



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/159/1.5/S/132397 – Excelență în cercetare prin burse doctorale și postdoctorale – ExcelDOC

UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

STUDII PRIVIND PROPRIETĂȚILE SISTEMELOR EPOXIDICE MODIFICATE CU NANO-FERITE

A STUDY REGARDING NANO-FERRITE MODIFIED EPOXY SYSTEM PROPERTIES

Doctorand,

Ing. MUNTENIȚĂ Cristian

Conducător științific,

Prof. univ. dr. ing. BÎRSAN Iulian-Gabriel

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI



DECIZIA

nr. 3543/24.12.2016

Conform modificărilor aduse Codului studiilor universitare de doctorat prin Hotărârea Guvernului României nr. 134/2016 și de Regulamentul de organizare și funcționare al CNATDCU aprobat prin Ordinul Ministrului Educației Naționale și Cercetării Științifice nr. 3482/24.03.2016;

având în vedere referatul conducătorului științific Prof.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN nr. 41917/21.12.2016, privind propunerea comisiei de susținere publică a tezei de doctorat;

conform aprobării Consiliului pentru studiile universitare de doctorat în data de 24.12.2016 în baza Ordinului Ministrului Educației Naționale și Cercetării Științifice nr. 3174/18.02.2016 privind numirea rectorului;

Rectorul universității decide:

Art. 1. Se numește comisia pentru evaluarea și susținerea publică a tezei de doctorat de către doctorand/a/ul **ing. MUNTENIȚĂ T. CRISTIAN**, domeniul **Inginerie mecanică**, în următoarea componență:

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Președinte | Prof.dr.ing. Elena MEREUȚĂ
Prorector - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN
Rector - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.dr.ing. Anton HADĂR
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 4. Referent oficial | Prof.dr.ing. Dan-Mihai CONSTANTINESCU
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 5. Referent oficial | Prof.dr.fiz. Adrian CÎRCIUMARU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

Art. 2. Școala doctorală de Inginerie, Secretariatul doctorat, Compartimentul salarizare și Serviciul financiar vor duce la îndeplinire prevederile prezentei decizii.

RECTOR,
Prof. dr. ing. Iulian Gabriel BÎRSAN



INTRODUCERE	7	9
CAPITOLUL 1. MATERIALE COMPOZITE: TENDINȚE ACTUALE	9	14
1.1. Definirea materialelor compozite	9	14
1.2. Clasificarea materialelor compozite	9	15
1.3. Materiale compozite modificate cu ferite	9	15
1.3.1. Ferită barică	10	17
1.3.2. Ferită stronțică	10	18
1.4. Matrice polimerice	11	19
1.4.1. Rășini epoxidice	11	20
1.5. Proprietăți mecanice ale materialelor compozite modificate	11	22
1.5.1. Încercări la compresiune	12	23
1.5.2. Încercări la încovoiere	12	23
1.5.3. Încercări tribologice	12	25
1.6. Proprietăți electromagnetice	12	26
1.7. Proprietăți termice	12	27
1.8. Proprietăți hidro-termice	13	27
1.9. Obiective ale cercetării	13	28
CAPITOLUL 2. MATRICE EPOXIDICE MODIFICATE CU NANO-FERITE	14	30
2.1. Materiale utilizate	14	30
2.2. Formarea materialelor	14	32
2.3. Concluzii	14	35
CAPITOLUL 3. ANALIZA STRUCTURALĂ A MATERIALELOR COMPOZITE MODIFICATE CU NANO-FERITE	16	37
3.1. Generalități	16	37
3.2. Analiza RAMAN	16	38
3.3. Rezultate și discuții	16	38
3.4. Analiza SEM	17	40
3.5. Rezultate și discuții	17	41
3.6. Concluzii	22	49
CAPITOLUL 4. ANALIZA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE MATERIALELOR COMPOZITE MODIFICATE CU NANO-FERITE	23	50
4.1. Generalități	23	50
4.2. Teste de compresiune	23	50
4.3. Rezultate și discuții	23	50
4.4. Teste de încovoiere	25	57
4.5. Rezultate și discuții	26	57
4.6. Teste tribologice	28	61
4.7. Rezultate și discuții	28	62
4.8. Concluzii	31	69
CAPITOLUL 5. ANALIZA PROPRIETĂȚILOR TERMICE ȘI HIDRO-TERMICE ALE MATERIALELOR COMPOZITE MODIFICATE CU NANO-FERITE	33	70
5.1. Generalități	33	70

5.2. Determinarea căldurii specifice	33	70
5.3. Rezultate și discuții	33	71
5.4. Determinarea proprietăților hidro-termice	36	77
5.5. Rezultate și discuții	36	78
5.6. Concluzii	38	80
CAPITOLUL 6. ANALIZA PROPRIETĂȚILOR ELECTROMAGNETICE ALE MATERIALELOR COMPOZITE MODIFICATE CU NANO-FERITE	40	81
6.1. Generalități	41	81
6.2. Determinarea conductivității electrice prin metoda de măsurare electrotehnică	41	81
6.3. Rezultate și discuții	41	82
6.4. Determinarea permitivității dielectrice prin metoda de măsurare electrotehnică	41	83
6.5. Rezultate și discuții	41	83
6.6. Determinarea permeabilității magnetice prin metoda de măsurare electrotehnică	42	85
6.7. Rezultate și discuții	42	85
6.8. Determinarea conductivității electrice prin metoda de măsurare a rezistenței de izolație	42	86
6.9. Rezultate și discuții	42	86
6.10. Concluzii	44	87
CAPITOLUL 7. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE CONTINUARE ALE CERCETĂRILOR	45	89
Activitate științifică	46	90
Publicații	46	90
Conferințe	47	91
BIBLIOGRAFIE	48	92

INTRODUCERE

Materialele compozite sunt, probabil, cea mai bună dovadă a creativității umane fiind proiectabile de la dispunerea și distribuirea fazelor în spațiu, până la proprietățile finale. Chiar dacă proprietățile materialelor clasice sunt cunoscute de mult timp nu au existat posibilitățile tehnice de control atât în ceea ce privește producerea cât și în ceea ce privește testarea. În ultimii ani au apărut din ce în ce mai multe tehnici de formare și, ca o consecință, din ce în ce mai multe recomandări standard de testare a acestor materiale.

Utilizarea materialelor polimerice reprezintă un mijloc de evitare a dezavantajelor materialelor clasice. Proprietățile acestor materiale: reducerea consumului de energie pentru procesele de obținere, minimizarea impactului asupra mediului, rezistența la coroziune, rezistența la rupere, rezistența la uzură, rezistența la temperaturi înalte, densitatea, stabilitatea dimensională, rezistența la factorii corozivi ai mediului ambiant, conductivitatea termică sau izolarea termică, conductivitatea electrică, capacitatea de umectare, etc., le recomandă pentru o gamă variată de aplicații: medicină, prin realizarea de implanturi dentare și osoase; industria aerospațială, prin realizarea diverselor componente ale vehiculelor; industria autovehiculelor, prin realizarea diverselor componente constructive; industria materialului sportiv, prin realizarea diverselor vehicule: biciclete, ambarcațiuni și echipamente specifice fiecărui sport; industria energetică, prin aplicațiile din domeniul energiei eoliene (centrale eoliene ale căror pale sunt realizate din compozite).

Scopul obținerii materialelor compozite a fost determinat atât pe considerente economice cât și tehnice. Dintre acestea putem aminti: necesitatea realizării unor materiale cu proprietăți deosebite, imposibil de atins de materialele tradiționale, necesitatea creșterii siguranței și a fiabilității în exploatare, necesitatea reducerii consumurilor de materiale deficitare, scumpe sau prețioase, posibilitatea reducerii consumurilor de manoperă și a reducerii duratelor tehnologice de fabricație, prelungirea duratelor de utilizare.

În vederea realizării acestor aplicații, materialele compozite, reprezintă în prima fază, cea mai bună alegere, doar că vastitatea ingineriei polimerilor oferă o varietate de matrice ale căror proprietăți pot fi controlate sau chiar modificate prin tehnici și mecanisme specifice. Rășina epoxidică este utilizată pe scară largă pentru astfel de aplicații având, totuși, performanțe reduse în ceea ce privește amortizarea vibrațiilor. Acest lucru se datorează limitări proprietăților sale mecanice precum și a raportului contracție-aclimatizare. Pentru a depăși aceste probleme se folosesc nanoparticule organice înglobate în rășina epoxidică. Acest tip de rășini au o serie de avantaje: se formează relativ simplu la temperatura camerei, nu prezintă riscul de intoxicații pentru operatorii umani de pe fluxul tehnologic, au proprietăți mecanice și termice bune, doar că prezintă un dezavantaj major și anume că, sunt imposibil de neutralizat după scoaterea din activitate a structurii. O situație similară se întâlnește și la cauciucurile siliconice. Deoarece proprietățile compozitelor depind în mare parte de tehnicile de formare ale acestora, pentru a putea să le exploateze pe deplin, inginerii și designerii din acest domeniu trebuie să se informeze foarte bine în ceea ce privește caracteristicile fiecărei componente implicate în formarea unui compozit astfel încât în materialul intenționat să nu apară și schimbări mai puțin favorabile.

Strategiile, urmate pentru îmbunătățirea proprietăților polimerilor pentru extinderea ariei lor de utilizare, sunt dintre cele mai diverse și reprezintă, în principiu, abordări fizice sau chimice ale problematicii. Astfel se poate vorbi despre componente care odată introduse în matricea polimerică determină reacții chimice ce au ca efect îmbunătățirea calității produsului final (copolimeri, amestecuri polimerice, agenți organici pulverulenți) sau componente plasate în matricea polimerică, fixate prin mecanisme de natură fizică și care, în final, transmit materialului format proprietăți ale acestora (fibre, pulberi metalice, nano-structuri anorganice).

În această ultimă abordare, utilizată și în cazul prezentului studiu, una dintre problemele de rezolvat a reprezentat-o evitarea agregării nano-particulelor de ferită. Acest lucru a fost rezolvat, în mare măsură, prin asigurarea mixării mecanice a componentei principale a fiecărui sistem epoxidic cu cantitățile necesare de nano-ferite (pentru realizarea unor materiale cu fracție

masică a feritei de 5% și a materialelor cu amestec de ferite cu 10% fracție masică). S-au obținut astfel coloizi (atât datorită dimensiunilor și maselor reduse ale dispersatului, cât și datorită proprietăților mediului de dispersie – vâscozitate) având ca mediu de dispersie componenta principală a sistemului epoxidic (rășina) care s-au dovedit stabili în timp (nu s-au înregistrat precipitări ale materialului solid). Coloizii astfel formați au fost mixați (mecanic) cu cantitățile necesare de întăritor (întăritori diferiți și cantități diferite de întăritor pentru fiecare sistem epoxidic) realizându-se amestecul pre-polimeric pregătit pentru matrițare.

Demersul inițial a fost determinat de studii anterioare în care au fost folosite ferite barice de dimensiuni mai mari (micrometrice). Studiile au arătat că pentru concentrații ale feritelor de până la 10% se pot obține materiale cu dispersii uniforme ale aditivului fără însă ca acesta să producă modificări structurale ale polimerului și, mai mult decât atât, pentru concentrații mari produc diminuări ale proprietăților mecanice ale materialelor formate (prin înlocuirea unor mari cantități de polimer cu structurile de ferită deci producând defecte ale rețelei polimerice).

În cadrul tezei a fost urmărită analiza materialelor compozite cu matrice epoxidică modificată cu nano-ferite (ferită barică și ferită stronțică) având matrice realizate din trei rășini epoxidice diferite. În acest caz, datorită dimensiunilor reduse ale particulelor, este dezirabilă eventuala aliniere a particulelor de ferită prin aplicarea unui câmp magnetic extern în timpul polimerizării probelor. Eventuala aliniere a particulelor de ferită ar trebui să aibă efecte asupra proprietăților materialelor formate (în special proprietățile electromagnetice).

Nano-particulele anorganice sunt atractive în vederea utilizării lor ca și aditivi, datorită proprietăților specifice: densitate scăzută, rezistență la temperaturi ridicate, rezistență la coroziune, suprafață specifică extrem de mare (raportat la alte dimensiuni ale particulelor). Utilizarea pulberilor nano-metrice în matrice de diverse naturi conduce la obținerea nano-compozitelor. Efecte de nano-structurare pot fi însă obținute și prin metode care nu impun dispersia unor pulberi ci prin intervenția directă (de natură chimică sau fizică) asupra unor precursori dispersați în matrice. Conform literaturii de specialitate, formarea compozitelor cu matrice polimerică, nu permite discutarea problemelor de interes dintr-un punct de vedere unitar, mai mult decât atât, proprietățile polimerilor pot fi controlate prin sinteză și adaptate aplicației. Pornind de la ideea că materialele compozite au proprietăți mecanice bune și tehnici de formare accesibile, acestea sunt din ce în ce mai utilizate în repararea unor elemente sau chiar înlocuirea acestora. Aici putem aminti tendința actuală de înlocuire a structurilor tradiționale cu cele din materiale compozite, ce au o durată de viață mai mare, rezistență la coroziune ridicată, bune proprietăți elastice, în comparație cu materiale clasice (conduce pentru transport – gaze, apă etc).

Tendențele actuale ale tehnologiei au condus la necesitatea acoperirii suprafețelor cu diverse straturi subțiri care să îmbunătățească calitatea materialului. Această metodă conduce la o dezvoltare a tehnicilor de acoperire prin ablație laser prin depunere chimică, pe suprafețe polimerice sau polimerice modificate. Acest domeniu al materialelor compozite este unul foarte scump (din punct de vedere al costurilor) dar eficient în ceea ce privește investițiile (din punct de vedere al volumului de producție și prin volumul consumului). Datorită posibilităților de extindere precum și a avantajelor pe care le prezintă materiale compozite, acestea vor capta în continuare atenția cercetătorilor și specialiștilor

În cadrul studiilor efectuate s-au urmărit mai multe aspecte: determinarea metodei de formare și proiectare a materialelor compozite, elaborarea metodelor de alegere a aditivilor și a cantităților necesare, stabilirea matriței și a metodelor de testare a proprietăților mecanice, electromagnetice, termice și hidro-termice cât și studierea din punct de vedere morfologic a materialelor compozite formate.

Analizele SEM au arătat că metoda pusă la punct a permis obținerea unor materiale în care nu există aglomerări masive ale nano-particulelor de ferite, fapt dovedit și prin testele mecanice efectuate care au arătat o foarte bună repetabilitate a rezultatelor obținute pentru epruvete provenite din eșantioane diferite. Pentru realizarea analizei efectului prezenței câmpului magnetic extern asupra proprietăților materialelor formate pentru matrițele plăcilor au fost aplicate câmpuri magnetostatice prin plasarea unor magneți permanenți pe două laturi paralele ale matrițelor.

CAPITOLUL 1.

MATERIALE COMPOZITE: TENDINȚE ACTUALE

1.1. Definirea materialelor compozite

Literatura de specialitate relatează că materialele compozite nu au o definiție care să fie general valabilă și utilizată. Din acest motiv materialele compozite se pot defini ca fiind: materiale formate din cel puțin doi constituenți, eventual dispuși geometric, care își păstrează proprietățile și între care se stabilesc legături la nivelul interfazei [1], [2], [3]. Un material compozit este format din două elemente: *matricea* cu rol de suport pentru cel de-al doilea component *armătura și/sau aditivul* ales funcție de domeniul de utilizare a materialului compozit format și proprietățile care se doresc să le aibă acesta [29], [30].

Cei doi constituenți, (faze ale compozitului), au roluri diferite: unul – *matricea* – conferă forma și dimensiunile materialului sau structurii, celălalt – *faza imersată* – asigură proprietăți speciale ale materialului format și este cel care poate fi dispus ordonat (geometric) sau aleatoriu astfel încât materialul compozit să poată avea proprietăți superioare [4], [5], [6], [7].

Termenul *compozit* a apărut în inginerie, atunci când s-a descoperit că două sau mai multe materiale combinate, rectifică unele deficiențe comparativ cu utilizarea unor materiale de sine stătătoare [5], [6]. Un compozit poate fi definit ca un amestec eterogen de două sau mai multe faze omogene care au fost lipite una de cealaltă [5], [7], [8]. Aceste faze pot fi: metalice, polimerice, ceramice, solide sau chiar fluide [9], [10], [11], [12].

1.2. Clasificarea materialelor compozite

Materialele compozite se pot clasifica astfel [31], [32], [33]:

- materiale compozite armate cu fibre – fibre lungi plasate într-un aranjament prestabilit sau fibre scurte plasate aleatoriu;
- materiale compozite hibride – realizate din mai multe tipuri de fibre;
- materiale compozite stratificate – realizate din mai multe straturi, lipite între ele;
- materiale compozite aditivare.

Funcție de tipul materialului de adaos, putem distinge două clase de materialele compozite [35]:

- materiale compozite aditivare – unde aditivul este sub formă de pulbere, cu dimensiuni mai mici comparativ cu dimensiunile structurii;
- materiale compozite armate cu fibre – unde dimensiunea componentei de armare este de același ordin de mărime cu dimensiunile structurii.

Din punct de vedere geometric (figura 1.2.), putem distinge mai multe tipuri de dispuneri ale fazelor în volumul unui material:

- a) dispersia aleatorie a sferelor;
- b) dispersie regulată a filamentelor (fibre orientate);
- c) dispunere regulată a plăcilor;
- d) geometrie neregulată.

1.3. Materiale compozite modificate cu ferite

Tipul și forma nano-particulelor utilizate pentru aditivarea matricelor polimerice au un efect semnificativ asupra proprietăților mecanice ale materialului compozit format [37], [38]. Înglobarea particulelor anorganice într-o matrice s-a dovedit a fi o modalitate eficientă de îmbunătățire a proprietăților mecanice, în special, proprietățile de duritate ale materialelor. Cu toate acestea, conținutul de aditiv necesar în vederea îmbunătățirii performanțelor unui material compozit trebuie să reprezinte maxim 20 % din volum [39], [40], [41], [42], [43], [44].

Aditivii au fost utilizați în procesul de formare a materialelor compozite cu scopul de a reduce costurile materialelor obținute. Ulterior s-a observat că introducerea unui aditiv într-o matrice polimerice conduce și la îmbunătățirea unor proprietăți ale materialului respectiv, cum ar

fi: rigiditate crescută, posibilitatea de a utiliza materialul la temperaturi ridicate, conductivitate termică bună, etc. [39], [40], [41], [45], [46].

Putem distinge trei forme de bază ale aditivilor cu dimensiuni nano-metrice, utilizați în procesul de aditivare al materialelor compozite, (figura 1.4.): a) regulată, b) tijă, c) plată.

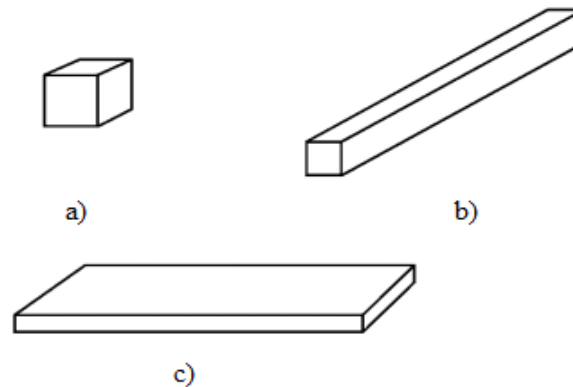


Figura 1.4. Forme ale nano-particulelor: a) regulată; b) tijă, și c) plată. [177]

Toate cele trei forme ale aditivilor prezintă un anumit interes în procesul de formare a materiale compozite [40], [41], [42]. Spre exemplu nano-particulele cu formă plată (în principal silicați și titañați), primesc o atenție deosebită, deoarece sunt realizați prin procedee de precipitare controlată, tocmai pentru a preveni fenomenul de aglomerare. Particulele cu formă regulată și cele sub formă de tije (în principal carbon sau metal), sunt utilizate în vederea formării materialelor cu destinație în aplicațiile electrice [166], [177].

1.3.1. Ferita barică

Ferita barică ($BaFe_{12}O_{19}$) este un material magnetic, sub formă de nano-particule având structură cristalină hexagonală, prezentată în figura 1.5., rezistență la temperaturi ridicate, rezistența în medii corozive și oxidative.

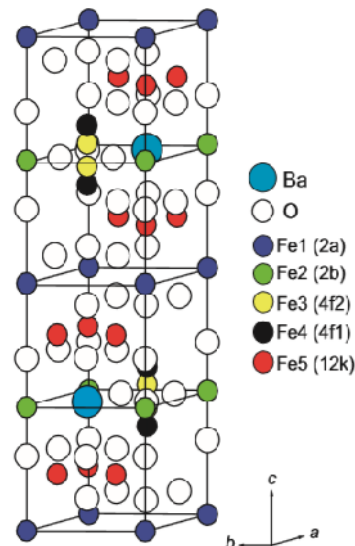


Figura 1.5. Structura cristalină a feritei barice – $BaFe_{12}O_{19}$. [56]

1.3.2. Ferita strontică

Ferita strontică aparține unei clasei de materiale de tip magneto-plumbite, având un spinel mixt ($S = Fe_6O_8^{-2}$ și blocuri S^+) și hexagonal (stronțiu conține $SrFe_6O_8^{-2}$ și blocuri R^+), cu structură aproape compactă, cu un atom de tip Sr^{2+} care se substituie unui atom de oxigen și ionii de Fe, care ocupă interstițiile [63], [64]. Unitățile celulare de hexaferitei Z este formată din 44 de straturi atomice care sunt grupate pe axa C. Această structură poate fi descrisă ca fiind un pachet de

șase tipuri de blocuri: R, S, T, R*, S* și T*. În cazul în care R, S, T sunt blocuri independente, asteriscul indică caracteristicile aceluiși pachet, rotit la 180° în jurul axei C [184].

1.4. Matrice polimerice

Matricea polimerică reprezintă o fază continuă, care trebuie să aibă capacitatea de a îngloba componenta dispersă, fără să o altereze sau să o distrugă. În majoritatea cazurilor matricea reprezintă partea plastică a materialelor compozite, având o rezistență mecanică mai scăzută decât rezistența materialului complementar (aditiv), pe care îl include [174].

În general matricea trebuie să îndeplinească anumite condiții de bază [38], [46], [47], [48],[66].

- să fie ductilă, plastică și deformabilă;
- să aibă modul de elasticitate ridicat;
- să realizeze o bună legătură cu interfața materialului complementar;
- să asigure o bună distribuție a materialului înglobat.

1.4.1. Rășini epoxidice

Materialele compozite polimerice utilizează drept matrice o rășină epoxidică. Rășinile epoxidice au fost descoperite în anul 1909 [57],[126]. Acestea au devenit de-a lungul anilor sinonime cu performanța. Sunt încadrate în categoria materialelor de interes în practică, datorită proprietăților lor (utilizate ca material de sine stătător), cât și în vederea îmbunătățirii proprietăților materialelor formate (utilizate ca material de adaos: adezivi structurali, matrice polimerice sau agenți de acoperire). În literatura de specialitate aceste rășini sunt prezentate ca având avantaje în utilizare, cum ar fi: [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83], [84].

- se formează într-un interval de temperatură relativ scăzut 50-130 C;
- prezintă rezistență în acizi, solvenți și substanțe alcaline;
- sunt stabile din punct de vedere termic până la o temperatură de aproximativ 250°C;
- prezintă duritate crescută;
- sunt ușor de manevrat;
- aderă ușor la alte materiale.

Tabelul 1.1. Caracteristici comparative ale polimerilor

Polimeri termoplastici	Polimeri termorigizi
- flexibili și elastici	- duri și casanți
- se pot trage în fire și foi	- nu se pot trage în fire și foi
- se dizolvă în solvenți	- nu se dizolvă în solvenți (cel mult se umflă prin absorbția solventului)
- proprietăți mecanice slabe	- proprietăți mecanice bune
- absorbție de apă redusă	- absorbție mai mare de apă
- proprietăți electrice bune	- proprietăți electrice slabe
Ex: acrilonitril butadien stiren (ABS) polivinil clorid (PVC) poliester eter keton (PEEK) fluoropolimeri polietilene polipropilene polisulfonați	Ex: rășini epoxidice poliesterice vinilesterice poliuretanic acrilice fenolice melamine

1.5. Proprietăți mecanice ale materialelor compozite modificate

Comportarea materialelor în timpul solicitărilor mecanice (produse de forțe exterioare), depind de caracteristicile specifice ale materialului din care sunt formate reperetele și care sunt numite în continuare proprietăți mecanice [167], [171].

Cunoașterea proprietăților mecanice ale materialelor polimerice este necesară în toate domeniile de aplicabilitate ale acestora. Astfel, rigiditatea și rezistența mecanică, reprezintă proprietăți cheie pentru majoritatea aplicațiilor în care sunt utilizate materialele compozite cu matrice polimerice [92], [174].

Datorită acestui fapt se impune tratarea diferențiată a structurilor și a proprietăților materialelor compozite aditivat și/sau armate. În cadrul acestei abordări diferențiate se ține

seama și de proprietățile materialului de adaos ce intră în componența materialelor compozite [93], [94], [95], [96].

