

## **REZULTATE ETAPA**

### **CARACTERIZAREA PRELIMINARA MORFO-STRUCTURALA A MATERIALELOR POLIMERICE**

#### **– SELECTIE-**

Tehnologia de baza ce va fi dezvoltata in acest proiect este imprimarea cu jet de cerneala reactiva ca tehnologie care sa permita manufacturarea aditiva a noilor comozite bazate pe rasini termorigide de tip epoxy-poliamine.

Proiectarea, imprimarea și testarea structurilor epoxidice la scală multiplă, cu sporirea rezistenței și a rezistenței relative in raport cu epoxidicele omogene nominale actuale, reprezinta unul dintre obiectivele acestui proiect.

#### ***Realizarea epruvetelor***

Epruvetele au fost realizate prin mixare mecanica urmand doua cicluri de polimerizare. Ciclurile de polimerizare s-au realizat in atmosfera controlata in cuptor. epruvetele au fost lasate in afara cuptorului la temperatura camerei pentru 22h dupa care au fost bagate in cuptor la o temperatura de 80°C.

Cantitatea de intaritor adugata s-a stabilit procentual.

Modificările survenite in timpul testelor realizate in vederea stabilirii procedurilor de optimizare, se analizeaza prin microscopie electronica de baleaj utilizand microscopul Quanta 250 FEI.

S-a analizat un lot de 5 probe avand diferite cantitati de intaritor, evaluandu-se comportamentul materialului din punct de vedere structural.

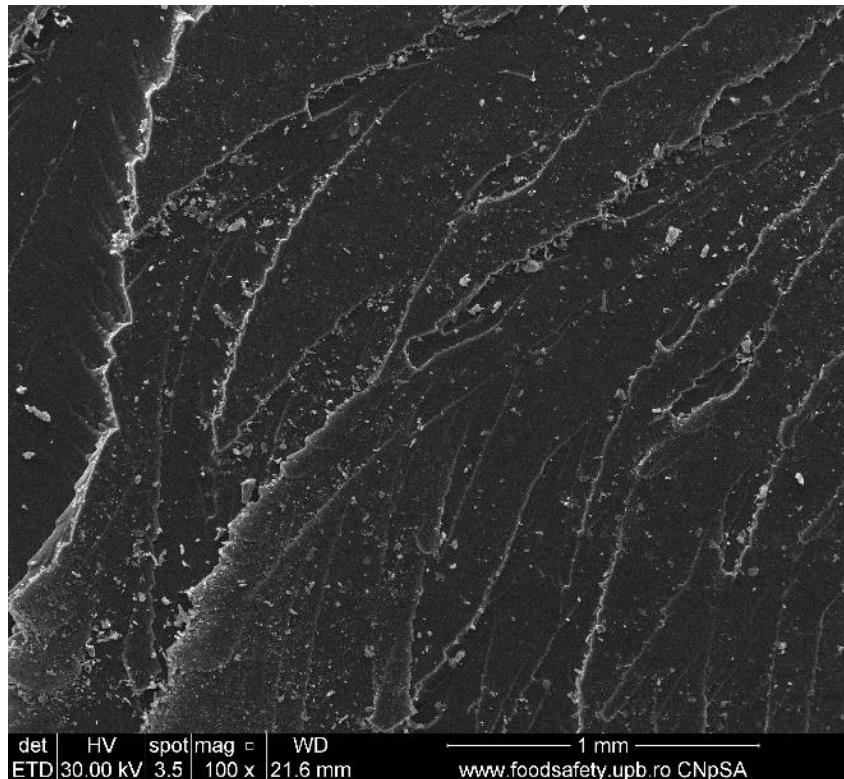


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,6 % intaritor (x100)

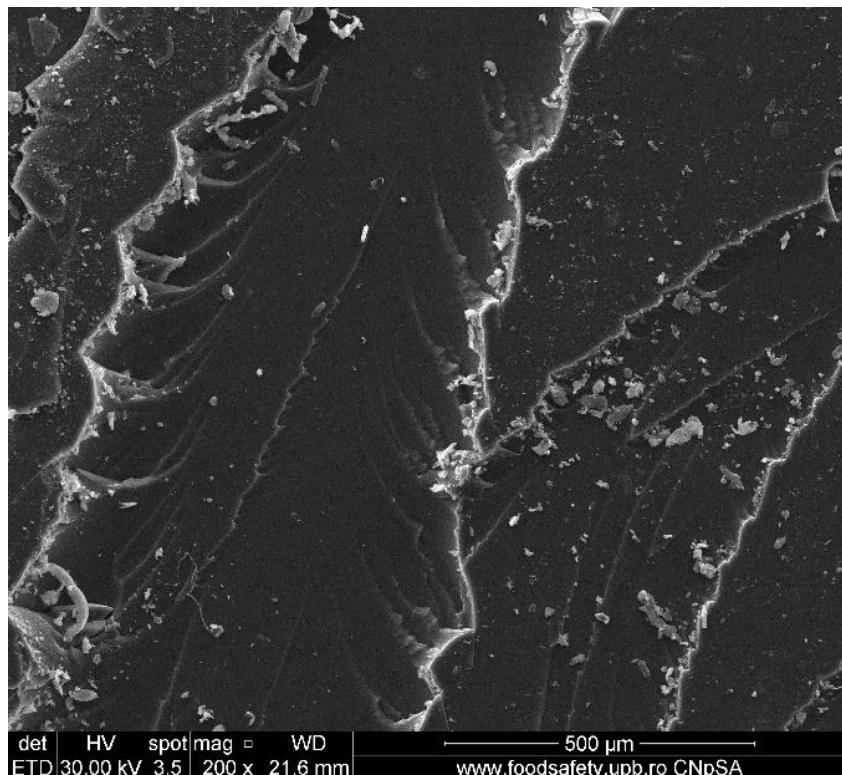


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,6 % intaritor (x200)

