

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Inginerie mecanică și industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

CARACTERIZAREA PRIN TESTE DE TRACȚIUNE ȘI CHARPY A DOUĂ FAMILII DE AMESTECURI POLIMERICE PE BAZĂ DE PA6 ȘI PP REZUMAT

Doctorand

ing. Andreea Elena Musteață

Președinte

Prof. dr. ing. Victor Cristian Eugen Rusu

Conducător științific

Prof dr. ing. Lorena Deleanu

Referenți științifici

Prof dr. ing. Anton Hadăr

Prof dr. ing. Sorin Cănanău

Prof. dr. ing. Mihaela Buciumeanu

Seria I 6: Inginerie mecanică nr. 53

GALAȚI

2020

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**
- Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE ȘI ARTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE

- Seria M: **Medicină**

MULȚUMIRI

Vreau să adresez câteva cuvinte de mulțumire celor care mi-au oferit sprijinul și m-au îndrumat pe parcursul acestei teze de doctorat.

În primul rând doresc să mulțumesc, doamnei profesor doctor inginer Lorena Deleanu care, în calitate de conducător științific, mi-a oferit permanenta sa îndrumare, sprijinire și încurajare de-a lungul perioadei de pregătire a doctoratului și de elaborare a tezei.

Vreau să adresez sincere mulțumiri comisiei de îndrumare și evaluare a lucrării, formată din domnul profesor dr. fiz. Adrian Cîrciumaru, domnul conferențiar dr. ing. Sorin Ciortan și domnul conf. dr. ing. Constantin Georgescu, pentru ajutorul oferit, dar și pentru îndrumările și recomandările competente, de un înalt grad de profesionalism.

Această teză de doctorat nu ar fi fost completă fără ajutorul doamnei dr. ing. Doina Constantinescu, manager la MONOFIL Șăvinești.

Doresc să mulțumesc Institutului Național de Cercetări Aeronautice și Spatiale INCAS pentru acces la echipamente de testare și sisteme de modelare, domnului dr. ing. Cătălin Pîrvu și doamnei cercetător științific dr. chim. Adriana Ștefan, domnului cercetător științific dr. ing. Mihail Boțan și domnului cercetător științific dr. ing. George Pelin pentru ajutorul acordat la calibrarea aparaturii de testare și interpretarea rezultatelor de tracțiune.

Testele Charpy nu ar fi putut fi realizate fără echipamentul de ultimă generație din laboratorul de Rezistența Materialelor de la Universitatea "Politehnica" București și domnului dr. ing. Horia Petrescu.

Pentru sprijinul acordat la utilizarea microscopului electronic din cadrul Universității "Dunărea de Jos" mulțumesc doamnei dr. fiz. Alina Cantaragiu.

Cu deosebită recunoștință și dragoste, mulțumesc părinților mei care au fost alături de mine, m-au înconjurat cu afecțiunea și răbdarea lor și care m-au sprijinit din toate punctele de vedere în această perioadă.

Andreea Elena Musteață

Cuprins

<i>Mulțumiri</i>	3
Cuprins	5
Cap. 1. Amestecuri polimerice poliamidă + polipropilenă (PA+PP)	7
1.1. Caracterizarea amestecurilor polimerice.....	7
1.2. Amestecuri polimerice PA+PP.....	7
1.3. Aspecte specifice ale amestecurilor PA+PP.....	9
1.4. Agenți de modificare a amestecurilor polimerice	10
1.5. Concluzii și direcții de cercetare.....	11
Cap. 3. Formularea și obținerea claselor de amestecuri PA6 + PP	12
3.1. Aspecte generale ale obținerii amestecurilor PA6+PP.....	12
3.2. Rețete pentru amestecurile de studiat.....	12
3.3. Componentele amestecurilor.....	13
3.4. Procesarea amestecurilor formulate PA6 + PP și compatibilizatori.....	14
Cap. 4. Caracterizarea materialelor elaborate prin teste de tracțiune	17
4.1. Introducere (standarde, epruvete)	17
4.2. Mașina de încercare, procedura de încercare și parametrii măsurati și calculați	17
4.3. Caracteristici la tracțiune pentru amestecurile elaborate pe bază de PA6 și PP	18
4.3.1. Prima familie de amestecuri formulată	18
4.3.2. Analiza morfologiei amestecurilor din prima familie	22
4.4. Concluzii rezultate din datele experimentale pentru prima familie de amestecuri	26
4.5. Caracteristici la tracțiune pentru familia a doua de amestecuri, cu PP, PA6 și EPDM	28
4.6. Concluzii pentru familia a doua de amestecuri	30
4.8. Morfologia caracteristică amestecurilor PA6+PP+EPDM și PA6+EPDM	31
4.7.1. Morfologia amestecurilor similare din literatură	31
4.7.2. Morfologia amestecurilor formulate	32
4.8. Concluzii pentru toate materialele testate	34
Cap. 5. Caracterizarea amestecurilor polimerice formulate prin teste Charpy	35
5.2. Testul Charpy	35
5.2.1. Energia de rupere la testul Charpy	35
5.2.2. Procedura și epruvetele pentru testul Charpy	36
5.2.3. Aparatura și echipamentul folosite.....	36
5.3. Rezultate experimentale	37
5.3.1. Rezultate obținute pentru prima familie de amestecuri polimerice	37
5.3.2. Rezultate obținute pentru familia a doua de amestecuri polimerice	39
5.4. Analiza comparativă a rezultatelor	43
5.5. Concluzii din analiza datelor experimentale din teste Charpy	46
Cap. 6. Modelarea și simularea comportării epruvetelor polimerice la testul Charpy	48
6.1. Modelarea materialului și criterii de distrugere în simulare	48
6.2. Simularea testului Charpy în condiții similare încercării reale	48
6.2.1. Analiza unor studii cu simulări ale testului Charpy	48
6.2.2. Modelele constitutive de material	49
6.2.3. Discretizarea pentru modelul cu impactor cu traiectorie liniară	50
6.2.4. Analiza simulărilor pentru fiecare model de material din familia a doua	51
6.3. Concluzii din simulările cu modelele constitutive de material pentru familia a doua	59
6.4. O discuție privind influența modelului de material pentru materialul G	62
Cap. 7. Concluzii și contribuții	66
7.1. Concluzii finale	66
7.2. Contribuții personale	68
7.3. Perspective de continuare a cercetărilor.....	69
<i>Bibliografie</i>	70
<i>Lista lucrărilor științifice ale autoarei</i>	75

Capitolul 1

Amestecuri polimerice poliamidă + polipropilenă (PA+PP)

1.1. Caracterizarea amestecurilor polimerice

Amestecurile de polimeri s-au dezvoltat în paralel cu apariția polimerilor. Odată ce a fost inventată nitroceluloza, a fost amestecată cu cauciuc nitrilic. Primul amestec compatibil datează din anul 1928 și este cel de policlorură de vinil (PVC) cu polivinilacetat (PVAc) și copolimerii săi. PVC a fost comercializat în 1931, în timp ce amestecurile lui cu cauciucul nitril butadienic au fost brevetate în 1936. Epoca modernă a amestecurilor de polimeri a început în 1960, după ce Alan Hay a descoperit polifenileneterul (PPE). Amestecurile lui cu cauciucuri stirenice au fost comercializate în 1965. În prezent, aliajele de polimeri, amestecurile de polimeri și compozitele acestora reprezintă peste 80% (masic) din totalul materialelor plastice [Rosato, 2003], [Rosato, 2004].

Amestecurile polimerice au atras atenția specialiștilor printr-un set de proprietăți particulare, cum ar fi masă specifică mică, raporturi rezistență-masă și rigiditate-masă superioare materialelor tradiționale, proprietăți tribologice [Botan, 2017], rezistență în medii agresive, proprietăți electrice și termice, care au determinat utilizarea lor în domeniul aeronautic, naval, al construcțiilor de mașini, al mecanicii fine, electronicii, aparatului medical etc. Amestecuri se pot forma cu polimeri miscibili, amestec polimeric omogen până la nivel molecular și cu polimeri imiscibili, așa cum este și amestecul PP+PA6.

Amestecarea polimerilor este metoda cea mai versatilă și economică pentru a produce materiale capabile să satisfacă cererile complexe din punct de vedere al performanței. Tendința este de a oferi amestecuri care pot fi tratate ca orice altă rășină pe piață; prin urmare, prelucrabilitatea lor trebuie să se potrivească cu cea a polimerilor simpli, dar oferă o gamă mult mai mare de posibilități de performanță.

Avantajele amestecurilor polimerice se împart în două categorii:

A. îmbunătățirea performanțelor produsului:

- producerea unor materiale care au un set complet de proprietăți dorite la costuri reduse;
- extinderea performanței polimerilor prin încorporarea de polimeri mai puțin costisitori;
- îmbunătățirea proprietăților specifice: creșterea rezilienței polimerilor cașanți, eliminând nevoia de a utiliza aditivi cu greutate moleculară mică, amestecarea cu rășini/componenți mai rigizi și mai rezistenți la căldură pentru îmbunătățirea modulului de elasticitate și stabilității dimensionale, încorporarea polimerului semicristalin într-o rășină amorfă pentru creșterea rezistenței chimice, încorporarea de rășină non-inflamabilă într-una inflamabilă îmbunătățește rezistența la flacără, amestecarea de polimeri cu gruparea funcțională -OH sau -SH conduce la materiale permanent anti-stactice, obținerea de materiale biodegradabile, amestecarea materiale și compozite stratificate,

B. îmbunătățirea prelucrabilității.

1.2. Amestecuri polimerice PA+PP

Polipropilena (PP) este un polimer ieftin cu aplicații versatile, puritate și stabilitate chimică ridicată, dar cu o rezistență la impact redusă. **PP** face parte din categoria poliolefinelor, materiale termoplastice cu o largă răspândire la produsele care se realizează prin injectare. Este un termoplastic semicristalin al cărui set de proprietăți îl face să fie potrivit pentru o mare varietate de aplicații în inginerie [Bradley, 1984]. Oferă și o rezistență chimică excepțională la un cost relativ redus. Este un material ușor de procesat având o rezistență medie la impact, o rezistență structurală mare și rezistență la o gamă impresionantă de chimicale. PP este procesat în principal prin injecție, dar și prin extrudare sau termoformare [Biron, 2010]. Mărcile comerciale conțin de obicei antioxidanți stabilizatori, și alți aditivi [Grob, 2012], [Palacios, 2016]. Setul de proprietăți care include grad mare de

crystalinitate, densitate joasă, punct de topire ridicat ($T_m=166^\circ\text{C}$), și o temperatură de deformare sub sarcină mai mare decât 90°C indică și o procesabilitate bună [Bradley, 1984]. Crystalinitatea homopolimerului PP izotactic are o comportare casantă la temperaturi joase sau la impact, dacă piesele au concentratori mari de tensiune (crestături ascuțite, găuri, etc). Rezistența la impact la temperaturi joase a PP nemodificate și rezistența la impact Izod dau valori mai mici decât cele obținute pentru PE. Fragilitatea este legată de morfologia sferulitică și tendința de fisurare prin filare a PP, care crește în prezența concentratorilor de tensiune, în special la temperaturi negative. [Utracki,1995], [Utracki,2002], [Folkes, 1993].

