentală am fotografiat întreg procedeeul de producere al materialului și fabricare al matriței și izolatorului.

6.2. Perspective de dezvoltare a temei

În ceea ce privește posibilitățile de continuare a studiului de față pot preciza următoarele:

Pe prezentul model de izoaltor construit se vor realiza încercările chimice, pentru a realiza în întregime tot setul de încercări primare la care poate fii supusă această piesă și totodată realizarea studiilor hidrofobe.

BIBLIOGRAFIE

- [1] A.IREKTI, *synthèse des matériaux composites à matrice thermodurcissable et charge minérale*, Mémoire magister, Boumerdes, 2011.
- [2] H. WANG, H TIAN, Y WANG, W HAN, *The preparation and properties of glass*.
- [3]: *Glossaire des matériaux composites*. CARMA. Octobre 2006.
- [4] J.M. BERTHELOT, *Composite Materials. Mechanical Behavior and Structural Analysis*, Springer, New York 1999.
- [5] F.LAURIN, *introduction générale sur les matériaux composites*.
- [6] R.JACK VINSON, *the Behavior of Structures Composed of Composite materials*, edition second, 2002.
- [7] P. BARDONNET, *Résines époxydes, Composants et propriétés, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*.
- [8] Epoxy composites, Impact Resistance and flame Retardancy.
- [9] Chimie végétale vers des produits biosourcés, techniques de l'ingénieur
- [10] J.P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, J.VERDU, R.J.J. WILLIAMS, *Thermosetting polymers*, edition by Marcel DEKK 2002.
- [11] J. M. CHARLESWORTH, *an analysis of the substitution effects involved in diepoxide diamine copolymerization reactions*, Journal Polymer Science, 1980.
- [12] S.PICHAUD, X. DUTEURTRE, A. FIT, F. STEPHAN, A. MAAZOUZ, J.P. PASCAULT, *Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control*. Polymer International, 1999.
- [13] X. BUCH, *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde*, thèse doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, 2000.
- [14] T.DEVANNE, *Vieillessement radiochimique d'un réseau époxyde*, Thèse doctorat, mécanique et matériaux Paris, 2003
- [15] C. ARIBI, *Etude comparative du comportement des différents matériaux composites (différentes matrices)*, mémoire magister, Boumerdes2011.
- [16] ZAPATA-MASSOT Céline, *Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico chimiques et d'usages des matériaux*, thèse Présentée au Laboratoire de Génie Chimique UMR-CNRS France, 2004.
- [17] M.K. ANTOON, J.L. KOENIG, *Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix* J.Polym. Sci 1981
- [18] F. BONDIOLI, V. CANNILLO, E. FABBRI et M. MESSORI, Epoxy-silica nanocomposites, preparation, experimental characterisation, and modeling J.Polym.Sci, 2005.
- [19] F. GERDINAND, M. BUDDE, M. KURRAT, *Electrical and mechanical strength of mineral filled epoxy insulators in correlation to power loss factor* Proc, France 2004.
- [20] H. JANSSEN, J.M. SEIFERT, H.C. KARNER, *Interfacial phenomnal in composite high voltage insulation* 1999.
- [21] A. JOURDAIN, F. BENOT-CATIO, *la technologie des produits céramiques réfractaires*, édition MASSON, Paris 1966.
- [22] M. A. HILMI, *Métallurgie*, édition ANGELOT, Egypte 1997.
- [23] S. CAILLER, S. HENIN, M. RAUTUREAU, *Minéralogie des Argiles*, édition MASSON,1982.
- [24] R. ARTHAR, ET V. HIPEL, *les diélectriques et leurs applications*, édition DUNOD, Paris 1961.
- [25] C.Y. CHEN, G.S. TUAN, *Ceramics International*, 2000.

- [26] I.NANCY, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse doctorat 1977.
- [27] G.W.BRINDLEY, M.NAKAHIRA, *The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase. Journal of American Ceramic Society, 1959.*
- [28] G.W.BRINDLEY, J.H.SHARP, J.H. PATTERSON, A.NARAHARI, Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. American Mineralogy, 1967.
- [29] I. HORVATH, G. KRANZ, a thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements, Silikaty, 1980.
- [30] H.F.W. TAYLOR, Homogenous and inhomogenous mechanisms in the dehydroxylation of minerals. Clay Mineral Bulletin, 1962.
- [31] M. MURAT, A. BACHIORRINI, *Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin. Bulletin de minéralogie, 1982.*
- [32] C. PERLOT, P ROUGEAU, *Intérêt des métakaolins dans les bétons, CERIB, 2007.*
- [33] J.M. Khatib, S.WILD, *Pore size distribution of métakaolins paste, Cement and Concrete Research, 1996.*
- [34] C.S. Poon, I. LAM, S.C. KOU, Y.L.WONG, R.WONG, *rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes Cement and Concrete Research, 2001.*
- [35] S. Staquet , B. Espion , *early-age autogenous shrinkage of UHPC incorporating very fine ash or metakaolin in replacement of silica fume, Proceedings of International Symposium on Ultra High Performance Concrete, September 2004.*
- [36] G. Batis, P. PANTAZOPOULOU, S. TSIVILIS, E. BADOGIANNIS, *the effect of metakaolin on the corrosion behaviour of cement mortars, Cement and Concrete Composites, 2005.*
- [37] Z. TADMOR, C.G.GOGOS, *Principles of polymer processing, Wiley Interscience, New Jersey, 2006.*
- [38] V. COLLIN, *étude rheo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères, Thèse de Doctorat de sciences et génie des matériaux, Ecole de mines de Paris, 2004.*
- [39] H.M. LE HUY, *Vieillessement d'un réseau époxy-anhydride, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 1990.*
- [40] J. CHO, M.S. JOSHI, C.T. SUN, effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, composites science and technology.
- [41] A. BLUMSTEIN, *Journal Polymer. Science, A3, 1965.*
- [42] S. D. BURNISDE, E. P. GIANNELIS, *Chemical, material, 1995.*
- [43] E. GIANNELIS, *Advanced Materials, 1996.*
- [44] J. G. DOH, I. CHOH, *Polymers. Bull, 1998.*
- [45] P. VADDADI, T. NAKAMURA, R.P. SINGH, inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites, Acta Materialia 2003.
- [46] B. HARTMANN, ultrasonic absorption in polymers. Ph.D. these, Washington 1971.
- [47] Kowalska M. – Carbon fibre reinforced epoxy prepregs and composites health risks aspects. Society for the Advancement of Material and Process Engineering journal (SAMPE), Q 13, 1982, pp. 13-19.
- [48] Holness D.L. – *Outbreak of allergic contact dermatitis caused by epoxy resin in a gluing and swaging operation. American journal of contact dermatitis, 1992, 3, pp. A50-A54.*