Comportarea materialelor polimerice la solicitări mecanice depinde de structura chimică și/sau structura morfologică, unele dintre ele au o influență mai puternică decât altele și sunt numite structuri generatoare de proprietăți. Totuși nu detaliile structurale și cele morfologice influențează proprietățile mecanice ale materialelor compozite [167], [171], [174].

1.5.1. Încercări la compresiune

Încercarea la compresiune reprezintă deformarea plastică a materialului sub acțiunea unei forțe, numită forță de compresiune. Comportarea la compresiune a materialelor depinde de natura matricei și de prezența materialului de adaos. Acesta din urmă fiind cel care generează fisuri în material.

1.5.2. Încercări la încovoiere

Încercarea la încovoiere poate fi definită ca fiind încercarea mecanică a materialelor în timpul căreia efortul se distribuie liniar în material, ceea ce conduce concomitent la întinderea unei suprafețe și comprimarea celeilalte suprafețe. În cazul materialelor compozite aditivate rigiditatea este mai crescută datorită aditivilor. Reversul constă în influența concentrației particulelor, care atunci când este mare, cauzează scăderea rezistenței la încovoiere [102].

1.5.3. Încercări tribologice

Tribologia este știința care se ocupă cu studiul uzurii suprafețelor aflate în mișcare și contactul dintre acestea (frecarea). Proprietățile tribologice ale materialelor depind atât de natura suprafețelor aflate în contact cât și de următorii factori [106], [107], [108]:

- presiune de contact și încărcarea la suprafață;
- viteza relativă în mișcarea de rotație a celor două suprafețe;
- valorile temperaturilor suprafețelor;
- natura mișcării (continuă, intermitentă);
- rugozitatea suprafețelor.

1.6. Proprietăți electromagnetice

Interesul cercetătorilor din domeniul materialelor polimerice este acela de a realiza compozite cu matric polimerice care să aibă proprietăți electrice superioare [14], [115]. Scopul cercetării este acela de a crește valoarea conductivității electrice, prin diverse metode, pornind de la realizarea materialelor compozite polimerice prin (aditivare sau armare cu diverse pulberi și/sau fibre, ce prezintă proprietăți electrice superioare), până la realizarea de depuneri metalice pe suprafețe expuse ale structurilor compozite [91], [164], [165], [173].

Realizarea unor materiale compozite care să prezinte proprietăți electrice superioare, reprezintă într-adevăr un real interes pentru cercetători, dar în același timp prezintă și un mare inconvenient, deoarece, îmbunătățirea proprietăților electrice limitează utilizarea structurilor compozite polimerice în aplicații expuse riscului încărcării electrostatice [116], [117], [118], [164].

1.7. Proprietăți termice

Proprietățile termice reprezintă un interes de actualitate în ceea ce privește procesul de formare a unui material compozit (cu matrice epoxidice), deoarece atât temperatura de polimerizare cât și temperatura de topire a materialului sunt ridicate. Aceste aspecte nu se referă la materialele formate în condiții de laborator, ci la materialele comerciale, provenite din exterior, având destinații dintre cele mai diverse și condiții extreme în exploatare (temperatură ridicată, medii chimice agresive, etc.). Concret, analizarea unui material din punct de vedere termic, nu reprezintă altceva decât studierea modificărilor de stare a unui material [127].

1.8. Proprietăți hidro-termice

Apa este cunoscută ca fiind un compus cu efecte negative asupra proprietăților structurale ale materialelor. Conform literaturii de specialitate este cunoscut faptul că absorbția apei are loc numai în faza amorfă.

1.9. Obiective ale cercetării

Materialele compozite polimerice nano-structurate sunt tot mai des utilizate în industrie, motiv pentru care elaborarea unui material compozit polimeric reprezintă un proces ce trebuie să ia în calcul toate situațiile posibile, în vederea atingerii obiectivelor propuse.

Scopul principal al acestui studiu a fost acela de a evidenția efectul modificării unei matrice polimerice (rășină epoxidică) cu nano-pulberi de ferită (au fost achiziționate două tipuri de nano-ferite) și de a compara efectele acestui tip de demers asupra a trei polimeri diferiți din aceeași clasă. Introducerea nano-feritelor în matricea polimerică conduce, în mod evident, la modificarea tuturor proprietăților polimerului cele vizte de acest demers fiind, totuși, proprietățile electromagnetice. În ciuda prețului destul de ridicat al pulberilor nanometrice ale celor două ferite, acest procedeu de modificare a proprietăților polimerilor rămâne unul ieftin dat fiind faptul că formarea materialelor nu presupune echipamente sofisticate sau tehnologii de ultimă generație.

Introducerea nano-feritelor în matricea polimerică nu are însă numai efectele așteptate (modificarea proprietăților electromagnetice) ci și efecte asupra proprietăților mecanice – așa cum am arătat mai sus prezența unei particule în matricea polimerică înseamnă întreruperea rețelei polimerice cu efecte în ceea ce privește transmiterea încărcărilor. Astfel, este necesară analiza tuturor proprietăților materialelor formate, cu atât mai mult cu cât acest tip de polimer ar putea fi utilizat, în viitor, pentru a forma compozite mai complexe (armate cu fibre sau țesături, modificate în același timp și cu alți agenți).

În acest context studiul de față constituie un succes dacă sunt atinse următoarele obiective:

- stabilirea caracteristicilor de manufacturare ale celor trei rășini epoxidice alese;
- analiza strategiilor de dispersie a nano-pulberilor în amestecurile pre-polimerice;
- stabilirea strategiei de dispersie pe baza analizei proprietăților de manufacturare ale celor trei polimeri;
- analiza necesarului de epruvete pentru testare în vederea stabilirii numărului și tipului de probe ce urmează a fi formate;
- stabilirea tipului de matriță și a strategiei de demulare;
- formarea materialelor și consolidarea acestora prin tratamente termice recomandate de producătorii polimerilor;
- stabilirea strategiei de testare dat fiind faptul că pentru unele teste sunt necesare epruvete de dimensiuni mari;
- extragerea epruvetelor necesare testelor;
- testarea electromagnetică a materialelor prin metoda electrotehnică;
- testarea conductivității electrice a materialelor prin metoda direct;
- testarea termică a materialelor formate în vederea determinării căldurii specifice a materialelor formate;
- analiza structurală a materialelor prin tehnici de microscopie electronică;
- analiza structurală a materialelor prin spectroscopie Raman;
- testarea tribologică a materialelor formate;
- studiul proprietăților mecanice la compresiune ale materialelor formate;
- studiul proprietăților mecanice la încovoiere ale materialelor formate;
- analiza absorbției de apă a materialelor formate;
- analiza statistică a datelor experimentale;
- analiza rezultatelor obținute și interpretarea datelor.

CAPITOLUL 2.

MATRICE EPOXIDICE MODIFICATE CU NANO-FERITE

2.1. Materiale utilizate

În vederea realizării acestui studiu au fost utilizate trei tipuri de rășini epoxidice: Epoxy RESIN C, produsă de Bostik – (ce va fi numită în continuare rășină de tip C), Epyphen RE 4020, produsă de R&G Gmb Waldenbuch – (ce va fi numită în continuare rășină de tip E) și Epoxy RESIN HT2, produsă de R&G Gmb Waldenbuch – (ce va fi numită în continuare rășină de tip HT). Aceste rășini au fost selectate și utilizate ca matrice epoxidice deoarece prezintă coeficient de contracție la turnare foarte mic, spre deosebire de alte tipuri de rășini. Fiecărui tip de rășină îi corespunde un anumit întăritor: Härter C, Epoxi HARDENER DE 4020 și HARDENER HT.

Obieciul acestui studiu a fost acela de a forma materiale compozite cu proprietăți electromagnetice speciale, prin modificarea unei matrice polimerice cu nano-pulberi de ferită (ferită barică și, respectiv ferită strontică). Prezența nano-particulelor de ferită produce, pe de altă parte, modificări ale proprietăților mecanice și termice ale matricei, așa încât este necesară și analiza acestor proprietăți.

2.2. Formare materialelor

Formarea materialelor compozite cu matrice epoxidice modificate cu nano-particule de ferită s-a realizat în condiții de laborator și a respectat etapele prezentate în figura 2.3.

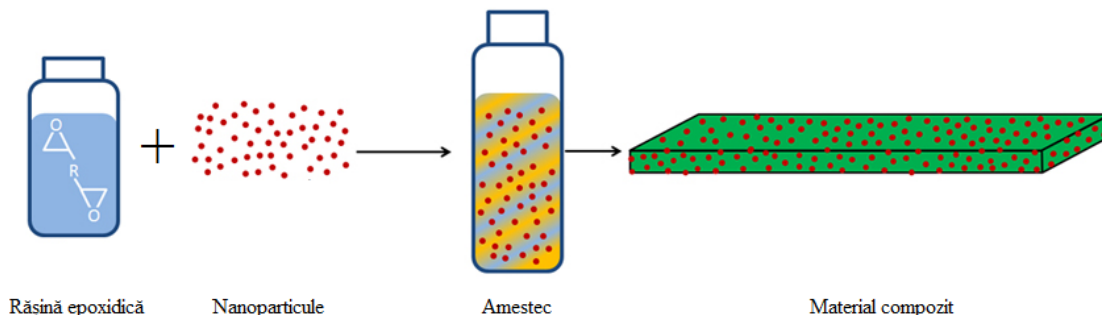


Figura 2.3. Etapele formării compozitului format cu nano-pulberi

Există o multitudine de metode de formare a materialelor compozite cu matrice termorigide, acestea fiind determinate, pe de o parte de proprietățile intenționate ale materialelor formate și, pe de altă parte, de manevrabilitatea pre-polimerului.

Au fost stabilite protocoale de pregătire a matrițelor (tuburi de polipropilenă și matrițe plane din sticlă cu garnitură de cauciuc), astfel încât să fie posibilă extragerea intactă a materialelor (fără a deteriora marginile sau suprafețele). În procesul de turnare a materialelor au fost parcurse următoarele etape:

1. Pregătirea matriței;
2. Modificarea sistemului epoxidic;
3. Turnarea amestecului în matriță;
4. Închiderea matriței;
5. Aplicarea tratamentului termic;
6. Extragerea epruvetelor.

2.3. Concluzii

Proiectarea și formarea nano-compozitelor polimerice trebuie să fie realizată în cea mai mare parte pe baza unor încercări. Exploatarea empirică a parametrilor referitori la selecția componentelor și a tehnicii de formare este una de succes în cele mai multe cazuri.

Punctul cheie în vederea optimizării parametrilor pentru a obține materiale de cea mai bună calitate constă în cunoașterea și înțelegerea naturii nano-particulelor, studierea proprietăților fizice și chimice ale polimerului, performanțele materialului compozit format precum și modalitățile de prelucrare ulterioare a acestora, etc.

Utilizarea agenților de modificare în vederea modificării matricelor epoxidice au reprezentat o tehnică fiabilă de formare a unui material compozit polimeric, dacă se ține seamă de caracteristicile agentului, dispersia acestuia în volumul matricei și de metoda de formare.

Datorită caracteristicilor suprafeței specifice a nano-particulelor există posibilitatea unei vaste varietăți în ceea ce privește dezvoltarea unor noi tehnici de producție a materialelor compozite modificate.

Despre scopul formării materialelor modificate cu ferite, se poate spune că este în strânsă legătură cu:

- alegerea elementelor în vederea realizării matriței de turnare și a metodei de formare a materialelor;
- modul de dispersie a agentului de modificare în matricea epoxidică ceea ce conduce la modificarea proprietăților finale ale materialelor formate;
- dacă nu se studiază concentrațiile, combinațiile și tipul de aditivi utilizați, pot apărea interacțiuni între componente, ceea ce conduce la: orientări preferențiale ale agentului de modificare și implicit la apariția neomogenității în volumul materialului format;
- proprietățile rășinilor epoxidice nu se modifică semnificativ în prezența unui singur tip de agent de modificare deoarece cantitatea este foarte mică.

CAPITOLUL 3.

ANALIZA STRUCTURALĂ A MATERIALELOR COMPOZITE MODIFICATE CU NANO-FERITE

3.1. Generalități

Spectroscopia reprezintă studiul de interacțiune al radiației electromagnetice cu materia. Metodele spectroscopice pot fi bazate pe fenomene de emisie, absorbție, fluorescență sau împrăștiere. Această metodă este folosită în scopul determinării analizei calitative (stabilirea identității probei) și cantitative (determinarea concentrației de analit) [155], [156], [163].

3.2. Analiza Raman

3.3. Rezultate și discuții

A fost realizată analiza spectrală Raman pentru rășinile epoxidice și pentru materiale compozite epoxidice modificate cu ferite. Spectrele obținute au fost prelucrate în vederea redării sub formă grafică comparativă (figura 3.1., figura 3.2. și figura 3.3.) și a avut drept scop evidențierea eventualelor modificări chimice apărute în structura materialele compozite formate.

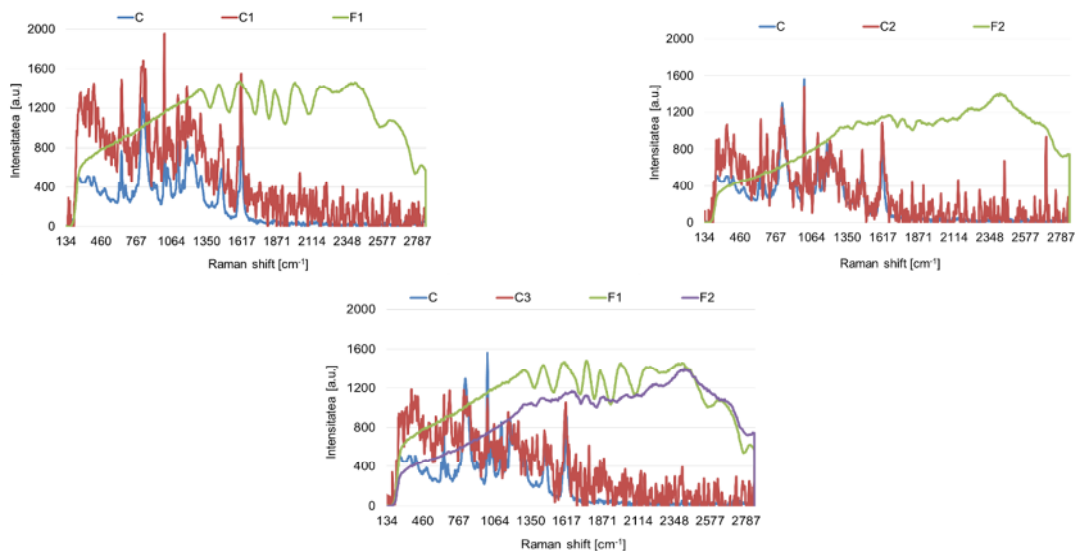


Figura 3.1. Spectre Raman pentru materialele compozite cu matrice epoxidice de tip C.

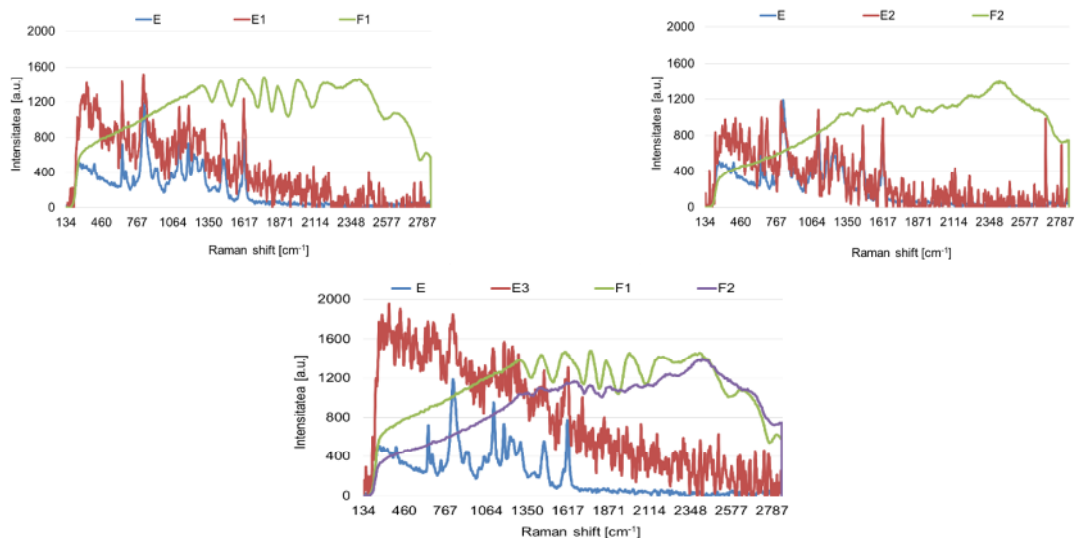


Figura 3.2. Spectre Raman pentru materialele compozite cu matrice epoxidice de tip E.

Analizarea materialelor a fost posibil de efectuat cu ajutorul unui laser care emite 780 nm, puterea laserului fiind de > 500 mW. Achiziția spectrelor variind de la 0 – 30000 a.u. în cazul rășinilor epoxidice nemodificate (mărtor) și de la 9 – 2000 a.u. în cazul rășinilor epoxidice modificate cu nano-ferite. Corecția de fond și de fluorescență au fost aplicate pentru toate spectrele.

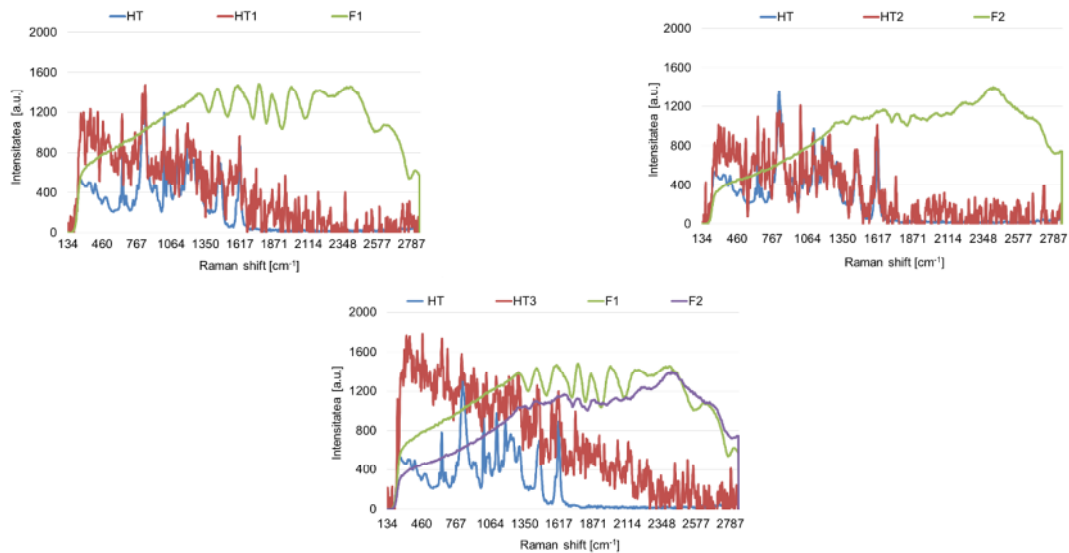


Figura 3.3. Spectre Raman pentru materialele cu matrice epoxidice de tip HT.

3.4. Analiza SEM

3.5. Rezultate și discuții

În figura 3.5., figura 3.6. și figura 3.7. sunt prezentate imaginile SEM și spectrul de emisie cu radiații X pentru materialele cu matrice epoxidice de tip C modificate cu nano-ferite.

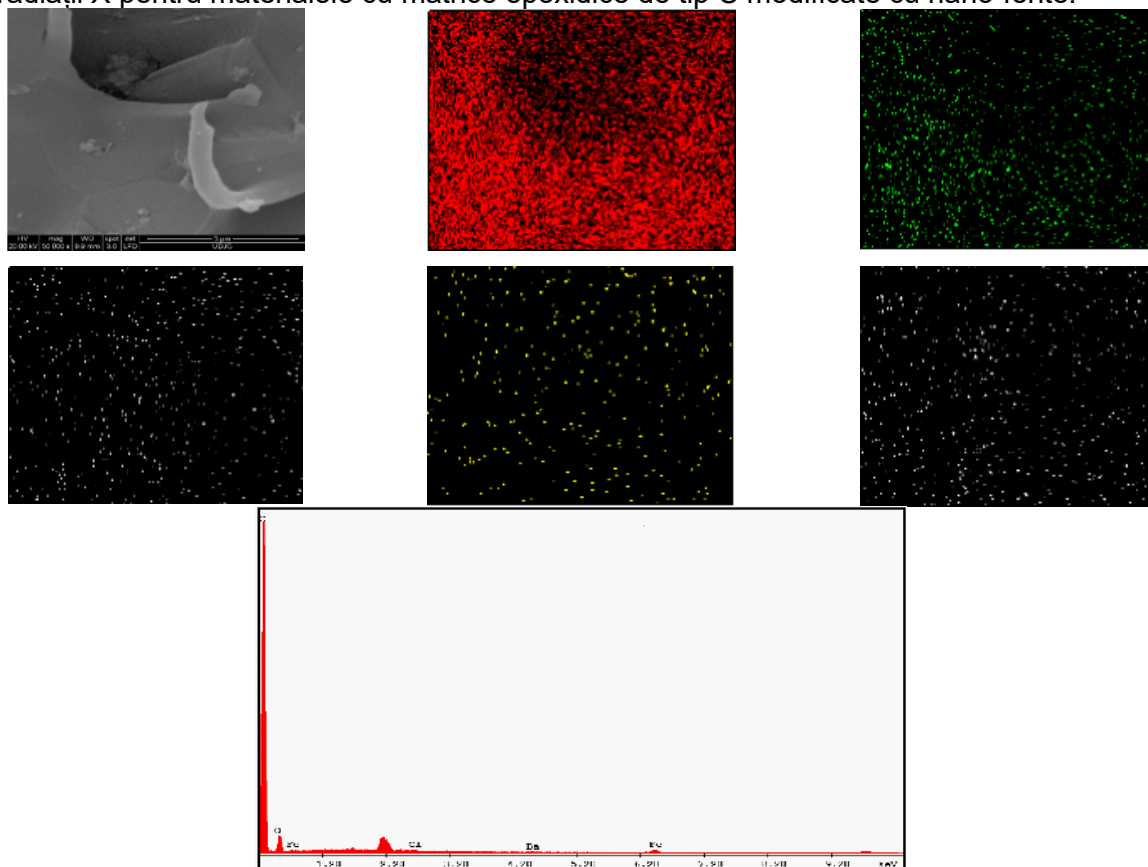


Figura 3.5. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul C1 (X50000).

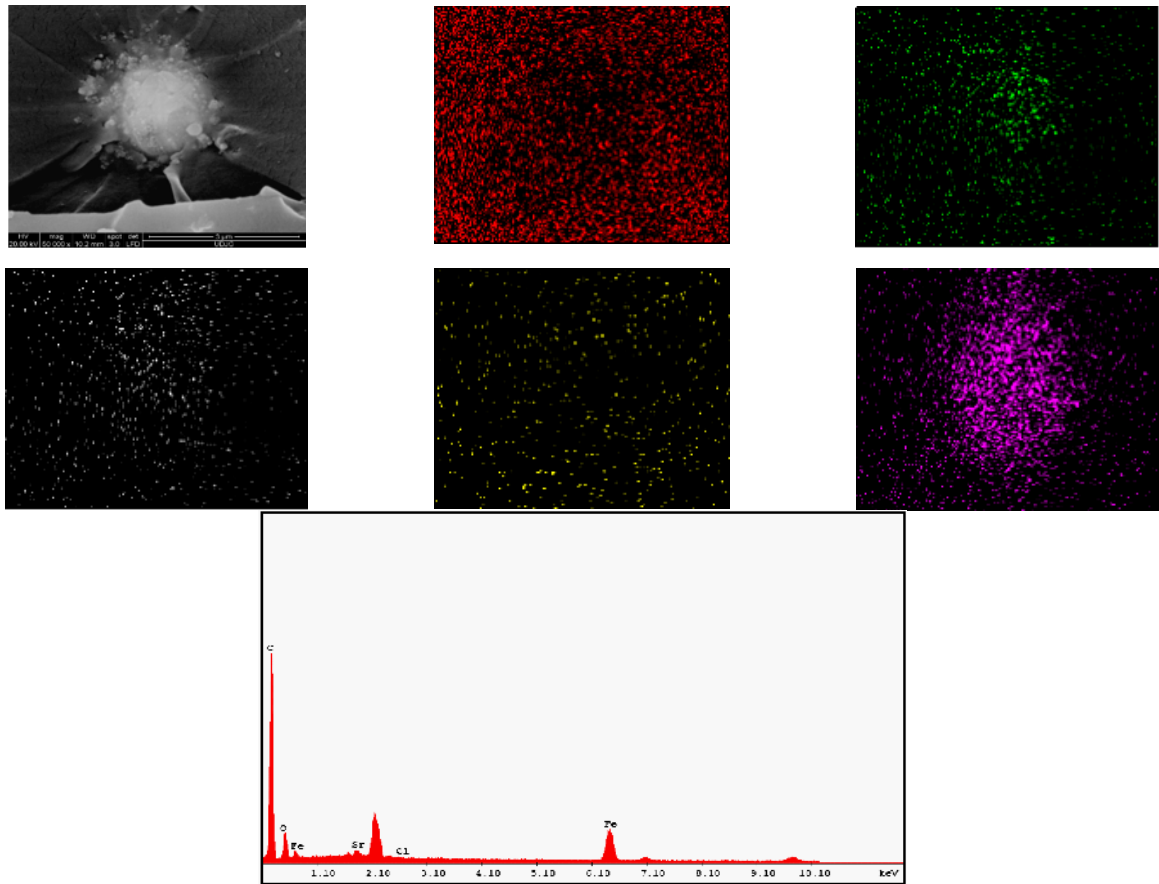


Figura 3.6. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul C2 (X50000).