Pentru PP cu adaosuri, tip compozite sau amestecuri polimerice, s-a observat o abilitate a incluziunilor de a juca un rol în inducerea fibrizării de forfecare a matricei și în propagarea vârfului fisurii. Rezistența la impact a PP poate fi îmbunătățită cu modificare cu elastomeri. Rigiditatea amestecului scade cu creșterea conținutului de elastomeri. Interpretarea mecanismelor de creștere a rezistenței la impact a PP modificată cu elastomeri se bazează pe fibrizarea (crazing) multiplă, curgerea la forfecare și mecanismele de cavitație și formare de micropori. Particulele de elastomeri în matricea PP ar trebui să fie uniforme ca mărime iar adeziunea interfacială între PP și elastomer ar trebui să fie bună [Albrecht, 2006].

Ca și PA, PP acceptă drept compatibilizatori elastomeri, cum ar fi cei pe bază de etilen propilenă (EP sau EPDM) în concentrații mici până la medii (5 până la 25 wt%). Polietilena de joasă densitate (LDPE) și polietilena de înaltă densitate (HDPE) pot fi adăugate pentru îmbunătățirea hiperstabilității particulelor elastomerice și pentru a îmbunătăți setul de proprietăți la tracțiune și la impact. [D'Orazio, 1982]

Poliamidele (PA6; PA6,6; PA6,10; PA6,12; PA 11, PA 12) au multe aplicații datorită procesabilității ușoare, frecării reduse, rezistenței la uzură și temperaturii de topire destul de ridicată, dar au dezavantajul unui cost mai ridicat, fragilitate critică la solicitări spațiale și absorbție de apă. Poliamidele și-au găsit constant domenii de aplicabilitate, în care proprietăți precum cele mecanice [Botan, 2014], rezistența la uzură [Botan, 2014], rezistența bună la hidrocarburi și comportarea bună la temperaturi mari sunt importante. Din cauza costului de producere, mai mare în comparație cu PE și PS, aplicabilitatea lor a fost mai mare în ingineria mecanică. Efectele mediului ambiant asupra proprietăților poliamidei sunt: sensibilitatea mare la umiditate și la absorbția apei. Creșterea gradului de cristalinitate a poliamidelor influențează proprietățile mecanice (mărește duritatea și rezistența la uzură, reduce opacitatea și rezistența la șocuri). Copolimerizarea contribuie la creșterea transparenței, flexibilității și la reducerea temperaturii de topire.

Amestecul PP+PA6 a fost încercat pentru obținerea unor proprietăți mecanice îmbunătățite, unde PP asigură o bună procesabilitate și insensibilitate la umiditate, iar PA6 contribuie cu proprietăți mecanice și termice. În ultimii ani, nanocompozitele lor au atras atenția industriei. Ca rezultat al dispersiilor la scară nanometrică, compozitele prezintă o îmbunătățire mecanică semnificativă, proprietăți termice, fizico-chimice particulare în comparație cu compozitele convenționale. Până în prezent, cercetătorii au descris nanocompozitele pe baza matricei polimerice unice. Nanocompozite bazate pe amestecuri de doi sau mai mulți polimeri (amestecuri binare sau ternare) par a fi o abordare nouă. Nanocompozitele bazate pe amestecuri PP+PA6 au fost studiate în [Chow, 2003], [Ou, 2009]. S-a observat că pot avea proprietăți în intervale largi, chiar și în amestecuri ranforsate.

Sharma [Sharma, 2012] a evidențiat că amestecurile PA+PP au fost introduse de DSM, Atochem și Mitsubishi pentru că au absorbția de apă mai mică decât a poliamidei, stabilitate dimensională (ca influența a concentrației de PP), densitate joasă, permeabilitate redusă a lichidelor și vaporilor, rezistență la impact moderată indusă de PA și o rezistență bună în alcooli și glicoli.

1.3. Aspecte specifice ale amestecurilor PA + PP

Amestecurile PP+PA sunt amestecuri imiscibile, de obicei cu compoziții puternic asimetrice (90/10, 80/20 sau 70/30), care au de cele mai multe ori morfologii insulare, cu picături de dimensiuni mari și cu lipsa adeziunii între faze, ca rezultat al valorilor mari ale tensiunilor interfaciale dintre faze imiscibile. Dacă nu se adaugă compatibilizatori, amestecurile au proprietăți mecanice slabe, dar în ultimele decenii s-au raportat rezultate mai bune pentru aceste amestecuri, dar cu adaosuri de compatibilizare [Palacios, 2016], [G'Sell, 2002], [Bai, 2004], [Bai, 2005], [Fu, 2006].

Compatibilizatorii acestor amestecuri sunt copolimeri în bloc [Samaddar, 2018], cu arhitecturi diferite (liniari, stelari, reticulați, polimeri ciclici), nanoparticule sferice sau în foaie sau plachete [Alexandrescu, 2017], [Banerjee, 2013], [Beuguel, 2017], elastomeri [Gonzales-Montiel, 1995], [Palacios, 2016]. Cei mai utilizați elastomeri sunt: copolimer etilen-propilenic maleat (EPR), monomer maleat etilen-propilen-dienic (EPDM), [Vranjes, 2012], [Ma, 2019], copolimer bloc stiren-etilen-butilen-stiren maleat (SEBS) [Gonzales-Montiel, 1995], [G'Sell, 2002], [Hosseini, 2015].

PP a fost amestecată cu EPDM pentru a obține un material care se întărește și a cărui modul de elasticitate depinde de compoziție și temperatură dar are și rezistență la impact în mărci lansate de companiile Monsanto, Novacor, Mitsui Petrochem. [Sharma, 2012]. Antunes et al. [Antunes, 2011] au studiat efectul de reticulare asupra inversiei de fază a amestecurilor PP+EPDM și au raportat că zona de inversie a fazei este influențată de raportul masic al constituenților și nu de raportul între vâscozitățile lor.

Particulele de argilă servesc ca agenți efectivi de nucleație care pot modifica morfologia cristalină a polimerilor, cum ar fi PA6 și PP [Sharma, 2012].

Yu et al. [Yu, 2015] au arătat că, în microstructura amestecurilor studiate, elastomerul și rețeaua de fibrile, formată pe fibrele de sticlă, duc la îmbunătățirea ductilității și rezilienței. Comparând microstructura PA6 și nanocompozitelor PA6+5% POE-g-MAH (elastomer octen-etilenă cu anhidridă maleică reticulată), se observă ca ultimul prezintă mai multe cavități și filamente încrețite. Cavitația elastomerului, urmata de creșterea plastică a golurilor, promovează deformarea plastică a matricei, împiedică creșterea fisurii și generează o suprafață rugoasă. Fenomenul de încrețire a fibrelor poate dispersa o mare cantitate de energie de impact, făcând ca matricea de PA6 să fie ușor deformabilă plastic.

Bai et al. [Bai, Part 1, 2004] au elaborat o clasă de amestecuri, compuse din trei faze: PP, PA6 și elastomer polietilen-octen (POE) grefat cu anhidridă maleică. Frația masică de PA6 a fost ajustată de la 0 la 40%, în trepte de 10%, și fracția masică a POE a fost păstrată la jumătate din cea a PA6. Morfologia a fost în principal din particule de PA6 dispersate în matricea de PP. Modificatorul POE a fost observat ca o interfață subțire (cu o grosime mai mică de 100 nm) la interfața PP/PA6, și ca particule izolate, dar puține. Modulul de elasticitate și limita de curgere la tracțiune sunt aproape constante pentru PP și amestecuri. Dar rezistența la impact Izod crește mult cu conținutul componentelor de aliere. Acest efect remarcabil este justificat prin cavitația POE la interfață, deformația plastică de forfecare mare și rezistența particulelor de PA6 la propagarea fisurii.

Laoutid et al. [Laoutid, 2013] au constatat că încorporarea a 5 wt% nanosilică hidrofobică în amestecurile de PP+PA (80+20 wt/wt) a dus la o reducere a mărimii picăturilor dispersate și la modificarea proprietăților mecanice. Această reducere a mărimii picăturii s-a datorat migrării preferențiale a nanoparticulelor de silice la interfața dintre PP și PA sau PC, care a dus la formarea unei bariere anti-coalescență în jurul picăturilor dispersate.

Amestecurile de PA a majorității termoplasticelelor arată o morfologie grosieră ca rezultat al tensiunii interfaciale mari. Pentru a obține rezultate satisfăcătoare cu amestecuri de PA, acestea trebuie să conțină agenți de compatibilizare.

Poliamidele modificate pentru rezistență la impact au o procesabilitate mai bună, incluzând și injectarea în matriță. Au început să fie utilizate și amestecurile cu particule de elastomer, dispersate în matricea de PA [Bai, 2005], [G'Sell, 2004]. Noi mărci comerciale conțin și adaosuri de fibre de sticlă scurte, particule sferice de sticlă, argilă și pulberi minerale. Aplicațiile acestor amestecuri sunt în domenii diverse: echipamente sportive și de vacanță, medicină, industria automobilului.

Deși sunt imiscibile, există un grad de compatibilitate între elastomerii EP și matricea de PP, care duce la o tensiune interfacială mică și la o adeziune interfacială satisfăcătoare. [Utracki,2002].

Un studiu recent [Hasanpour, 2019] a prezentat morfologia fazelor, proprietățile mecanice și comportarea la rupere a amestecurilor ternare PP/PA6/(EPDM:EPDM-g-MA) (70/15/15) cu diferite concentrații de EPDM:EPDM-g-MA (Fig. 1.1). Rezultatele au arătat că deformarea la rupere crește o dată cu adăugarea de EPDM-g-MA. PP are o comportare semiductilă la testele de tracțiune în timp ce PA6 are o rupere ductilă cu deformare la rupere mai mare și cu o rezistență mai mare comparativ cu cea a PP.

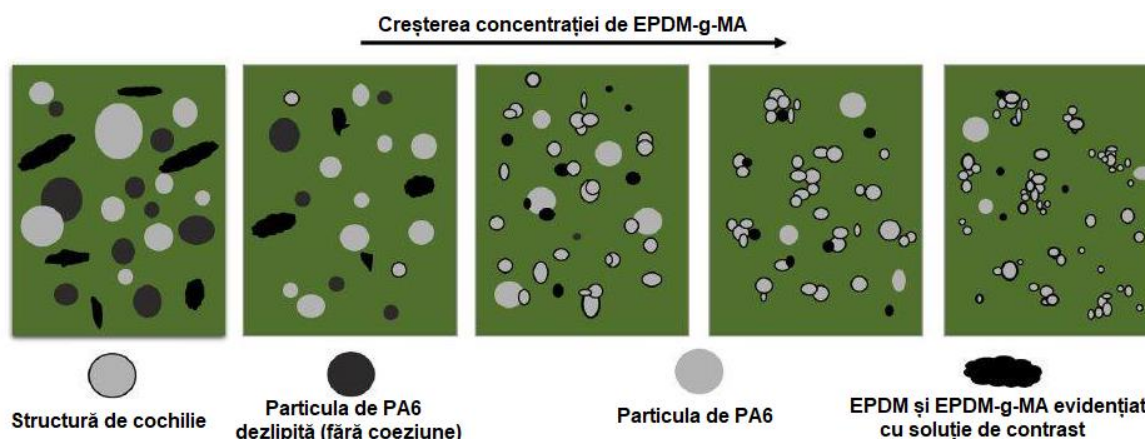


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a morfologiei amestecurilor PP/PA6/(EPDM-g-MA:EPDM) ca o funcție a creșterii conținutului de EPDM:EPDM-g-MA [Hasanpour, 2019]

Beuguel et al. [Beuguel, 2017] au studiat influența concentrației componentelor asupra morfologiei și proprietăților reologice a amestecurilor PP/PA12/argilă minerală sau sintetică. Proprietățile reologice ale matricei de PP influențează comportarea la interfață: o vâscozitate mai mare a matricei duce o interfață mai dezvoltată prin încetinirea migrării particulelor de argilă din matricea de PP în nodurile de PA12.