- [49] J.R. LeeIL.Study of new fluorine-containing epoxy resin for low dielectric constant . Surface and Coatings Technology 180 -181 (2004) 650-654. www.elsevier.com/locate/surfcoat.
- [50] Le Hoang SinhIL.Improvements in thermal, mechanical, and dielectric properties of epoxy resin by chemical modification with a novel amino-terminated liquid-crystalline copoly(ester amide). Reactive & Functional Polymers 72 (2012) 542-548. journal homepage: www.elsevier.com/locate/react.
- [51] Wei-Sheng ChenIL .Effects of titanate coupling agent on the dielectric properties of NiZn ferrite powders- epoxy resin coatings. Ceramics International 37 (2011) 2347-2352. www.elsevier.com/locate/ceramint
- [52] P. GononIL.Influence of high levels of water absorption on the resistivity and dielectric permittivity of epoxy composites. Polymer Testing 24 (2005) 799-804 . www.elsevier.com/locate/polytest
- [53] Zhi-Min DangIL.Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO₃/epoxy resin composites. Composites Science and Technology 68 (2008) 171-177. www.elsevier.com/locate/compscitech
- [54] NJOPWOUO D., ROQUES G., WANDJI R., A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerisation of styrene: I Characterization of polystyrenes. Clay Minerals, 1987, vol. 22, p. 145-156.
- [55] NJOPWOUO D., ROQUES G., WANDJI R., A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerisation of styrene: Reaction mechanism, Clay Minerals, 1988, vol. 23, p. 35-43.
- [56] KAMGA R., NGUETNKAM J. P., VILLIERAS F., Caractérisation des argiles du Nord Cameroun en vue de leur utilisation dans la décoloration des huiles végétales. Yaoundé: Actes de la première conférence sur la valorisation des matériaux argileux au Cameroun / ed. by C.NKOUMBOU, D. NJOPWOUO, 2001, p. 247-257.
- [57] ELIMBI A., NJOPWOUO D., PIALY P., WANDJI R., Propriétés des produits de cuisson de deux argiles kaolinitiques de l'ouest du Cameroun. Silicates Industriels, 2001, vol. 66, n°9-10, p. 121-125.
- [58] ELIMBI A., NJOPWOUO D., Firing characteristics of ceramics from the Bomkoul kaolinitic clay deposit (Cameroun). Tile & Brick International, 2002, vol. 18, p. 364-369.
- [59] NGUETNKAM J. P., Les argiles des vertisols et des sols fersiallitiques de l'Extrême-Nord du Cameroun: genèse, propriétés cristalochimiques et texturales, typologie et applications à la décoloration des huiles végétales. Thèse de doctorat d'État de l'Université de Yaoundé I, 2004.
- [60] NKOUMBOU C., NJOPWOUO D., VILLIÉRAS F., NJOYA A., YONTA NGOUNÉ C., NGO NDJOCK L., TCHOUA F., YVON J., Talc indices from Boumnyebel (Centre-Cameroon), physico-chemical characteristics and geochemistry. Journal of the African Earth Sciences, 2006, vol. 45, p. 61-73.
- [61] NJOYA A., NKOUMBOU C., GROSBOIS C., NJOPWOUO D., NJOYA D., COURTINOMADE A., YVON J., MARTIN F., Genesis of Mayouom kaolin deposit (Western Cameroon). Applied Clay Science, 2006, vol. 32, p. 125-140.
- [62] DJANGANG C. N., ELIMBI A., MELO U. C., LECOMTE G. L., NKOUMBOU C., SORO J., BONNET J. P., BLANCHART P., NJOPWOUO D., Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks. Ceramics International, 2008, vol. 34, p. 1207-1213.
- [63] C. Chenggang, D. Curliss, "Preparation, characterization, and nanostructural evolution of epoxy nanocomposites," Journal of Applied Polymer Science, vol. 90, pp. 2276-87, 2003.