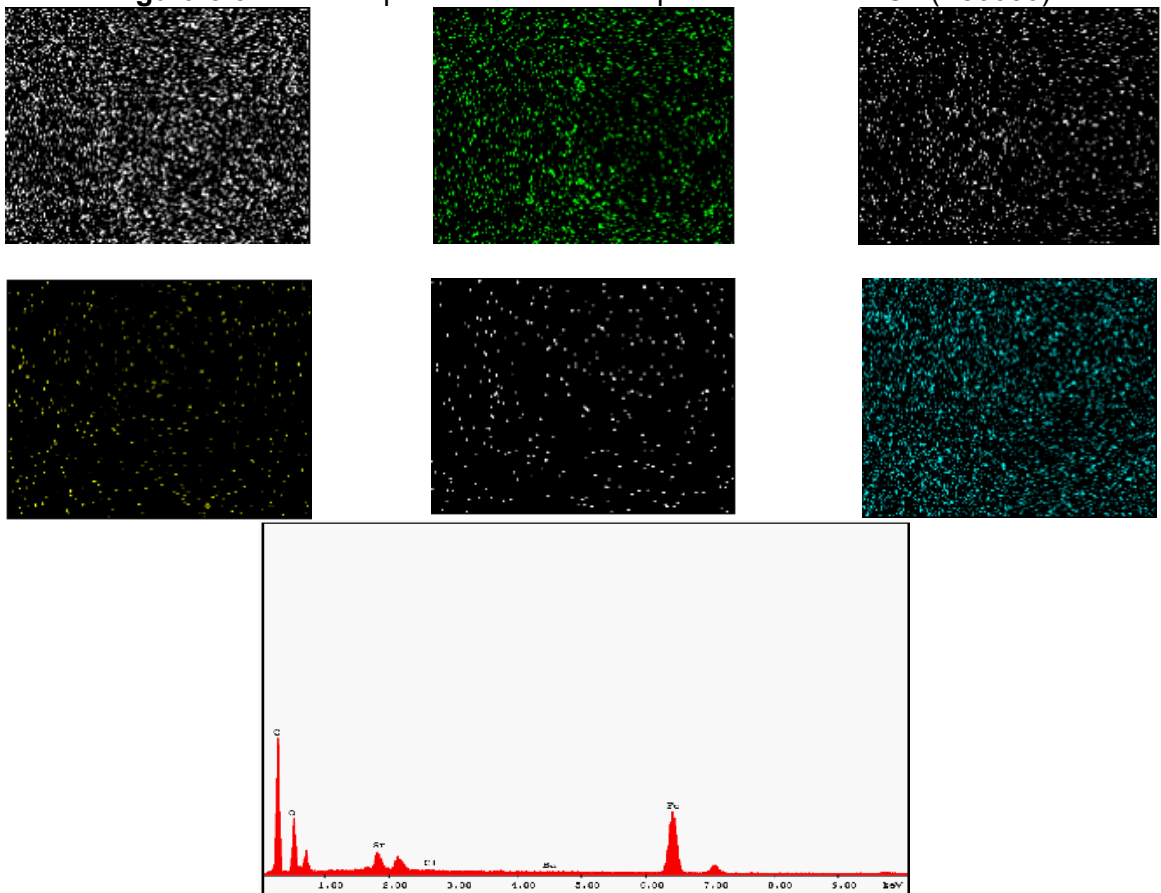


Figura 3.7. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul C3 (X50000).

După cum se poate observa cea mai importantă prezență este aceea a carbonului, urmat de oxigen (prezent și în structura polimerului și în compoziția feritelor).

În general, imaginile SEM au fost centrate pe cele mai strălucitoare puncte de pe suprafață (zone cu concentrații metalice mari) .

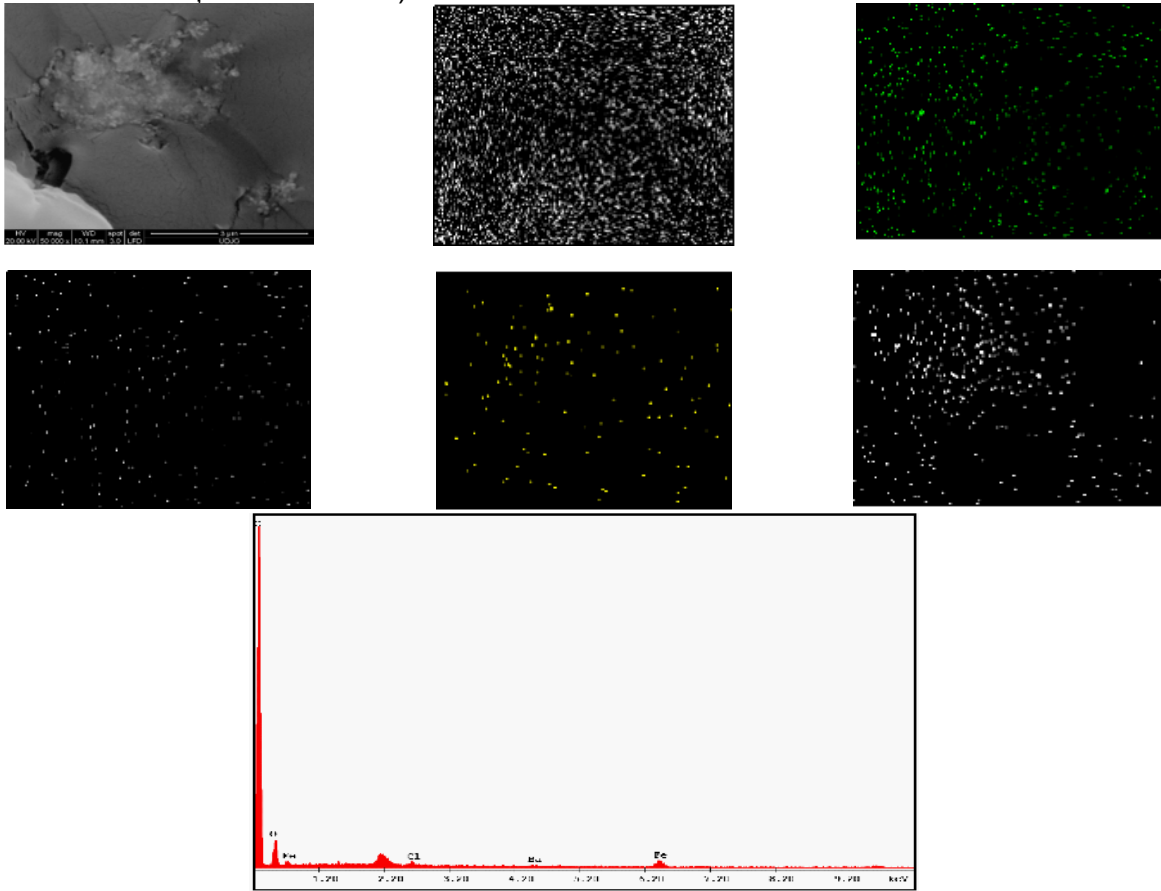


Figura 3.9. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul E1 (X50000).

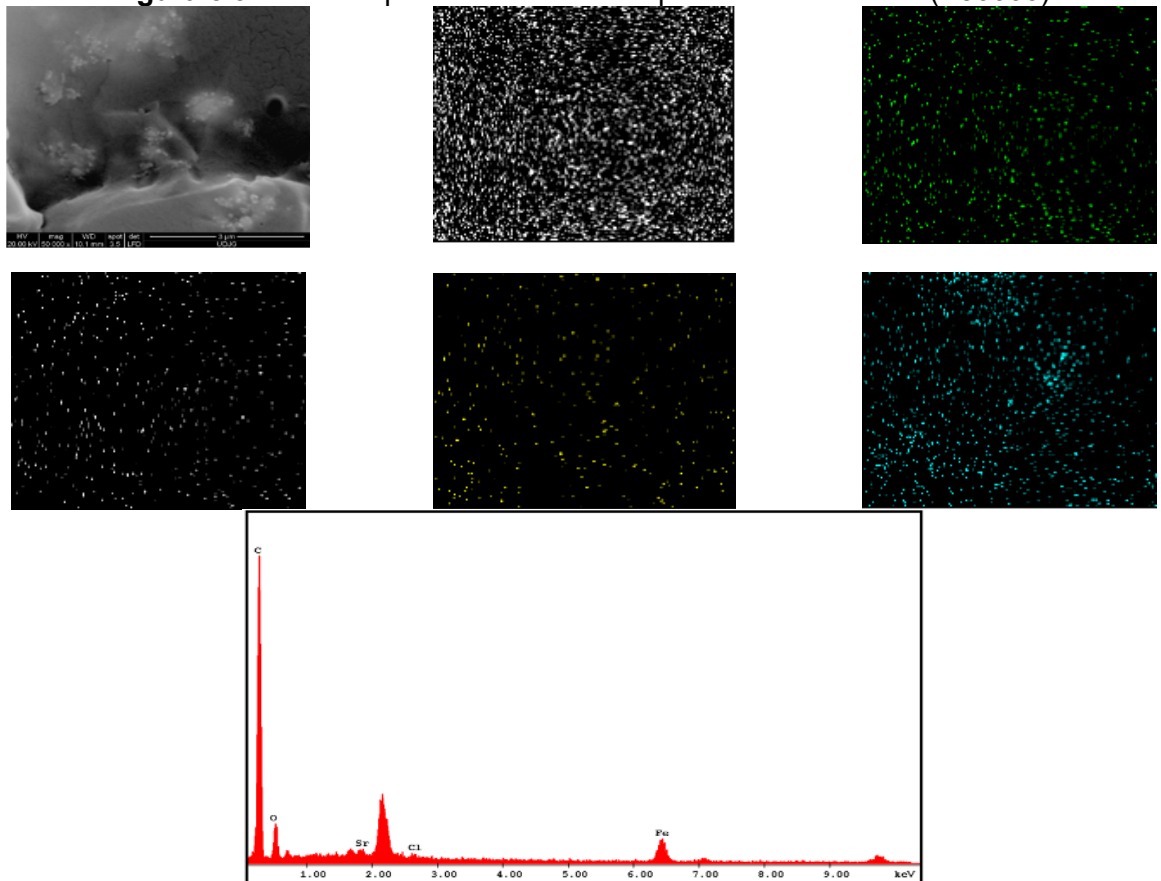


Figura 3.10. Analiza EDAX-SEM pentru materialul E2 (X50000).

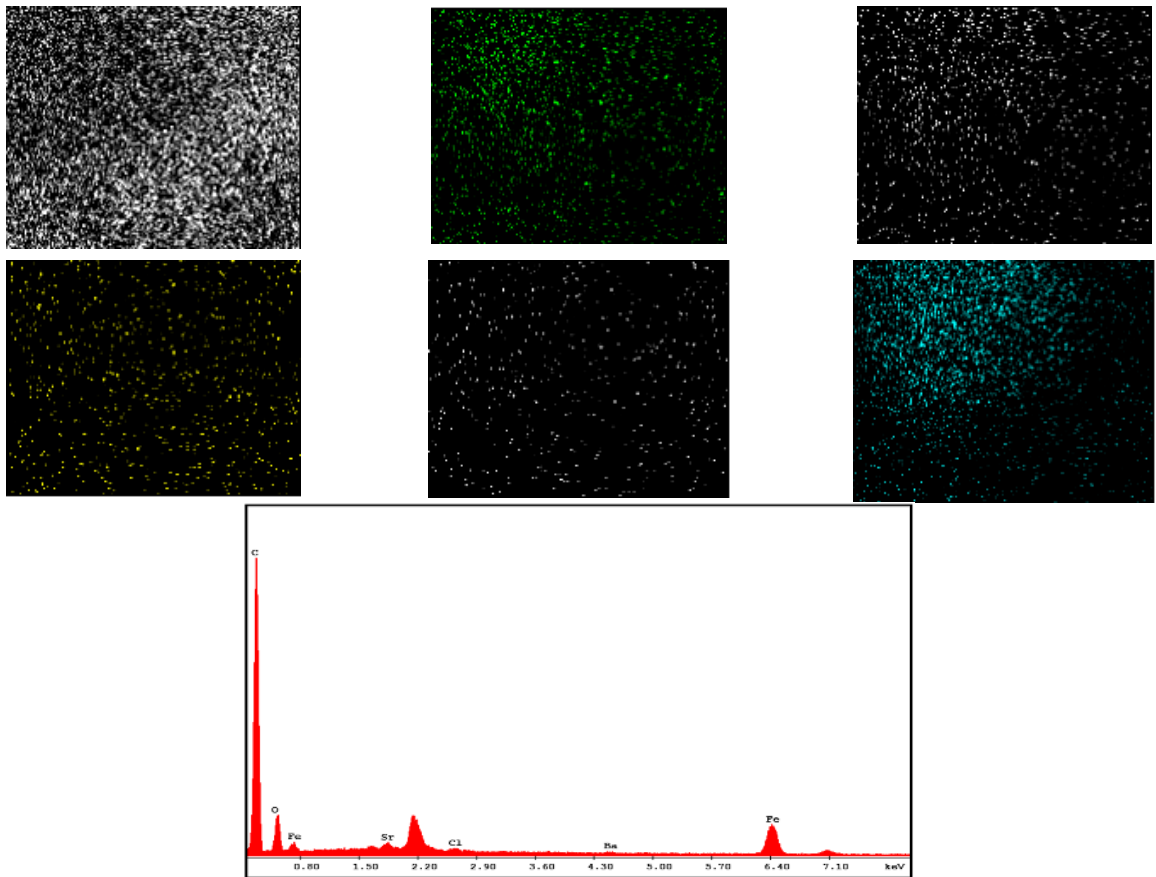


Figura 3.11. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul E3 (X50000).

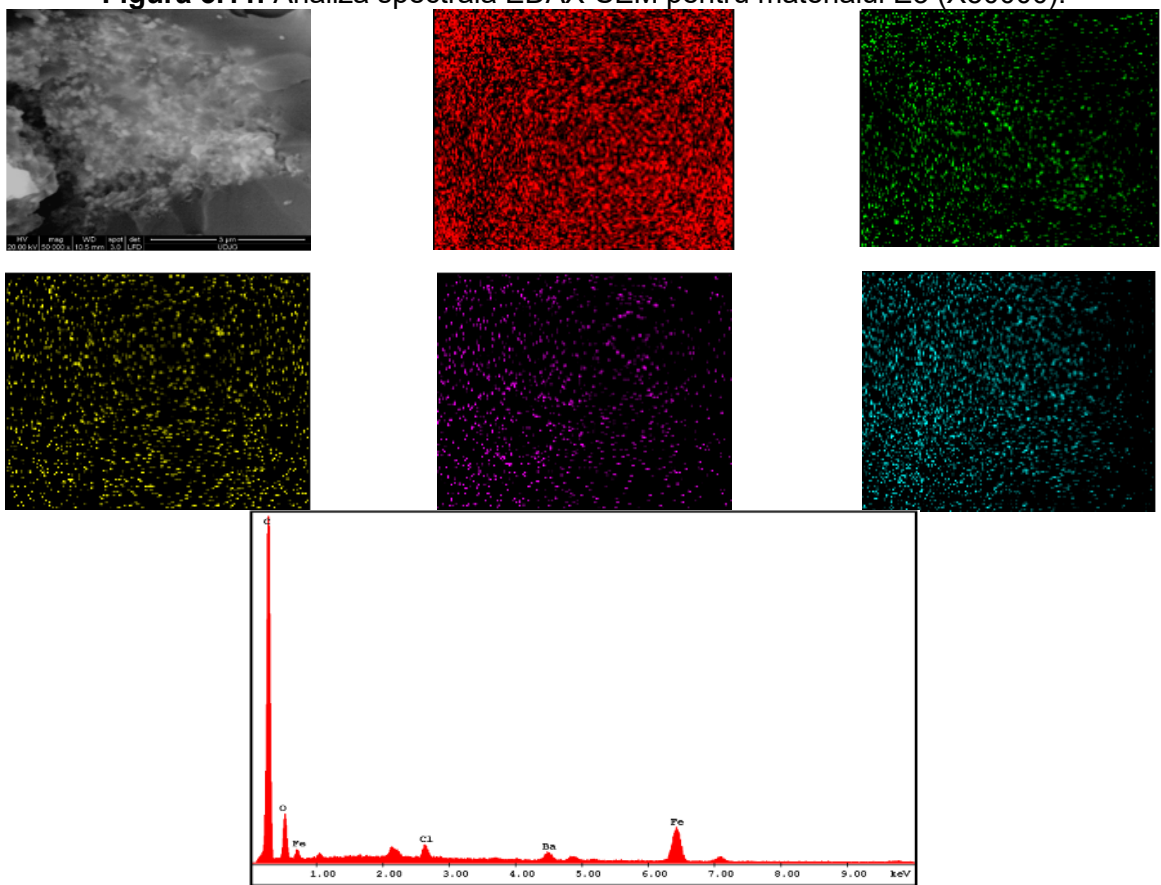


Figura 3.13. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul HT1 (X50000).

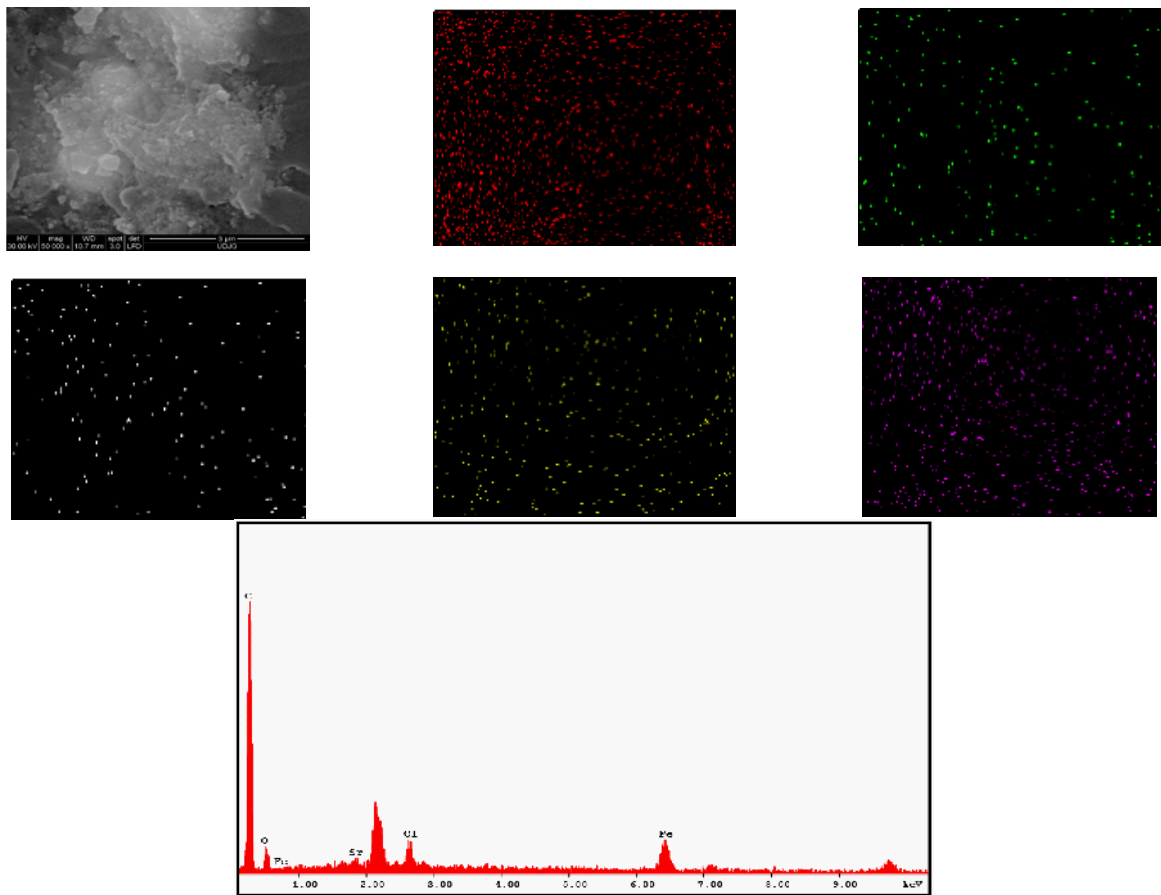


Figura 3.14. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul HT2 (X50000).

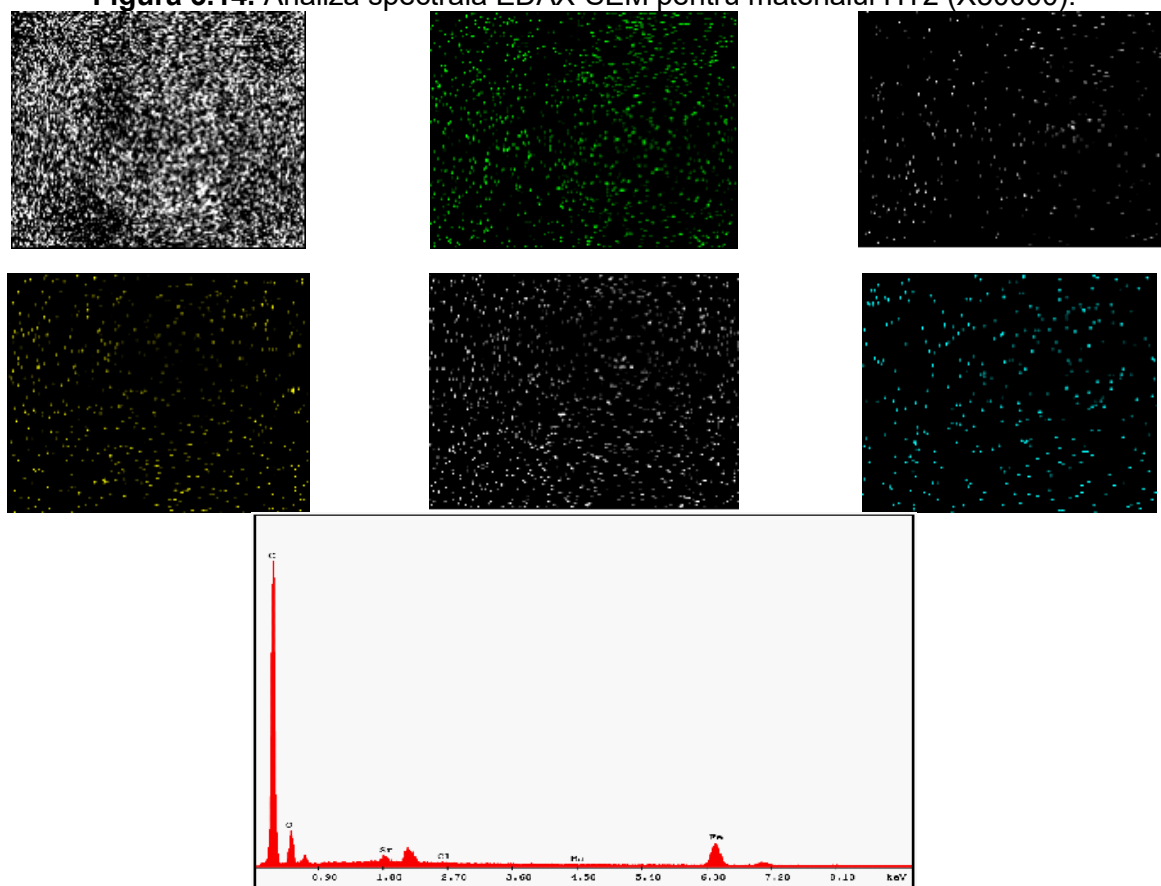


Figura 3.15. Analiza spectrală EDAX-SEM pentru materialul HT2 (X50000).

O analiză a imaginilor suprafețelor de fractură ale celor trei polimeri evidențiază diferențe morfologice care țin de natura fiecăruia dintre ei. Dat fiind faptul că fracturile au fost realizate în același mod, aspectul diferit al fracturilor denotă diferențe între chimii acestora și, ca și consecință, diferențele în ceea ce privește proprietățile mecanice ale acestora.

În urma analizării unui număr redus de zone a materialelor formate, se poate observa că nano-particulele de ferită introduse în vederea modificării proprietăților sistemului epoxidice, au avut o dispersie diferită. Acest fapt se datorează pe deoparte tipului de agent de modificare și pe de altă parte concentrației acestuia în volumul materialului format.