1.4. Agenți de modificare a amestecurilor polimerice

Din cauza naturii semicristaline, termoplasticele au o contracție mare la răcirea din topitură și aceasta poate cauza probleme în realizarea preciziei pieselor injectate în matriță. Adaosurile minerale reduce nivelul general de contracție, dar dacă particulele nu sunt izotrope, acestea pot cauza o contracție diferentiată, care duce la deformare sau instabilitate dimensională și de formă (strâmbare) [Chanda, 2009], [Grob, 2012]

Unul din motivele principale pentru utilizarea agenților minerali în polimerii termoplastici este problema contracției la prelucrare. Agenții aplatizați, de tip foite, sunt în general mai eficienți, dând cele mai bune valori de reducere a contracției în același timp păstrând proprietăți adecvate aplicației [Rothon, 1999].

Carbonatul de calciu măcinat este un adaos des întâlnit în termoplastice. Principalele aplicații includ PVC, dar și PP și poliamidele. Mărimea particulelor depinde de aplicație, dar se găsește comercial într-un interval larg. Avantajele ar fi: prețul redus de producție, raportul de aspect al particulelor mic (deci, spre sferic), puritate ridicată, îmbunătățire cu acizi grași

ieftini. Carbonatul de calciu poate avea modificări cristaline, dar calcitul este forma cea mai des utilizată în polimeri. [Hancock, 1995]. Majoritatea CaCO_3 natural, utilizat în termoplastice, este tratat cu acizi grași (ca să nu absoarbă apa).

Pentru a obține caracteristici fizice și mecanice bune, dispersia uniformă a argilelor, mineralelor este o cerință uneori dificil de realizat.

Wang et al. [Wang, 2007] au adăugat argilă organică (montmorillonite, 1 wt% și 4 wt%) și EPDM-g-MA (între 5 wt% și 40 wt%) pentru a îmbunătăți rezistența la impact și rigiditatea PA6. Efectele argilei asupra morfologiei amestecului PA6/EPDM-g-MA au fost: slăbirea adeziunii interfazice între particulele de PA6 și EPDM-g-MA a dus la creșterea particulelor de elastomer la concentrații mici ale elastomerului și argilei, împiedicarea coalescenței între domeniile de elastomer și micșorarea mărimii particulelor de elastomer în condițiile unei concentrații mari pentru elastomer și argilă, lărgirea domeniului de tranziție fragil-ductil.

1.5. Concluzii și direcții de cercetare

Tema acestei cercetări este de actualitate pentru că

- amestecurile pot crea un set nou de proprietăți, în special pentru rezistență la impact și tribologie,

- modelarea FEM permite restrângerea intervalelor de testare, dar simularea trebuie făcută după caracterizarea amestecului din punct de vedere mecanic și termic

- studiul se va orienta spre amestecuri termoplastice cu rezistență la impact și proprietăți tribologice pe bază PA6, PP și un elastomer termoplastic, tip EPDM, poliuretan sau polistiren termoplastic.

- se vor analiza rezultatele testelor de impact și tracțiune, deoarece rețetele propuse se previzionează să aibă rezultate bune la impact.

Scopul tezei și direcții de cercetare

- elaborarea unor rețete de amestecuri PP+PA6, mai performante în privința caracteristicilor mecanice și de impact la viteză mică, pe baza analizei critice a unei documentații comprehensive,

- studiul influenței concentrației și morfologiei amestecurilor asupra unor caracteristici mecanice și la impact de viteză mică,

- proiectarea și realizarea unei campanii de teste la tracțiune și Charpy, rezultatele fiind analizate pentru ierarhizarea materialelor elaborate,

- studiul morfologiei amestecurilor realizate cu ajutorul microscopiei electronice și a rolului acestora în procesele de distrugere la tracțiune și impact Charpy,

- modelarea, simularea unor modele pentru testul Charpy, și validarea cu ajutorul rezultatelor experimentale.

Capitolul 3

Formularea și obținerea claselor de amestecuri PA6 + PP

3.1. Aspecte generale ale obținerii amestecurilor PA6 + PP

Compatibilizarea are următoarele efecte benefice asupra amestecului: reduce tensiunea superficială pentru a facilita dispersia, stabilizează morfologia generată împotriva modificărilor în etapele ulterioare de procesare și îmbunătățește aderența între domeniile polimerilor, facilitând transferul de tensiuni, deci îmbunătățind proprietățile mecanice ale produsului. [Utraki,2002], [Harrats, 2006], [Datta, 1996].

Strategia de compatibilizare a polimerilor imiscibili, așa cum sunt PP și PA, implică una sau mai multe variante [Utracki, 2002], [Bicerano, 2002], [McKeen, 2008]:

- adăugarea unei cantități de co-solvent - un al treilea component în amestecul polimeric, care este miscibil cu ambii polimeri (considerați de bază),
- adăugarea unui copolimer cu un capăt miscibil cu o fază sau un polimer iar celălalt capăt cu cealaltă fază sau celălalt polimer,
- adăugarea unei cantități mari de copolimer tip înveliș, de obicei numit și modificator de impact pentru că îmbunătățește calitățile la impact,
- un compus reactiv care duce la modificarea a cel puțin unor macromoleculă și care dezvoltă astfel o miscibilitate locală,
- aditivi care au influență mecanică și/sau chimică în amestec etc.

În rețetele amestecurilor PP+PA, interacțiunile interfaciale și o morfologie cu particule rigide parțial încapsulate într-o fază elastomerică în matricea de bază sunt cheia unor rezultate bune pentru aceste amestecuri.

O concluzie importantă este faptul că este greu de prezis influența constituenților și a concentrațiilor lor asupra proprietăților mecanice și testarea pe eșantioane sau pe componente reale este singura modalitate de a avea date fiabile despre comportarea acestor materiale, și de a le utiliza la proiectare.

3.2. Rețete pentru amestecurile de studiat

În cele ce urmează vor fi prezentate cele două familii de amestecuri polimerice formulate. Rețetele au fost stabilite de comun acord cu Monofil, Săvinești, care a și realizat amestecurile, turnându-le (prin injecție) în formă de epruvete tip halteră pentru testare la tracțiune și epruvete cu creștătură tip V, pentru teste Charpy.

Prima familie de amestecuri polimerice folosită pentru tema de cercetare este formată din poliamidă 6, polipropilenă, polietilenă de joasă densitate, carbonat de calciu și un adeziv polybond, în concentrațiile prezentate în Tabelul 3.1.

A doua familie de amestecuri polimerice este formată din poliamidă 6, polipropilenă, cauciuc EPDM (etilen-propilen-dien-monomer), Polybond 3200 și kritilen, concentrația amestecurilor este dată în Tabelul 3.2.

Tabelul 3.1. Rețete de amestecuri polimerice (prima familie)

Material	PA6	PP	LDPE	CaCO ₃	Polybond 3200
PP	-	100	-	-	-
A	20	65	5	7	3
B	40	45	5	7	3
C	60	25	5	7	3
D	80	5	5	7	3
PA6	100	-	-	-	-

Tabelul 3.2. Rețete de amestecuri polimerice (a doua familie)

Material	PA6	PP	EPDM	Polybond 3200	Kritilen
PPm	-	99	-	-	1
H	12	60	8	20	-
G	42	20	28	10	-
PA6m	60	-	40	-	-

3.3. Componentele amestecurilor

PA6 – poliamida 6. Și poliamidele pot constitui o matrice polimerică în diverse compozite cu ranforsanți tip particule, fibre scurte, rigide sau flexibile, dar și în această familie de materiale, o problematică este adeziunea interfacială la materialele de adaos, tratate sau nu pentru a omăi bună adeziune între ele și matrice [Li, 2020]. În funcție de compatibilitatea polimerilor constituenți și de structura compozitului sau amestecului, acestea pot fi: sisteme monofazice (soluții solide), în general cu proprietăți intermediare celor ale constituenților. Sisteme bifazice în care compatibilitatea este limitată și morfologiile sunt dispersii ale constituenților, gradul de dispersie fiind factorul principal în determinarea proprietăților acestora; sisteme care conțin polimeri ramificați prin reticulare [Erdmann 2007], [Huang, 2006]. [Chow, 2003], [Chow, 2015], [McKeen, 2008], [Jose, 2006].

PP - polipropilena. Dezvoltarea de noi tipuri de PP și activități de cercetare pentru materiale ușoare permite înlocuirea oțelului în automobile în viitorul apropiat. Una dintre problemele importante cu care se confruntă componentele fabricate din PP este rezistența la impact redusă. De aici a rezultat ideea de a amesteca PP cu alți polimeri și/sau elastomeri care să îmbunătățească această proprietate, păstrând într-o oarecare măsură calitățile acestui polymer. Studii despre amestecurile pe bază de PP sunt raportate de Lin et al. [Lin, 2019], Antunes, 2011], [Fu, 2006], [Hasanpour, 2019].

Compatibilizarea PP cu PA se poate realiza prin trei moduri: compatibilizare chimică, prin încorporarea unui agent de compatibilizare, de obicei, fie un copolimer sau multipolimer, compatibilizare fizică, prin mijloace fizice: câmp ridicat de tensiuni la procesare, tratament termic, iradiere etc., compatibilizare reactivă, în timpul prelucrării reactive, extrudare sau turnare prin injecție [Li, 2017], [Antunes, 2011], [Jose, 2006].

Polybond 3200 este o substanță aflată în formă fizică solidă, mai exact o polipropilenă modificată din punct de vedere chimic. Printre cele mai importante caracteristici se numără: agent de cuplare chimică pentru fibre de sticlă, fibră de celuloză și umplutură minerală ranforsată cu PP, care oferă proprietăți fizice și termice îmbunătățite, compatibilizator pentru amestecuri precum polipropilenă / poliamidă și polipropilenă / EVOH pentru a îmbunătăți procesabilitatea și proprietățile mecanice; proprietățile fizice comparabile cu alte produse modificatoare de polimeri Polybond® pot fi obținute folosind niveluri mai mici de adăugare.