- [64] A. J. Kinloch, A. C. Taylor, "The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic micro and nano-composites," *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 3271-97, 2006.
- [65] F. Hussain, J. Chen, M. Hojjati, "Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 445-446, pp. 467-476, 2007.
- [66] J.Cho, M.S. Joshi, C.T. Sun "effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles" *Composites Science and Technology*, p.1941-52, 2006.
- [67] Hadăr, A., Probleme locale la materiale compozite, Teză de doctorat, U.P.B., 1997.
- [68] Alămoreanu, E., Negruț, C., Gheorghiu, H., Hadăr, A., Studiul caracteristicilor și metodelor de calcul adecvate materialelor compozite , Contract M. C. T., 1991-1992.
- [69] (1) J. SELLEY, Polyesters, Unsaturated. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 12, Wiley-Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988, pp. 256-290.
- [70] G. CHRETIEN, Polyester insaturés. *Matériaux composites à matrice organique*, Paris, Technique et documentation (Lavoisier), 1986, pp. 65-106.
- [71]. G. Brown, Physical Properties of Prepreg Laminates, 13th Conf. SPI Reinforced Plastic Division, 1958
- [72]. H.R. Sheppard, Resin Shrinkage Related to the Performance Of Filament Wound Structures, *SPE Journal*, Sept. 1970.
- [73]. R.E. Chambers, Resine Shrinkage Pressure During Cure, 14th Conf. SPI Reinforced Plastic Division, 1959
- [74]. W. Haslett, Shrinkage Stresses In Glas Filament Resin Systems, 17th Conf. SPI Reinforced Plastic Division, 1962
- [75] Les données publiées par l'AVK sur les composites à fibres de verre en Europe donnent un panorama de cette industrie
- [76] J.R. LeeII. Study of new fluorine - containing epoxy resin for low dielectric constant, *Surface Coatings Tehnology* 180-181 (2004) 650-654
- [77] Clayton A May Epoxy resins Chemistry and technology Second Edition , Revised and Expanded
- [78] Reyne M. "Technologie des composites". Edition Hermes. 1995.
- [79] Cordell T.M., Sjoblom, low velocity impact testing of composite". *Proc.American Soc.comp. 1st Tech. conf.*, Dayton (OH), pp 297-312.1986.
- [80] Cantwell W. J., Morton J., *Composite* 22, pp 347-362, 1991.
- [81] Sutherland L. S., Guedes S. C., *Int Journal of Impact Engng*, 31:1-23,2005
- [82] Lee H, Dear J. P, Brown S. A., *Int Journal of Impact Engng*, 31:130-154,2005
- [83] Vignjevic R, Meo M, Marengo G, *Int Journal of Mech sciences*, 47: 1301-1325,2005
- [84] N.A.Milas, A.Galubovic, "Studies in Organic Peroxides. XXV. Preparation, Separation and identification of Peroxides Derived from Methil Ethil Ketone and Hidrogen Peroxide" *Journal of the American Chemical Society*, vol.81, pp. 5824-5826,1959
- [85] C. Mobuchon, P.J. Carreau, M. C. Heuzey. "Structural analysis of non-aqueous layered silicate suspension subjected to shear flow,"*Journal of Rheology*, vol.53,pp.1025-1048,2009.
- [86] C. Mobuchon, P.J. Carreau, M. C. Heuzey., N.K. Reddy, J.Vermant,"Anisotropy of nonaqueous layered silicate sispensions subjected to shear flow," *Journal of Rheology* vol.53,pp.517-538,2009.

-
- [87] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 2868-2870, 2000.
- [88] C.-k. Lam, K.-t. Lau, H.-y. Cheung, H.-y. Ling, "Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1369-1372, 2005.
- [89] Kanerva L., Bjorkner B., Estlander T., Jolanki R. et Coll – Plastic materials : occupational exposure, skin irritancy and its prevention. In van Der Valk P.G.M, Maibach H.I. (eds)- CRC Press, Boca Raton, New-york, 1996, pp 127-155.
- [90] (<http://oatao.univ-toulouse.fr/7214/1/Ledru.pdf>)
- [91] B. HARTMANN, ultrasonic absorption in polymers. Ph.D. these, Washington 1971.
- [92] Griseri et all ont observé un comportement des courants de conduction avec le champ électrique
- [93] Hozumi **[52]** a détecté des hétérocharges stables à des champs inférieurs à 20 kV/mm, attribuées à la dissociation d'antioxydants
- [94] SMYKATZ-KLOSS W., Differential thermal analysis. New York : Springer-Verlag, 1974, 185 p.

Anexa 1. Conductivitatea termică

În această anexă sunt prezentate doar câteva dintre fișele experimentale, pentru determinarea conductivității termice a materialelor studiate.

Au fost realizate materiale la temperaturile de 980, 1050, 1100, 1150 și 1200 °C.

Pentru fiecare temperatură, s-au realizat 10 probe (pastile) supuse determinării experimentale, pentru a avea o medie comportamentală din punctul de vedere al structurii.

Din cauză că sunt foarte multe fișe, în anexa 1 sunt trecute doar calculele efectuate cu programul Abaqus pentru o singură probă din materialul realizat la temperatura de 1050 °C.

Proba I.

X	_temp_1	X	_temp_1
0	0	0	0
1,00E-03	-490,257	1,00E-03	-490,257
2,00E-03	-490,257	2,00E-03	-490,257
3,50E-03	-490,257	3,50E-03	-490,257
5,75E-03	-490,257	5,75E-03	-490,257
9,13E-03	-490,257	9,13E-03	-490,257
1,42E-02	-490,257	1,42E-02	-490,257
2,18E-02	-490,257	2,18E-02	-490,257
3,32E-02	-490,257	3,32E-02	-490,257
5,03E-02	-490,257	5,03E-02	-490,257
7,59E-02	-490,257	7,59E-02	-490,257
1,14E-01	-490,257	1,14E-01	-490,257
1,72E-01	-490,257	1,72E-01	-490,257
2,58E-01	-490,257	2,58E-01	-490,257
3,88E-01	-490,257	3,88E-01	-490,257
5,83E-01	-490,257	5,83E-01	-490,257
8,75E-01	-490,257	8,75E-01	-490,257
1,31268	-490,257	1,31268	-490,257
1,96952	-490,257	1,96952	-490,257
2,95478	-490,257	2,95478	-490,257
3,95478	-490,257	3,95478	-490,257
4,95478	-490,257	4,95478	-490,257