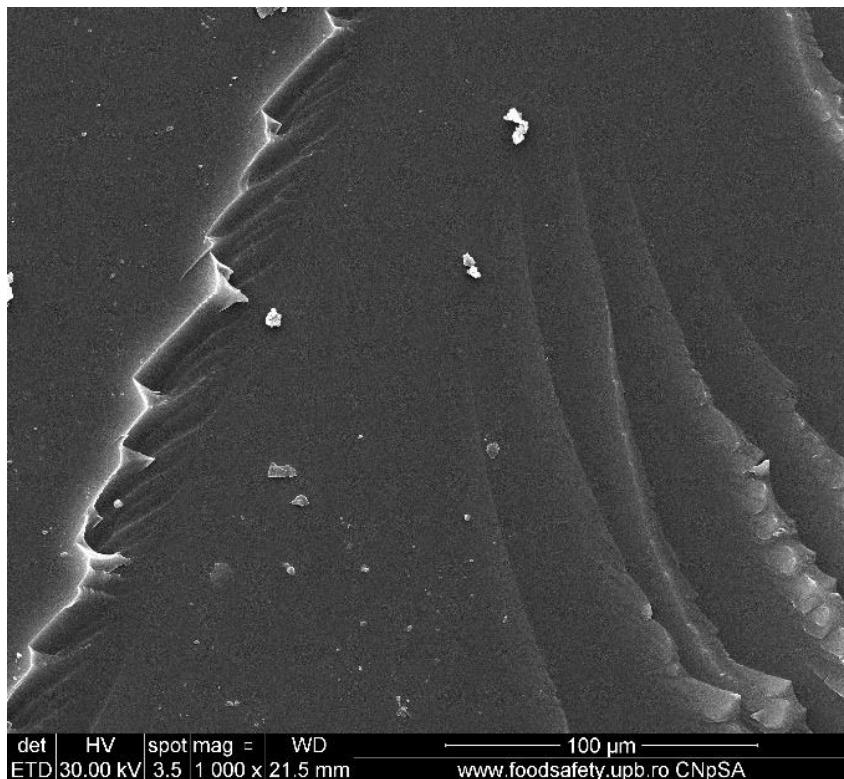


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafata fracturata a probei de rasina si 0,6 % intaritor (x1000)

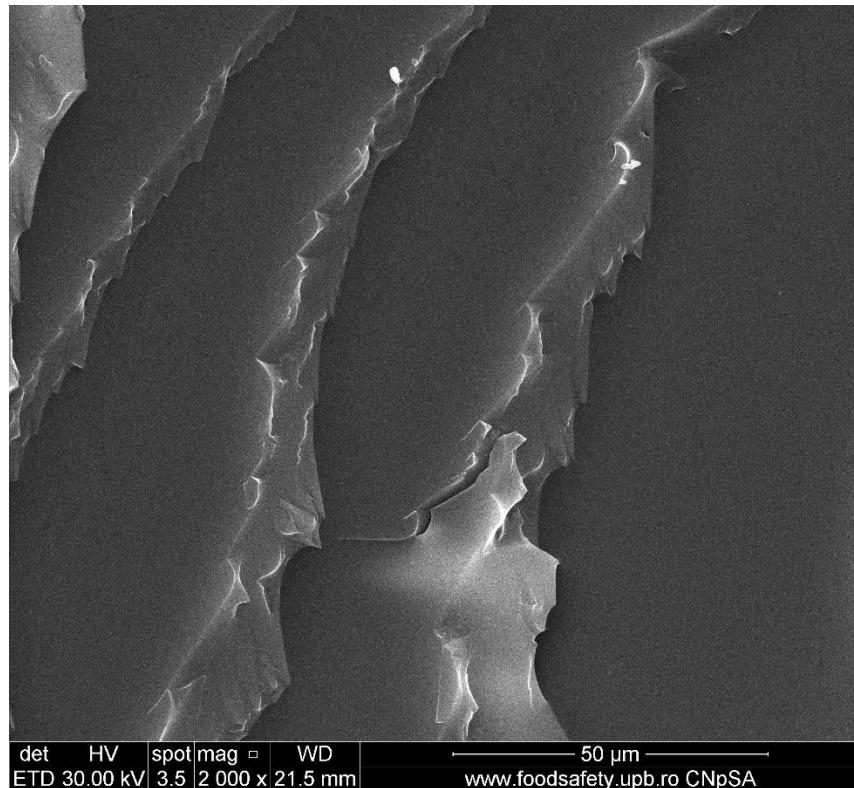


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafata fracturata a probei de rasina si 0,6 % intaritor (x2000)  
Din micrografilele din fig. 1-4 se evidentaiza o morfologie omogena cu o particularitate a modului de rupere specifica polimerilor in sectiunea fracturata indicata de modificarea frecventa a modelului de propagare a fisurilor.

Propagarea fisurilor in proba este ramificata indicand o ruptura cu unghiuri bine definite.  
Mecanismul de ramificare avand loc la varful fisurii.

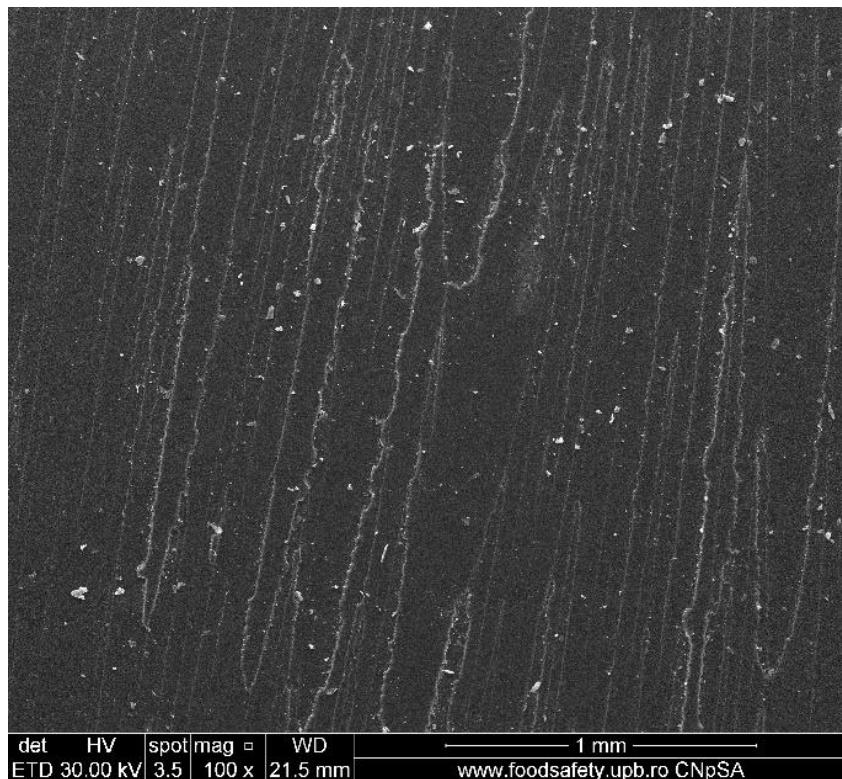


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,7 % intaritor (x100)