MAH-g-PP (Polybond 3200) a fost folosit de Chow et al. [Chow, 2003], având 1,2wt% anhidridă maleică (MA), cu indicele de curgere în topitură de 105 g/10 min la 190 °C și 2,16 kg. Și Jose et al. [Jose, 2006] au folosit Polybond 3200, dar în amestecuri PA12+PP.

Figura 3.1 prezintă morfologia model [Chow, 2003] și morfologii obținute de autoare (în b). Se observă învelișul particulelor de PP, cutat (ridat) pentru a prelua diferența între tensiunile superficiale ale polimerilor imiscibili și modul în care rămâne atașat de matricea de PA6 prin fibrile neregulate.

LDPE – polietilena de joasă densitate este un termoplast ic fabricat din etilenul monomer. În ciuda concurenței din partea polimerilor mai moderni, LDPE continuă să fie important. Nu este reactivă la temperatura camerei, cu excepția agenților oxidanți puternici, iar unii solvenți provoacă umflarea. Poate rezista la temperaturi de 80 °C continuu și 90 °C pentru o perioadă scurtă de timp. Realizată în variante translucide sau opace, este destul de

flexibilă și dură. LDPE are mai multe ramificații (pe aproximativ 2% din atomii de carbon) decât HDPE, astfel că forțele sale intermoleculare (atracția instant-dipol indusă-dipol) sunt mai slabe, rezistența la tracțiune este mai mică, iar reziliența sa este mai mare. De asemenea, deoarece moleculele sale sunt mai puțin strânse și mai puțin cristaline din cauza ramurilor laterale, densitatea sa este mai mică.

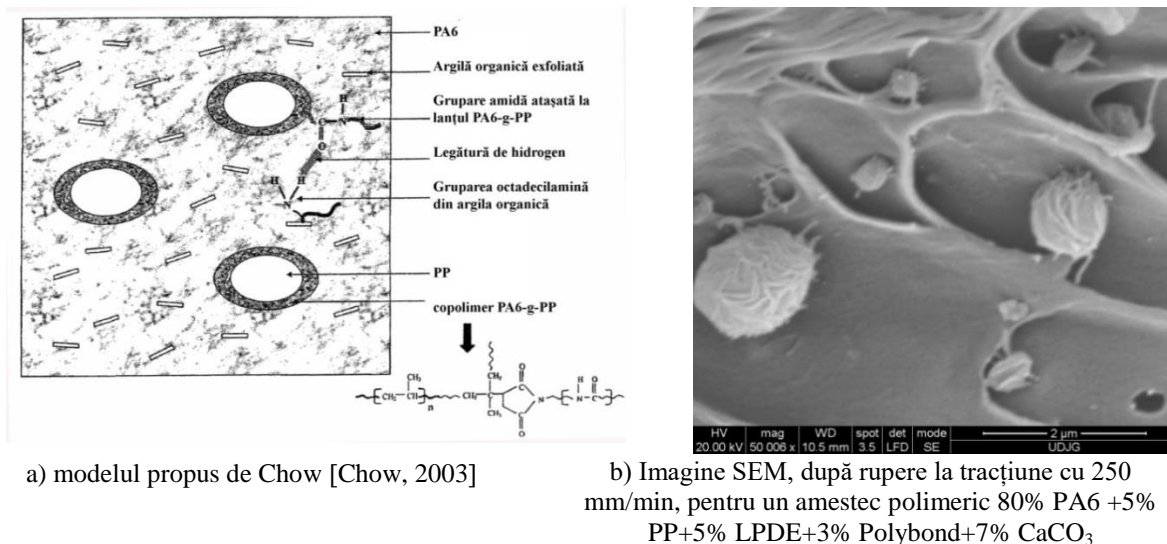


Fig. 3.1. Model și confirmarea modelului pentru materialul D

CaCO₃ – carbonatul de calciu este unul dintre cele mai populare umpluturi minerale utilizate în industria plastică. Este disponibil pe scară largă în întreaga lume, ușor de măcinat sau de redus la o dimensiune specifică a particulelor, compatibil cu o gamă largă de rășini polimerice și economice. Ca aditiv în compuşii plastici, CaCO₃ ajută la scăderea energiei de suprafață și oferă opacitate și luciu de suprafață, ceea ce îmbunătățește finisarea suprafeței. În plus, atunci când dimensiunea particulelor este controlată cu atenție, CaCO₃ ajută la creșterea atât a rezistenței la impact, cât și a modului de flexiune (rigiditate).

EPDM este un cauciuc sintetic, etilen-propilen-dien-monomer, amestecat cu negru de fum, uleiuri, agenți de vulcanizare și alți agenți ajutători, stabil din punct de vedere chimic, cu rezistență la UV și ozon, practic nelimitată. EPDM își menține proprietățile sale fizice și chimice (elasticitate) între - 45°C și 130°C, rămânând neafectat până la o inducție de 250°C. Fiind un elastomer EPDM-ul este elastic, revenind la poziția inițială după un efort de alungire, cu elongații superioare de până la 400...500% [Hasanpour, 2019], [Ma, 2019].

Mărcile de Kritilen®Black sunt concentrate de carbon amorf într-un purtător polimeric și oferă o modalitate convenabilă de încorporare a carbonului amorf în termoplastice, imprimă culoarea neagră și îmbunătățește rezistența la UV, fără contaminare cu praf și oferă o bună dispersie, esențială opacității produsului. Datorită dimensiunilor mici ale particulelor de carbon amorf (20-30 nm) și dispersiei foarte bune în polimerul purtător, acest produs îmbunătățește opacitatea termoplastului. Pentru PP este recomandat să se folosească **PP940**. [Kritilen Masterbatches, 2020].

3.4. Procesarea amestecurilor formulate PA6 + PP și compatibilizatori

Există diferite tehnologii de obținere a amestecurilor PA+elastomer maleat + argilă [Chow, 2003], [Li, 2017], [Ahn, 2006].

Figura 3.2 prezintă schematic tehnologia de laborator de obținere a materialelor elaborate de autoare, cu implicarea firmei Monofil SA Săvinești.

Descrierea fluxului tehnologic

Pre-amestecarea granulelor de PA6, PP, LDPE și Polybond 3200 se realizează într-un mixer (amestecător de mare turație), cu o capacitate de 200 l, viteză de mixare 475/950 rpm, prevăzut cu sistem de încălzire cu rezistențe electrice de 11 kW și sistem de descărcare pneumatică. Pre-amestecarea componentelor într-un mixer, înainte de a fi introduse în extruder, este importantă deoarece materiile prime utilizate au densități diferite. Prin această metodologie se va asigura o dispersare cât mai uniformă a componentelor utilizate în masa de polimer topit și implicit un grad de aglomerare extrem de redus.

Uscare pre-amestec - amestecurile de polimeri și aditivi, provenite din mixerul de mare turație, vor fi introduse într-un buncăr de uscare, la temperatura de 80-100⁰C. Uscătorul este prevăzut cu sistem automat de încărcare și descărcarea amestecului, cu o capacitate de 1500 l și un debit de lucru de 200 kg/h.

În sistemul de dozare primar sunt încărcate automat pre-amestecurile din buncărul de uscare. Dozatorul primar are următoarele date tehnice: debit de dozare =150 kg/h, sistem de dozare = cu dublu șneac, viteza de dozare = max100 rpm; volum buncăr de alimentare = 150 l.

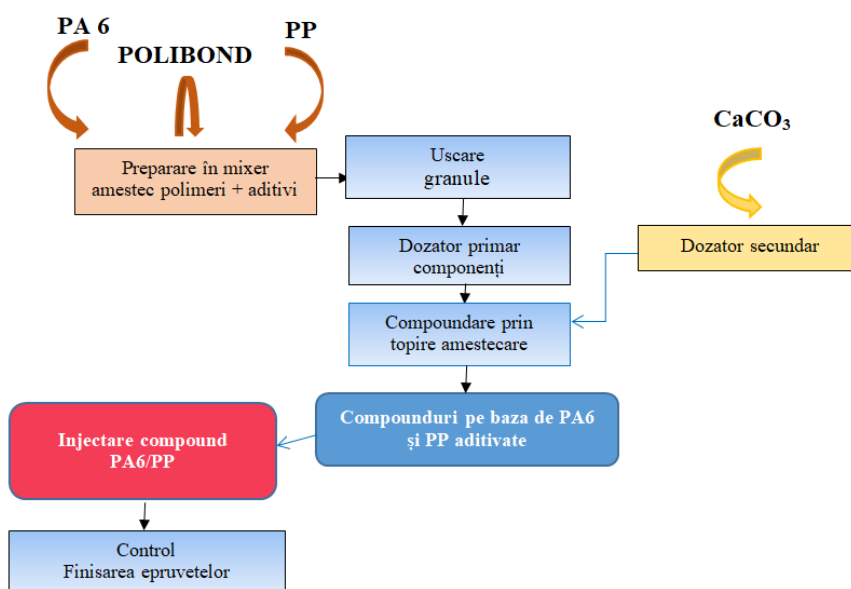


Fig. 3.2. Fluxul tehnologic de obținere a primei clase de amestecuri polimerice pe bază de PA6 și PP



Fig. 3.3. Extruder granulator dublu șneac de tip EC 52 (SC Monofil Săvinești SA)

Sistemul de dozare secundar se va utiliza pentru introducerea agentului de compoundare direct în topitură, în cazul primei familii de amestecuri este vorba despre CaCO_3 . Sistemul de dozare secundar are o capacitate de dozare de 80 kg/h.

Compoundarea amestecurilor de polimeri și aditivi s-a realizat pe un extruder granulator de tip EC 52 cu dublu șnec, cu rotire simultană.

Extruderul este dotat cu un sistem de răcire a zonelor utilizând apă dedurizată răcită, cu o pompă de vacuum (cu putere de 2,2 kW), cu cămașă de apă, respectiv un sistem hidraulic de filtrare continuu a topiturii (Fig. 3.3) prevăzut cu un motor de 1,5 kW și o presiune maximă de lucru de 20 MPa.

Deoarece calitatea compozitului sau amestecului polimeric obținut depinde de numeroși factori precum, temperatura, viteza de rotație a șnecului, lungimea extruderului, parametrii tehnologici optimi ce vor fi folosiți pentru realizarea compozitelor hibride polimerice sunt indicați în tabelul 3.3. Tabelul 3.4 prezintă comparativ, câțiva parametri de prelucrare.

Cilindrul extruderului are structura modulară, fiecare modul avind o lungime = 4 L/D .

Modulul 1 - este prevăzut cu un orificiu de alimentare pentru matricile polimerice aditivate;

Modulul 5 – este prevăzut cu un orificiu situat la partea superioară pentru ventilație și/sau alimentare cu fibre lungi și un orificiu lateral pentru dozare fibre vegetale sau anorganice tocate și/sau umpluturi minerale;

Modulul 9 – este prevăzut cu un orificiu pentru sistemul de injectare.