5,95478	-490,257	5,95478	-490,257
6,95478	-490,257	6,95478	-490,257
7,95478	-490,257	7,95478	-490,257
8,95478	-490,257	8,95478	-490,257
9,95478	-490,257	9,95478	-490,257
10,9548	-490,257	10,9548	-490,257
11,9548	-490,257	11,9548	-490,257
12,9548	-490,257	12,9548	-490,257
13,9548	-490,257	13,9548	-490,257
14,9548	-490,257	14,9548	-490,257
15,9548	-490,257	15,9548	-490,257
16,9548	-490,257	16,9548	-490,257
17,9548	-490,257	17,9548	-490,257
18,9548	-490,257	18,9548	-490,257
19,9548	-490,257	19,9548	-490,257
20,9548	-490,257	20,9548	-490,257
21,9548	-490,257	21,9548	-490,257
22,9548	-490,257	22,9548	-490,257
23,9548	-490,257	23,9548	-490,257
24,9548	-490,257	24,9548	-490,257
25,9548	-490,257	25,9548	-490,257
26,9548	-490,257	26,9548	-490,257
27,9548	-490,257	27,9548	-490,257
28,9548	-490,257	28,9548	-490,257
29,9548	-490,257	29,9548	-490,257
30,9548	-490,257	30,9548	-490,257
31,9548	-490,257	31,9548	-490,257
32,9548	-490,257	32,9548	-490,257
33,9548	-490,257	33,9548	-490,257
34,9548	-490,257	34,9548	-490,257
35,9548	-490,257	35,9548	-490,257
36,9548	-490,257	36,9548	-490,257
37,9548	-490,257	37,9548	-490,257
38,9548	-490,257	38,9548	-490,257
39,9548	-490,257	39,9548	-490,257
40,9548	-490,257	40,9548	-490,257

41,9548	-490,257	41,9548	-490,257
42,9548	-490,257	42,9548	-490,257
43,9548	-490,257	43,9548	-490,257
44,9548	-490,257	44,9548	-490,257
45,9548	-490,257	45,9548	-490,257
46,9548	-490,257	46,9548	-490,257
47,9548	-490,257	47,9548	-490,257
48,9548	-490,257	48,9548	-490,257
49,9548	-490,257	49,9548	-490,257
50,9548	-490,257	50,9548	-490,257
51,9548	-490,257	51,9548	-490,257
52,9548	-490,257	52,9548	-490,257
53,9548	-490,257	53,9548	-490,257
54,9548	-490,257	54,9548	-490,257
55,9548	-490,257	55,9548	-490,257
56,9548	-490,257	56,9548	-490,257
57,9548	-490,257	57,9548	-490,257
58,9548	-490,257	58,9548	-490,257
59,9548	-490,257	59,9548	-490,257
60,9548	-490,257	60,9548	-490,257
61,9548	-490,257	61,9548	-490,257
62,9548	-490,257	62,9548	-490,257
63,9548	-490,257	63,9548	-490,257
64,9548	-490,257	64,9548	-490,257
65,9548	-490,257	65,9548	-490,257
66,9548	-490,257	66,9548	-490,257
67,9548	-490,257	67,9548	-490,257
68,9548	-490,257	68,9548	-490,257
69,9548	-490,257	69,9548	-490,257
70,9548	-490,257	70,9548	-490,257
71,9548	-490,257	71,9548	-490,257
72,9548	-490,257	72,9548	-490,257
73,9548	-490,257	73,9548	-490,257
74,9548	-490,257	74,9548	-490,257
75,9548	-490,257	75,9548	-490,257
76,9548	-490,257	76,9548	-490,257

77,9548	-490,257	77,9548	-490,257
78,9548	-490,257	78,9548	-490,257
79,9548	-490,257	79,9548	-490,257
80,9548	-490,257	80,9548	-490,257
81,9548	-490,257	81,9548	-490,257
82,9548	-490,257	82,9548	-490,257
83,9548	-490,257	83,9548	-490,257
84,9548	-490,257	84,9548	-490,257
85,9548	-490,257	85,9548	-490,257
86,9548	-490,257	86,9548	-490,257
87,9548	-490,257	87,9548	-490,257
88,9548	-490,257	88,9548	-490,257
89,9548	-490,257	89,9548	-490,257
90,9548	-490,257	90,9548	-490,257
91,9548	-490,257	91,9548	-490,257
92,9548	-490,257	92,9548	-490,257
93,9548	-490,257	93,9548	-490,257
94,9548	-490,257	94,9548	-490,257
95,9548	-490,257	95,9548	-490,257
96,9548	-490,257	96,9548	-490,257
97,9548	-490,257	97,9548	-490,257
98,9548	-490,257	98,9548	-490,257
99,9548	-490,257	99,9548	-490,257
100	-490,257	100	-490,257

Anexa 2. Încercări electrice

Pentru încercările electrice au fost realizate epruvete de probă care conțin șarje de caolin și metacaolin în procentaj volumic de 5, 10, 15 și 20 %.

Și în această anexă se redau doar rezultatele obținute pentru procentajul volumic de 10% caolin, respectiv 15 % metacaolin.