3.6. Concluzii

Microscopia Raman reprezintă un instrument de analiză nedistructivă și sensibilă în același timp, capabilă să ofere o identificare rapidă a speciilor chimice prezente în materialul analizat.

Cartarea microscopică Raman s-a dovedit a fi o metodă eficientă și eficace în același timp în vederea caracterizării compoziției materialului format. Analiza Raman permite accesul la informații asociate lungimilor de undă cuprinse între 2-100 μm , ceea ce a făcut ca acest tip de analiză să constituie o tehnică ideală pentru studierea materialelor formate.

Materialele au fost analizate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM) și prezentate din punct de vedere morfologic.

Cu ajutorul analizelor razelor X dispersate (EDAX), a putut fi posibilă decelarea nano-particulelor de ferită barică și ferită stronțică în volumul materialelor cât și caracterizarea materialului din punct de vedere calitativ și cantitativ.

Gradul de includere a nano-particulelor atât din punct de vedere calitativ cât și din punct de vedere cantitativ, este relativ mic.

CAPITOLUL 4.

ANALIZA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE MATERIALELOR COMPOZITE MODIFICATE CU NANO-FERITE

4.1. Generalități

4.2. Teste de compresiune

Încercările mecanice la compresiune ale materialelor compozite formate s-au realizat pe mașina de încercări mecanice model INSTRON 8030. Determinarea caracteristicilor materialelor compozite testate a fost posibilă cu ajutorul soft-ului Bluehill 3.

Testele de compresiune au fost realizate cu viteza de deplasare de 1,3 mm/min. Au fost efectuate un număr de cinci încercări pentru fiecare dintre materialele studiate iar rezultatele numerice prezentate reprezintă valorile medii ale celor obținute pentru fiecare epruvetă în parte.

4.3. Rezultate și discuții

În continuare sunt prezentate curbele forța de apăsare – grad de comprimare pentru materialele cu matrice epoxidice modificate cu nano-particule de ferită, în vederea determinării influenței celor două tipuri de ferite (barică și stronțică) asupra comportamentului la compresiune în trei puncte. Pentru fiecare material a au fost efectuate în medie cinci teste (figura 4.1., figura 4.2. și figura 4.3.).

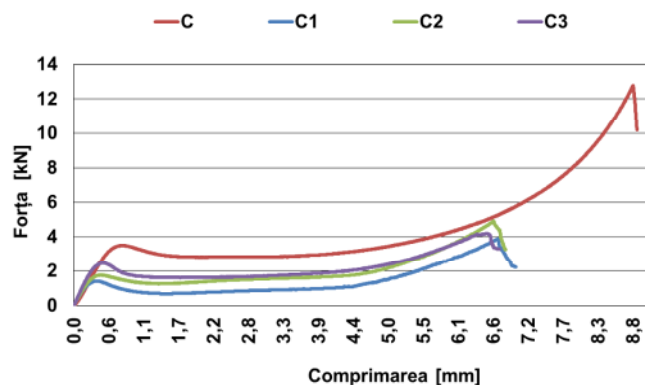


Figura 4.1. Comportarea la compresiune a materialelor cu matrice epoxidice de tip C.

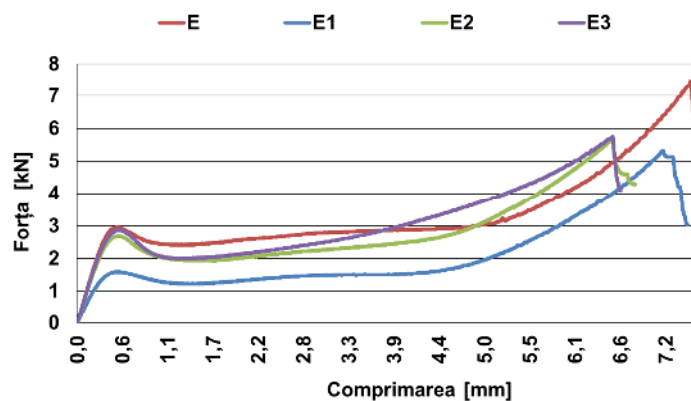


Figura 4.2. Comportarea la compresiune a materialelor cu matrice epoxidice de tip E.

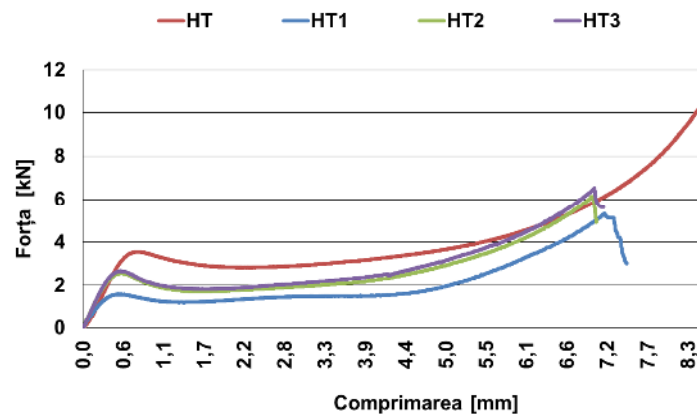


Figura 4.3. Comportarea la compresiune a materialelor cu matrice epoxidice de tip HT.

În figura 4.4. și figura 4.5. sunt reprezentați cei mai semnificativi parametri ce pot oferi informații cu privire la comportarea materialelor cu matrice epoxidice de tip C modificate comparativ cu sistemul nemodificat, în timpul testelor mecanice de compresiune. Acești parametri au fost obținuți pe baza curbelor prezentate în figura 4.3.

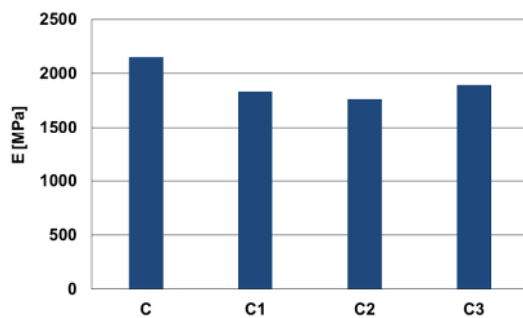


Figura 4.4. Modulul de elasticitate la compresiune a materialelor cu matrice epoxidice de tip C.

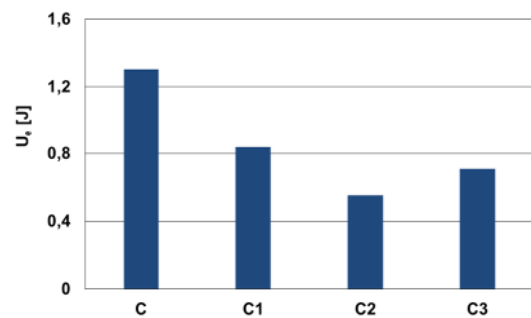


Figura 4.5. Energia la limita de elasticitate a materialelor cu matrice epoxidice de tip C.

În figura 4.6. și figura 4.7. sunt reprezentate grafic valorile modului de elasticitate și încărcarea la compresiune, în funcție de comportamentul materialele cu matrice epoxidice de tip E, prezentat în figura 4.4. În ambele cazuri valorile parametrilor determinați pentru materialele nemodificate (E) prezintă cele mai mari valori comparativ cu materialele nemodificate. Dacă se studiază materialele E2 și E3 se poate observa o valoare aproximativ egală a modului de elasticitate în ciuda diferențelor de concentrație a agentului de modificare. Acest tip de comportament ar putea fi explicat presupunând că există o înaltă calitate a interfeței polimer – ferită stronțică. Acest fapt conduce la ideea că, rășina epoxidică de tip E modificată cu cele două tipuri de agent de modificare conferă materialului compozit format (E3) posibilități de utilizare în medii ce pot cuprinde solicitări mecanice.

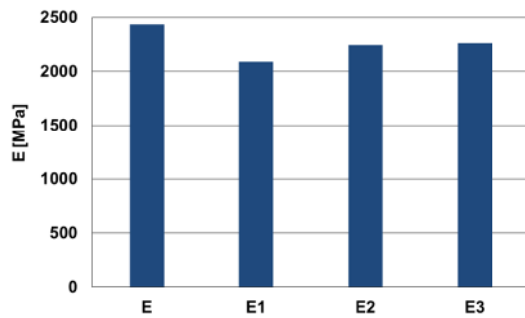


Figura 4.6. Modulul de elasticitate la compresiune a materialelor cu matrice epoxidice de tip E.

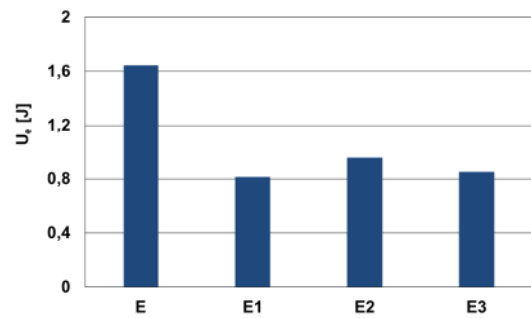


Figura 4.7. Energia la limita de elasticitate a materialelor cu matrice epoxidice de tip E.

În figura 4.8. și figura 4.9. sunt evidențiați doi parametri ce rezultă de pe curbele analizate în figura 4.3., care evidențiază comportamentul materialelor cu matrice epoxidice de tip HT și efectul agentului de modificare asupra proprietăților la compresiune.

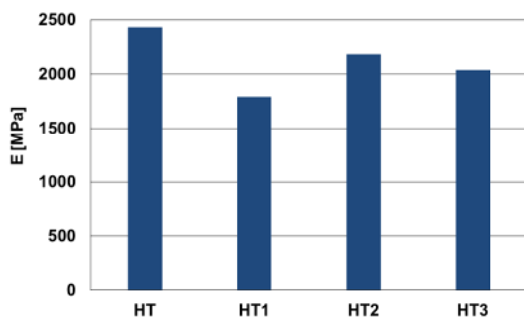


Figura 4.8. Modulul de elasticitate la compresiune a materialelor cu matrice epoxidice de tip HT.

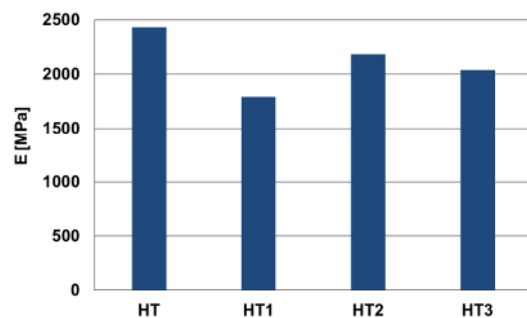


Figura 4.9. Energia la limita de elasticitate a materialelor cu matrice epoxidice de tip HT.

Pentru materialele cu matrice epoxidice de tip HT modificate, agentul de modificare ferită stronțică din componența materialului HT2 conferă acestuia o bună comportare mecanică la compresiune, în timp ce agentul de modificare ferită barică din componența materialului HT1 reduce proprietățile elastice la compresiune, fapt evidențiat de valorile modulului de elasticitate la compresiune (figura 4.8.) și energia la limita de elasticitate (figura 4.9.).

În cazul materialelor cu matrice epoxidice de tip E prezența feritei stronțice anulează efectele feritei barice în timp ce în cazul materialelor cu matrice epoxidice de tip HT efectul este invers. Dacă se ia în considerare faptul că toate materialele au fost formate în aceleași condiții, cu respectarea aceluiași proporții ale agenților de modificare, se poate concluziona faptul că ferita stronțică este propusă spre utilizare în vederea formării materialelor compozite cu proprietăți speciale.

4.4. Teste de încovoiere

Încercările mecanice la încovoiere ale materialelor compozite formate s-au realizat pe mașina de încercări mecanice model INSTRON 8030. Determinarea caracteristicilor materialelor compozite testate a fost posibilă cu ajutorul soft-ului Bluehill 3.

Încercările la încovoiere în trei puncte au fost efectuate conform standardului SR EN ISO 14125, pe epruvete cilindrice (110x8 mm) așa cum este prezentat în figura 4.13. Viteza de deplasare a poansonului a fost 5 mm/s. Au fost efectuate un număr de cinci încercări de încovoiere pentru fiecare dintre materialele formate.

4.5. Rezultate și discuții

Din reprezentarea grafică a curbelor încărcare – alungire, a materialelor cu matrice epoxidice de tip C, se poate observa că funcție de tipul agentului de modificare utilizat, comportamentul materialelor este diferit. Astfel dacă se face comparație între sistemul epoxidic nemodificat și materialele modificate se observă că prezența agentului de modificare a condus la înrăutățiri de tipul neomogenității, în structura materialului, astfel rezultatele mecanice la încovoiere, fiind slabe. Dacă se realizează comparații între materialele modificate, se poate observa că cele mai bune răspunsuri în urma încovoierii în trei puncte, au fost oferite de către materialul C3 modificat cu cele două tipuri de agent de modificare (ferită barică și ferită stronțică).

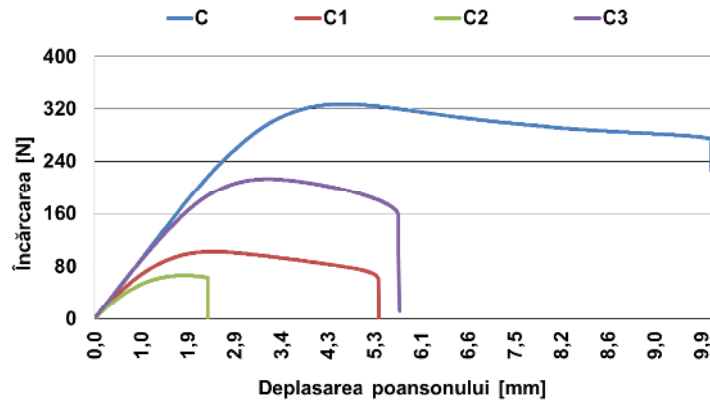


Figura 4.14. Comportarea la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip C.

Acest aspect poate conduce la ideea formării interfeței agent de modificare – sistem epoxidic, fenomen ce nu este întâlnit în cazul materialelor C1 și C2. Acestea din urmă conțin același agent de modificare în proporție de 5%, utilizat separat.

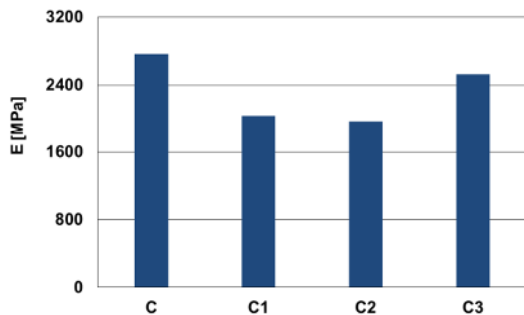


Figura 4.15. Modulul aparent de elasticitate la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip C.

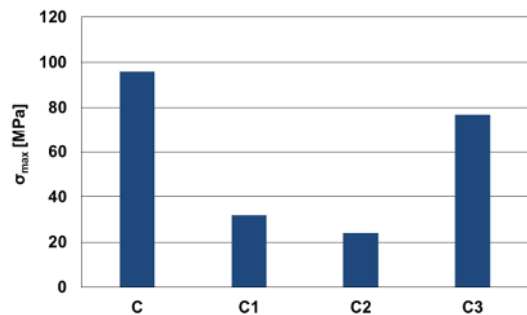


Figura 4.16. Solicitarea maximă la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip C.

În figura 4.17. sunt prezentate curbele încărcare – alungire, în urma efectuării testelor mecanice de încovoiere pentru materialele cu matrice epoxidice de tip E.

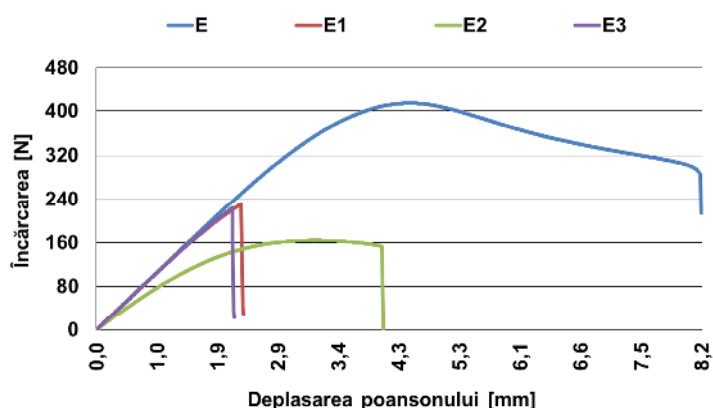


Figura 4.17. Comportarea la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip E.

Din reprezentarea curbei încărcare – alungire pentru materialele cu matrice epoxidice de tip E, (figura 4.17.), se poate observa un comportament complet diferit al materialelor modificate, comparativ cu sistemul epoxidic nemodificat. Dacă, comparația se realizează strict pe materialele modificate, atunci putem afirma că, materialele E1 și E3, prezintă rezistență la încărcare bună, comportament elastic apropiat de cel al sistemului epoxidic nemodificat, în timp ce materialul E2 prezintă proprietăți slabe pe zona elastică, dar comparativ cu celelalte două materiale modificate prezintă un comportament plastic mai bun.

În figura 4.18. și figura 4.19. sunt prezentați doi parametri importanți care pot oferi informații cu privire la comportamentul materialelor cu matrice epoxidice de tip E modificate cu nano-ferite: modulul aparent de elasticitate și solicitarea maximă la încovoiere.

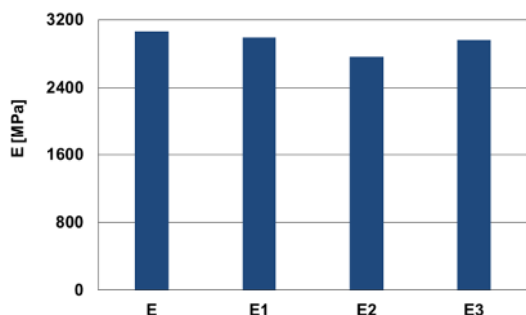


Figura 4.18. Modulul aparent de elasticitate la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip E.

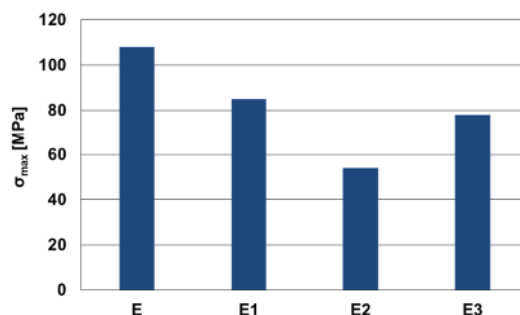


Figura 4.19. Solicitarea maximă la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip E.

Prin realizarea unei comparații a comportamentului acestor materiale studiate, se observă valori foarte apropiate ale modului aparent de elasticitate. Valorile cele mai bune au fost înregistrate în cazul materialului E1 (unde agentul de modificare a interacționat foarte bine cu polimerul) și respectiv materialul E2 (unde ferita barică a reușit să substituie în mare parte proprietățile feritei stronțice), conferindu-i astfel materialului format proprietăți elastice deosebite, (figura 4.18.)

În figura 4.20. sunt prezentate curbele încărcare – alungire, în urma efectuării testelor mecanice de încovoiere pentru materialele cu matrice epoxidice de tip HT.

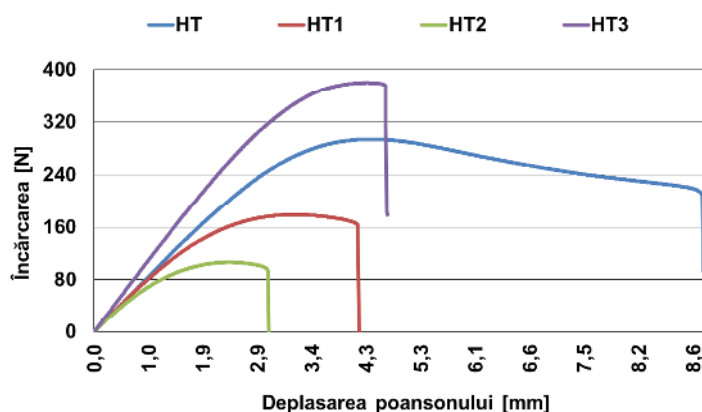


Figura 4.20. Comportarea la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip HT.

Pentru materialul HT ce reprezintă sistemul epoxidic nemodificat și materialul HT3 care conține combinații ale celor două tipuri de agent de modificare, valorile modului de elasticitate sunt aproximativ identice (figura 4.21.). Dacă facem referire la proprietățile mecanice ale acestor două tipuri de materiale vom observa că materialul HT3 prezintă și rezistență bună la încovoiere (figura 4.22.), fapt ce se datorează cantității de agent de modificare și a proprietăților mecanice ale acestora.

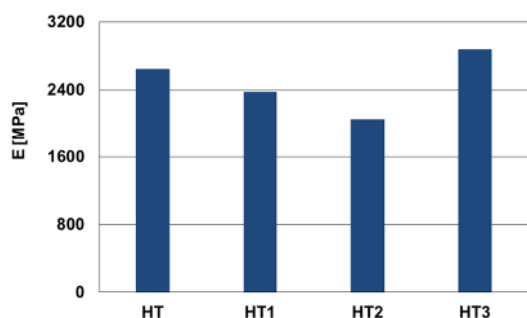


Figura 4.21. Modulul aparent de elasticitate la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip HT.

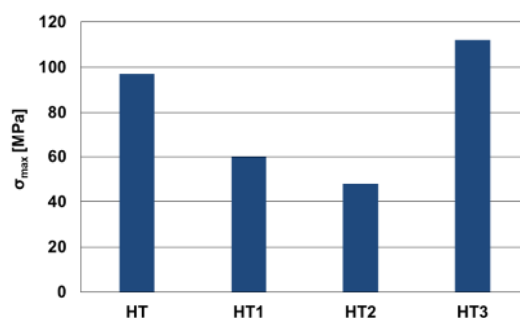


Figura 4.22. Solicitarea maximă la încovoiere a materialelor cu matrice epoxidice de tip HT.

În urma analizării graficelor rezultate după efectuarea testelor de încovoiere în trei puncte, reiese faptul că, prezența agentului de modificare poate influența polimerizarea materialului prin îmbunătățirea sau înrăutățirea calității interfeței, matrice – agent de modificare.

4.6. Teste tribologice

Caracterizarea tribologică a materialelor cu matrice epoxidice modificate cu nano-particule de ferită a cărui procedeu de formare este prezentat în (Capitolul 2 – Matrice epoxidice modificate cu nano-ferite), a fost realizată cu ajutorul aparatului WAZAU Tribometer TRM 1000.

Testele tribologice au fost realizate pe modulul tip pin-on disc. Acest tribometru permite setarea și vizualizarea parametrilor de comandă, cât și a parametrilor mășurați (în timp real): viteza de rotație, timpul de testare, forța de încărcare, forța de frecare și coeficientul de uzură.

4.7. Rezultate și discuții

Din figura 4.25. se observă că în etapa de inițiere a procesului tribologic valorile coeficientului de frecare înregistrate sunt diferite pentru cele trei de regimuri studiate. Cele mai mici valori ale coeficientului de frecare pentru etapa de inițiere a procesului (running-in period) sunt observate în cazul regimului R1. Această valoare a coeficientului de frecare crește odată

cu scăderea forței aplicate, comportament așteptat, deoarece valorile coeficientului de frecare sunt invers proporționale cu valoarea forței normale aplicate.