Tabelul 3.3. Parametri tehnologici

Parametrul	Musteață	Ahn [Ahn, 2006]
Mașina	Extruder tip EC52 cu dublu șnec cu rotire simultană, diametru 51.4 mm	Extruder Haake cu dublu șnec cu 30 mm diametru, distanța între axe 26 mm și o lungime de 305 mm.
Temperatura de procesare, °C	130-150 240-260 (PP: 170...190) 220-230 (PP: 170...180)	240 280 (duza de injecție)
Turația, rpm		280
Debitul alimentatorului		980 g/h
Temperatura matriței, °C		80
Presiunea de injecție	50...60 bar	70 bar
Presiunea de menținere		35 bar
Timp de menținere în matriță pentru răcire, s		9.0

Tabelul 3.4. Parametrii optimi de procesare a amestecului

Nr.crt.	Parametrii tehnologici	UM	Valori
1	temperatura de lucru pe cele 9 zone: Zona I Zona V Zona IX	°C	130-150 240-260 220-230
2	diametru șnec	mm	51.4
3	raport L/D		40:1
4	turația maximă a șnecului	rot/min.	600
5	structura șnecului modulară, cu 5 tipuri de secțiuni de lungimi diferite	mm	16-48
6	forța axială	kN	4,5-5,5
7	presiunea în topitură	bar	50-60
8	temperatura în topitură (duză)	°C	90-100
9	intensitate curent alimentare	A	24
10	puterea motorului principal	kW	55

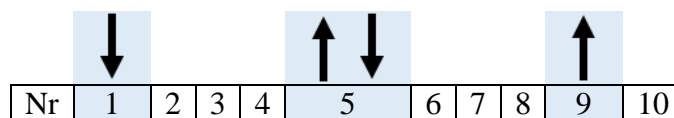


Fig. 3.4. Configurația recomandată a cilindrilor

Capitolul 4

Caracterizarea materialelor elaborate prin teste de tracțiune

4.1. Introducere (standarde, epruvete)

Proprietățile mecanice generale au fost introduse pentru a facilita compararea cu alte clase de materiale. În utilizarea materialelor plastice în inginerie aceste proprietăți au o aplicabilitate limitată. Cauza este că rezultatele sunt obținute pe teste cu timpi relativ scurți de investigație iar utilizarea informației este restricționată la controlul de calitate și, poate, la selectarea inițială a materialului, în funcție de rezistență, reziliență etc. Proiectarea bazată, de exemplu, pe modulul de elasticitate obținut prin teste de scurtă durată nu va estima cu acuratețe comportarea materialelor polimerice pentru că acestea sunt materiale vâscoelastice, ceea ce înseamnă că proprietățile sunt sensibile la: viteza de deformare, durata solicitării, istoria solicitării, temperatură, și ceea ce este mai greu de estimat este influența simultană a acestor factori asupra comportării lor. Chiar și procesul de prelucrare își pune amprenta asupra comportării mecanice a plasticelor; o piesă, chiar dimensional identică nu se va comporta la fel cu epruveta dacă nu s-au obținut în aceleași condiții [Brown, 2002], [Musteață, 2016].

Testarea la tracțiune a materialelor plastice este acoperită de ISO 527, adoptate și în România [SR EN ISO 527-1: 2020], [SR EN ISO 527-2: 2012], iar diferitele părți ale standardului se referă la diferite tipuri de materiale plastice și compozite ale acestora, cum ar fi materialele turnate și extrudate, folii, compozite unidirecționale sau cu fibre ortotrope, compozite de înaltă performanță. Testul de tracțiune se desfășoară în mod normal la una din vitezele standard, alese dintr-un set de valori din standard sau din cartea mașinii de încercat.

Pentru tracțiune, rezultatele acestor teste sunt exprimate cu ajutorul relațiilor:

$$\text{tensiunea reală} \quad \sigma = F/A \quad (4.1)$$

$$\text{tensiunea la tracțiune (inginerescă)} \quad \sigma_{eng} = F/A_0 \quad (4.2)$$

$$\text{deformarea relativă (inginerescă)} \quad \varepsilon_{eng} = \Delta L/L_0 \quad (4.3)$$

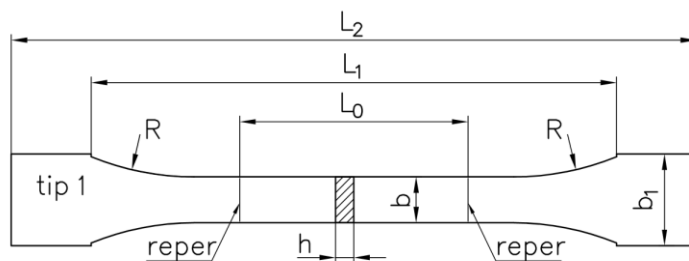
în care F este forța aplicată, la momentul t , A - aria transversală a epruvetei la momentul t , A_0 - aria transversală inițială a epruvetei, L_0 - lungimea epruvetei între repere.

Dacă se cunosc valorile ingineresti, relațiile folosite în această lucrare pentru calcularea valorilor reale sunt:

$$\text{- deformarea relativă reală} \quad \varepsilon_{real} = \ln(1 + \varepsilon_{eng}) \quad (4.4)$$

$$\text{- tensiunea la tracțiune reală} \quad \sigma_{real} = \sigma_{eng}(1 + \varepsilon_{real}) \quad (4.5)$$

Forma și dimensiunile epruvetelor folosite la testarea prin tracțiune sunt date în Fig. 4.1.



Tip 1A

$L_2 \geq 150$ mm
 $L_1 = 115$ mm
 $L_0 = 50$ mm
 $b = 10$ mm
 $h = 4$ mm
 $b_1 = 20$ mm

Fig. 4.1. Dimensiunile epruvetei, conform SR EN ISO 527-1:2020 [SR EN ISO 527-1:2020]

4.2. Mașina de încercare, procedura de încercare și parametrii măsurați și calculați

Procedura de încercare a eșantioanelor injectate din amestecurile proiectate de autoare a fost conform SR EN ISO 527-1:2020 Materiale plastice. Determinarea proprietăților de tracțiune. Partea 1: Principii generale.

Epruvetele au fost testate pe mașina de încercat la tracțiune INSTRON 2736-004 (de la laboratorul de materiale avansate INCAS). Epruvetele sunt de tip 1A, în formă de halteră, conform SR EN ISO 527-2 [SR EN ISO 527-2, 2012].

4.3. Caracteristici la tracțiune pentru amestecurile elaborate pe bază de PA6 și PP

4.3.1. Prima familie de amestecuri formulată

Inițial, autoarea a structurat planul de cercetare pe o familie de amestecuri PA6 + PP cu un adeziv (Polybond 3200), un agent de compatibilizare (LDPE) și un agent de dispersie (CaCO_3). În toate amestecurile s-au păstrat aceleași concentrații ale adezivului și agentului de dispersie. Cele patru amestecuri, pentru care PA6 variază între 20-80%wt, au fost testate și prezentate în [Musteață, 2019], [Musteață, 2018], [Musteață, 2018].

Standardul SR EN ISO 527-2:2012 prevede calculul mediei pentru cinci teste pentru care epruvetele sunt rupte aproape central, în zona subțiată de secțiune constantă a epruvetei. S-au efectuat suficiente teste pentru fiecare material, între 5 și 11, astfel încât să se poată alege cinci teste reprezentative care au curbele tensiune-deformație asemănătoare.

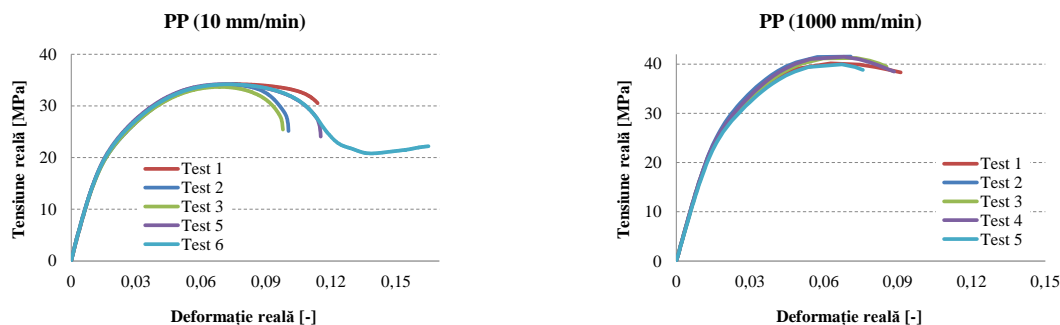
În continuare sunt prezentate câteva curbe tensiune reală - deformație reală (calculate cu relațiile (4.4) și (4.5)) pentru 5 epruvete testate. Testele au fost făcute pentru patru viteze de deformare 10 mm/min, 250 mm/min, 500 mm/min și, respectiv 1000 mm/min.

Figura 4.2 prezintă doar curbe pentru vitezele de încercare extreme (10 mm/min și 1000 mm/min). Se observă că aceste curbe, pentru toate vitezele de încercare, au trei zone distincte:

- o porțiune liniară, mai extinsă pentru vitezele de încercare mai mari (zona de proporționalitate elastică),
- o zonă curbă elasto-plastică,
- un palier puțin convex, după care tensiunea scade brusc, indicând că epruveta s-a rupt.

Materialul PP este destul de predictibil, prin tendința de suprapunere a curbelor, exceptând deformația la rupere care variază cu aproape 80% la cea mai mică viteză și mult mai puțin la viteze de încercare mai mari, media deformației la rupere pentru celelalte trei viteze de încercare variază între 8,6% și 9,9 %.

Materialul A are curbele tensiune-deformație similare pentru toate vitezele de încercare, numai că la testul de viteză $v=1000$ mm/min, ruperea eșantionului nu se face brusc ci se face după o curbă cu pantă foarte mare, probabil rezultatul adaosului de PA6 și de polibond. În literatura de specialitate, și adaosul de CaCO_3 poate contribui la o rupere progresivă a epruvetei. Spre deosebire de PP, pentru materialul A, deformația la rupere are valori mult mai mici, intervalul acestora îngustându-se la viteze mai mari de încercare dar rămânând cu valoarea minimă în jur de 3%.