Caolin 10%

TRACE: A

FORMAT: LINEAR

Frequency	Data Real	Data Imag	Data Trace Real	Data Trace Imag
1.0000000000e+02	5.180877e+08	-2.643949e+09	7.137294e-11	0.000000e+00
1.5848900000e+02	9.073366e+07	-2.279652e+09	1.743187e-11	0.000000e+00
2.5118900000e+02	1.677309e+07	-9.872147e+08	1.720539e-11	0.000000e+00
3.9810700000e+02	-2.157098e+07	-6.373633e+08	-5.303940e-11	0.000000e+00
6.3095700000e+02	-2.032032e+07	-3.519667e+08	-1.634866e-10	0.000000e+00
1.0000000000e+03	1.390518e+07	-2.415043e+08	2.376235e-10	0.000000e+00
1.5848930000e+03	9.772182e+06	-1.568223e+08	3.958153e-10	0.000000e+00
2.5118860000e+03	6.619144e+06	-1.004445e+08	6.532327e-10	0.000000e+00
3.9810720000e+03	4.332646e+06	-6.436973e+07	1.040943e-09	0.000000e+00
6.3095730000e+03	2.906174e+06	-4.117522e+07	1.705657e-09	0.000000e+00
1.0000000000e+04	2.188150e+06	-2.655723e+07	3.081577e-09	0.000000e+00
1.5848932000e+04	1.613628e+06	-1.719035e+07	5.412824e-09	0.000000e+00
2.5118864000e+04	1.155862e+06	-1.119534e+07	9.124867e-09	0.000000e+00
3.9810717000e+04	8.194425e+05	-7.280514e+06	1.526607e-08	0.000000e+00
6.3095734000e+04	5.725452e+05	-4.759735e+06	2.491181e-08	0.000000e+00
1.0000000000e+05	3.921440e+05	-3.106590e+06	3.999561e-08	0.000000e+00
1.5848931900e+05	2.645878e+05	-2.042486e+06	6.237696e-08	0.000000e+00
2.5118864300e+05	1.796292e+05	-1.339530e+06	9.834032e-08	0.000000e+00
3.9810717100e+05	1.188570e+05	-8.807340e+05	1.504863e-07	0.000000e+00
6.3095734400e+05	7.872005e+04	-5.793584e+05	2.302746e-07	0.000000e+00
1.0000000000e+06	5.084238e+04	-3.813736e+05	3.434581e-07	0.000000e+00

TRACE: B
 FORMAT: LINEAR

Frequency	Data Real	Data Imag	Data Trace Real	Data Trace Imag
1.0000000000e+02	5.180877e+08	-2.643949e+09	3.642364e-10	0.000000e+00
1.5848900000e+02	9.073366e+07	-2.279652e+09	4.379697e-10	0.000000e+00
2.5118900000e+02	1.677309e+07	-9.872147e+08	1.012659e-09	0.000000e+00
3.9810700000e+02	-2.157098e+07	-6.373633e+08	1.567169e-09	0.000000e+00
6.3095700000e+02	-2.032032e+07	-3.519667e+08	2.831739e-09	0.000000e+00
1.0000000000e+03	1.390518e+07	-2.415043e+08	4.127032e-09	0.000000e+00
1.5848930000e+03	9.772182e+06	-1.568223e+08	6.351978e-09	0.000000e+00
2.5118860000e+03	6.619144e+06	-1.004445e+08	9.912703e-09	0.000000e+00
3.9810720000e+03	4.332646e+06	-6.436973e+07	1.546519e-08	0.000000e+00
6.3095730000e+03	2.906174e+06	-4.117522e+07	2.416607e-08	0.000000e+00
1.0000000000e+04	2.188150e+06	-2.655723e+07	3.740062e-08	0.000000e+00
1.5848932000e+04	1.613628e+06	-1.719035e+07	5.766407e-08	0.000000e+00
2.5118864000e+04	1.155862e+06	-1.119534e+07	8.838077e-08	0.000000e+00
3.9810717000e+04	8.194425e+05	-7.280514e+06	1.356347e-07	0.000000e+00
6.3095734000e+04	5.725452e+05	-4.759735e+06	2.070991e-07	0.000000e+00
1.0000000000e+05	3.921440e+05	-3.106590e+06	3.168478e-07	0.000000e+00
1.58489319000e+05	2.645878e+05	-2.042486e+06	4.815190e-07	0.000000e+00
2.51188643000e+05	1.796292e+05	-1.339530e+06	7.333430e-07	0.000000e+00
3.98107171000e+05	1.188570e+05	-8.807340e+05	1.115108e-06	0.000000e+00
6.30957344000e+05	7.872005e+04	-5.793584e+05	1.694759e-06	0.000000e+00
1.0000000000e+06	5.084238e+04	-3.813736e+05	2.576313e-06	0.000000e+00