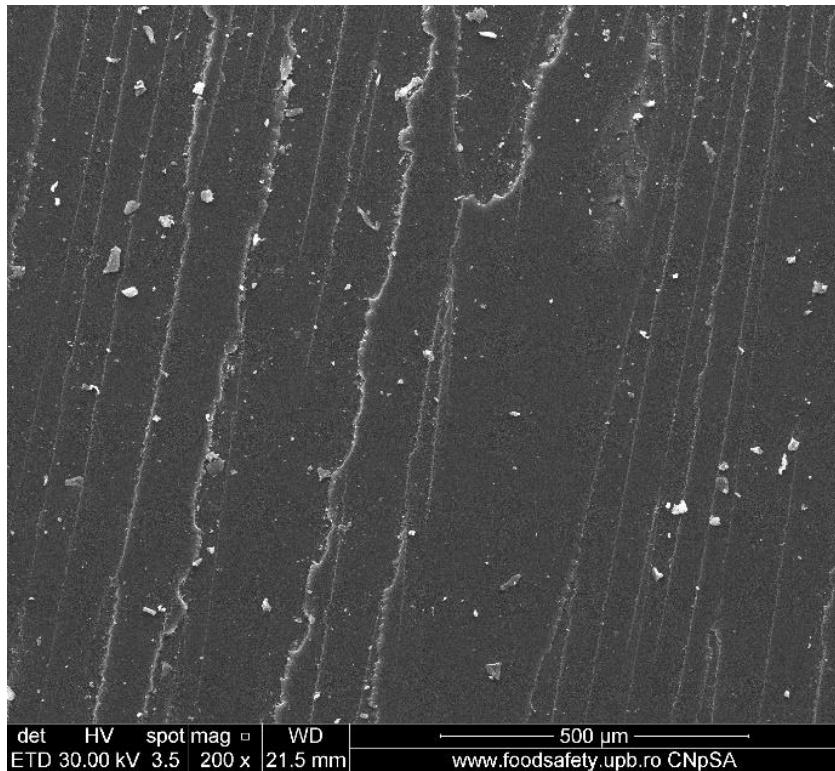


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,7 % intaritor (x200)

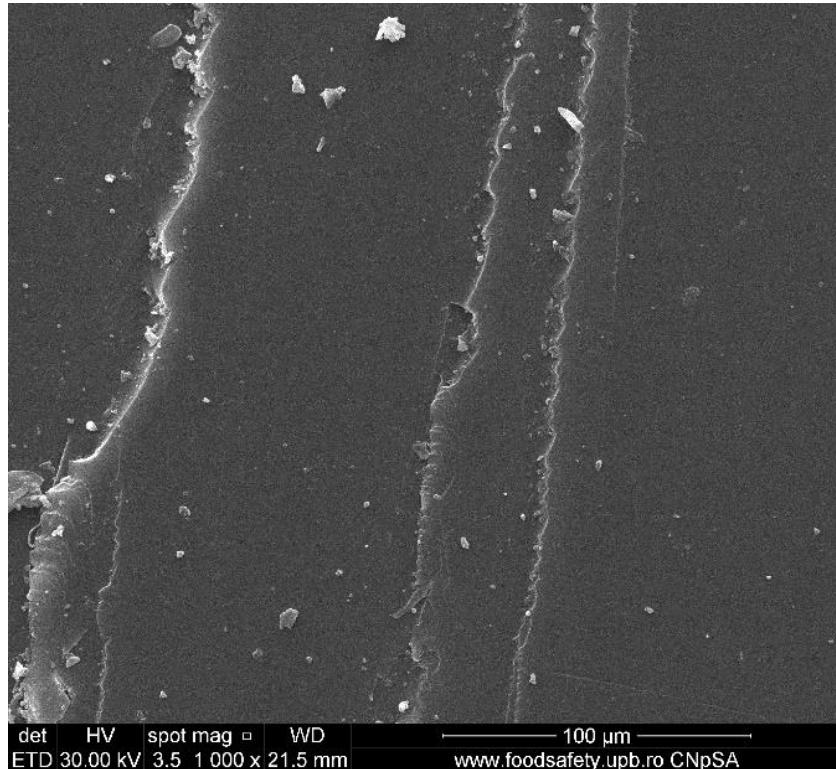


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,7 % intaritor (x1000)  
In cazul probei cu 0,7 % mecanismul de rupere are o propagare liniara, fiind atenuat de procesul de curgere al plasticului la varful fisurii.

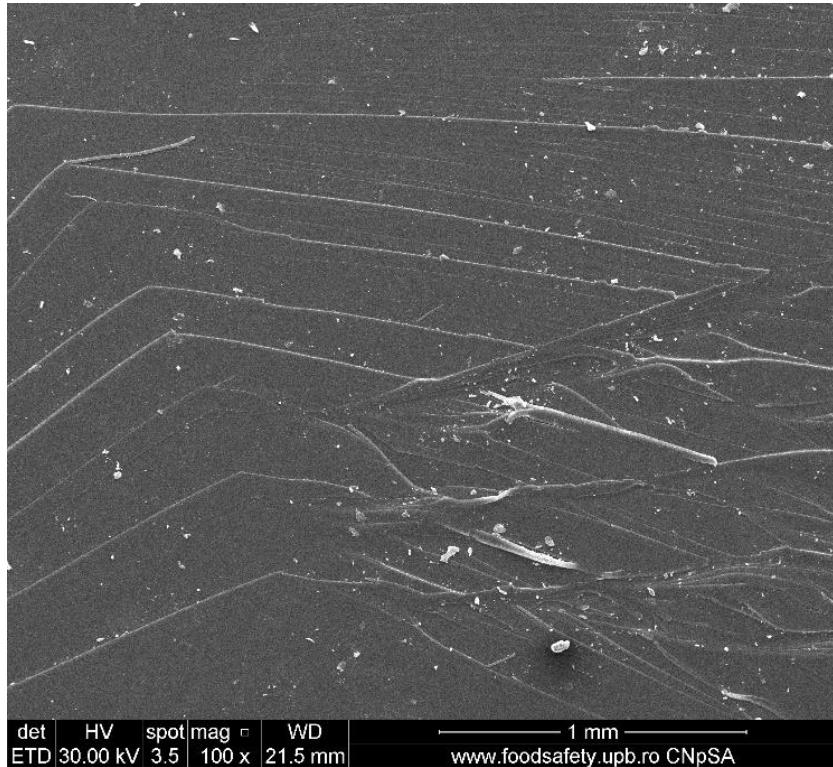


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,8 % intaritor (x100)

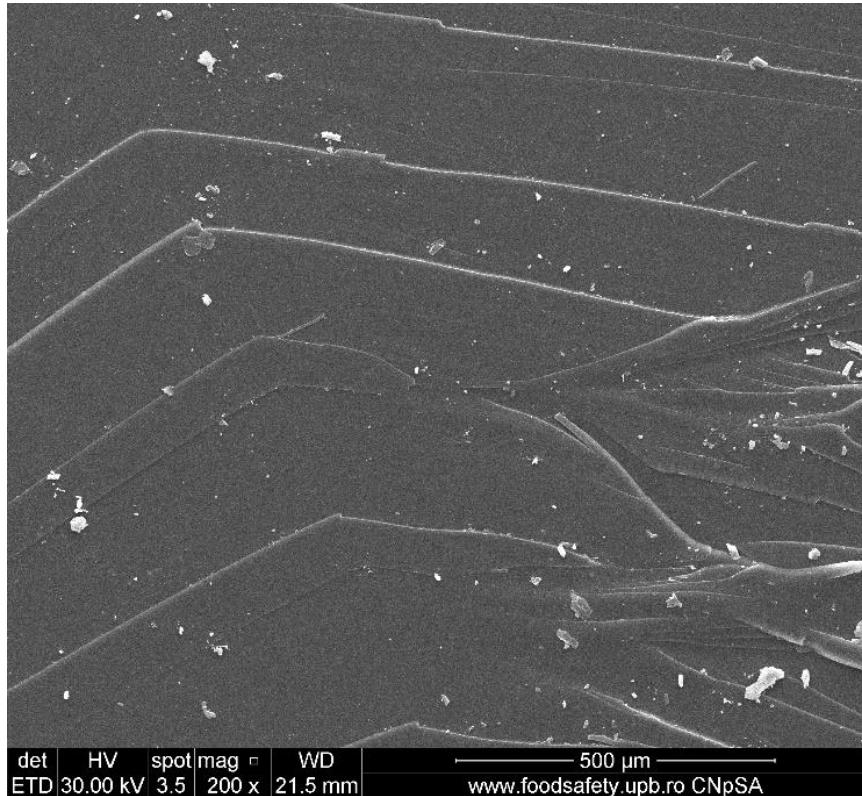


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,8 % intaritor (x200)