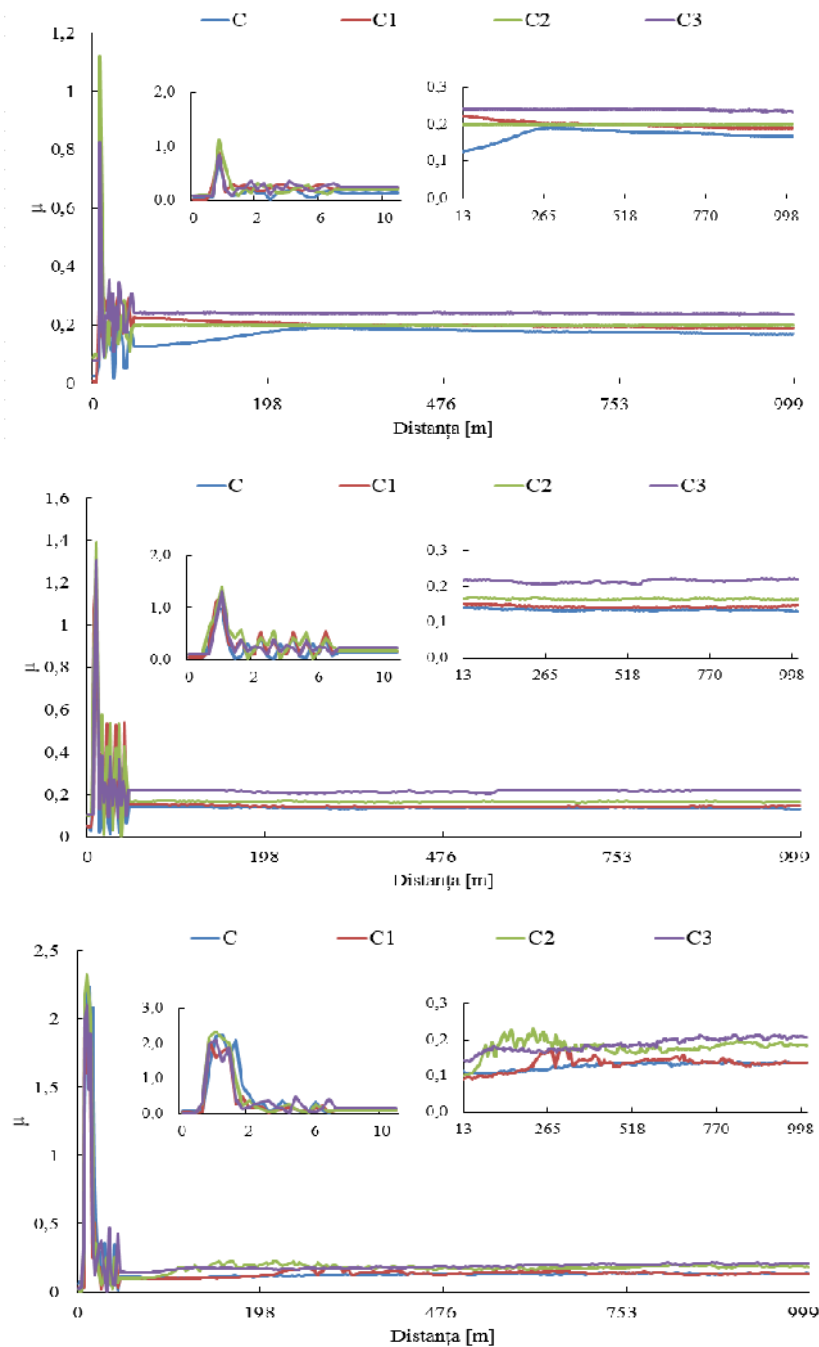


Figura 4.25. Comportarea tribologică a materialelor de tip C (sus: R1, mijloc: R2 și jos R3).

Evoluția coeficientului de frecare, funcție de distanța de alunecare pentru cele trei regimuri studiate în cazul materialelor cu matrice epoxidice de tip C, prezentată în figura 4.25. prezintă o ușoară descreștere odată cu scăderea valorilor forței normale aplicată, de la 0,1 (15N) la 0,18 (5N).

Oscilații ale coeficientului de frecare apar pe toată durata testului și în cazul acestor materiale cu matrice epoxidice de tip E, fiind mai puțin evidente în cazul materialelor care conțin cantități mici de agent de modificare (E1 și E2). Oscilațiile apar datorită proprietăților agentului de modificare care conduc la îndepărtarea acestuia de pe suprafața de contact.

Variația coeficienților de frecare cu distanța de alunecare pentru materialele cu matrice epoxidice de tip E este redată sub formă grafică în figura 4.28.

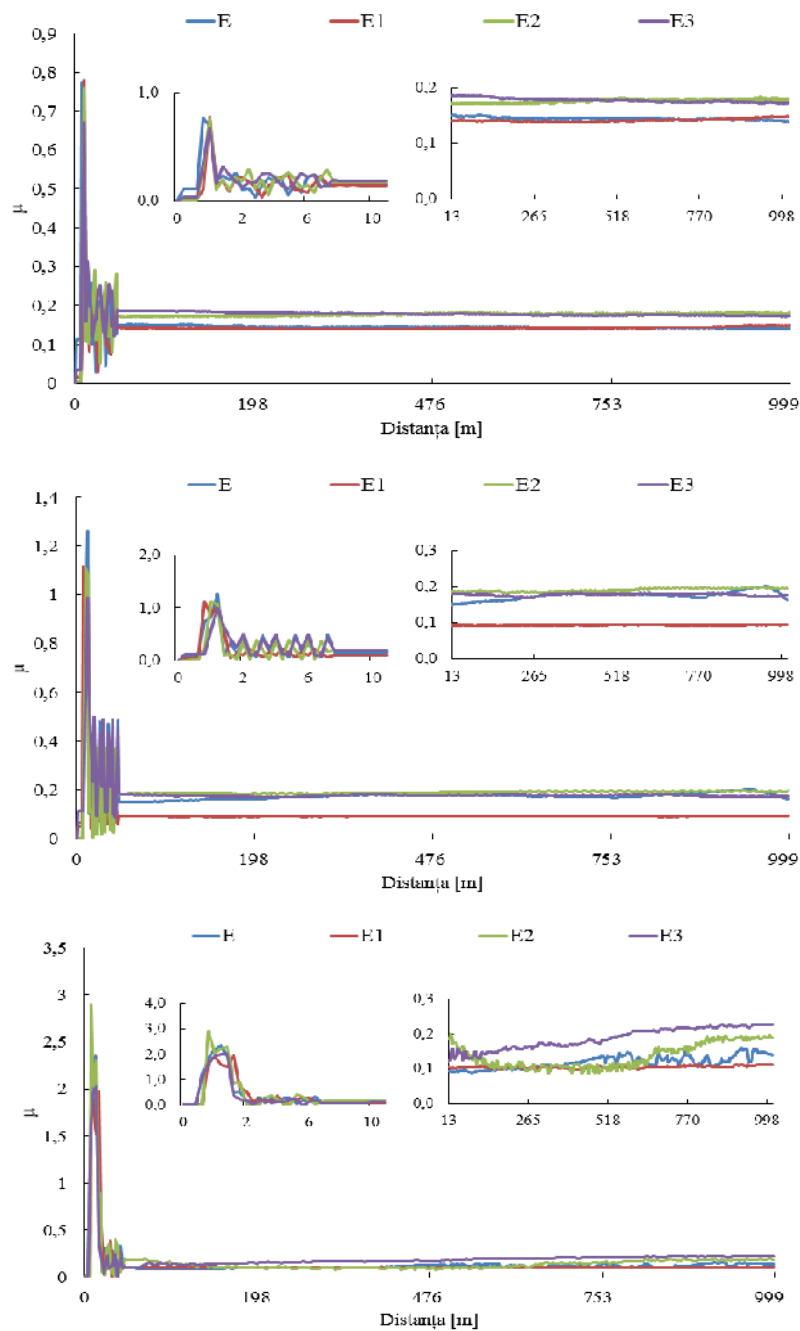


Figura 4.28. Comportarea tribologică a materialelor de tip E (sus: R1, mijloc: R2 și jos R3).

Din figura 4.28. se observă că valoarea coeficientului de frecare crește odată cu scăderea forței aplicate. Dacă se realizează comparație între sistemul nemodificat și materialele modificate se poate observa că cea mai mare valoare a coeficientului de frecare este înregistrată pentru regimul R2. Într-o oarecare măsură evoluția coeficientului de frecare pe toată distanța de alunecare este relativ stabilă, excepție făcând materialul E3 pentru regimul R1, unde este remarcată o scădere vizibilă a valorii coeficientului de frecare pe o distanță suficient de mare. Acest aspect este datorat fenomenului de smulgere de pe suprafața de contact a unei cantități de material, aspect întâlnit datorită interacțiunii celor două suprafețe dure aflate în contact pin – disc.

Comportamentul materialelor cu matrice epoxidice de tip HT, caracterizat în funcție de evoluția coeficientul de frecare pe lungimea de alunecare poate fi observat în figura 4.31.

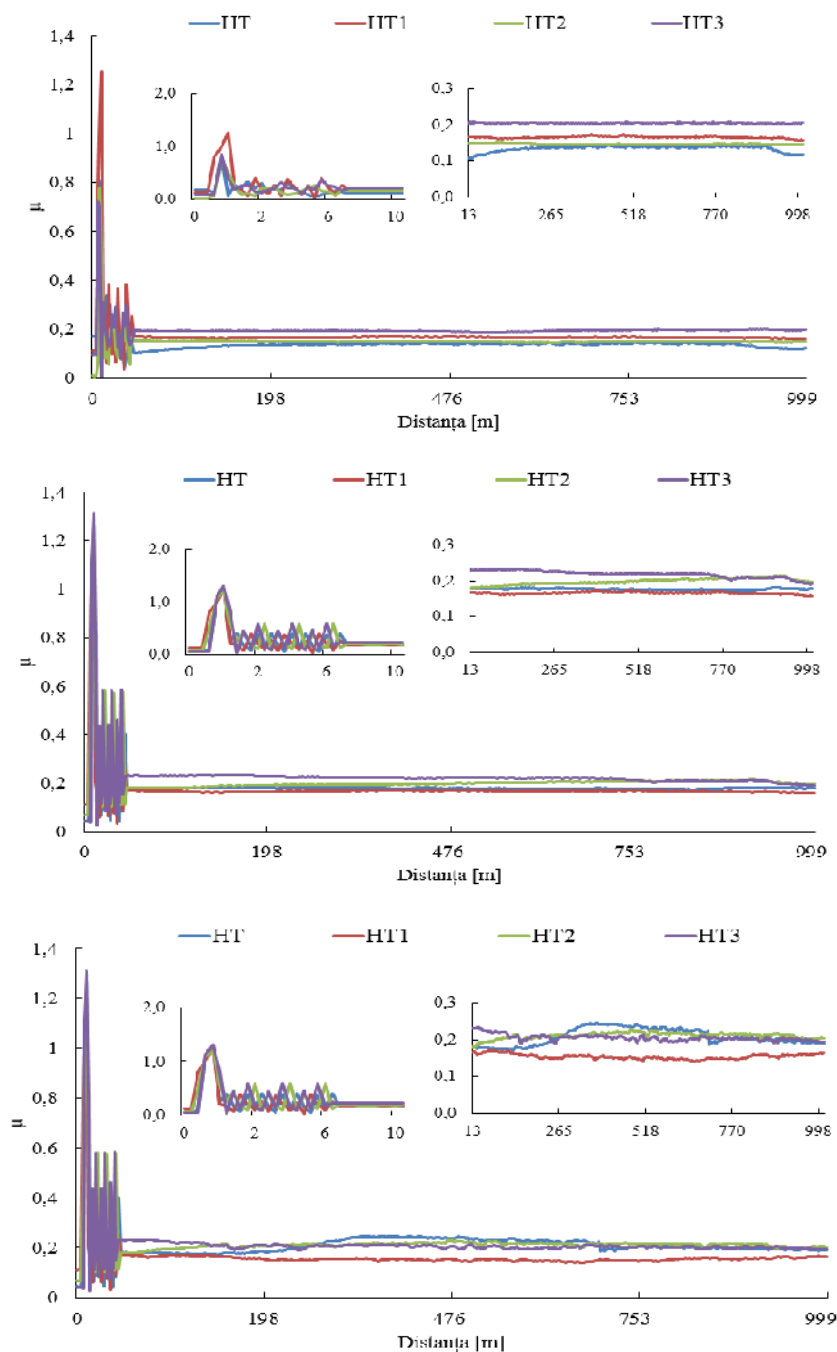


Figura 4.31. Comportarea tribologică a materialelor de tip HT (sus: R1, mijloc: R2 și jos R3).

Se remarcă faptul că materialele cu matrice epoxidice de tip HT nu respectă comportamentul tipic evoluției crescătoare al coeficientului de frecare, urmat de stabilizarea acestuia până la finalizarea testului.

4.8. Concluzii

În urma analizării rezultatelor obținute după încercările mecanice (compresiune, încovoiere și tribologie) a materialelor este posibilă conturarea următoarelor concluzii:

Încercările la compresiune a materialelor compozite modificate cu ferite au prezentat rezultate mecanice slabe din cauza prezenței agentului de modificare în volumul polimerului, ce joacă rol de concentrator de tensiuni.

Cantitatea de agent de modificare și dispersia uniformă a acestuia în volumul polimerului, conduc la îmbunătățirea proprietăților mecanice a materialelor formate.

Ferita barică, utilizată ca agent de modificare în cazul materialului C1, i-a conferit acestuia proprietăți scăzute la compresiune în etapa de deformare, fisurarea materialului s-a produs foarte repede, încă de la începerea testului, comparativ cu celelalte materiale C2 și C3, care au prezentat un comportament mai bun chiar și decât sistemul epoxidic nemodificat.

Indiferent de natura agentului de modificare utilizat, cantitatea și modul de dispersie în volumul polimerului, materialul compozit format suferă degradări vizibile.

Îmbunătățirea unor proprietăți sunt urmate în mod frecvent de o scădere a altor proprietăți.

Cele mai bune răspunsuri la încercarea de încovoiere în trei puncte le-au avut materialele cu matrice epoxidice de tip E, apoi materialele cu matrice de tip C urmate de materialele de tip HT.

Evoluția coeficientului de frecare pentru regimul de lucru R1 este slabă pentru toate materialele studiate indiferent de tipul matricei epoxidice.

Se observă o creștere invers proporțională a valorilor coeficientului de frecare cu valoare forței aplicate în timpul testelor tribologice.

Rata de uzură este foarte mică în cazul tuturor materialelor pentru regimurile de lucru R1 respectiv R2, unde valorile forțelor de lucru au fost cele mai mari 15 N și 10 N.

CAPITOLUL 5.

ANALIZA PROPRIETĂȚILOR TERMICE ȘI HIDRO-TERMICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE MODIFICATE CU NANO-FERITE

5.1. Generalități

5.2. Determinarea căldurii specifice

În vederea determinării căldurii specifice a fost utilizat Calorimetrul cu Scanare Diferențială DSC 1 Mettler Toledo. Acest dispozitiv este dotat cu senzor ce are rol de a controla condițiile atmosferei din interiorul celulei și care asigură simetria corespunzătoare între proba de analizat și proba de referință.

5.3. Rezultate și discuții

În figura 5.1. sunt reprezentate curbele de absorbție a energiei (sub formă de căldură) a tuturor elementelor ce au contribuit la realizarea materialului compozit format, după cum urmează: materiale de bază sau rășină epoxidică, agentul de modificare sub formă de ferită barică respectiv ferită stronțică și materiale polimerice modificate. Aceste curbe au sunt formate din două cicluri de încălzire și două cicluri de răcire ale materialului pe un ciclu complet de temperatură cuprins între 30 – 150°C.

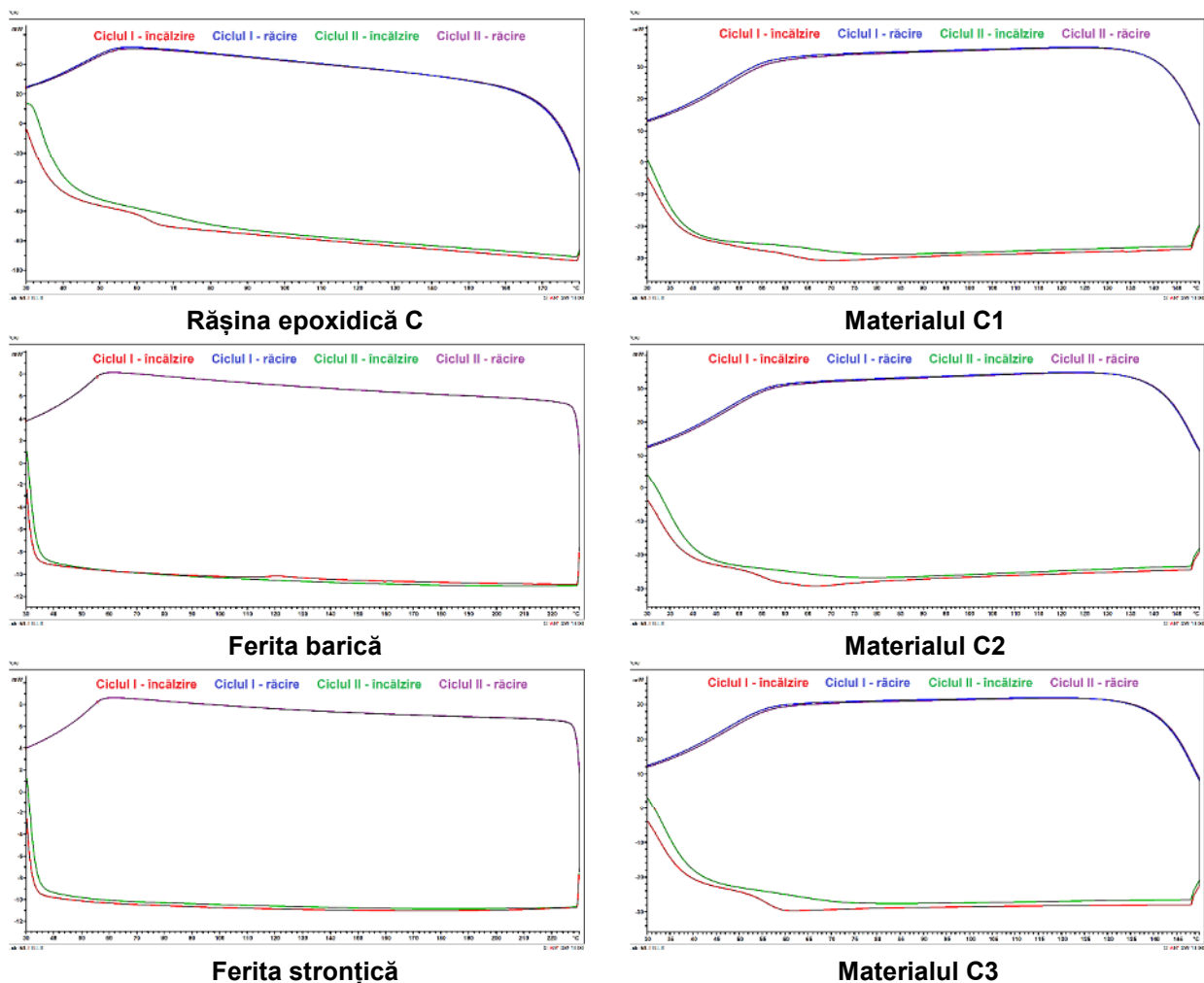


Figura 5.1. Curbele de absorbție a energiei (sub formă de căldură). Materiale de bază (stânga) și materiale polimerice modificate (dreapta)

Intervalul ce reprezintă interes în cadrul acestui studiu, pentru materialele cu matrice epoxidică modificată cu ferite este cuprins între 70 – 120 °C. Pentru acest palier de valori au fost realizate grafice comparative ale sistemului epoxidic omogen respectiv materialelor compozite modificate cu ferite ce conțin matrice epoxidice diferite (figura 5.2.).

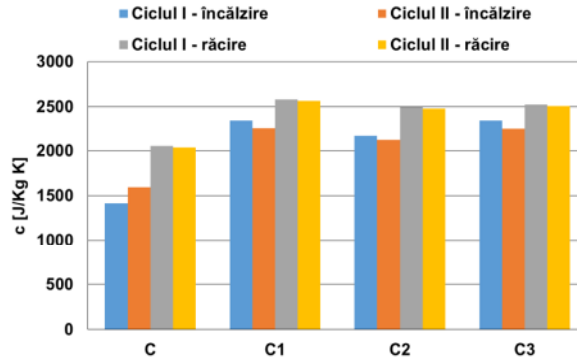


Figura 5.2. Căldura specifică determinată pe intervalul 70 – 120 °C pentru materialele cu matrice epoxidice de tip C.

Analizând curbele prezentate în figura 5.3. putem afirma că tipul de agent de modificare și combinația acestuia este una reușită, dovadă fiind curbele de absorbție de energie (sub formă de căldură), reprezentate în figura 5.3.

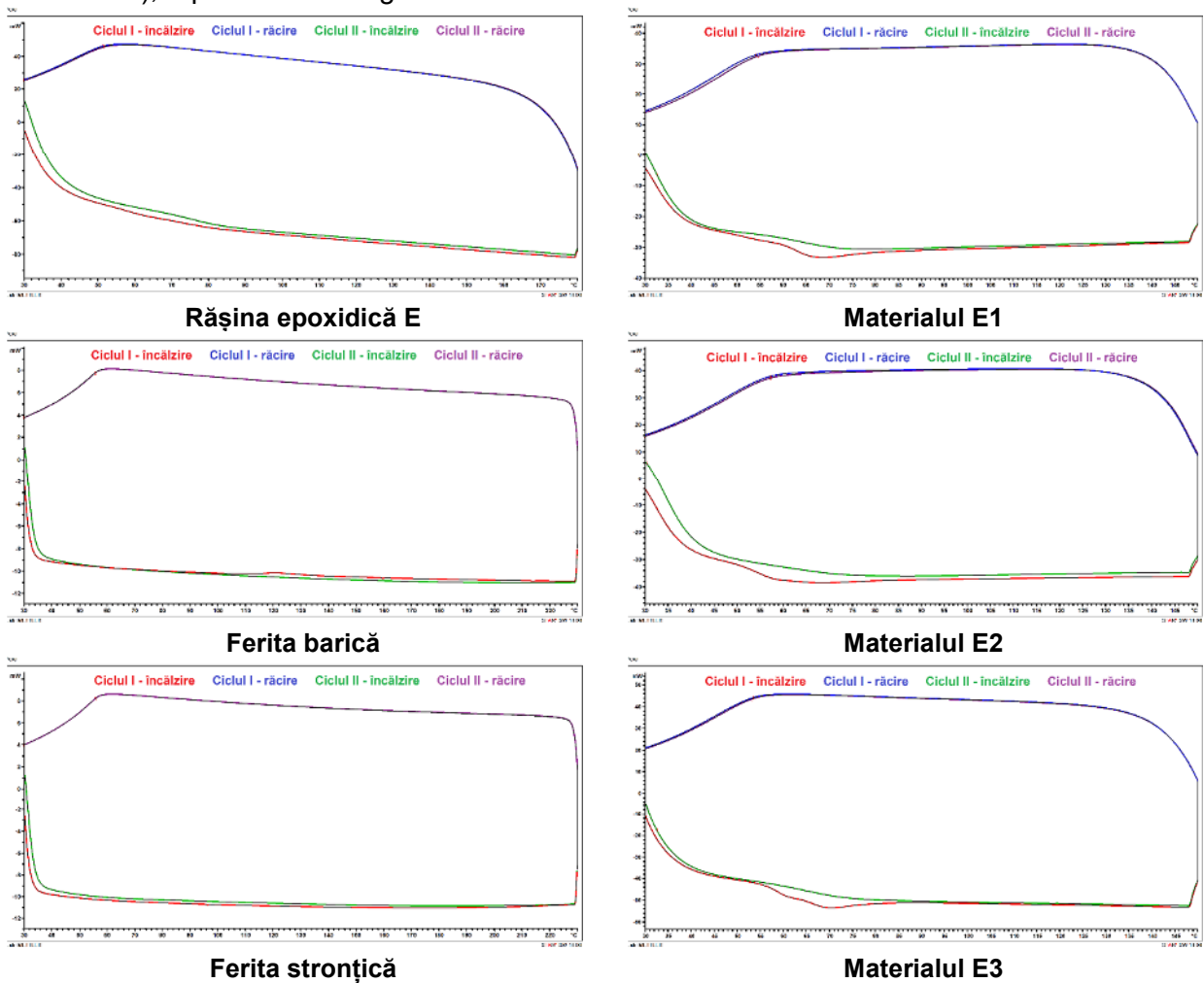


Figura 5.3. Curbele de absorbție a energiei (sub formă de căldură). Materiale de bază (stânga) și materiale polimerice modificate (dreapta).

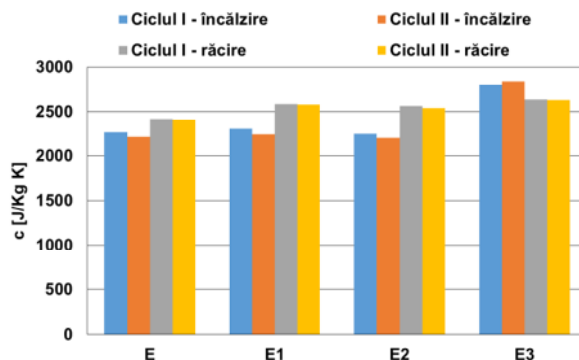


Figura 5.4. Căldura specifică determinată pe intervalul 70 – 120 °C pentru materialele cu matrice epoxidice de tip E.

În cazul materialelor cu matrice epoxidice de tip E se observă că, la încălzire, cantitatea de agent de modificare precum și combinația dintre agenții de modificare și matrice este una reușită. Astfel, se pot remarca valori crescute ale căldurii specifice pentru materialul E3 (figura 5.4.). La răcire nu s-au observat variații semnificative ale valorilor căldurii specifice pentru materialele cu matrice epoxidice de tip E.

Pe același interval de temperatură 70-120 °C care prezintă interes în cadrul acestui studiu, au fost realizate grafice sub forma unor histograme, prezentate în figura 5.6., unde se poate observa comportamentul materialelor modificate funcție de agentul de modificare și cantitatea utilizată.