Metacaolin 15%

TRACE: A

FORMAT: LINEAR

Frequency	Data Real	Data Imag	Data Trace Real	Data Trace Imag
1.0000000000e+02	-1.369125e+08	-2.872041e+09	-1.656060e-11	0.000000e+00
1.5848900000e+02	2.815994e+08	-2.703220e+09	3.812252e-11	0.000000e+00
2.5118900000e+02	2.836726e+06	-1.071388e+09	2.471275e-12	0.000000e+00
3.9810700000e+02	-9.700304e+07	-7.280358e+08	-1.798198e-10	0.000000e+00
6.3095700000e+02	-3.102339e+07	-4.185551e+08	-1.761184e-10	0.000000e+00
1.0000000000e+03	4.929605e+06	-2.881293e+08	5.936224e-11	0.000000e+00
1.5848930000e+03	6.394652e+06	-1.802091e+08	1.966605e-10	0.000000e+00
2.5118860000e+03	2.727231e+06	-1.139344e+08	2.099730e-10	0.000000e+00
3.9810720000e+03	2.130052e+06	-7.267478e+07	4.029488e-10	0.000000e+00
6.3095730000e+03	1.411494e+06	-4.583495e+07	6.712335e-10	0.000000e+00
1.0000000000e+04	7.966650e+05	-2.942223e+07	9.196154e-10	0.000000e+00
1.5848932000e+04	6.214782e+05	-1.876440e+07	1.763114e-09	0.000000e+00
2.5118864000e+04	3.726642e+05	-1.193667e+07	2.612934e-09	0.000000e+00
3.9810717000e+04	2.347882e+05	-7.608495e+06	4.051963e-09	0.000000e+00
6.3095734000e+04	1.349895e+05	-4.838029e+06	5.762686e-09	0.000000e+00
1.0000000000e+05	8.643050e+04	-3.072292e+06	9.149526e-09	0.000000e+00
1.5848931900e+05	5.234251e+04	-1.957874e+06	1.364503e-08	0.000000e+00
2.5118864300e+05	3.425702e+04	-1.245230e+06	2.207609e-08	0.000000e+00
3.9810717100e+05	2.126073e+04	-7.923544e+05	3.383971e-08	0.000000e+00
6.3095734400e+05	1.433285e+04	-5.039142e+05	5.639857e-08	0.000000e+00
1.0000000000e+06	8.535652e+03	-3.206561e+05	8.295642e-08	0.000000e+00

TRACE: B

FORMAT: LINEAR

Frequency	Data Real	Data Imag	Data Trace Real	Data Trace Imag
1.0000000000e+02	-1.369125e+08	-2.872041e+09	3.473950e-10	0.000000e+00
1.5848900000e+02	2.815994e+08	-2.703220e+09	3.659579e-10	0.000000e+00
2.5118900000e+02	2.836726e+06	-1.071388e+09	9.333624e-10	0.000000e+00
3.9810700000e+02	-9.700304e+07	-7.280358e+08	1.349600e-09	0.000000e+00
6.3095700000e+02	-3.102339e+07	-4.185551e+08	2.376118e-09	0.000000e+00
1.0000000000e+03	4.929605e+06	-2.881293e+08	3.469649e-09	0.000000e+00
1.5848930000e+03	6.394652e+06	-1.802091e+08	5.542132e-09	0.000000e+00
2.5118860000e+03	2.727231e+06	-1.139344e+08	8.771954e-09	0.000000e+00
3.9810720000e+03	2.130052e+06	-7.267478e+07	1.374812e-08	0.000000e+00
6.3095730000e+03	1.411494e+06	-4.583495e+07	2.179674e-08	0.000000e+00
1.0000000000e+04	7.966650e+05	-2.942223e+07	3.396300e-08	0.000000e+00
1.5848932000e+04	6.214782e+05	-1.876440e+07	5.323401e-08	0.000000e+00
2.5118864000e+04	3.726642e+05	-1.193667e+07	8.369389e-08	0.000000e+00
3.9810717000e+04	2.347882e+05	-7.608495e+06	1.313070e-07	0.000000e+00
6.3095734000e+04	1.349895e+05	-4.838029e+06	2.065349e-07	0.000000e+00
1.0000000000e+05	8.643050e+04	-3.072292e+06	3.252325e-07	0.000000e+00
1.5848931900e+05	5.234251e+04	-1.957874e+06	5.103932e-07	0.000000e+00
2.5118864300e+05	3.425702e+04	-1.245230e+06	8.024575e-07	0.000000e+00
3.9810717100e+05	2.126073e+04	-7.923544e+05	1.261154e-06	0.000000e+00
6.3095734400e+05	1.433285e+04	-5.039142e+05	1.982861e-06	0.000000e+00
1.0000000000e+06	8.535652e+03	-3.206561e+05	3.116397e-06	0.000000e+00

Anexa 3. Încercări cu ultrasunete

Pentru încercările realizate prin metoda nedistructivă au fost realizate epruvete de probă care conțin pudre de caolin și metacaolin în procentaj volumic de 5, 10, 15 și 20 %.

Și în această anexă se redau doar rezultatele obținute pentru procentajul volumic de 10% caolin, respectiv 15 % metacaolin.

INCERCARI PRIN METODA ULTRASONORA			
CAOLIN 10%			
SEMNAL LONGITUDINAL.		SEMNAL TRANSVERSAL	
0	1,456152	0	0,976523
6,8E-09	1,650598	3E-09	1,04988
1,36E-08	1,769853	6E-09	1,11
2,04E-08	1,836527	9E-09	1,17
2,72E-08	1,835728	1,2E-08	1,245585
3,4E-08	1,768272	1,5E-08	1,355393
4,08E-08	1,666272	1,8E-08	1,488285
4,76E-08	1,529473	2,1E-08	1,64004
5,44E-08	1,360799	2,4E-08	1,805393
6,12E-08	1,19	2,7E-08	1,960898
6,8E-08	1,006196	3E-08	2,08125
7,48E-08	0,815201	3,3E-08	2,133165
8,16E-08	0,612	3,6E-08	2,104103
8,84E-08	0,441201	3,9E-08	1,966875
9,52E-08	0,2805	4,2E-08	1,698398
1,02E-07	0,147152	4,5E-08	1,30254
1,09E-07	0,037179	4,8E-08	0,776018
1,16E-07	-0,0449	5,1E-08	0,13137
1,22E-07	-0,10227	5,4E-08	-0,57305
1,29E-07	-0,14477	5,7E-08	-1,19473
1,36E-07	-0,14902	6E-08	-1,54019
1,43E-07	-0,13282	6,3E-08	-1,59211
1,5E-07	-0,07198	6,6E-08	-1,56117
1,56E-07	0,009554	6,9E-08	-1,50234
1,63E-07	0,112098	7,2E-08	-1,47094