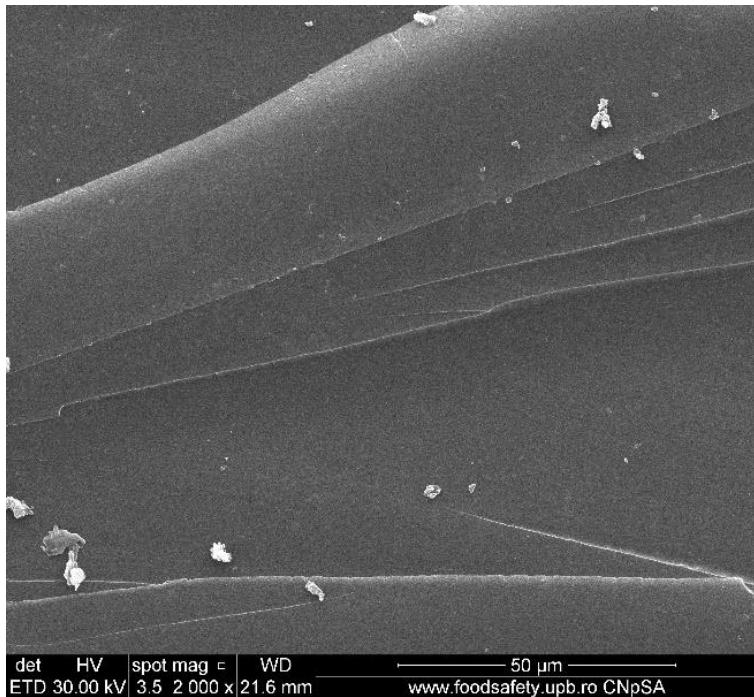


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafata fracturata a probei de rasina si 0,8 % intaritor (x1000)

In micrografia probei 0,8% se evidentaiza o deflexie a liniei de propagare a fisurilor, la unghiuri mari. Morfologia suprafetei este omogena, fara modificari de structura. Se sesizeaza o usoara tranzitie de la starea fragila la stare ductila.

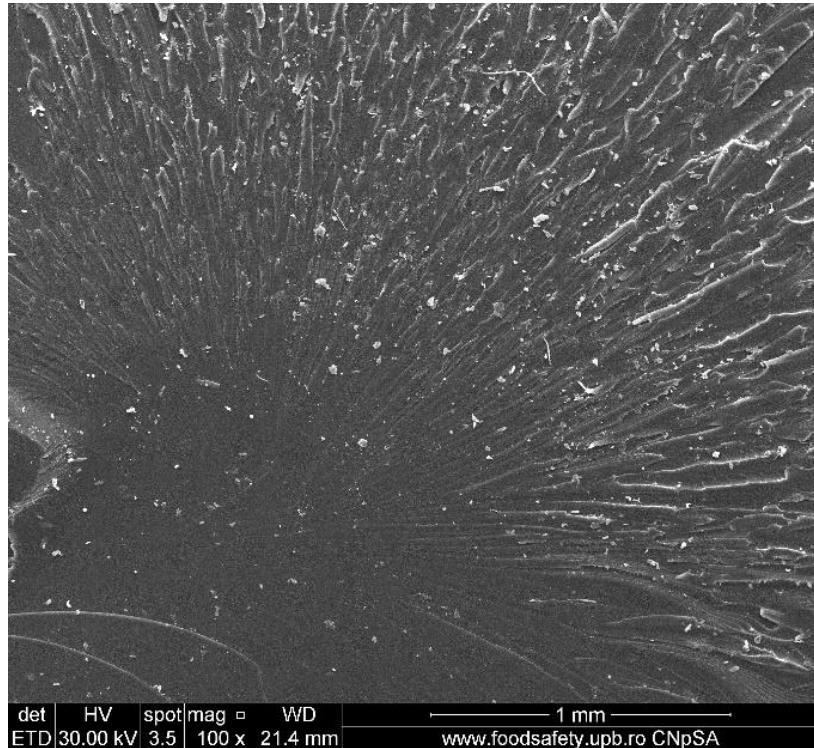


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,9 % intaritor (x100)

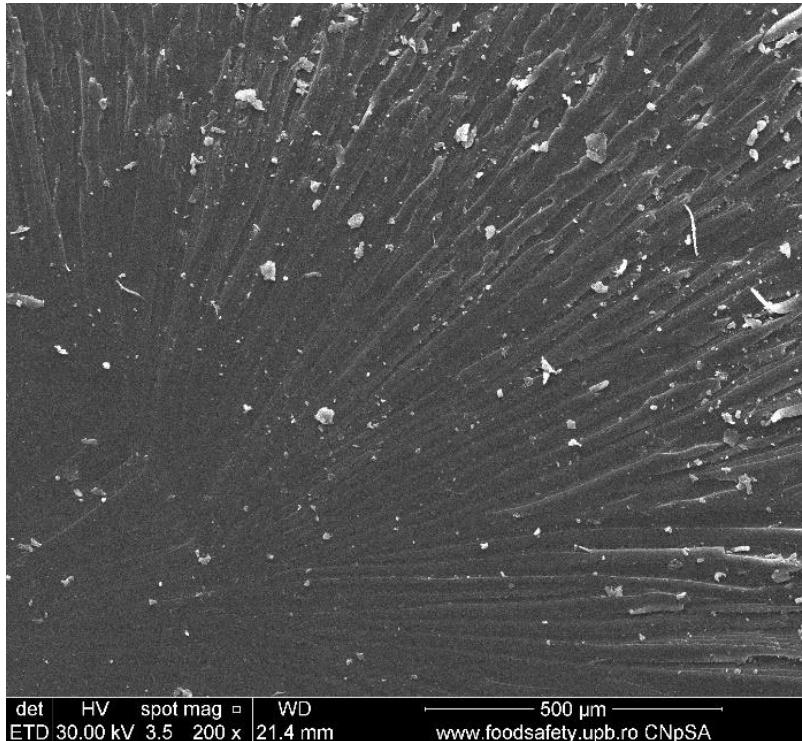


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 0,9 % intaritor (x200)

Propagarea fisurilor în probă cu 0,9% intaritor este ramificată indicând o ruptură cu unghiuri bine definite. Mecanismul de ramificare având loc la varful fisurii unde se observă linii atenuate care au fost cauzate de prezența unor tensiuni locale mixte.