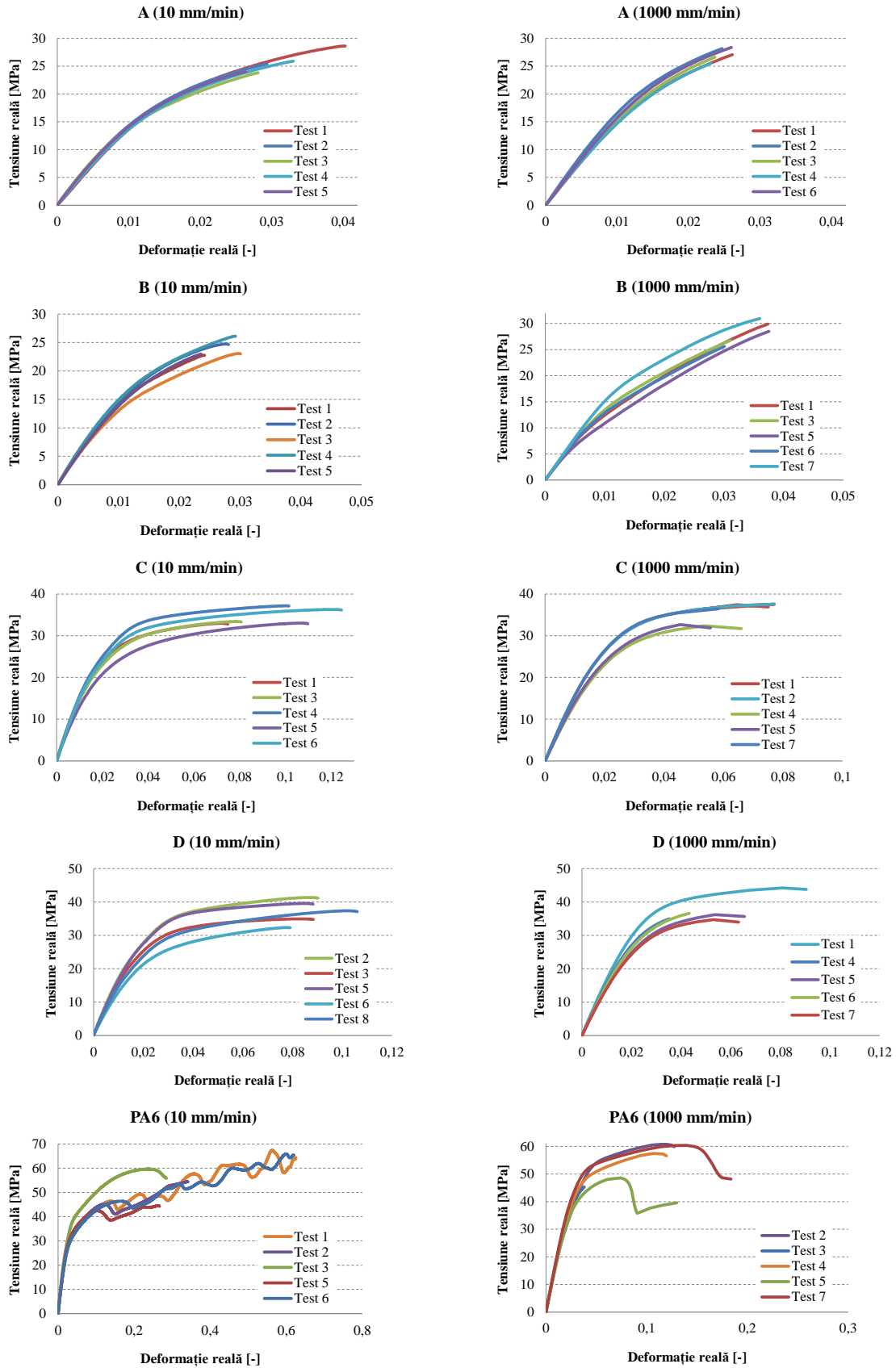


Fig. 4.2. Curbe tensiune-deformație pentru materialul B

Morfologia în suprafața ruperii materialului A (Fig. 4.3) este diferită în funcție de viteza de încercare. La viteza mică ($v=10$ mm/min), matricea de PP are timp să se deformeze și

ruperea prezintă fibrile alungite local, până la rupere; se observă adeziunea redusă între picăturile de PA6 și matrice și particulele de CaCO₃, neuniform distribuite și rămase prinse pe suprafața de rupere a matricei sau pe suprafața picăturilor de PA6. La viteze mai mari, ruperea este de tip casant și în c) se vede o picătură de PA6 cu interfață din agentul de compatibilizare. Picături mai mici de PA6 sunt înglobate în matricea de PP.

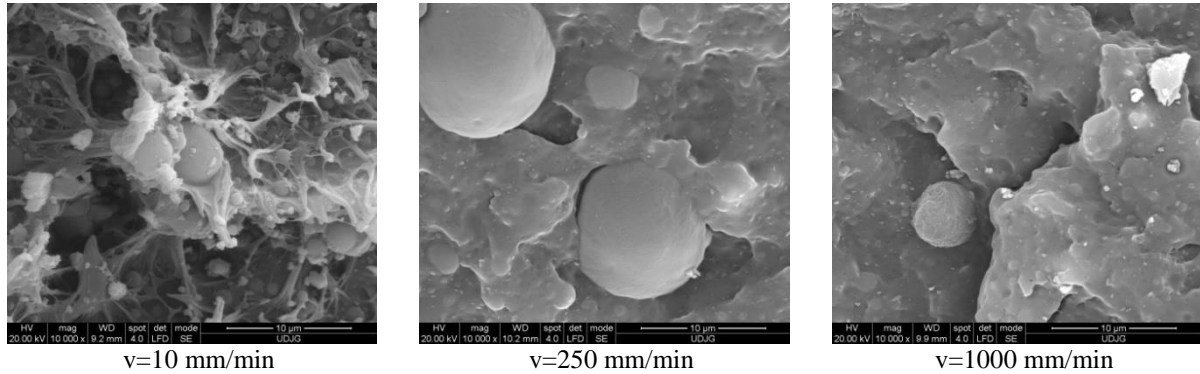


Fig. 4.3. Morfologia materialului A în suprafața de rupere la tracțiune, funcție de viteza de încercare

Palierul de curgere al materialului C se datorează prezenței în procent mare (60%) a PA6, iar din studiul imaginilor SEM cu analiză EDX s-a constatat inversarea rolului constituenților: PA6 devine matrice și PP este dispersată sub formă de picături. Se observă că matricea de PA6 are deformări locale mari în secțiunea de rupere la tracțiune.

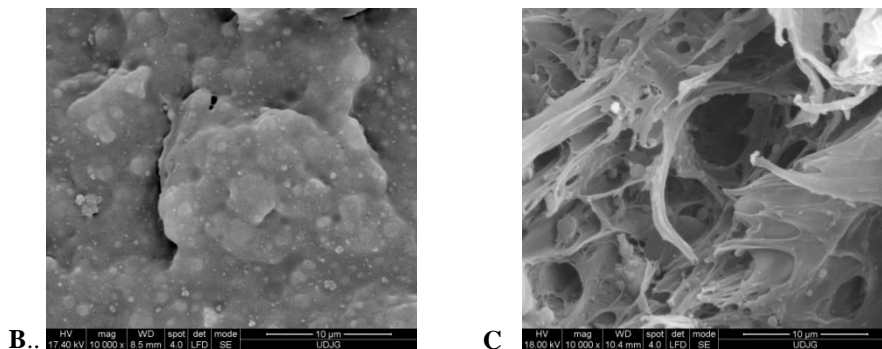


Fig. 4.4. Imagini SEM ale materialelor B și C, la v= 250 mm/min

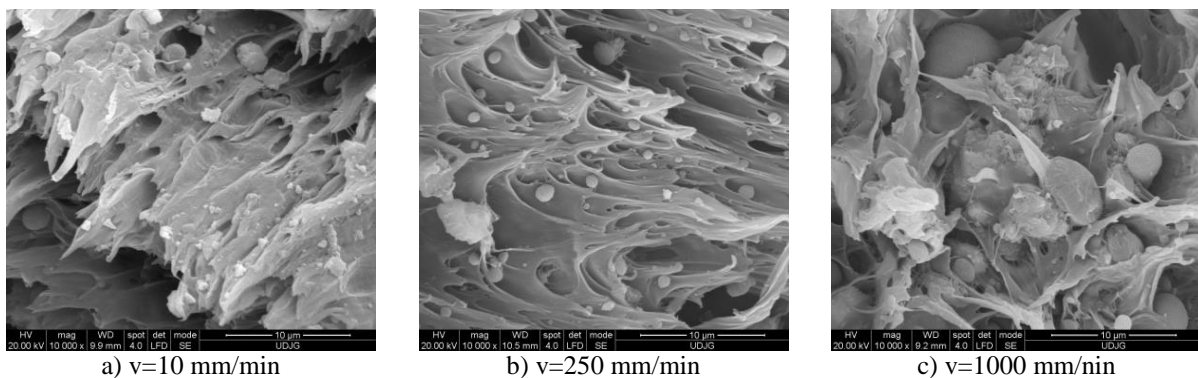


Fig. 4.5. Imagini SEM ale materialului D, pe suprafața de rupere

Materialul D are cea mai mare concentrație de poliamidă (80%) ceea ce explică împrăștierea palierelor de curgere, între 30 și 38 MPa pentru v=10 mm/min, între 35...42 MPa pentru v=250 mm/min și v=1000 mm/min. Prezența poliamidei ca matrice a determinat un interval al deformației la rupere de 4% pentru v=10 mm/min. La viteze de încercare mai

mici, valorile deformației la rupere, au fost sub 10% pentru $v=500$ mm/min și $v=1000$ mm/min. Prima parte a curbelor tensiune-deformație s-au suprapus, ceea ce înseamnă că materialul este predictibil în această zonă, în zona deformațiilor plastice, evoluția materialului nu este predictibilă. Împrăștierea deformațiilor la rupere poate fi cauzată și de prezența cavitațiilor obținute prin tehnologia de laborator și care sunt dovada naturii imiscibile a celor doi polimeri de bază și foarte probabil, a unui regim de procesare încă neadecvat.

În Fig. 4.6 sunt prezentate fotografiile seturilor a câte 5 epruvete testate pentru materialul A, în funcție de viteza de testare.

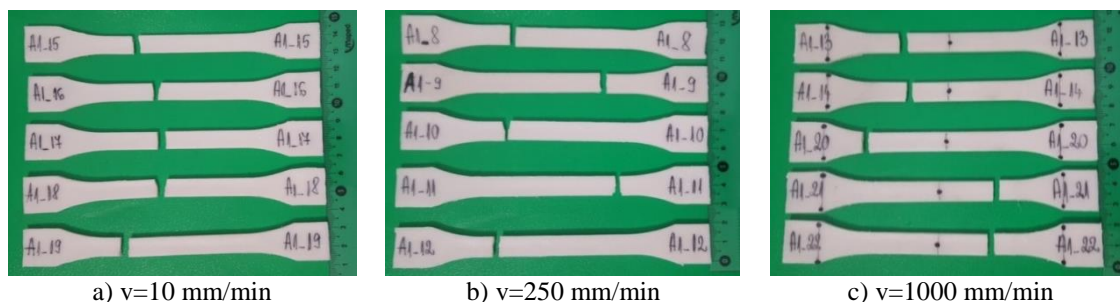


Fig. 4.6. Material A - epruvetele după testarea la tracțiune

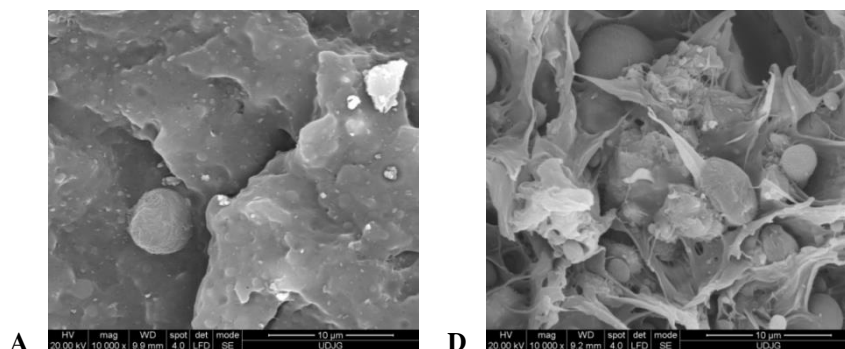


Fig. 4.7. Imagini SEM ale materialelor A și D la $v= 1000$ mm/min

Figura 4.7 pune în evidență diferența în morfologiile amestecurilor A și D, forma suprafeței de rupere, susținând explicația pentru o valoare mai mare a energiei de rupere la tracțiune a materialului D. Se observă că materialul A are picături mai fine de PA6 înglobate în matricea de PP, dar și picături mai mari (stânga jos) învelite în agentul de compatibilizare și cu CaCO_3 dispersat destul de uniform dar cu particule destul de diferite ca mărime. Aici ruperea este de natură fragilă, fără deformări plastice mari ale PP. Materialul D, având matricea din PA6, arată deformări plastice mari, locale ale matricei cu fibrile alungite local și cu picături de PP prinse neuniform cu fibrile din matrice.