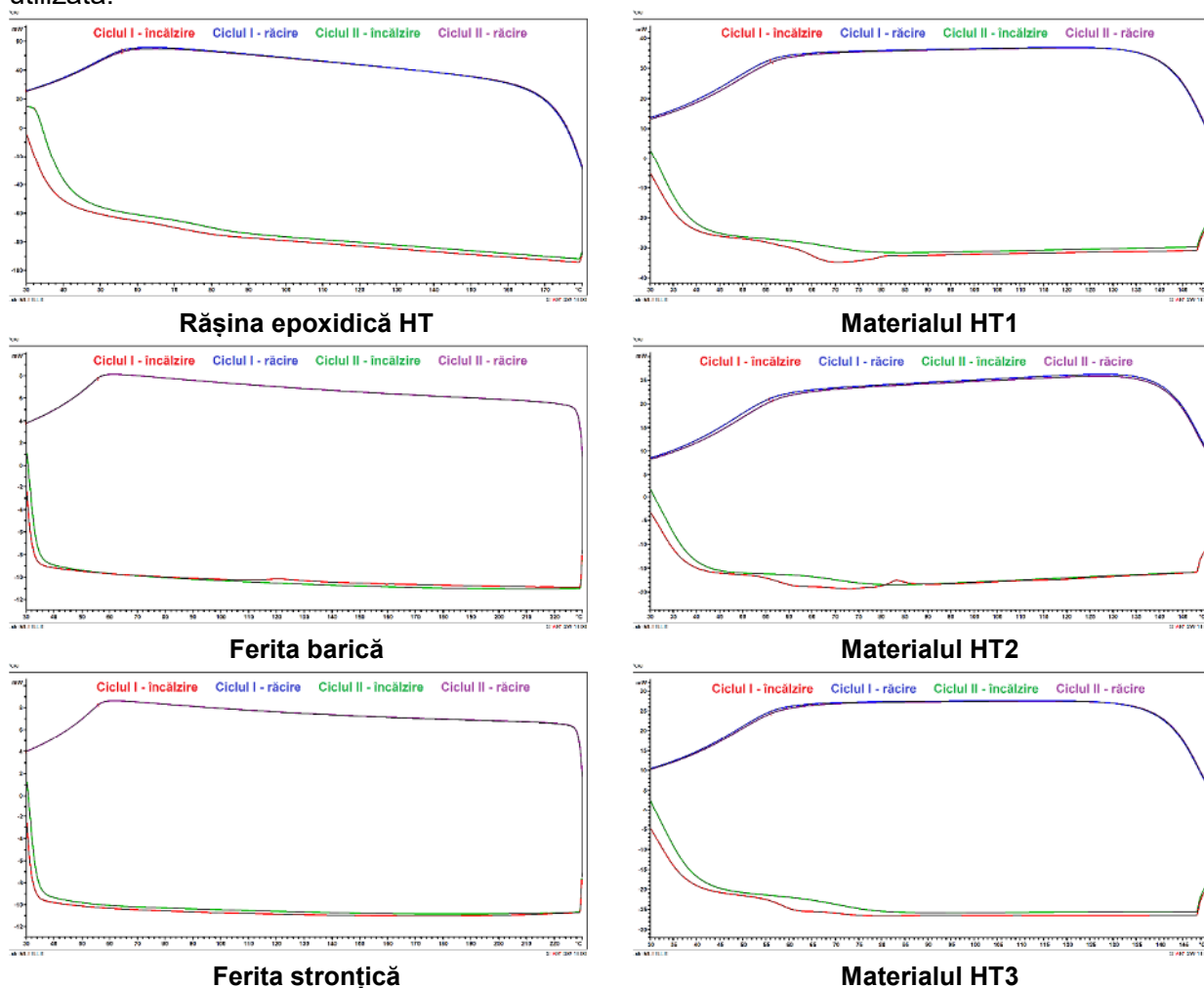


Figura 5.5. Curbele de absorbție a energiei (sub formă de căldură). Materiale de bază (stânga) și materiale polimerice modificate (dreapta).

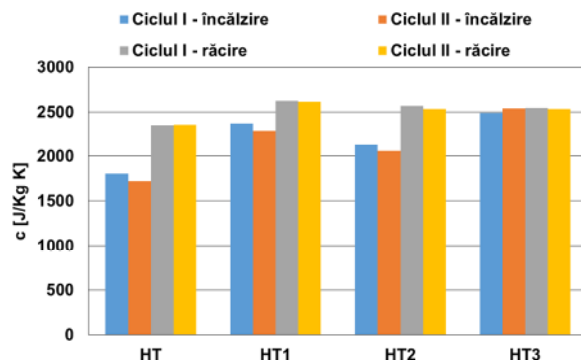


Figura 5.6. Căldura specifică determinată pe intervalul 70 – 120°C pentru materialele cu matrice epoxidice de tip HT.

Cele mai mari valori ale căldurii specifice, la încălzire au fost înregistrate pentru materialelor cu matrice epoxidice de tip HT modificată cu nano-particule de ferită barică, (materialele HT1 și HT3) (figura 5.6.). În cazul materialului HT3, media valorilor căldurii specifice pe intervalul studiat, poate fi influențată și de cantitatea de agent de modificare din structura polimerului. La răcire nu s-au observat variații semnificative ale valorilor căldurii specifice pentru materialele cu matrice epoxidice de tip HT, palierul valorilor căldurii specifice pentru materialele modificate menținându-se constant.

Înainte și după determinarea valorilor căldurii specifice, probele au fost cântărite în vederea stabilirii pierderii de masă. Această pierdere este influențată de: prezența apei reziduale din polimer sau alți compuși volatili, ce se află în masa polimerului sub formă de oxigen și dioxid de carbon rezultat în urma reacțiilor chimice (figura 5.7.).

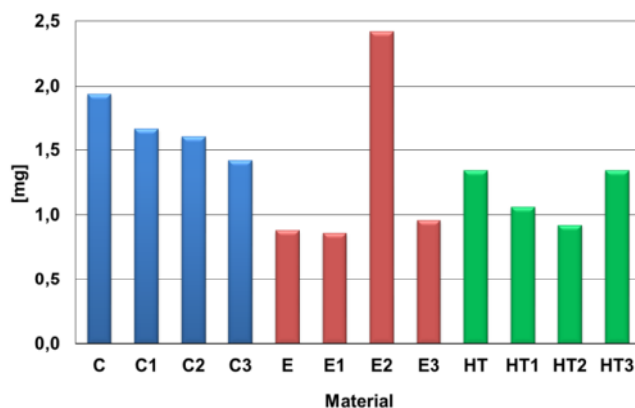


Figura 5.7. Pierderea de masă a materialelor compozite cu matrice epoxidice

În general cele mai mari valori ale pierderii de masă s-au înregistrat în cazul materialelor cu matrice epoxidice de tip C, iar cele mai mici au fost înregistrate în cazul materialelor cu matrice epoxidice de tip E.

5.4. Determinarea proprietăților hidro-termice

5.5. Rezultate și discuții

Formulele de calcul pentru determinarea fiecărui parametru din cadrul acestui studiu au fost următoarele:

– cantitatea de apă absorbită pe ciclu a fost determinată astfel:

$$M_{\text{abs}} = \Delta m$$

– absorbția de apă pe suprafață a fost determinată astfel:

$$\text{Abs}_{\text{suprafață}} = \frac{\Delta m}{A}$$

– *absorbția specifică* a fost determinată astfel:

$$Abs_{\text{specifică}} = \frac{\Delta m}{M_i}$$

Din figura 5.8. reiese faptul că cel mai mare grad de absorbție al apei este întâlnit la materialele cu matrice epoxidice de tip C, iar celelalte două materiale cu matrice epoxidice de tip E și HT, prezintă un grad de absorbție mai mic. Pentru materiale cu matrice epoxidice de tip C și HT modificate cu nano-particule de ferită barică, gradul de absorbție este mai mare comparativ cu materialele nemodificate (figura 5.8.).

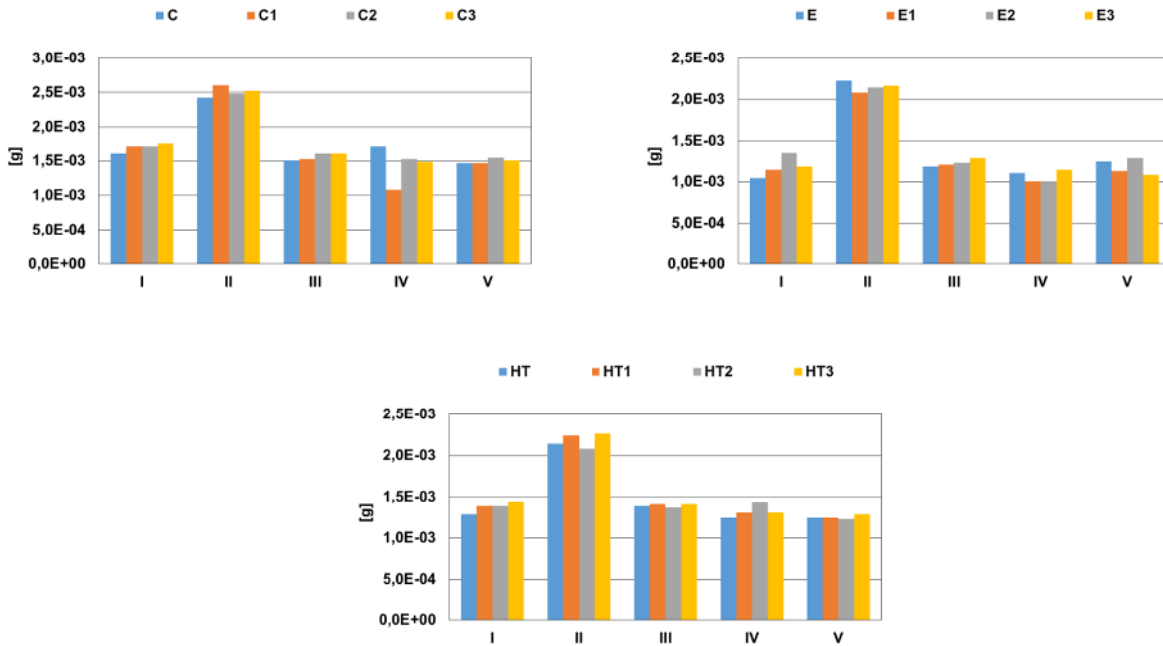


Figura 5.8. Gradul de absorbție pentru materialele epoxidice modificate cu ferite.

Se poate observa că materialele cu matrice epoxidice de tip C modificate cu ferită stronțică prezintă saturație începând cu ciclul III, în timp ce materialele modificate cu ferită barică prezintă suprasaturație începând cu ciclul IV (figura 5.8.).

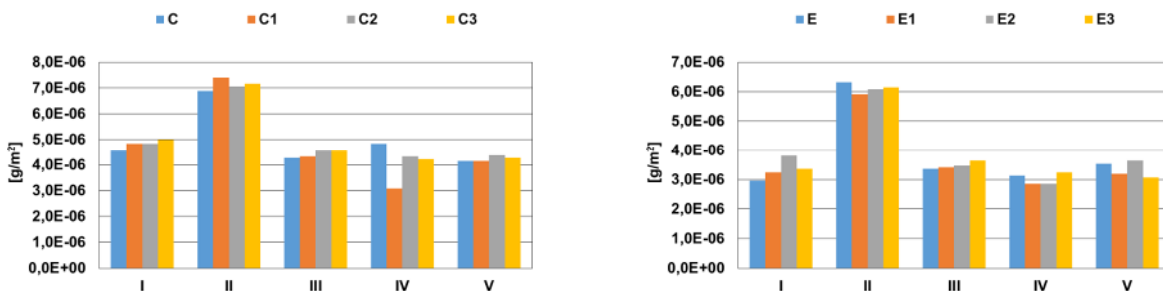




Figura 5.9. Absorbția pe suprafață pentru materialele epoxidice modificate cu ferite.

Materialele cu același tip de matrice dar nemodificată, prezintă o creștere a gradului de absorbție în ciclul IV cu valori mai mici decât cele obținute în ciclul II, după care se observă o saturație în ultimul ciclu. Gradul de absorbție pe suprafață este foarte mic pentru toate materialele studiate, indiferent de tipul sistemului epoxidic, tipul agentului de modificare sau cantitatea acestuia

În figura 5.10. se observă comportamentul la oboseală hidrotermică a materialelor studiate.

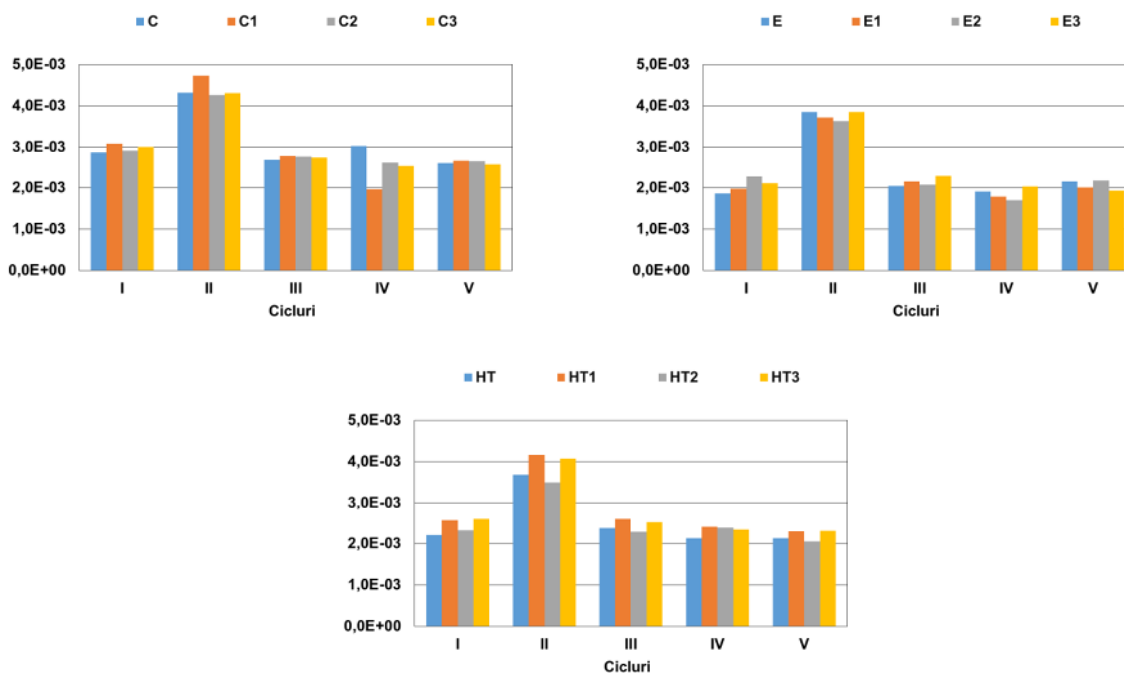


Figura 5.10. Absorbția specifică pentru materialele epoxidice modificate cu ferite

Absorbția specifică a fost determinată în funcție de gradul de absorbție și masa probelor determinată după ultimul tratament termic aplicat.

5.6. Concluzii

În urma analizei comparative pe ciclurile de încălzire, comportamentul diferit și valorile superioare ale căldurii specifice se datorează interacțiunii chimice ale matricei epoxidice cu agentul de modificare. De asemeni interacțiunea dintre cei doi agenți de modificare a determinat îmbunătățirea proprietăților termice ale materialelor formate.

Valorile căldurii specifice obținute pentru materialele cu matrice epoxidice modificată cu nano-particule de ferită barică și ferită stronțică sunt în general mai mari, comparativ cu valorile căldurii specifice determinate în cazul sistemelor epoxidice nemodificate;

Proprietăți termice mai bune au fost observate în cazul materialelor unde a fost utilizate ambele ferite ca și agent de modificare, comparativ cu mterialele unde a fost utilizat un singur tip de agent de modificare.

Pierderea de masă este vizibilă în cazul tuturor materialelor, indiferent de natura matricei, tipul și cantitatea de agent de modificare adăugat în volumul matricei.

Din studiul comportamentului hidro-termic al materialelor analizate s-a observat că după cel de-al doilea ciclu, materialele epoxidice modificate cu nano-particule de ferită au atins nivelul de saturație (fenomen care previne absorbția de apă pe suprafața materialului).

S-a observat că nu au avut loc schimbări ale valorilor gradului de absorbție în cazul materialelor epoxidice modificate cu ferite, comparativ cu valorile gradului de absorbție ale materialelor epoxidice nemodificate.

Gradul de absorbție pe suprafața materialelor cu matrice epoxidice nemodificate și modificate cu ferite, nu a condus la deteriorarea acestora.

CAPITOLUL 6.

ANALIZA PROPRIETĂȚILOR ELECTROMAGNETICE ALE MATERIALELOR COMPOZITE MODIFICATE CU NANO-FERITE

6.1. Generalități

6.2. Determinarea conductivității electrice prin metoda de măsurare electrotehnică

În procesul de determinare a proprietăților electromagnetice în cazul materialelor compozite cu matrice epoxidice modificate, a fost utilizat un dispozitiv experimental, RLC-metru de tip Protek9216A, ce indică cinci frecvențe fixe de măsurare a mai multor perechi de parametri.

6.3. Rezultate și discuții

Variațiile relative ale conductivității electrice măsurate prin metoda electrotehnică ale materialului sunt determinate în raport cu valorile parametrilor corespunzători sistemelor epoxidice omogene, grupate după tipul matricelor epoxidice folosite și reprezentate sub formă grafică în funcție de frecvența de lucru a sistemului de măsurare (figura 6.1.).

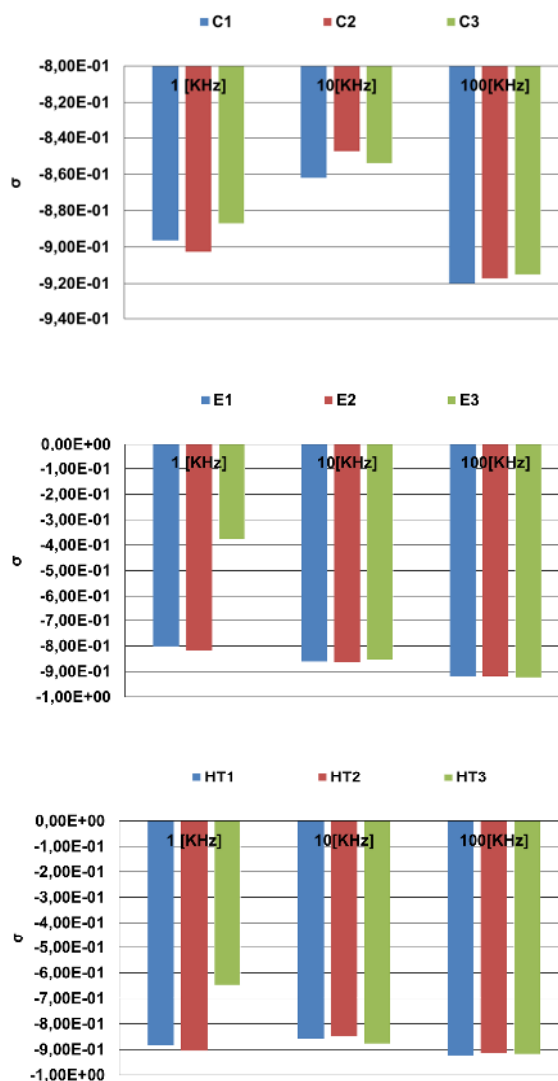


Figura 6.1. Conductivitatea electrică relativă a materialelor compozite epoxidice modificate cu ferite măsurată prin metoda electrotehnică.

6.4. Determinarea permitivității dielectrice prin metoda de măsurare electrotehnică
6.5. Rezultate și discuții

Valoarea permitivității dielectrice măsurată în cazul sistemelor epoxidice de tip E, crește direct proporțional cu cantitatea agentului de modificare adăugat, fapt ce conduce la ideea că agentul de modificare conferă materialului proprietăți dielectrice bune (figura 6.2.).

Raportându-ne la valoarea frecvenței de lucru se poate observa că valoarea permitivității dielectrice măsurată scade treptat, indiferent de tipul agentului de modificare sau cantitatea utilizată. În cazul determinării valorii permitivității dielectrice în volumul materialului palierul de stabilitate este cuprins între valori ale frecvenței de 10-100kHz.

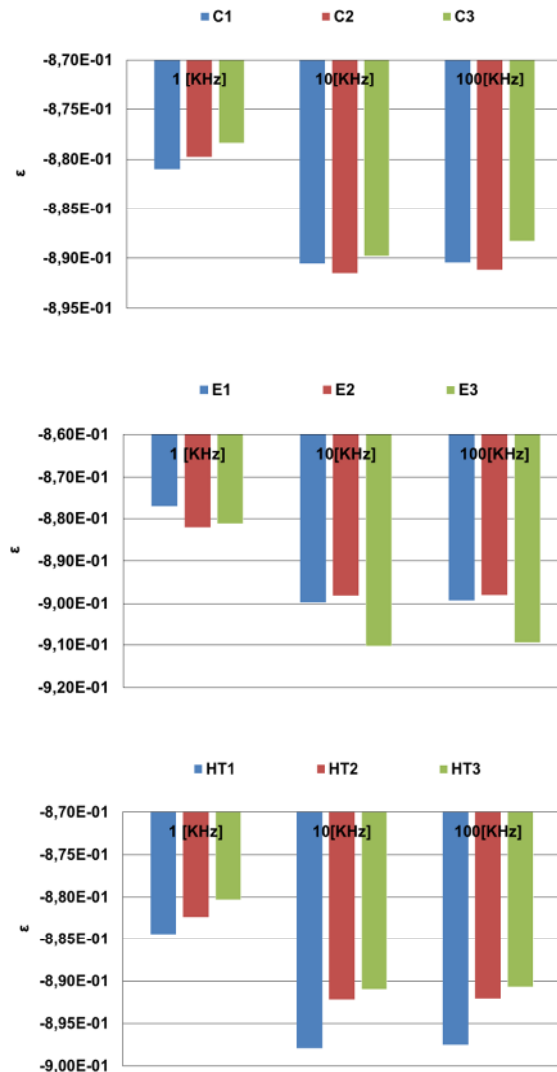


Figura 6.2. Permitivitatea dielectrică relativă a materialelor compozite epoxidice modificate cu ferite măsurată prin metoda electrotehnică.

Valorile permitivității dielectrice măsurate în volumul materialelor, sunt aproximativ identice. Se observă că nu există diferențe care să conducă la concluzia că un material are proprietăți dielectrice mai bune decât un alt material, din aceeași categorie.

Variațiile mici identificate pot conduce la realizarea unei ipoteze cu privire la faptul că a existat o oarecare omogenitate a materialului, chiar dacă pe unele porțiuni au existat mici variații.

6.6. Determinarea permeabilității magnetice prin metoda de măsurare electrotehnică
6.7. Rezultate și discuții

Variația permeabilității magnetice relative pentru materialele compozite cu matrice epoxidice modificate cu ferite este prezentată în figura 6.3.

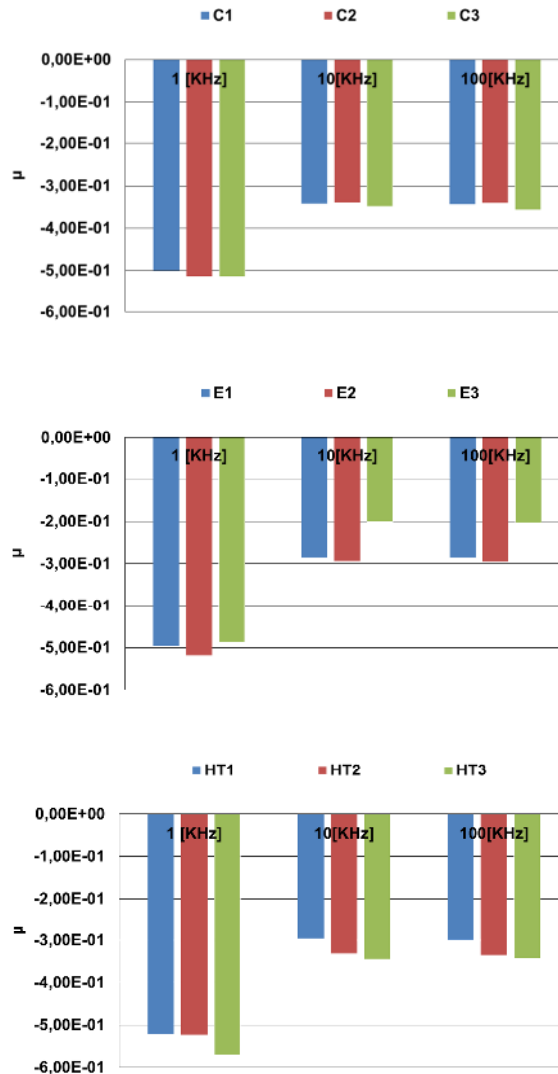


Figura 6.3. Permeabilitatea magnetică relative a materialelor composite epoxidice modificate cu ferite măsurată prin metoda electrotehnică.

Din figura 6.3. se pot observa variații mari ale valorilor permeabilității magnetice în cazul materialelor cu rășină epoxidică modificată măsurate la frecvența de 1kHz, în timp ce în cazul celorlalte rășini epoxidice modificate permeabilitatea magnetică este egală.