1,7E-07	0,243576	7,5E-08	-1,45957
1,77E-07	0,374799	7,8E-08	-1,47281
1,84E-07	0,512652	8,1E-08	-1,50035
1,9E-07	0,637228	8,4E-08	-1,53152
1,97E-07	0,749853	8,7E-08	-1,57571
2,04E-07	0,830348	9E-08	-1,62117
2,11E-07	0,898875	9,3E-08	-1,66606
2,18E-07	0,935272	9,6E-08	-1,71106
2,24E-07	0,961826	9,9E-08	-1,75571
2,31E-07	0,962625	1,02E-07	-1,79391
2,38E-07	0,957576	1,05E-07	-1,815
2,45E-07	0,921451	1,08E-07	-1,68211
2,52E-07	0,887451	1,11E-07	0,09141
2,58E-07	0,840701	1,14E-07	1,90113
2,65E-07	0,782272	1,17E-07	2,58738
2,72E-07	0,715071	1,2E-07	3,120938
2,79E-07	0,646527	1,23E-07	3,176715
2,86E-07	0,608821	1,26E-07	3,11508
2,92E-07	0,542147	1,29E-07	3,059063
2,99E-07	0,496978	1,32E-07	2,851995
3,06E-07	0,461652	1,35E-07	2,575545
3,13E-07	0,434027	1,38E-07	2,177693
3,2E-07	0,404277	1,41E-07	1,70367
3,26E-07	0,400299	1,44E-07	1,208318
3,33E-07	0,3995	1,47E-07	0,70359
3,4E-07	0,402152	1,5E-07	0,234608
3,47E-07	0,418625	1,53E-07	-0,17379
3,54E-07	0,439076	1,56E-07	-0,51129
3,6E-07	0,455277	1,59E-07	-0,75211
3,67E-07	0,498049	1,62E-07	-0,89977
3,74E-07	0,529924	1,65E-07	-0,96797
3,81E-07	0,543473	1,68E-07	-0,94594
3,88E-07	0,574022	1,71E-07	-0,83918
3,94E-07	0,607223	1,74E-07	-0,65555
4,01E-07	0,611201	1,77E-07	-0,40793
4,08E-07	0,63325	1,8E-07	-0,11602

4,15E-07	0,646	1,83E-07	0,2025
4,22E-07	0,613853	1,86E-07	0,524415
4,28E-07	0,611473	1,89E-07	0,822188
4,35E-07	0,578272	1,92E-07	1,08738
4,42E-07	0,544	1,95E-07	1,305233
4,49E-07	0,509473	1,98E-07	1,46742
4,56E-07	0,476	2,01E-07	1,56762
4,62E-07	0,432701	2,04E-07	1,599728
4,69E-07	0,373201	2,07E-07	1,565273
4,76E-07	0,338674	2,1E-07	1,46613
4,83E-07	0,303875	2,13E-07	1,305
4,9E-07	0,269076	2,16E-07	1,093943
4,96E-07	0,238	2,19E-07	0,838358
5,03E-07	0,204272	2,22E-07	0,55512
5,1E-07	0,175848	2,25E-07	0,256058
5,17E-07	0,170799	2,28E-07	-0,03504
5,24E-07	0,170799	2,31E-07	-0,31196
5,3E-07	0,171071	2,34E-07	-0,56086
5,37E-07	0,172652	2,37E-07	-0,76559
5,44E-07	0,17425	2,4E-07	-0,92977
5,51E-07	0,204799	2,43E-07	-1,04508
5,58E-07	0,218603	2,46E-07	-1,11082
5,64E-07	0,240397	2,49E-07	-1,13555
5,71E-07	0,272272	2,52E-07	-1,11692
5,78E-07	0,288201	2,55E-07	-1,05023
5,85E-07	0,307598	2,58E-07	-0,93621
5,92E-07	0,320603	2,61E-07	-0,78047
5,98E-07	0,341326	2,64E-07	-0,59192
6,05E-07	0,340527	2,67E-07	-0,38379
6,12E-07	0,351696	2,7E-07	-0,17121
6,19E-07	0,348772	2,73E-07	0,044528
6,26E-07	0,352478	2,76E-07	0,239415
6,32E-07	0,347701	2,79E-07	0,409223

INCERCARI PRIN METODA ULTRASONORA			
MERACAOLIN 15%			
SEMNAL LONGITUDINAL		SEMNAL TRANSVERSAL	
0	2,1546228	0	4,96654125
8,52E-09	2,5047522	5,5E-09	5,03272
1,704E-08	2,7443772	1,1E-08	4,77189625
2,556E-08	2,8738386	1,65E-08	4,05582375
3,408E-08	2,8731783	2,2E-08	2,97515625
4,26E-08	2,8066158	2,75E-08	1,53527
5,112E-08	2,6555136	3,3E-08	0,09689625
5,964E-08	2,4302022	3,85E-08	-1,02738625
6,816E-08	2,1759228	4,4E-08	-2,1486575
7,668E-08	1,879725	4,95E-08	-2,5265625
8,52E-08	1,5502353	5,5E-08	-2,57576
9,372E-08	1,1974647	6,05E-08	-2,60497875
1,0224E-07	0,8390283	6,6E-08	-2,50421875
1,1076E-07	0,4909011	7,15E-08	-2,46404125
1,1928E-07	0,1770669	7,7E-08	-2,458665
1,278E-07	-0,0965103	8,25E-08	-2,4762925
1,3632E-07	-0,3451239	8,8E-08	-2,5287075
1,4484E-07	-0,5441511	9,35E-08	-2,592095
1,5336E-07	-0,6699489	9,9E-08	-2,5542825
1,6188E-07	-0,7291842	1,05E-07	-2,505085
1,704E-07	-0,7175331	1,1E-07	-2,48466625
1,7892E-07	-0,6529728	1,16E-07	-2,4694175
1,8744E-07	-0,4915614	1,21E-07	-2,49154125
1,9596E-07	-0,2659092	1,27E-07	-2,5175425
2,0448E-07	0,001664063	1,32E-07	-2,56243625
0,000000213	0,3095103	1,38E-07	-2,61765625
2,2152E-07	0,633675	1,43E-07	-2,6849075
2,3004E-07	0,9738147	1,49E-07	-2,75515625
2,3856E-07	1,2759978	1,54E-07	-2,80564625
2,4708E-07	1,5252717	1,6E-07	-1,6510725
2,556E-07	1,73595	1,65E-07	2,63527
2,6412E-07	1,8936978	1,71E-07	4,56779125