Spre deosebire de literatura consultată pentru materiale metalice [Găvrus, 2009], [Găvrus, 2012], [Johnson, 1983], care arată că tensiunea la rupere crește cu creșterea vitezei de deformație, pentru materialele din prima familie această tendință nu este clar formulată prin rezultatele experimentale. De exemplu, pentru PP, creșterea limitei de rupere cu viteza de deformație este evidentă, de la $v=10$ mm/min ($\sigma_r=22,8$ MPa), la $v=250$ mm/min ($\sigma_r=33,4$ MPa), apoi creșterea este foarte mică, de la 33,5 MPa (la $v=500$ mm/min) la 36,3 MPa la $v=1000$ mm/min. Pentru celelalte materiale, valoarea minimă se obține la $v=10$ mm/min, dar pentru celelalte viteze de încercare, valorile nu au oordonare în funcție de viteza de încercare și sunt foarte apropiate. Pentru PA6, pentru $v=10...500$ mm/min, valoarea caracteristicii este aproape aceeași, singura valoare diferențiată fiind pentru $v=1000$ mm/min ($\sigma_r=47,7$ MPa).

Cele mai mici valori ale deformației la rupere au fost obținute pentru A (20% PA6) și B (40% PA6), valorile fiind prea apropiate pentru a se putea evidenția o dependență clară de

viteza de încercare. Și pentru C și D, diferența dintre valori la aceeași viteză de testare, este nesemnificativă. Pentru PP, deformarea la rupere variază cu doar 4% între valori la vitezele de testare 10... 1000 mm/min. Pentru materialul A, deformarea la rupere se reduce cu doar 4,4% de la testele efectuate la $v=10$ mm/min față de cele efectuate la $v=250$ mm/min, iar pentru materialul B această diferență este de 3,1%, pentru materialul C este mare, de 42,5%, iar pentru materialul D - 9,0% și pentru PA6 - 69,7%. Acest lucru recomandă amestecurile A și B pentru piesele care necesită stabilitate dimensională până la rupere.

Coalescența fazei minore în matricea de PA6 (materialele A și B), este restricționată de argilă (în acest studiu, de CaCO_3), iar adeziunea interfacială a fost îmbunătățită pe baza elastomerului, în materialul G. În modelul ideal, argila sau CaCO_3 acționează mai întâi reducând diametrele medii ale particulelor disperse și stabilizând morfologia fazelor iar agentul de compatibilizare elastomeric acționează după crescând adeziunea interfacială dintre particulele disperse și matrice.

4.3.2. Analiza morfologiei amestecurilor din prima familie

Suprafețele fisurate au fost observate cu ajutorul unui microscop electronic de scanare SEM, după ce s-a depus un strat subțire de aur pentru a crește conductivitatea electrică locală și pentru a îmbunătăți rezoluția imaginilor SEM.

Morfologia se poate analiza la nivel macro și la cel micro. Fiecare poate da detalii despre cum s-a comportat epruveta și microstructura amestecului din care este făcută epruveta. Atunci când amestecurile PP + PA6 sunt solicitate cu o sarcină de tracțiune, o anumită fracțiune din deformarea totală este înglobată de deformarea conservatoare a materialului. În matricea PP, deformarea rezultă dintr-o combinație de fază hiperelastică amorfă și plasticitate cristalină [G'Sell, 1997]. Faza PA6 este, de asemenea, capabilă să se deformeze plastic, dar tensiunea sa la curgere se încadrează în domeniul plastic și prezintă o valoare mult mai mare decât cea a PP [G'Sell, 2004]. În consecință, în amestecurile PP / PA6, particulele izolate de PA6 prezintă o deformare mai mică decât matricea PP, ceea ce duce la concentrații de tensiune superficială. În schimb, nodulii POE izolați se deformează ușor datorită proprietăților de compatibilizare ale cauciucului.

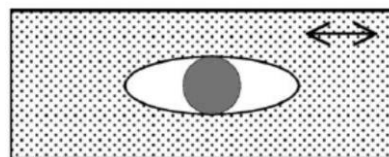


Fig. 4.8. Reprezentarea tensiunii superficiale la interfața PP/PA6 [Bai, 2005]

Un tip de mecanism de deteriorare este tensiunea superficială (interfacial debonding). Datorită contrastului de proprietăți mecanice ale materialelor adiacente, solicitările induse rup aderența slabă, ceea ce duce la decoeziunea particulelor din matrice (aici, PA6) ca în Fig. 4.8, sarcina fiind aplicată orizontal. Tensiunea superficială este activă în principiu pentru particulele izolate în matrice [Bai, 2005].

Cavitația este unul dintre principalele procese de disipare a energiei în timpul deformării amestecurilor de polimeri, care influențează comportamentul lor în timpul testării la impact [Utracki, 2002], [Sharma 2012]. Cavitația diminuează tensiunea hidrostatică în matrice, crește tensiunile și favorizează deformarea prin forfecare.

Dintre amestecurile A, B, C și D, numai amestecul A nu are goluri sau pori vizibili în secțiunea de rupere. Celelalte materiale au, rezultând că tehnologia și/sau agenții aditivi nu îmbunătățesc formarea prin injecție a epruvetelor. Deși în literatura s-a folosit CaCO_3 pentru compatibilizarea unor amestecuri similare [Sharma 2012], în acest caz, acesta nu reușește să mențină polimerii fără goluri de cavitație la răcirea lor în matriță.

Analiza morfologică a amestecurilor formulate se poate realiza după două criterii:

- influența vitezei de testare asupra aspectului ruperii pentru fiecare material în parte,
- influența concentrației componentilor, la aceeași viteză de testare.

În continuare se va face analiza după primul criteriu.

În Fig. 4.9, sunt prezentate suprafețele ruperii prin tracțiune pentru epruvete din PP. Se observă că la viteza mică suprafața ruperii fragile este relativ mai mare și spre centrul epruvetei, iar curgerea este evidentă în jurul acestei arii. Pentru celelalte viteze, suprafețele par similare la nivel macro. Ruperea pare fragilă pe o suprafață mult mai mare, curgerea observându-se doar local.

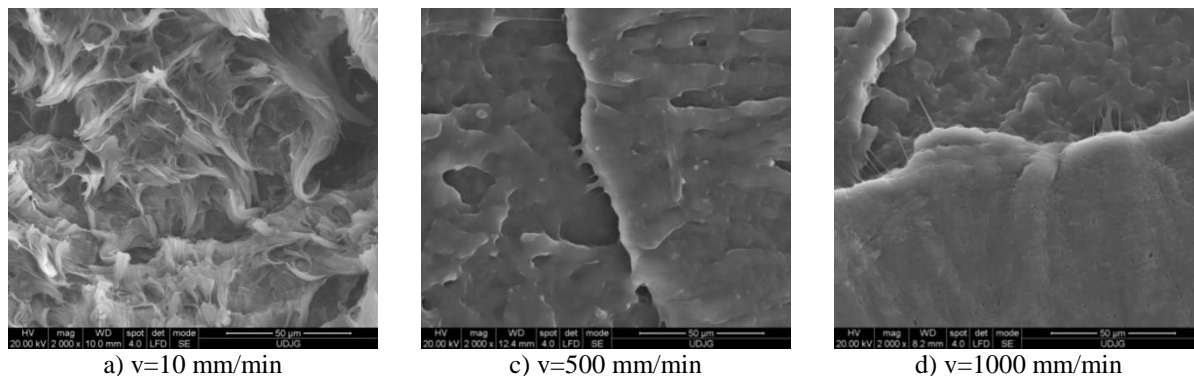


Fig. 4.9. Diferențierea aspectului ruperii la tracțiune pentru același material (PP), în funcție de viteza de încercare (magnificație x2000)

Pentru PP, la scară micro (50 μm), se observă diferențe mari de aspect între $v=10$ mm/min și $v=250$ mm/min. Datorită vitezei mici de tracțiune, polimerul curge local, rezultând niște fibrile care se alungesc local și se subțiază până la rupere. Este un proces specific de rupere al polimerilor termoplastici la viteze mici de solicitare la tracțiune iar orientarea spațială a fibrelor este aproximativ în direcția de solicitare a epruvetei. Curbarea vârfurilor fibrelor rupte se datorează relaxării materialului. Acest proces de rupere cu fibrile provoacă și apariția unor micro goluri din cauza curgerii materialului în micro volume. Pe măsură ce solicitarea crește, aceste fibrile se alungesc și se rup, micro golurile create se pot uni și provoacă procesul de rupere la scară macro. La $v=250$ mm/min, acest proces de fibrilare la nivel de micro volume nu mai este vizibil. Tendința de fibrilare poate fi observată, dar fibrilele nu se mai pot dezvolta deoarece materialul cedează repede, pe întreaga suprafață.

La viteza cea mai mare, $v=1000$ mm/min, fibrilele sunt rare și foarte subțiri sugerând o întindere brusca a unui micro volum mai plastic. În dreapta jos se observă și pori foarte mici provocați de alunecări tip bandă la suprafața ruperii.

Aspectul macro al suprafețelor de rupere pentru materialul A diferă doar la cea mai mică viteză de testare, aspectul fiind mai rugos și cu evidente zone de curgere dar împrăștiate pe toată suprafața.