6.8. Determinarea conductivității electrice prin metoda de măsurare a rezistenței de izolație

6.9. Rezultate și discuții

Rezultatele măsurătorilor pe zonele de interes sunt prezentate grafic, unde se folosesc următoarele notații:

M (martor) – media măsurătorilor în zona plăcii unde nu s-a aplicat câmp magnetic,

P (paralel cu câmpul magnetic aplicat) – media măsurătorilor în zona unde s-a aplicat câmp magnetic în timpul formării, (măsurători realizate paralel cu câmpul aplicat),

A (antiparalel cu câmpul magnetic aplicat) – media măsurătorilor în zona unde s-a aplicat câmp magnetic în timpul formării, (măsurători realizate antiparalel cu câmpul aplicat).

Dacă facem referire la valorile conductivității electrice măsurată prin aceeași metodă pentru materialele formate în câmp magnetic putem afirma că există unele diferențe, care pot fi considerate efecte ale prezentei agentului de modificare în special la măsurarea antiparalelă în raport cu direcția câmpului magnetic (figura 6.4.)

Prin urmare, valoarea conductivității electrice măsurată în afara zonei de câmp magnetic este mai mare, motiv pentru care putem spune că aceste materiale prezintă proprietăți electrice bune pe zona cu câmp magnetic.

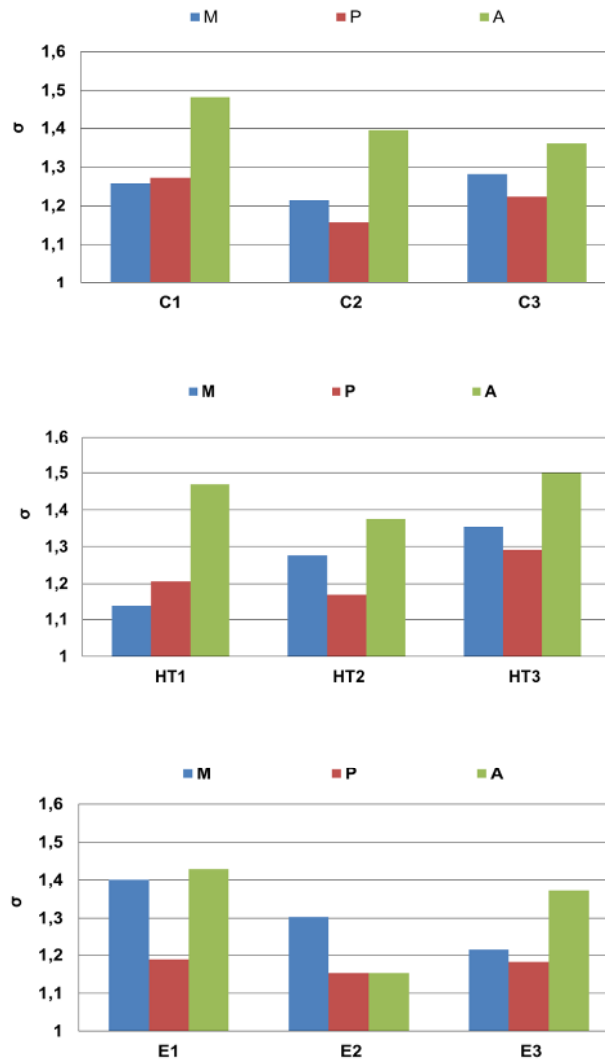


Figura 6.4. Conductivitatea electrică relativă a materialelor composite epoxidice modificate cu ferite măsurată prin metoda de măsurare a rezistenței de izolație.

În cazul materialelor cu matrici epoxidice de tip HT modificate cu ferite, valorile conductivității electrice măsurate prin metoda A, pe zona aplicării câmpului magnetic sunt mai bune. Acest aspect poate fi observat mai ales în cazul materialelor unde cantitatea de agent de modificare utilizat este mai mare. Pe zonele unde nu s-a aplicat câmpul magnetic, parametrii electrici determinați prin metoda de măsurare în două puncte prezintă valori scăzute.

În urma măsurătorilor efectuate pe materialele compozite cu matrici epoxidice de tip C, E, HT, modificate cu ferite, se observă că valorile conductivității electrice determinate prin metoda A sunt mai mari decât în cazul valorii conductivității electrice măsurate prin celelalte metode. Putem spune că aplicarea câmpului magnetic în timpul formării materialelor nu a influențat semnificativ valorile conductivității electrice măsurate prin metodele de măsurare P și M.

6.10. Concluzii

Introducerea de nano-particule de ferite în structura polimerului conduce la îmbunătățirea proprietăților electromagnetice ale materialelor.

În cazul determinării parametrilor electrici cu ajutorul RLC-metru, s-a constatat că materialele modificate cu ferită stronțică și ferită barică, au prezentat valori ale conductivității electrice care cresc direct proporționale frecvența de măsurare.

În ceea ce privește permitivitatea dielectrică, măsurată pe materialele compozite modificate cu ferită barică a înregistrat variații în funcție de agentul de modificare și frecvența de măsurare.

Măsurătorile efectuate prin metoda în două puncte, cu ajutorul dispozitivului TerraOhmMeter, au prezentat valori superioare ale conductivității electrice, determinate prin polarizare indirectă A pentru materialele compozite cu matrice epoxidice de tip C și HT.

Aplicarea câmpului magnetic în timpul formării materialelor formate a influențat în mod diferit valorile conductivității electrice, în funcție de tipul matricei epoxidice utilizând metoda de măsurare în două puncte.

CAPITOLUL 7.

CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

Lucrarea de față a debutat din necesitatea studiului comportării unor noi clase de materialelor compozite modificate cu ferite.

În lucrare s-a urmărit aprofundarea unor aspecte privind influența aditivului și a concentrațiilor aditivului asupra comportării mecanice și tribologice a acestor materiale. De asemenea teza de doctorat a realizat și studierea proprietăților electromagnetice, termice și hidro-termice.

Astfel cercetările realizate au permis evidențierea următoarelor concluzii generale:

- Programul complex de cercetări aplicat a permis caracterizarea comportamentului mecanic, tribologic, electromagnetic, termic și hidro-termic a materialelor compozite modificate cu ferite;

- Prin intermediul analizelor Raman, SEM, SEM-EDAX a fost posibilă identificarea aditivilor de tip ferită barică și ferită stronțică în structura materialelor polimerice formate,

- Pe baza testelor mecanice (compresiune și încovoiere) a fost determinată influența timpului de material de adaos, cât și a concentrațiilor materialului de adaos asupra rezistenței la rupere, modului de elasticitate și a deformației la rupere. Testele mecanice efectuate au arătat o bună repetabilitate a rezultatelor obținute pentru toate tipurile de nano-particule utilizate;

- Pentru fiecare regim de lucru (R1 – viteza de testare 0,66 [m/s], forța 15N, distanță 1000 m; R2 – viteza de testare 1 [m/s], forța 10N, distanță 1000 m; R3 – viteza de testare 2 [m/s], forța 5N, distanță 1000 m) au fost identificate mecanismele de uzare, care sunt tipice pentru fiecare tip de material de adaos folosit,

- Efectele aditivării sunt semnificative în ceea ce privesc proprietățile termice ale materialelor cu matrice epoxidice analizate, comparativ cu proprietățile electromagnetice unde efectele aditivului/aditivilor utilizați nu prezintă o importanță semnificativă,

- Combinarea celor doi aditivi, ferita barică și ferită stronțică a condus la îmbunătățirea semnificativă a valorilor parametrilor termici, comparativ cu utilizarea separată a acestor aditivi în cadrul acelorași matrice epoxidice,

- Adăugarea aditivilor în matricele epoxidice nu a influențat gradul de absorbție al apei pe suprafața materialelor formate;

- Efectele agentului de modificare sunt foarte importante în ceea ce privește proprietățile termice ale materialelor formate și analizate, pe când în cazul proprietăților electromagnetice, efectele agentului de modificare nu au o importanță semnificativă.

CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE TEZEI

1. Elaborarea unor materiale compozite polimerice cu matrice epoxidice prin aditivare cu nano-particule de ferită (barică și/sau stronțică), utilizate în concentrații diferite.

2. Proiectarea și realizarea unui program complex de cercetări privind comportamentul mecanic, tribologic, electromagnetic, termic și hidro-termic a materialelor compozite modificate cu ferite.

3. Asocierea de studiilor de natură mecanică (teste de compresiune, încovoiere și tribologice) cu cele de natură metalurgică (analize micrografice de structură și utilizarea microscopiei SEM și EDAX, spectroscopia Raman) a permis evidențierea și evaluarea suprafețelor de rupere obținute în urma testelor mecanice, cât și a mecanismelor de distrugere prin uzură.

4. Evidențierea efectului favorabil a nano-particulelor de ferită asupra proprietăților termice a materialelor compozite formate.

5. Metodă proprie de evaluare a parametrilor hidro-termici a materialelor compozite modificate cu ferite.

6. Completarea cu date experimentale noi a studiilor mecanice, tribologice, electromagnetice, termice și hidro-termice, privind influența feritelor utilizate ca aditiv în formarea materialelor compozite cu matrice epoxidice.

PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

- Determinarea influenței câmpului magnetic aplicat materialelor compozite în timpul polimerizării, asupra proprietăților mecanice la tracțiune.

- Studiul influenței altor regimuri de testare asupra comportării tribologice a materialelor compozite modificate cu ferite.

- Determinarea gradului de dilatare termică a materialelor compozite cu matrice epoxidice modificate cu ferită barică și ferită stronțică, prin utilizarea analizei TMA (Thermomechanical analysis).

- Elaborarea altor rețete de materiale compozite cu un tip diferit de matrice epoxidice (de tip L), pe baza de ferite (diferite concentrații, diferite dimensiuni ale particulelor, tipuri diferite de ferite, etc.).

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

I. ARTICOLE ȘTIINȚIFICE

I.1. ARTICOLE PUBLIFICATE ÎN REVISTE COTATE ISI / ISI PROCEEDING

1. **C. Munteniță**, V. Bria, C. Eni, A. Cîrciumaru*, I. Graur, *Physical characterization of nano-ferrites modified epoxy resins*, Materiale Plastice, Vol. 53, No. 3, pp. 509-511, ISSN 0025/5289, September 2016.
2. **C. Munteniță**, C. Eni, I. Graur, C. Ungureanu, M. Bodor, *A study of friction wear behaviour of nano-ferite modified epoxy resins* – această lucrare a fost evaluată și acceptată spre publicare în reviste indexate care conțin Proceeding Volume Conferințe indexate în baze de date internaționale: Conference Proceedings Citation Index – Science (CPCI-S), Thomson Reuters, Web of Science, Scopus, Compendex etc. IOP Conference Series (UK).
3. M. Bunea, **C. Munteniță**, A. Căpățînă, G. Mișu, A. Cîrciumaru, I. G. Bîrsan *Thermal behaviour of hybrid composites* – această lucrare va fi publicată în revista Materiale Plastice.
4. C. Ungureanu, **C. Munteniță**, V. Bria, I. Graur, *Thermal properties of amino acids modified epoxies* – această lucrare va fi publicată în revista Materiale Plastice.
5. C. Ungureanu, **C. Munteniță**, V. Bria, I. Graur, *Electric conductivity of amino acids modified epoxy resins* – această lucrare va fi publicată în revista Materiale Plastice.

I.2. ARTICOLE PUBLIFICATE BDI

1. D. Scarpete, **C. Munteniță**, M. Bunea, *Use of alternative fuels in road transport and its environmental effects. a literature review*, The Annals of "Dunărea de Jos" University Galați, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, Vol.1, ISSN: 1453-083X, pp. 34-40, 2015.
2. **C. Munteniță**, M. Bodor, V. Bria, A. Cîrciumaru, C. Ungureanu, I. Graur, *Tribological properties of ultra-sonicated alkaline ion doped epoxy*, Annals of Faculty Engineering – International Journal of Engineering, Tome XIV – Fascicle III, ISSN: 1584-2673, pp. 125-128, 2016.
3. **C. Munteniță**, I. Graur, A. Boboc, C. Ungureanu, V. Bria, *Compressive Behavior of Nano-ferite Modified Epoxy Resins*, The Romanian Review Precision Mechanics, Optics and Mechatronics, ISSN: 1584-5982, Issue 50, pp. 131-135, 2016.
4. I. Graur, **C. Munteniță**, A. Boboc, C. Ungureanu, C. Eni, V. Bria, *Friction coefficient of organic solvents and polyurea modified epoxy system*, Tribological journal BULTRIB, Vol. 6, 2016.

5. I. Graur, **C. Munteniță**, C. Ungureanu, V. Bria, *Friction Coefficient of Potassium and Sodium Dichromate Doped Epoxy*, Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Proceedings of the 9th International Conference on Product Design, Robotics, Advanced Mechanical and Mechatronic Systems and Innovation PRASIC, Vol.9 (58) Series I, No.2, Special Issue, ISSN 2065-2119, pp.145-153, 2016.
6. **C. Munteniță**, C. Ungureanu, V. Bria, I. Graur, *Bending Behaviour of Nano-ferrites Modified Epoxy Resins*, Romanian Review Precision Mechanics, Optics & Mechatronics Issue 50, pp 131-135, 2016.

II. PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

1. M. Bunea, **C. Munteniță**, A. Căpățînă, G. Mișu, A. Cîrciumaru, I. G. Bîrsan, *Thermal behaviour of hybrid composites*, 3th International Conference of Young Researchers, New Trends In Environmental and Materials Engineering, 21-23 October, Galați, România
2. M. Bunea, I. Bosoancă, R. Bosoancă, G. Mișu, M. Bodor, **C. Munteniță**, I. Graur, C. Ungureanu, A. Cîrciumaru, V. Bria, *Tribological behaviour of stratified composites*, 8th International Conference BALTRIB' 2015, 26-27 November 2015, Akademija, Kaunas, Lithuania.
3. I. Bosoancă, R. Bosoancă, G. Mișu, M. Bodor, **C. Munteniță**, I. Mihalache, I. Graur, C. Ungureanu, A. Cîrciumaru, V. Bria, *Tribological behaviour of in situ nanostructured polymers*, 8th International Conference BALTRIB' 2015, 26-27 November 2015, Akademija, Kaunas, Lithuania.
4. **C. Munteniță**, M. Bodor, V. Bria, C. Ungureanu, A. Cîrciumaru, I. Graur, *Tribological properties of ultra-sonicated alkaline ion doped epoxy*, 1ST International Conference, Experimental Mechanics Engineering, eMECH, 8-9 June 2016, Brașov, România.
5. **C. Munteniță**, C. Ungureanu, V. Bria, M. Bodor, I. Graur, A. Cîrciumaru, *Water absorption behaviour of nano-ferrites modified epoxy resins*, 16th International Conference Balkan Workshop on Applied Physics, 7-9 July 2016, Constanța, România.
6. **C. Munteniță**, I. Graur, A. Boboc, C. Ungureanu, V. Bria, *Compressive behavior of nanoferrite modified epoxy resins*, 8th International Conference on Innovations, Recent Trends and Challenges in Mechatronics, Mechanical Engineering and New High-Tech Products Development, MECAHITECH'16, 8-9 September 2016, București, România.
7. **C. Munteniță**, C. Eni, I. Graur, C. Ungureanu, M. Bodor, *A study of friction wear behavior of nano-ferrite modified epoxy resins*, 13th International Conference on Tribology, ROTRIB'16, 22-24 September 2016, Galați, România.
8. I. Graur, **C. Munteniță**, A. Boboc, C. Ungureanu, C. Eni, V. Bria, *Friction coefficient of organic solvents and polyurea modified epoxy sistem*, International Conference, BULTRIB 2016 – Society of Bulgarian Tribologists, FIT-Technical University of Sofia, 27-29 October 2016, Sofia, Bulgaria.
9. I. Graur, **C. Munteniță**, C. Ungureanu, V. Bria, *Friction Coefficient of Potassium and Sodium Dichromate Doped Epoxy*, 9th International Conference on Product Design, Robotics, Advanced Mechanical and Mechatronic Systems and Innovation PRASIC, 2016, 10-11 November 2016, Brașov, România.
10. **C. Munteniță**, C. Ungureanu, V. Bria, I. Graur, *Bending Behaviour of Nano-ferrites Modified Epoxy Resins*, 6th International Conference on "Advanced Composite Materials Engineering" ICMSAV 2016 & COMAT 2016, 24-25 November 2016, Brașov, România.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Friedrich K., *Advances in Composite Tribology*, vol. 8, Composites Materials Series, Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, Germany, 1993.
- [2] Friedrich K., Schlarb A.K., *Tribology of Polymeric Nanocomposites – Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings*, Tribology and Interface Engineering Series, 55, Elsevier, ISBN: 978-0-444-53155-1, Part I: Bulk Composites with Spherical Nanoparticles, pp. 17-148, 2008.
- [3] Hubca G., Tomescu M., Novac O.A., Iovu H., Roșca D., Ivănuș G., *Materiale compozite*, Ed. Tehnică, București, ISBN 973-31-1126-0, 1999.
- [4] Jones, R.M., *Mechanics of composite materials*, Taylor&Francis, ISBN 156032-712X, 1999.
- [5] Kelly, A., Mortensen, A., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, Elsevier, ISBN 978-0-08-045126-8, 2007.
- [6]. Cîrciumaru, A., *Contribuții la studiul proprietăților electrice și mecanice ale compozitelor armate cu țesături și matrice din epoxi aditivat*, Teză de doctorat, Galați 2009.
- [7] Hubca, Gh., Iovu, H., *Materiale compozite*, Editura Tehnică, București, 1999.
- [8] Briscoe, B. J., *The Tribology of Composite Materials: a Preface*, în Friedrich, K. (ed), *Composite Materials Series*, vol. 8, *Advances in Composite Tribology*, Elsevier, 1993.
- [9] Kim J. Y., *Poly(butylene terephthalate) Nanocomposites Containing Carbon Nanotube*, pp. 707- 726, in *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Boreddy S. R. Reddy (editor), InTech, Croația, ISBN 978-953-307-165-7, 2011.
- [10] Mikitaev A.K., Ligidov M.K., Zaikov G.E., *Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications*, Nova Science Publishers Inc., ISBN 978-1-60876-238-5, New York, 2006.
- [11] Miracle D.B., Donaldson S.L., *ASM Handbook, Volume 21 - Composites*, ASM International, ISBN 0-87170-703-9, 2001.
- [12] Stachowiak G.W., (editor), *Wear – Materials, Mechanisms and Practice*, John Wiley & Sons Ltd, England, ISBN 978-0-470-01628-2, 2005.
- [13] Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. (editori), *Polymer Handbook 4th Edition*, ISBN 978-047-116-628-3, pp. 144-155, pp. 184-244, 1998.
- [14] Billoët J.L., *Introduction aux matériaux composites à hautes performances*, Edition Broché, 1993.
- [15] Stachowiak G.W., Batchelor A.W., *Engineering Tribology*, Butterworth-Heinemann, ISBN 978-075-067-304-4, 2002
- [16] Le Blanc J., *Filled Polymers. Science and Industrial Applications*, Taylor & Francis Group, ISBN 978-1-4398-0042-3, 2010.
- [17] *** *Properties and Performance of Polymer-Matrix Composites*, ASM Handbook, Vol. 21, ISBN 0-87170-703-9, 2001.
- [18] Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., *Polymer Handbook 4th Edition*, ISBN 978-047-116-628-3, pp. 144-155, pp. 184-244, 1998.
- [19] Bhagwan D. Agarwal, L., Broutman, J., *Analysis and Performance of Fiber Composites*, Technology & Engineering, Wiley, 1990.
- [20] Lee S. M., *Dictionary of Composite Materials Technology*, ed., Technomic, Lancaster, 1989.
- [21] Halliday, D., Resnik, R., *Fizica*, vol. 1, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1975.
- [22] Choo, V.K.S., *Fundamentals of Composite Materials*, Knowen Academic Press, New Mexico State University, New Mexico, USA, ISBN 0-929785-002, 1990.
- [23]. Ștefănescu F., Neagu G., Mihai A., *Materialele viitorului se fabrică azi. Materiale compozite*, Ed. Didactică și Pedagogică R.A., București, ISBN 973-30-4628-0, 1996.
- [24]. Akovali, G., Uyanik, N., *Handbook of Composite Fabrication*, Rapra Technology Limited, ISBN 1-58957-263-4, 2001.
- [25] Tuttle, M.E., *Structural Analysis of Polymeric Composite Materials*, Madison Avenue, New York, USA, ISBN 0-8247-4717-8, 2004.
- [26] Lawson, R.M., *Design of Composite Slabs and Beams with Steel Decking*, Steel Construction Institute, ISBN 978-1-870-00439-8, 1993.
- [27] Vasiliev, V.V., Morozov, E.V., *Mechanics and Analysis of Composite Materials*, Elsevier, ISBN: 0-08-042702-2, 2007.

- [28] Campbell, F.C., *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier, ISBN 1-85617-415-8, 2004.
- [29] Shamonina, Ekaterina, Solymar, L., *Metamaterials: How the subject started*, Metamaterials, 1, 2007.
- [30] Bria, V., *Contribuții la studiul proprietăților mecanice ale materialelor compozite armate cu țesături și matrice epoxidică aditivată cu amidon*, Teză de doctorat, Galați, 2012.
- [31] Jones, R. M., *Mechanics of Composite Materials*, Scripta Book, Washington D.C., 1975.
- [32] Cristescu, N., *Mecanica materialelor compozite*, Vol.1, Universitatea București, 1983.
- [33] J.M. Berthelot, *Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures*, Masson, Paris, 1992.
- [34] Messler, R., W., *Joining of Materials and Structures: From Pragmatic Process to Enabling Technology*, Ed. Butterworth-Heinemann, UK, ISBN-13: 9780750677578, p. 648-652, 2004.
- [35] Purcărea, R., *Contribuții la determinarea, prin metoda elementelor finite, a caracteristicilor mecanice, a materialelor compozite armate cu fibre*, Teză de doctorat, Universitatea Transilvania Brașov, 2010.
- [36] Kelly A., Montensen, A., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Pages 1361–1371, Elsevier, 2015.
- [37] Carotenuto, G., Ncolais, L., Nanocomposites, Metal-Filled, in Mark, H.F. (ed), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., vol. 10, pp. 484 – 502, 2004, ISBN: 978-0-471-27507-7.
- [38] Tsou, A.H., Waddell, W.H., Fillers, in Mark, H.F. (ed), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., vol. 10, pp. 1 – 20, 2004.
- [39] Dasari A., Yu Z.-Z., Mai Y.-W., *Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites*, Materials Science and Engineering, vol. 63, pp. 31-80, 2009.
- [40] *** *Composite Materials Handbook - Volume 3, Polymer Matrix Composites, Materials Usage, Design, and Analysis*, MIL-HDBK-17-3F, DOD, 2002.
- [41] Brown J., *Handbook of Polymer Testing - Short-Term Mechanical Tests*, Rapra Technology Limited, ISBN 1-85957-324-X, 2002.
- [42] Frunză G., Spînu S., *Fundamentele teoriei plasticității. Aplicații în mecanica contactului elastoplastic*, Ed. Universității "Ștefan cel Mare", Suceava, ISBN 978-973-666-336-9, 2010.
- [43] Pukanszky, B., *Particulate filled polypropylene composites*. In: KargerKocsis J, editor. Polypropylene: an A–Z reference, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 574–80, 1999.
- [44] Ronga, M., Z., Zhanga, M., Q., Zhenga, Y., X., Zengb, H., M., Walterc, R., Friedrichc, K., *Structure–property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites*, Polymer 42, p. 167–183, Elsevier, 2001.
- [45] Rotheron, R., N., *Particulate-Filled Polymer Composites*, ISBN: 1-85957-382-7, Ed., Rapra Technology Limited, 2003.
- [46] Cîrciumaru, A., Andrei, G., Dima, D., Bîrsan, I., G., Bria, V., *Thermal properties of some particulate composites*, Annals of DAAAM for 2010 & Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, vol. 21, No.1 ISSN 1726-9679, ISBN 978-3-901509-73-5, Editor B., Katalini, Published by DAAAM International, Vienna Austria EU, 2010.
- [47] Bria, V., Roman, I., Ungureanu, V., Cîrciumaru, A., Bîrsan, I.,-G., *Thermal properties of particulate epoxy composites*, Fiabilitate și Durabilitate - Fiability & Durability nr.1/2010 Editura "Academica Brâncuși", Târgu Jiu, ISSN 1844 – 640X
- [48] Lefebvre, J.-M., *Nanocomposites, Polymer-Clay*, in Mark, H.F. (ed), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., vol. 3, pp. 336 – 352, 2004, ISBN: 978-0-471-27507-7.
- [49] Bart, J.C.J., *Additives in Polymers. Industrial Analysis and Applications*, John Wiley & Sons, ISBN 0-470-85062-0, 2005.
- [50] Tan, S.M., Johan, M.R., *Effects of MnO₂ nano-particles on the conductivity of PMMA-PEO-LiClO₄-EC polymer electrolytes*, Ionics, vol. 17, Number 6, pp.485-490, ISSN 0947-7047, 2011.
- [51] Ganiev, R.F., Bulychev, N.A., Fomin, V.N., Arutyunov, I.A., Eisenbach, S.D., Zubov, V.P., Malyukova, E.B., *Effect of Mechanical Activation on the Structure of Adsorbed Polymer Layers on the Surface of Pigment Particles in Aqueous Disperse Systems*, Doklady Chemistry, vol. 423, Part 1, pp.305–308, ISSN 0012-5008, 2008