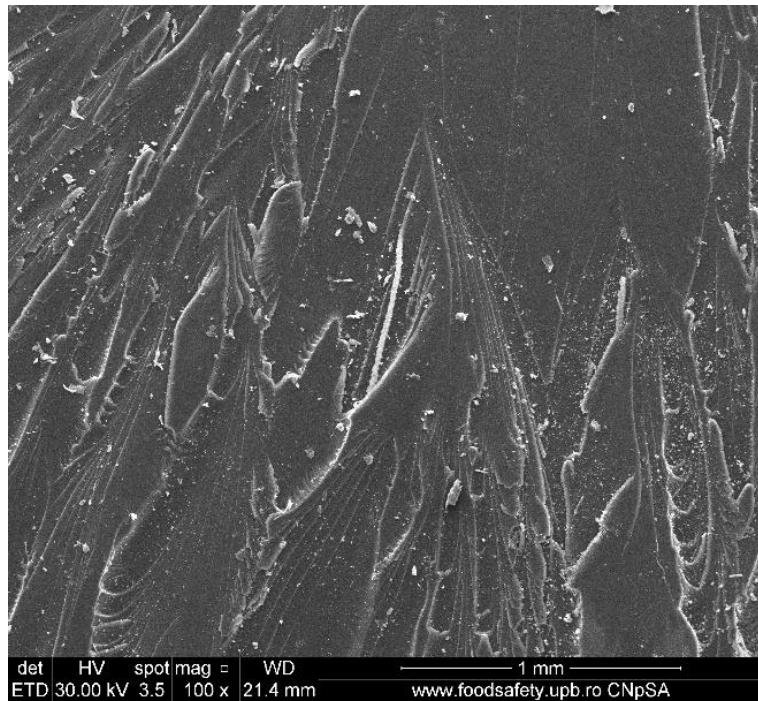


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafața fracturată a probei de rasina si 1 % intaritor (x100)

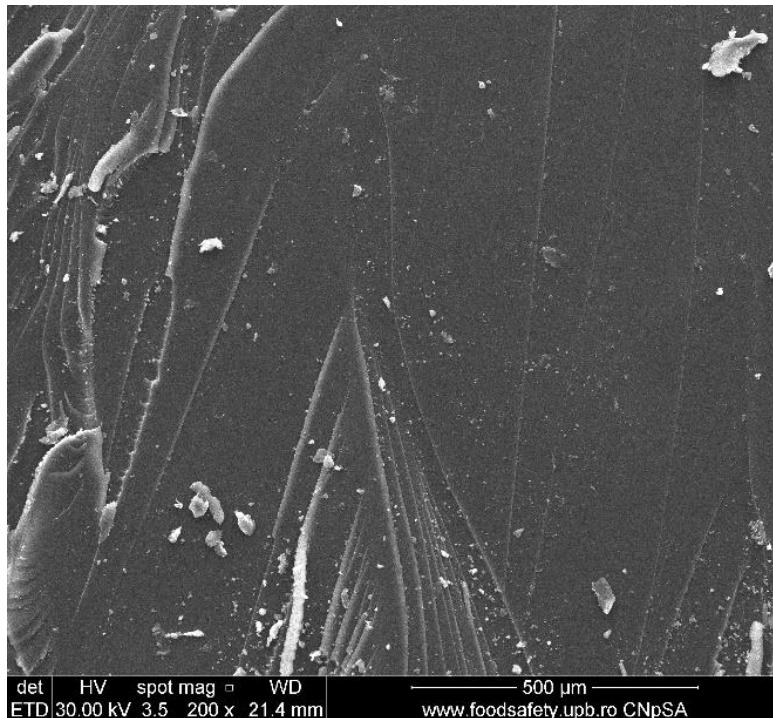


Fig. 1 Imagini de micrografie pe suprafata fracturata a probei de rasina si 1 % intaritor (x200)

Se evidențiază o morfologie omogenă fără modificări de structură, evidențiindu-se modul de rupere fragilă specifică polimerilor cu o modificare frecventă a modelului de propagare a fisurilor. Se observă linii de rupere cu geometrie neregulată și zimtata la varful fisurii, cu o orientare usor concentrică, cauzată de tensiuni locale.

### **Concluzii partiale:**

In cazul epruvetelor analziate se evidențiază o morfologie omogenă fără modificări structurale, existând preponderent o ruptură fragilă specifică polimerilor.

Modelul de propagare a fisurilor difera de la o probă la alta, concentratia de intaritor facand diferența.

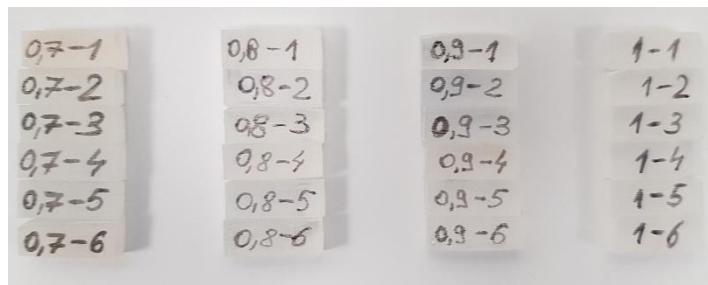
Liniile de rupere au o geometrie diferita de la o proba la alta expligand comportamentul diferit al acestora la rupere in functie de concentratia de intaritor adaugata.

## **COMPORTAREA TRIBOLOGICA A MATERIALELOR POLIMERICE IN FRECAREA USCATA**

---

### **Pregatirea probelor**

Epruvetele realizate din rasina epoxidica avand diferite concentratii de intaritor, au fost debitate la dimensiunile de 6,3 mm x 16 mm ( $\pm 0,2$  mm) dintr-o placa cu grosimea de 4 mm. Slefuire si tesirea muchiilor s-a realizat cu mare antenie, folosind hartie abraziva cu granulatie de 800. Epruvetele au fost sterse cu alcool etilic pentru a se indeparta urmele de span, dar si pentru degresare si au fost uscate la temperatura ambianta. Probele obtinute au fost etichetate (Fig. 17) si apoi cantarite cu o balanta analitica ADAM AAA 160LE (Fig 18) ce are o precizie de masurare de 0,1 mg.



*Fig. 17 Epruvete pentru testare tribologica pe modulul bloc pe inel*

### **CADRUL EXPERIMENTAL**

Pentru a evalua comportarea tribologica a materialelor dezvoltate pe baza de rasina epoxidica Epinal IR 77.49-A1.00 si diferite concentratii de intaritor Epinal IH 77.49-B2.00 (1%, 0,9%, 0,8%, 0,7%) s-au realizat teste tribologice, in regim uscat, cu ajutorul modulului bloc pe inel a

tribometrului Universal CETR UMT-3 Bruker din cadrul Laboratorului de Materiale si Tribologie a Institutului National de Cercetare-Dezvoltare Aerospaciala "Elie Carafoli" – INCAS Bucuresti.