2,7264E-07	1,9809	1,76E-07	5,2630325
2,8116E-07	2,0145114	1,82E-07	5,64394875
2,8968E-07	1,9975353	1,87E-07	5,16399125
2,982E-07	1,9303125	1,93E-07	5,0060725
3,0672E-07	1,8351228	1,98E-07	4,7355825
3,1524E-07	1,7073228	2,04E-07	3,80875
3,2376E-07	1,5309375	2,09E-07	2,48230125
3,3228E-07	1,3628592	2,15E-07	1,1330825
3,408E-07	1,1764842	2,2E-07	0,06617875
3,4932E-07	0,99045	2,26E-07	-1,06154125
3,5784E-07	0,8233728	2,31E-07	-2,19355125
3,6636E-07	0,6556353	2,37E-07	-2,7441975
3,7488E-07	0,5052147	2,42E-07	-2,9461575
3,834E-07	0,3947103	2,48E-07	-2,98375
3,9192E-07	0,2888919	2,53E-07	-2,94228
4,0044E-07	0,2283147	2,59E-07	-2,917145
4,0896E-07	0,1900386	2,64E-07	-2,75171875
4,1748E-07	0,1780467	2,7E-07	-1,71961625
0,000000426	0,2000283	2,75E-07	-0,12310375
4,3452E-07	0,2229897	2,81E-07	1,16337375
4,4304E-07	0,2885511	2,86E-07	2,3544675
4,5156E-07	0,3561147	2,92E-07	3,27872875
4,6008E-07	0,43665	2,97E-07	3,9610725
4,686E-07	0,5265147	3,03E-07	4,43953125
4,7712E-07	0,6190419	3,08E-07	4,66984375
4,8564E-07	0,6932511	3,14E-07	4,7012075
4,9416E-07	0,7850967	3,19E-07	4,50162625
5,0268E-07	0,8533419	3,25E-07	4,07022
5,112E-07	0,8995842	3,3E-07	3,38421875
5,1972E-07	0,9348783	3,36E-07	2,50163375
5,2824E-07	0,9295533	3,41E-07	1,477905
5,3676E-07	0,9152397	3,47E-07	0,36243625
5,4528E-07	0,8929386	3,52E-07	-0,749595
5,538E-07	0,8370261	3,58E-07	-1,75506375
5,6232E-07	0,7584717	3,63E-07	-2,48466625
5,7084E-07	0,6792783	3,69E-07	-2,83100125

5,7936E-07	0,5764419	3,74E-07	-2,894375
5,8788E-07	0,4765875	3,8E-07	-2,87073875
5,964E-07	0,4063614	3,85E-07	-2,81875
6,0492E-07	0,3191592	3,91E-07	-2,79147
6,1344E-07	0,2383044	3,96E-07	-2,7697725
6,2196E-07	0,1727217	4,02E-07	-2,74571
6,3048E-07	0,1178103	4,07E-07	-2,7257175
0,000000639	0,0862011	4,13E-07	-2,71046875
6,4752E-07	0,0695658	4,18E-07	-2,69649875
6,5604E-07	0,0562533	4,24E-07	-2,6754475
6,6456E-07	0,0845397	4,29E-07	-2,655895
6,7308E-07	0,0901842	4,35E-07	-2,58564625
6,816E-07	0,1271397	4,4E-07	-1,74796875
6,9012E-07	0,1857147	4,46E-07	0,3701775
6,9864E-07	0,2269728	4,51E-07	1,597365
7,0716E-07	0,2975397	4,57E-07	2,39529125
7,1568E-07	0,3454647	4,62E-07	2,91929
7,242E-07	0,4040397	4,68E-07	3,06582375
7,3272E-07	0,4582908	4,73E-07	3,12576
7,4124E-07	0,4868967	4,79E-07	3,0144675
7,4976E-07	0,5278353	4,84E-07	2,76397
7,5828E-07	0,5634489	4,9E-07	2,38390625
7,668E-07	0,5657919	4,95E-07	1,89772
7,7532E-07	0,5711169	5,01E-07	1,32515625
7,8384E-07	0,5674533	5,06E-07	0,68814625
7,9236E-07	0,5341614	5,12E-07	0,03223
8,0088E-07	0,5281761	5,17E-07	-0,58243625
8,094E-07	0,4895592	5,23E-07	-1,15049
8,1792E-07	0,4462989	5,28E-07	-1,61412625
8,2644E-07	0,4033581	5,34E-07	-1,95980125
8,3496E-07	0,3617592	5,39E-07	-2,18431125
8,4348E-07	0,3158364	5,45E-07	-2,2953975