- [52] Fiedler, B., Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Nolte, M.C.M., Schulte, K., *Fundamental Aspects of Nano-Reinforced Composites*, *Composites Science and Technology*, vol. 66, Issue 16, pp.3115-3125, ISSN 0266-3538, 2006.
- [53] Wang, K., Chen, L., Kotaki, M., He, C., *Preparation, Microstructure and Thermal Mechanical Properties of Epoxy/Clay Nanocomposites*, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 38, 2007, pp. 192-197.
- [54] Rethon, R., N., *Particulate-Filled Polymer Composites*, 2nd Edition, Chapter 10, *Composites Using nano-Filled*, Ed. Rapra Technology Limited, New York: John Wiley & Sons; 1995.
- [55] Shao, Y., F., Feng, Xi., Q., Lauke, B., Yiu, W., M., *Effect of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites*, *Composites, Part B* 39, 933-961, 2008.
- [56] Tsutaoka, T., Nobuyoshi, K., *Magnetic phase transitions in substituted barium ferrites $BaFe_{12-x}(Ti_{0.5}CO_{0.5})_xO_{19}$ ($x=0-5$)*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 325, p. 36-41, Elsevier, 2013.
- [57] Pradhan, D.K., Choudhary, R.P., Samantaray, B.K., Karan, N.K., Katiyar, R.S., *Journal Electrochem Science*, ISSN 1452-3981, 2007.
- [58] R. Wahl, D. Vogtenhuber, and G. Kresse, "SrTiO₃ and BaTiO₃ revisited using the projector augmented wave method: Performance of hybrid and semilocal functionals", *Phys. Rev. B* 78, 104116, 2008.
- [59] Tan, S., M., Johan, M., R., *Effects of MnO₂ nano-particles on the conductivity of PMMA-PEO-LiClO₄-EC polymer electrolytes*, *Ionics*, vol. 17, Number 6, pp.485-490, ISSN 0947-7047, 2011.
- [60] Shneider, M., Dodiuk, Hanna, Tenne, R., Kenig, S., *Nanoinduced Morphology and Enhanced Properties of Epoxy Containing Tungsten Disulfide Nanoparticles*, *Polymer Engineering and Science*, pag: 1-9, 2013.
- [61] Nowosielski, R., Babilas, R., Dercz, G., Paj, Wrona, L., *Structure and properties of barium ferrite powders prepared by milling and annealing*, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 28, Pages 735-742, Issue 12, December 2007.
- [62] Lin, Z., W., Chua, M., J., Yang, Z., H., *Studies of static, high-frequency and electromagnetic attenuation properties for Y-type hexaferrites $Ba_2Cu_xZn_{2-x}Fe_{12}O_{22}$ and their composites*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 382, p.134-141, Elsevier, 2015.
- [63] Kuruva, P., Matle, P., R., Bououdina, M., Reddigari, S., Katlakunta, S., *Effect of Ni-Zr codoping on dielectric and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ via sol-gel route*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 382, p. 172-178, Elsevier, 2015.
- [64] Deng, L., W., Jiang, J., J., Fan, S., C., Feng, Z., K., Xie, W., Y., Zhang, X., C., He, H., H., *GHz microwave permeability of CoFeZr amorphous materials synthesized by two-step mechanical alloying*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 264, Issue 1, p. 50-54, Elsevier, 2003.
- [65] Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G., *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, ISBN 0-8247-5473-5, 2005.
- [66] Pascault, J., P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R., J., J., *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York 2001.
- [67] Andrew H. Buchanan, *Structural design for Fire Safety*, John Wiley & Sons, LTD, 2001.
- [68] Harper, C., A., *NFPA, Handbook of Building Materials for Fire Protection*, 2003.
- [69] Sperling, L., H., "Introduction to Physical Polymer Science" ed. 4-a, Wiley, New York, 2006.
- [70] Burlacu, L., Diaconu, D., *Securitatea la incendiu a construcțiilor și instalațiilor*, Editura Societății Academice „Matei-Teiu Botez”, Iași, 2008.
- [71] Goodman, Sidney H., *Handbook of Thermoset Plastics*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1986
- [72] Iovu, H., *Compozite polimerice*, Note de curs, București 2006.
- [73] Krevelen, D.W.V., Nijenhuis, K.T., *Properties of Polymers*, ISBN: 978-0-08-054819-7, 2009.
- [74] Horak, Z., Fortelny, H., Kolarik, J., Hlavata, D., Sikora, A., *Polymer Blends, Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, pp.159, ISBN 978-0-471-44026-0, 2005.
- [75] Ratna, D., *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*, vol. 16, ISBN: 978-1-84735-065-7, 2005.

- [76] Pascault, J.-P., Williams, R.J.J., *Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, ISBN 978-3-527-324804, 2010.
- [77] Pham, H.Q., Marks, M.J., *Epoxy resins, Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, John Willey & Sons, pp.678-804, ISBN 978-0-471-44026-0, 2002.
- [78] Pritchard, G., *Plastics Additives. An A-Z Reference*, Chapman & Hall, London, UK, ISBN 0-412-72720-X, 1998.
- [79] Skorokhod, V.V., Krstic, V.D., *Processing, Microstructure and Mechanical Properties of B₄C-TiB₂ Particulate Sintered Composites. Fracture and Mechanical Properties*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, vol. 39, pp.504-513, ISSN 1068-1302, 2000.
- [80] Chanda M., Roy S.K., *Plastics Technology Handbook, 4th Edition*, 978-084-937-039-7 CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006.
- [81] Hutar, P., Majer, Z., Nahlik, L., Shestakova, L., Knesl, Z., *Influence of particle size on the fracture toughness of a PP-based particulate composite*, Mechanics of Composite Materials, vol. 45, pp.281-286, ISSN 0191-5665, 2009.
- [82] Adams, F.A., Carlsson, L.A., Pipes, R.B., *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, CRC Press LLC, ISBN 1-58716-100-1, 2002.
- [83] Military Handbook - MIL-HDBK-17-4A, *Metal Matrix Composites*, Composite Materials Handbook, Volume 4.
- [84] Fang-Ling, J., Xiang, Li., Soo-Jing, P., *Synthesis and application of epoxy resin: A review*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 29, Elsevier, 2015.
- [85] Shenogina, N., B., Tsige, M., Patnaik, S., S., Mukhopadhyay, S., M., *Molecular Modeling Approach to Prediction of Thermo-Mechanical Behavior of Thermoset Polymer, Networks*, Macromolecules 45, American Chemical Society, 5307–5315, 2012.
- [86] Jenish, P., Cherian, A., B., Unnikrishnan, K.,P., Thachil, E., T., *Synthesis of pendant epoxy functional polydimethyl siloxane for modification of Diglycidyl Ether of Bis-phenol A* ; Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal, 1 (2): 22-29, 2011.
- [87] Thomas, R., Yumei, D., Yuelong, H., Le, Y., Moldenaers, P., Weimin, Y., Czigany, T., Thomas, S., *Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber*, Polymer, vol. 49, pag: 278-294, 2008.
- [88] Jenish, P., Cherian, A., B., Unnikrishnan, K.,P., Thachil, E., T., *Terminal epoxy functional polydimethyl siloxane for modification of DGEBA*. Polymer-Plastics Technology and Engineering (communicated - manuscript ID-LPTE-2014-0835).
- [89] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Graphene-based composite materials*, Nature, vol. 442, pp. 282–286, Jul. 2006.
- [90] Singh, R.P., Zhang, M., Chan, D., *Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction*, Journal of Materials Science, vol. 37, pag: 781–788, 2002.
- [91] Friedrich, K., Zhang, Z., Schlarb, A.K., *Effects of Various Fillers on the Sliding Wear of Polymer Composites*, Composites Science and Technology, vol. 65, Issue 15-16, pp.2329-2343, ISSN 0266-3538, 2005.
- [92] Cîrciumaru, A., *Caracterizarea și testarea materialelor polimerice*, (Ghid pentru lucrări practice), Ed. Europlus, ISBN 978-606-628-059-4, Galați, 2013.
- [93] S.M. Park, Y.W. Lim, C.H. Kim, D.J. Kim, W.J. Moon, J.H. Kim, J.S. Lee, C.K. Hong, G. Seo, *Effect of carbon nanotubes with different lengths on mechanical and electrical properties of silica-filled styrene butadiene rubber compounds*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 19, Elsevier, 2013.
- [94] Hwang, S., S., Hsu, P.,P., *Effects of silica particle size on the structure and properties of polypropylene/silica composites foams*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry vol.19, Issue 4, Elsevier, 2013.
- [95] Mustață, F., Tudorachi, N., Roșu, D., *Thermal behavior of some organic/inorganic composites based on epoxy resin and calcium carbonate obtained from conch shell of *Rapana thomasiana**, Composites Part B: Engineering, vol. 43, Issue 2, Elsevier, 2012.
- [96] Lee, Y., G., Park, C., Y., Song, K., H., Kim, S., S., *Preparation of monodispersed PNIPAm/silica composites and characterization of their thermal behaviors*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 18, Issue 2, Elsevier, 2012.

- [97] Lim, C., W., Song, K., Kim, S., H., *Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 18, Issue 1, Elsevier, 2012.
- [98] Han, S., H., Oh, H., J., Lee, H., C., Kim, S., S., *The effect of post-processing of carbon fibers on the mechanical properties of epoxy-based composites*, Composites Part B: Engineering, Volume 45, Issue 1, Elsevier, 2013.
- [99] Cordoş, M., A., Dudescu, M., C., Bejan, M., *Considerations on tensile test of usual material used on road restraint systems*, a XIV-a Conferință Internațională – multidisciplinară “Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii românești”, SEBEȘ, 2014
- [100] Pang, J.W.C., Fancey, K.S., *Analysis of the Tensile Behaviour of Viscoelastically Prestressed Polymeric Matrix Composites*, Composites Science and Technology, vol. 68, Issue 7-8, pp.1903-1910, ISSN 0266-3538, 2008.
- [101] Kollar, L.P., Springer, G.S., *Mechanics of Composite Structures*, Cambridge University Press, ISBN 978-0-521-80165-2, 2003.
- [102] Sun, C., Saffari, P., Ranade, R., Sadeghipour, K., Baran, G., *Finit Element Analysis of Elastic Property Bounds of a Composite with Randomly Distributed Particles*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 38, Issue 1, pp.80-86, ISSN 1359-835X, 2007.
- [103] Armstrong, W. D., *Nonlinear behavior of magnetostrictive particle actuated composite materials*, Journal of Applied Physics, 87, pp. 3027-3031, 2000.
- [104] Brostow, W., Singh, R., P., *Mechanical Performance of Plastics in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley&Sons, ISBN: 978-0-471-44026-0, 2005.
- [105] Micheler, G., H., *Micromechanical Proprieties in Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley&Sons, ISBN: 978-0-471-44026-0, 2005.
- [106] Cîrciumaru, A., *Caracterizarea și testarea materialelor composite cu matrice polimerice*, Editura Europlus, Galați, ISBN: 978-606-628-058-7, 2013.
- [107] Czikos H. - *Tribology – A System Approach to the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*, Elsevier Scientific Publishing Company, New-York, ISBN 0-444-41676-5, 1978.
- [108] Briscoe B.J., Sinha S.K. , *Wear of polymers*, Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Engineering Tribology, vol. 216, pp. 401-413, 2002.
- [109] Yamaguchi Y., *Tribology of Plastic Materials – Their Characteristics and Applications to Sliding Components*, Tribology Series, vol. 16, Elsevier Science Publishers B.V., ISBN 0-444-87445-3, 1990.
- [110] Samyn P., Quintelier J., Ost W., De Baets P., Schoukens G., *Sliding behaviour of pure polyester and polyester-PTFE filled bulk composites in overload conditions*, Polymer Testing, vol. 24, pp. 588-603, 2005.
- [111] *Tribologia materialelor termoplastice compozite*, Book, ISBN 973-648-182-4, 978-973-648-182-6, Editura BREN, 2003.
- [112] Berthelot, J.M., *Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis*, Springer, Berlin, Germany, ISBN 0-387-98426-7
- [113] Pavelescu, D., Mușat, M., Tudor, A., *Tribologie*, Ed., Didactică și Pedagogică București, 1977.
- [114] Cerbu, C., Curtu, I., *Mecanica și rezistența materialelor compozite*, Editura Universității Transilvania din Brașov, ISBN 978-973-598-614-8.
- [115] C.A.R.M.A., Centre d’animation regional en materiaux avanceavances, *Glossaire des materiaux composites*, actualisation octobre, 2006.
- [116] Brosseau, C., Queffelec, P., Talbot, P., *Microwave Characterization of Filled Polymers*, Journal of Applied Physics, 89, pp. 4532-4540, 2001.
- [117] Psarras, G.C., *Hopping Conductivity in Polymer Matrix-Metal Particles Composites*, Composites Part A: applied science and manufacturing, 37, pp. 1545-1553, 2006.
- [118] Caloz, C., Itoh, T., *Electromagnetic Metamaterials: Transmission Line Theory and Microwave Applications – An Engineering Approach*, Wiley-Interscience Publications, 2006.
- [119] S. V. Vonsovskii, *“Ferromagnetic Resonance”*, Oxford: Pergamon, 1966.
- [120] Antonoyiannakis, M.I., Pendry, J.B., *Mie resonances and bonding in photonic crystals*, Europhysics Letters, 1998.
- [121] Antonoyiannakis, M.I., Pendry, J.B., *Electromagnetic forces in photonic crystals*, Phys. Rev. B, 60, 1999.

- [122] Antonoyiannakis, M.I., *Electromagnetic Fields and Forces in Nanostructures*, la www.imperial.ac.uk.
- [123] Brechignac, Chaterine, Houdy, P., Lahmani, M. (eds), *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [124] Advani, S., *Processing and properties of Nanocomposites*, World Scientific Publishing, 2007.
- [125] Rao, C.N.R., Govindaraj, A., *Nanotubes and Nanowires*, RSC Publishing, 2005.
- [126] Horun, S., *Aditivi pentru prelucrarea polimerilor*, Ed. Tehnică, București, 1978.
- [127] Fallahi, A., Rajabi, L., Taromi, F.A., *DSC Analysis of Thermosetting Polyimides Based on Three Bismaleimide Resin Eutectic Mixtures*, Iranian Polymer Journal, vol. 20, pp. 161-171, 2011.
- [128] Gallagher, P.K., *Thermal Characterization of Polymeric Materials* (Second Edition), ed. E. Turi, Chapter 1, Academic Press, San Diego, 1997.
- [129] "Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis," E 831, Annual Book of ASTM Standards, ASTM, 2000.
- [130] Jabarin, S. A.; Lofgren, E. A. *Polymer Engineering & Science*, vol. 26, Issue 9, p. 620-625, May, 1986.
- [131] Langevin, D.; Grenet, J.; Saiter, J. M. *European Polymers Journal*, vol. 30, Issue 3, p. 339-345, March, 1994.
- [132] Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G. *Polymer Composites*, vol. 11, Issue 1, p. 1-9, February, 1990.
- [133] Toda, T.; Yoshida, H.; Fukunishi, K. *Polymer*, vol., 36, Issue 4, p. 699-706, 1995.
- [134] Hodge, R. M.; Edward, G. H.; Simon, G. P. *Polymer*, vol. 37, Issue 8, p. 1371-1376, 1996.
- [135] Weitsman, Y.J., *Effects of fluids on polymeric composites - A review* In *Comprehensive Materials, Polymeric Matrix Composites* (R. Talreja and J.A.E. Manson Eds) pp. 369-401, Elsevier. 2000.
- [136] Durier, A.-L., Derrien, K., Gilormini, P., *Effet du gonflement sur la prise d'eau de composites isotropes*, Actes du congrès Materiaux, Fédération Française des Matériaux, ISBN 978-2-9528-1400-3, 2006.
- [137] Derrien, K., Gilormini, P., *Interaction between stress and diffusion in polymers* Proceedings of the DSL 2006 Conference, Defect and Diffusion Forum, pp. 258-260, pp. 447-452, 2006.
- [138] Derrien, K., Gilormini, P., *The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers*, Scripta Materialia, vol. 56, pp. 299-299, 2007.
- [139] Mensitieri, G.; Lavorgna, M.; Larobina, D.; Scherillo, G.; Ragosta, G.; Musto, P. *Macromolecules*, vol. 41, Issue 13, pp.4850-4855, Elsevier, 2007.
- [140] Ahn, W.-Y.; Kalinichev, A. G.; Clark, M. M. J. *Membrane Science*, vol. 309, Issue 1-2, pp. 128-140, February, Elsevier, 2008.
- [141] Kinloch, A. J., Little, M. S. G., Watts, J. F., *The Role of the Interphase in the Environmental Failure of Adhesive Joints*, Acta mater. 48, pp. 4543-4553, 2000.
- [142] A. J. Kinloch, *Durability of structural adhesives*, Applied Science Publishers: England, 1983.
- [143] Kim, Y. S.; Dong, L.; Hickner, M. A.; Glass, T. E.; Webb, V.; McGrath, J. E. *Macromolecules*, vol. 36, pp. 6281-6285, 2003.
- [144] Mijovic, J.; Zhang, H. *Macromolecules*, Volume 36, pp. 1279-1288, 2003
- [145] Giacomelli Penon, M.; Picken, S. J.; Wubbenhorst, M.; de Vos, G.; Van Turnhout, *Dielectric water sorption analysis*, Journal Rev. Science Instrum., Volume 77, ISBN 115107-1-115107-6, 2006.
- [146] Gaudichet-Maurin, E. *Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau, (teză de doctorat)*, Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris, 2005.
- [147] Pospiech, D., Gottwald, A., Jehnichen, D., Friedel, P., John, A., Harnisch, C., Voigt, D., Khimich, G., Bilibin, A. Yu, *Colloid Polymer Science*, vol. 280, pp. 1027-1037, 2002.
- [148] Van Krevelen, D. W., *Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contribution*, Properties of Polymers, vol. 3, Amsterdam, 1990, Elsevier.
- [149] Bao, L. R., Yee, F. A., Lee, C. Y. C., *Moisture absorption and hydrothermal aging in a bismaleimide resin*, Polymer, vol. 42, Issue 17, pp. 7327-7333, August, 2001.
- [150] Bonniau, P., Bunsell, A. R., *Journal Composites Materials*, vol. 15, pp. 272, 1981.

- [151] Xiao, G. Z., Shanahan, M. E. R., *Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 35, pp 2659–2670, 1997.
- [152] Nowosielski, R., Babilas, R., Dercz, Wrona, L., *Microstructure and magnetic properties of commercial barium ferrite powders*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, vol. 20, Issue 1-2, January-February, 2007.
- [153] Gruskova, A., *Journal of Magnetisation and Magnetic Materials*, pp. 423, 2002.
- [154] „Pru fen und messen testing and measuring”, Magnetic and Mechanical Properties of Strontium Ferrite – Rubber Composites, KG, Mai 2006.
- [155] López, M., García-Ruiz, C., *Infrared and Raman spectroscopy techniques applied to identification of explosives*, Trends in Analytical Chemistry, Elsevier, 2014.
- [156] Braz, A., Lopez-Lopes, M., Ruiz, C., G., *Raman spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents*, Forensic Science International 232, pp. 206–212, Elsevier, 2013.
- [157] Moreno, V., M., López, M., Atoche, J., C., Ruiz, C., G., *Raman identification of drug of abuse particles collected with colored and transparent tapes*, Science and Justice 54, pp. 164–169, Elsevier, 2014.
- [158] F.A. Settle, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Prentice, Inc., New Jersey, 1997.
- [159] Crompton, R., *Determination of Additives in Polymers and Rubbers*, Rapra Technology Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK, ISBN: 978-1-84735-000-8, 2007.
- [160] Dywan, F., Hartmann, B., Klauer, S., Lechner., M.D., Rapp, R.A., Wöhlecke, M., *Die Macromolekulare Chemie*, 194, 6, 1527, 1993.
- [161] Bojin, D., Bunea, D., Miculescu, F., Miculescu, M., *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Ed. AGIR, București, 2005.
- [162] Brydson J.A., *Plastics Materials, 7th Edition*, Butterworth-Heinemann, ISBN 0-7506-4132-0, 1999.
- [163] Leskova, Tatiana, A., Maradudin, A. A., Garcia-Guerrero, E. E., Mendez, E. R., *Structured surfaces as optical metamaterials*, Metamaterials, 2007.
- [164] Shivola, A., *Metamaterials in electromagnetics*, Metamaterials, 2007.
- [165] R. Feynman, „Lectures on Physics”, vol 1, Ed. Tehn. Bucuresti, Issue 37, 1970.
- [166] Antonucci, V., Giordano, M., Cusano, A., Nasser, J., Nicolais, L., *Real time monitoring of cure and gelification of a thermoset matrix*, Composites Science and Technology, vol. 66, pag: 3273–3280, 2006.
- [167] Potts. J. R., Dreyer. D. R., Bielawski. C. W., and Ruoff, R. S., *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer (Guildf)., vol. 52, pp. 5–25, 2011.
- [168] Curtu, I., Stanciu, A.,E., *Determinarea caracteristicilor mecanice ale epruvetelor realizate din material compozit de tip MAT&ROVING*, Buletinul AGIR nr. 1, 2011.
- [169] Gonon, P., Boudefel, A., *Electrical properties of epoxy/silver nanocomposites*, Journal of Applied Physics, 99, pp. 024308-1-024308-8, 2006.
- [170] Bassil, A. *et all*, *Spectroscopic detection of carbon nanotube interaction with amphiphilic molecules in epoxy resin composites*, Journal of Applied Physics, 97, pp. 034303-1-034303-4. 2005.
- [171] Roșu, D., Tomescu, T., Tomescu, T., *Caracteristici mecanice ale materialelor compozite în domeniul aeronautic*, Buletinul AGIR nr. 1/2012.
- [172] Vizuareanu, P., *Metode și tehnici de cercetare în domeniu. Planificarea cercetării. Training pe aparatură/Software performanțe*, Note de curs, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” Iași, 2011.
- [173] Mamunya, Ye.P., Davydenko, V.V., Pissis, P., Lebedev, E.V., *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*, European Polymer Journal, vol. 38, pag: 1887–1897, 2002.
- [174] Crawford R.J., *Plastics Engineering*, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, ISBN 0-7506-3764-1, 2002.
- [175] Prime, R., B., Chapter 6 “*Thermosets*” in *Thermal Characterization of Polymeric Materials* (E. A. Turi, ed.) Academic Press, San Diego, 1997.
- [176] Chin, H., H., Solera, P., *Proceedings of Nanocomposites*, San Diego, CA, USA, Session 4, Paper No.6, 2002.

- [177] Mauger, M., Dubault, A., Halary, J., L., Monnerie, L., Dupuis, D., *Proceedings of Eurofillers*, Lyon-Villeurbanne, France, Paper No.C24, 1999.
- [178] Dăneș A. F., *Analiză instrumentală – partea I*, Ed. Universității din București, ISBN 978-973-737-897-2, 2010.
- [179] Miranda, G., Buciumeanu, M., Carvalho, O., Soares, D., & Silva, F. S., *Interface analysis and wear behavior of Ni particulate reinforced aluminum-silicon composites produced by PM*. Composites Part B: Engineering, 69, 101–110, 2010.
- [180] Doni, Z., Alves, A. C., Toptan, F., Rocha, L. A., Buciumeanu, M., Palaghian, L., Silva, F. S., *Tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo-HAP biocomposites*. Tribology International. Elsevier Ltd, 2014.
- [181] Santos, R. L. P., Buciumeanu, M., Silva, F. S., Souza, J. C. M., Nascimento, R. M., Motta, F. V., Henriques, B., *Tribological behaviour of glass-ceramics reinforced by Yttria Stabilized Zirconia*, Tribology International, 102, 361–370, 2016.
- [182] Zhang, G., Liao, H., Li, H., Mateus, C., Bordes, J. M., & Coddet, C., *On dry sliding friction and wear behaviour of PEEK and PEEK/SiC-composite coatings*, Wear, 260(6), 594–600, 2006.
- [183] Werner, P., Altstädt, V., Jaskulka, R., Jacobs, O., Sandler, J. K. W., Shaffer, M. S. P., Windle, A. H., *Tribological behaviour of carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone)*, Wear, 257(9–10), 1006–1014, 2004.
- [184] Dafe, S., Maheshkumar, S., Effect Of Diamagnetic Mg Substitution On Structural And Magnetic Properties Of Ni₂Z Hexaferrite, International Journal of Scientific Research and Engineering Studies (IJSRES), 2(10), ISSN: 2349-8862, october 2015.
- [185] Muntenita, C., Eni, C., Graur, I., Ungureanu, C., Bodor, M., *A study of friction wear behavior of nano-ferite modified epoxy resins*, 13th International Conference on Tribology, ROTRIB'16, 22-24 September 2016.