In cadrul standardului ASTM G77-98 este descrisa procedura de testare, specifica testului bloc pe inel, metoda care certifica tehnica de determinare a uzurii de alunecare, pentru o gama de materiale.

### PLANUL DE TESTARE

Pentru stabilirea parametrilor de testare, specifici testului tribologic utilizat (forta aplicata - F, viteza de rotatie - v si durata de alunecare - t), au fost studiate o serie de referinte stiintifice [4], [5], [6], si apoi realizate teste preliminare cu variatii ale parametrilor. Pentru evaluarea uzurii, a fost selectata doar pierderea de masa a blocului. In urma studiului preliminar, s-au stabilit seturi de incercari, asa cum sunt prezentate in tabelul 1.

Tabelul 1 Parametrii de testare in scopul evaluarii frecarii si uzurii

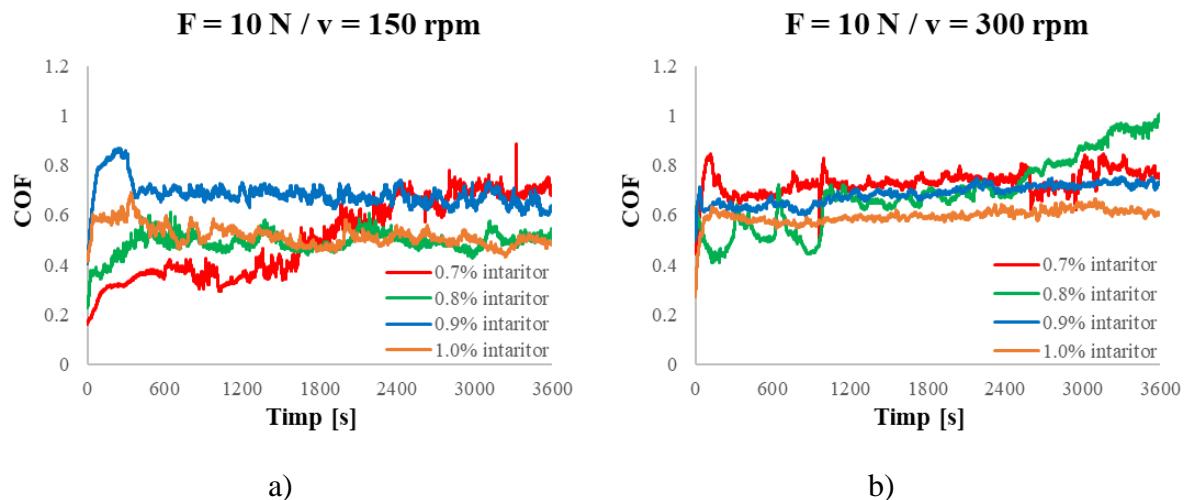
Forfa aplicata [N]	Viteza de rotatie [rpm]	Timp [min]	Distanta de alunecare [m]
10	150	60	315
	300	60	630
15	150	60	315
	300	60	630
20	150	60	315
	300	60	630

### REZULTATE SI DISCUTII

Testele de uzura in regim uscat au fost efectuate folosind tribometru Universal CETR UMT-3 Bruker si modului bloc pe inel in diferite conditii, cum ar fi prin variatia vitezei si a sarcinii normale in conditii normale de mediu.

Analizand graficele coeficientilor de frecare prezantati in Fig. 21, se poate observa ca acesta are o usoara tendinta de crestere odata cu scaderea concentratiei de intaritor, dar nu depaseste valoarea de 1 in conditii de frecare uscata. Totodata se pot observa evolutii ale coeficientului de frecare ce releva oscilatii mai mari odata cu scaderea concentratiei de intaritor, probabil din cauza modificarilor concentratiei de intaritor in stratul superficial, dar si cu cresterea parametrilor de forta si viteza. Valorile cele mai mici si cu o stabilitate clara a coeficientului de frecare dupa jumatata testului, este reprezentat in Fig 21.c avand parametrii 150 rpm si forta de 15N. Exceptie de la acest lucru il face materialul cu 0,8% concentratie de intaritor, avand o valoare a coeficientului de frecare mult mai mica decat celelalte concentratii, si ar putea fi reprezentat de o eroare in modalitatea de inregistrare a acestuia sau o imperfectiune a epruvetei.

O evolutie surprinzatoare este pentru epruveta realizata din rasina epoxidica avand 0,8% intaritor care prezinta o tendinta generala de instabilitate a coeficientului de frecare indifferent de conditiile de testare impuse in acest studiu tribologic (Fig 21).



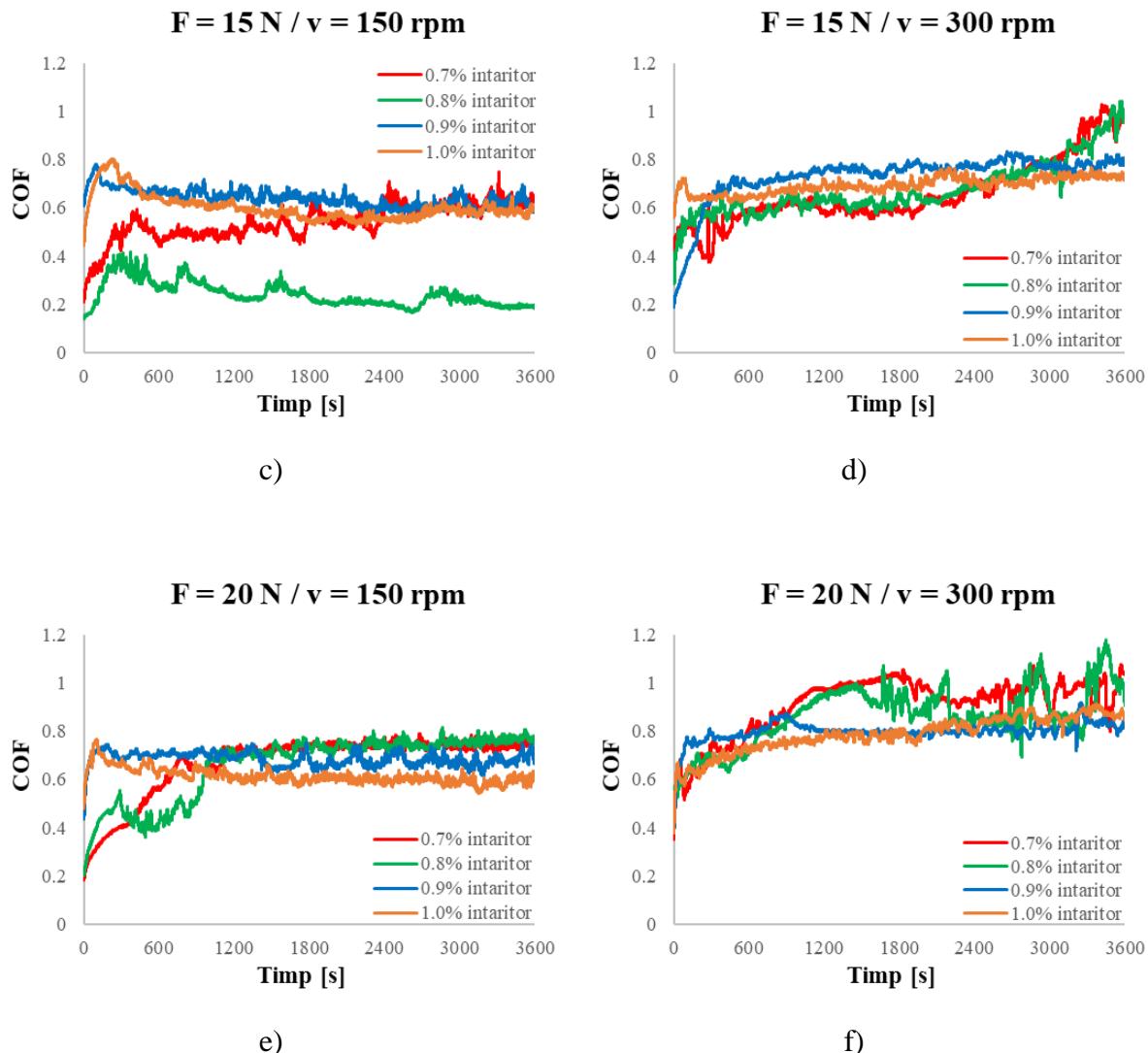
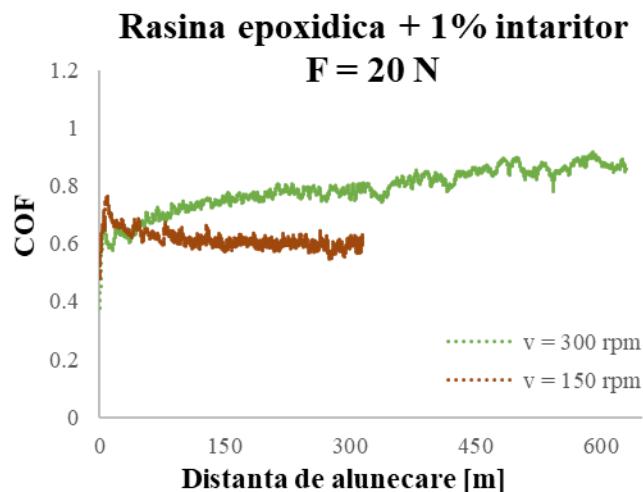


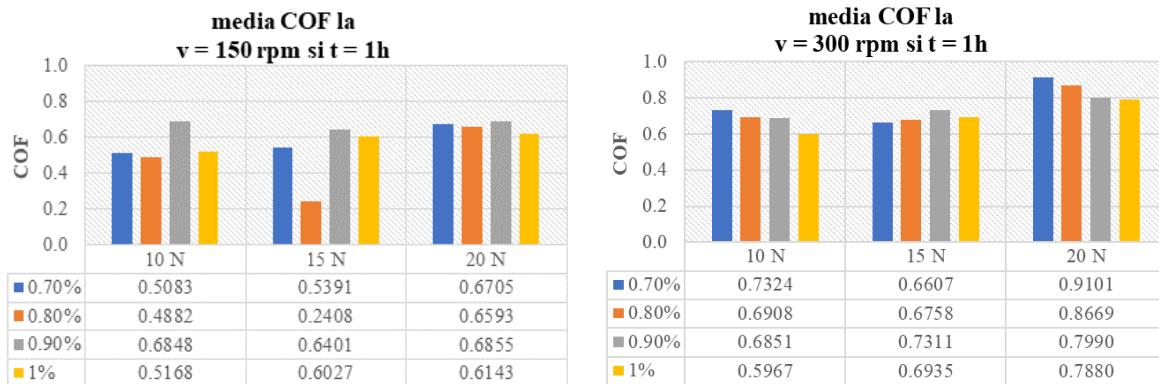
Fig. 21 Evolutia in timp (60 min) a coeficientilor de frecare in diferite conditii de testare

Desprinderea materialului de suprafata de contact nu este similara cu celealte materiale polimerice.

Fragmentele desprinse sunt suficient de dure pentru a genera o schimbare destul de accentuata a valorii coeficientului de frecare. Imaginile microscopice din Fig. 31 denota un proces local similar cu „frictiunea celui de-al treilea corp”



*Fig. 22 Evolutia coeficientului de frecare a epruvetelor de epoxi cu 1% intaritor pentru 2 teste cu distanta de alunecare diferita*



*Fig. 23 Valorile medii ale coeficientilor de frecare*

Valorile coeficientilor de frecare raman intr-un interval acceptabil pentru toate concentratiile de intaritor testate, fara sa se faca evidenta o legatura stransa intre concentratia de intaritor si coeficientul de frecare (fig 23).

Aceasta modificare a aspectului de reziduuri de uzura ar putea fi efectul unui camp termic mai inalt care permite laminarea unui micro-volum mai moale de polimer.

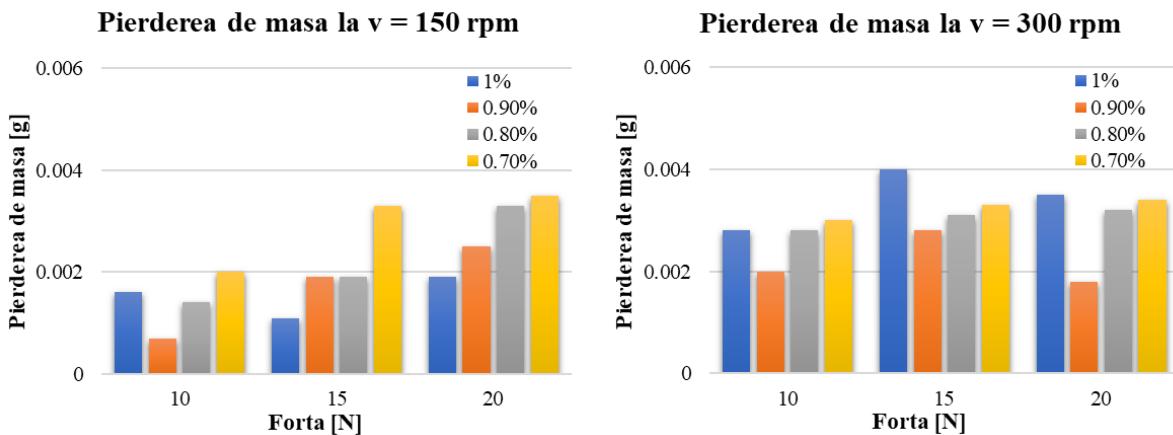


Fig. 24 Pierdere de masa a epruvetelor testate

Pentru epruvetele testate in conditii de viteza superioara, cele mai mici valori au fost obtinute de epruvetele din rasina epoxidica si concentratie de 0.9% intaritor. Aceleasi materiale au avut o comportare buna din punct de vedere al pierderii de material si in conditii de testare mai mici.

## INVESTIGATII DE MICROSCOPIE OPTICA

Pentru a pune in evidenta modificarile aparute in urma testelor bloc pe inel au fost realizate investigatii de microscopie optica pe patru seturi de probe din rasina epoxy cu diferite concentratii de intaritor (1%, 0,9%, 0,8% si 0,7%) si la diferiti parametrii de testare (forta aplicata, timp de testare si numarul de rotatii pe minut). Imaginele de microscopie au fost realizate cu ajutorul unui microscop **Meiji Techno ML8520** echipat cu o camera digitala **Lumenera INFINITY Research-Grade** atasata obiectivului si un program-interfata cu calculatorul, care permit vizualizarea si capturarea imaginilor.

### Setul de probe P1-2 ÷ P1-6 cu concentratie de intaritor 1%

Delimitarea zonei de contact a probei cu inelul se prezinta sub forma unor linii sau benzi continui sau discontinui. In majoritatea cazurilor finalul zonei de contact se prezinta sub forma unei fasii continue sau discontinue, bogate in rasini „adunate” in timpul testarii.



a) P1-2, Linia de inceput a zonei de contact proba/inel, 4x



b) P1-2, Zona de contact proba/inel, 4x



c) P1-2, Linia de final a zonei de contact proba/inel, 4x

#### **Setul de probe 0,9-1 ÷ 0,9-6 cu concentratie de intaritor 0,9 %**

Liniile de inceput si de sfarsit ale zonei de contact sunt bine delimitate ca si la proba P1-6 diferenta consta in faptul ca linia de final prezinta intreruperi si are rugozitate mai mare (Fig. 27 b), d) si f)). Ca si la proba anterioara nu sunt vizibile fisuri sau defecte.



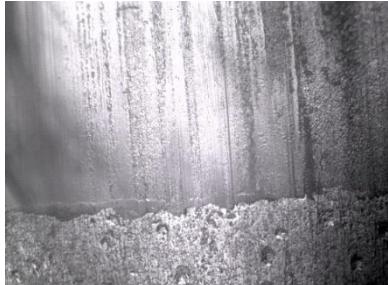
a) P0,9-2, Linia de inceput a zonei de contact proba/inel, 4x



b) P0,9-2, Linia de final a zonei de contact proba/inel, 4x

#### **Setul de probe P0,8-1 ÷ P0,8-6 cu concentratie de intaritor 0,8%**

Liniile de inceput si sfarsit ale zonei de contact sunt mai largi si cu o rugozitate ridicata. Cresterea parametrilor de testare au contribuit la erodarea structurii probei, lucru evidentiat si prin prin cantitatea de material „adunat” la finalul zonei de contact.



a) P0,8-2, Linia de inceput a zonei de contact proba/inel, 10x



b) P0,8-2, Linia de final a zonei de contact proba/inel, 10x

#### **Setul de probe 0,7-1 ÷ 0,7-6 cu concentratie de intaritor 0,7%**

Zona de contact prezinta o structura neuniforma cu rugozitate accentuata si zone cu material „adunat” in timpul realizarii testului. Nu sunt prezente fisuri in structura probei.

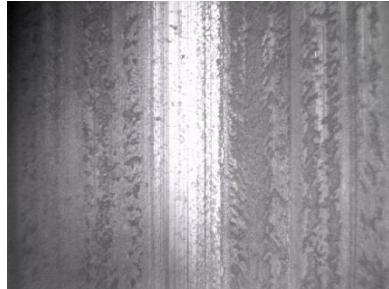


a) P0,7-5, Linia de inceput a zonei de contact proba/inel, 4x

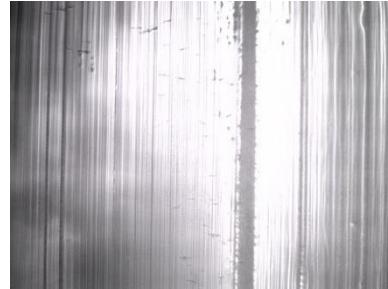


b) P0,7-5, Linia de final a zonei de contact proba/inel, 4x

Zonele de contact proba/inel prezinta modificari structurale evidente. Daca pentru probele cu concentratie de 1% si 0,9% zona de contact are structura continua si uniforma, fara defecte, probele cu concentratie 0,8% si 0,7% prezinta in zona de contact acumulari de rasina care duc cresterea rugozitatii.



a) P1-6, Zona de contact proba/inel, 4x



b) P0,9-6, Zona de contact proba/inel, 4x



c) P0,8-6, Zona de contact proba/inel, 4x



d) P0,7-6, Zona de contact proba/inel, 4x

*Fig. 31 Investigatii de microscopie optica comparativ pentru setul de probe cu aceeasi parametrii de testare si concentratie diferita de intaritor*

Aşa cum se poate observa din fig. 30 si fig. 31 probele cu concentraţii de 1% şi 0,9% prezintă o structură uniformă, continuă în comparaţie cu probele de concentraţii 0,8% şi 0,7%.

## CONCLUZII

In cazul epruvetelor analizate se evidenţiază o morfologie omogenă fără modificări structurale, existând preponderent o ruptură fragilă specifică polimerilor.

Modelul de propagare a fisurilor diferează de la o probă la alta, concentraţia de întăritor facând diferenţă. Linile de rupere au o geometrie diferită de la o probă la alta explicând comportamentul diferit al acestora la rupere în funcţie de concentraţia de întăritor adăugată.

Din punct de vedere tribologic, valorile coeficientilor de frecare raman intr-un interval acceptabil pentru toate concentratiile de intaritor testate, fara sa se faca evidenta o legatura stransa intre concentratia de intaritor si coeficientul de frecare. Totusi o concentratie mai mica de intaritor face ca oscilatia coeficientul de frecare sa fie intr-un interval mai mare.

Se poate observa o scadere in masa aproape uniforma ale epruvetelor de polimer odata cu scaderea concentratiei de intaritor din compositie pentru viteza de testare de 150 rpm. In ceea ce priveste testelete realizate la viteza de 300 rpm observatia se pastreaza cu exceptia concentratiei de 1% la care se obtin pierderi de masa in cantitati superioare celorlalte epruvete testate in aceleasi conditii.

Microscopia optica arata ca indiferent de gradul de concentratie al intaritorului probele nu prezinta fisuri sau defecte.

Din studiu comparativ al celor patru seturi de probe observatatile de microscopie optica arata ca apar modificari structurale datorate modificarilor parametrilor de testare, totusi probele cu concentratie de intaritor de 0,7% si 0,8% prezinta porozitate ridicata prin comparatie cu probele cu concentratie de intaritor de 1% si 0,9%.