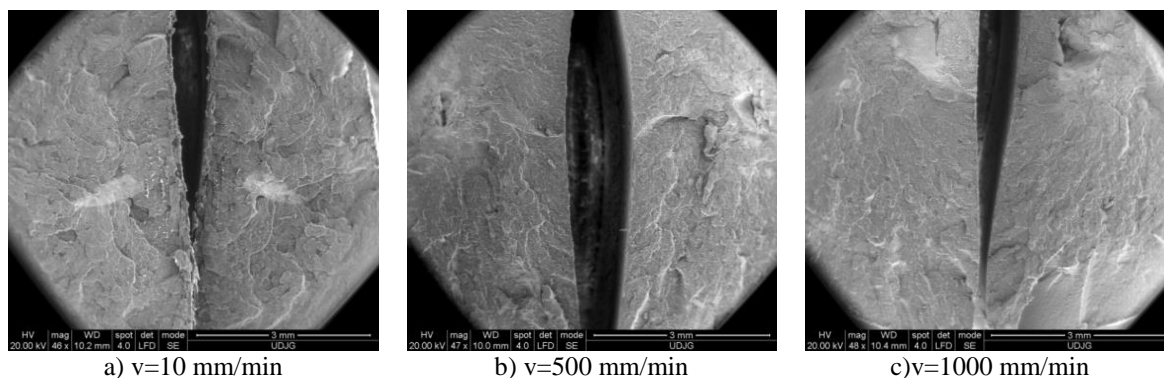


Fig. 4.10. Diferențierea aspectului ruperii la tracțiune pentru același material (material A), în funcție de viteza de încercare (magnificație x50)

Pe Fig. 4.11a, în amestecul A, se observă că picăturile disperse de poliamidă sunt alungite și rupte ca niște mici fibrile scurte. Tot în această imagine se văd și picături de PA6 descoperite prin ruperea matricei și care au o formă aproape sferică. Se observă că unele picături de PA6 nu au o adeziune foarte bună la matricea de PP, dovadă fiind golul format în jurul lor, o dată din cauza tensiunii superficiale și din cauza diferenței în coeficienții de dilatare. În Fig. 4.11b se observă foarte bine dispersia picăturilor de poliamidă în matricea de PP, câteva particule de CaCO_3 și o fisură în matrice din cauza solicitării. Picăturile de poliamidă nu mai sunt fibrilate și ruperea s-a realizat la interfața picătură-matrice. Se observă că unele picături au fost smulse și au rămas mici locașuri sferice pe suprafața de rupere.

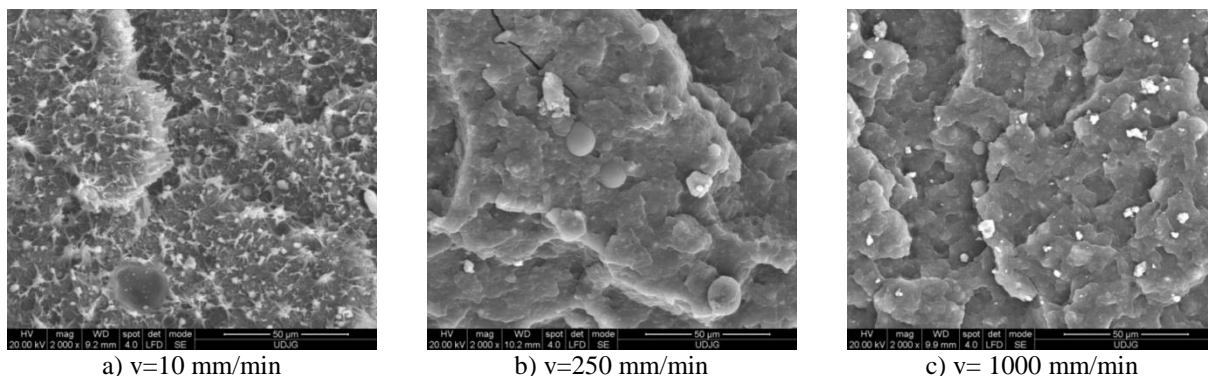


Fig. 4.11. Diferențierea aspectului ruperii la tracțiune pentru același material (material A), în funcție de viteza de încercare (magnificație x2000)

La viteze mai mari se observă ruperea fragilă a PP cu formarea de micro goluri între zone cu diferențe în proprietățile mecanice. Se pot observa și particulele de CaCO_3 care au totuși mărimi diferite, de la câțiva micron la 5-10 micrometri.

Pentru materialul B, se observă aceeași tendință ca la materialul A, adică fibrilarea picăturilor de poliamidă la viteză mică și formarea de pori din cauza solicitării la tracțiune. La viteze mai mari apar goluri din cauza solicitării și se observă dispersia picăturilor de PA6 și a pulberii de CaCO_3 pe suprafața de rupere. Este posibil ca unele micro cavități să rezulte de la procesul de răcire al epruvetelor și doar să fie mărite în urma solicitării de întindere.

Și materialul C a prezentat cavități rezultate după procesul de injecție și răcire. Aspectul ruperii nu diferă mult de la $v=10$ mm/min la $v=250$ mm/min. În schimb, analiza micro arată diferit pentru cele două viteze de testare (Fig. 4.12).

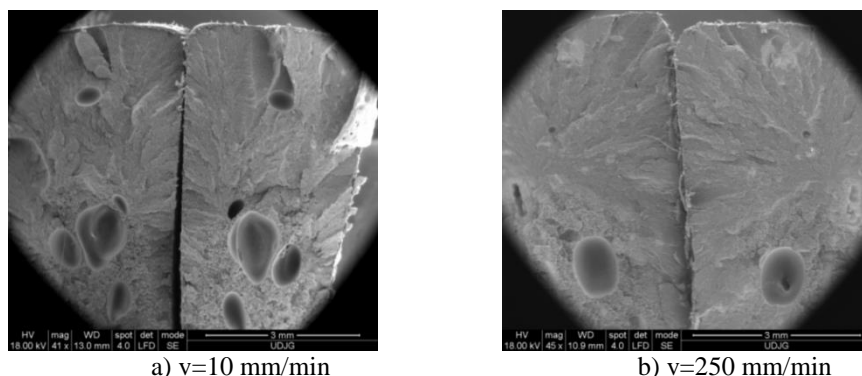


Fig. 4.12. Diferențierea aspectului ruperii la tracțiune pentru același material (material C), în funcție de viteza de încercare (magnificație x40...45)

Făcând o analiză EDX, se poate observa (Fig. 4.13) că picăturile din amestecul C au în componența elementală carbon în proporție mare, lucru specific polipropilenei, $(\text{C}_3\text{H}_6)_n$ și oxigen și calciu, elemente caracteristice carbonatului de calciu. În Fig. 4.35b, analiza EDX a

matricei evidențiază prezența azotului, azotul fiind doar în componența lanțului molecular $(C_6H_{11}NO)_n$.

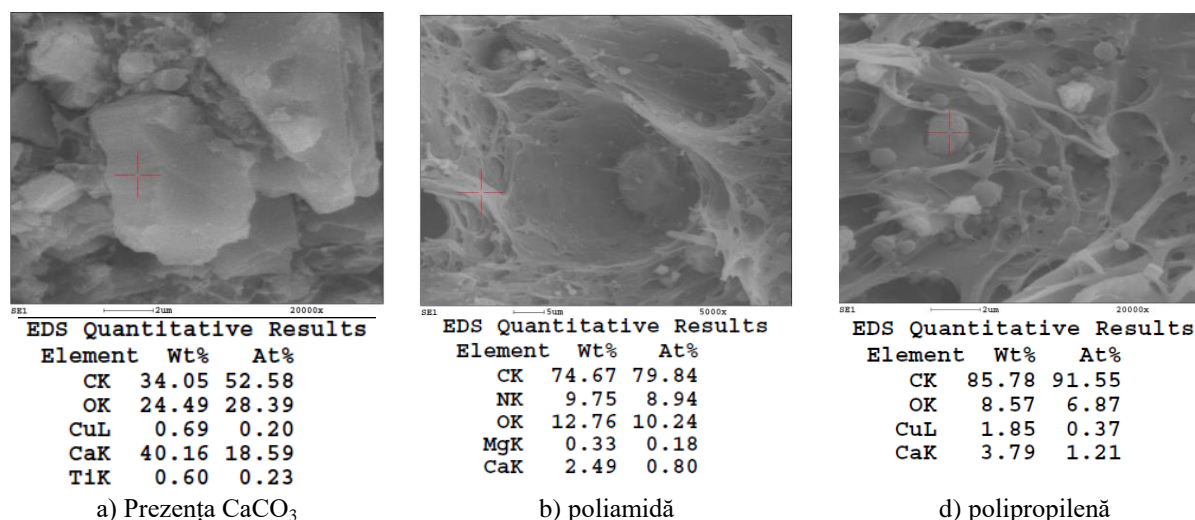


Fig. 4.13. Analiza EDX a materialului C (suprafața de rupere la tracțiune cu viteza de încercare de 250 mm/min)

Acest lucru arată că între concentrația componentelor de la materialul B și concentrațiile componentelor de la materialul C, s-a realizat o inversare a amestecurilor, în sensul că poliamida a devenit matrice iar polipropilena se găsește sub formă de picături în această matrice. Picăturile sunt prinse de matrice fie pe întreaga suprafață, fie prin fibrile. La solicitarea de tracțiune, se observă pe suprafața de rupere curgeri locale sub formă de fire care au provocat procesul de crazing mult mai vizibil și prezent pe toată suprafața de rupere comparativ cu crazing-ul rar de la materialele A și B.

Toate epruvetele din materialul D au prezentat același aspect al ruperii la nivel macro, au avut micro cavități orientate în direcția de injectare a materialului. Formarea macro cavităților pe durata răcirii epruvetelor din cauza tensiunilor interfaciale dintre cei doi polimeri imiscibili este caracterizată prin forme elipsoidale foarte alungite în direcția de injectare, pereți foarte netezi.

Aproximativ 20% din epruvetele din PA6 au avut goluri. Decoeziunea (detașarea, dezlipirea) particulelor din matrice este un mecanism important de deteriorare în amestecuri polimerice cu matrice ductilă (cum este PA) și particule slab aderente (cum ar fi PP când constituie faza dispersă). Acest mecanism apare și în amestecurile de PP+PA+POE [Bai, 2004].

Formarea golurilor la scară macro poate apărea din cauza unor parametri de procesare neadecvați. Cavitățile apar și dacă volumele de la suprafața elementelor injectate se solidifică prea repede și contracția se localizează spre interior. Deci, cavitățile sunt asociate cu matrițe prea reci față de topitură. Cauze pot fi și un insuficient volum de topitură în mașină, condiții de procesare incorecte (presiune, temperatură, timp și viteză de injecție și de menținere), materiale umede. Poate fi evitată prin re-proiectarea procesului de injectare. Specialiștii [*** Polyamide (Nylon) - Troubleshooting Common Nylon Processing Problems],[*** DUPONT™ ZYTEL® AND MINLON® Nylon Resins Molding Guide] recomandă: uscarea constituenților, creșterea temperaturii topiturii și controlul mai precis pe zonele de procesare, creșterea temperaturii matriței, creșterea presiunii de injectare și de menținere, creșterea timpului de injectare, creșterea alimentării în sistemul de distribuție a topitului, mai ales dacă zona tampon este mică, micșorarea zonei de alimentare dacă zona tampon este prea mare, relocarea căilor de admisie a topitului, eliminarea secțiunilor cu pereți groși.

Figura 4.14 prezintă detalii ale suprafețelor de rupere pentru materialele A și D. Comparând imaginile SEM la aceeași scară, se observă următoarele:

- comportarea diferită a matricei materialului A (din PP) și a matricei materialului D (din PA6),
- se observă inversarea de fază: la materialul A, picăturile sunt de PA6, la materialul D picăturile sunt din PP,
- la viteza cea mai mică de rupere, matricea din PP, formează smocuri de fibrile scurte iar matricea din PA se rupe în fibrile lungi, aproape pe toată suprafața de rupere.

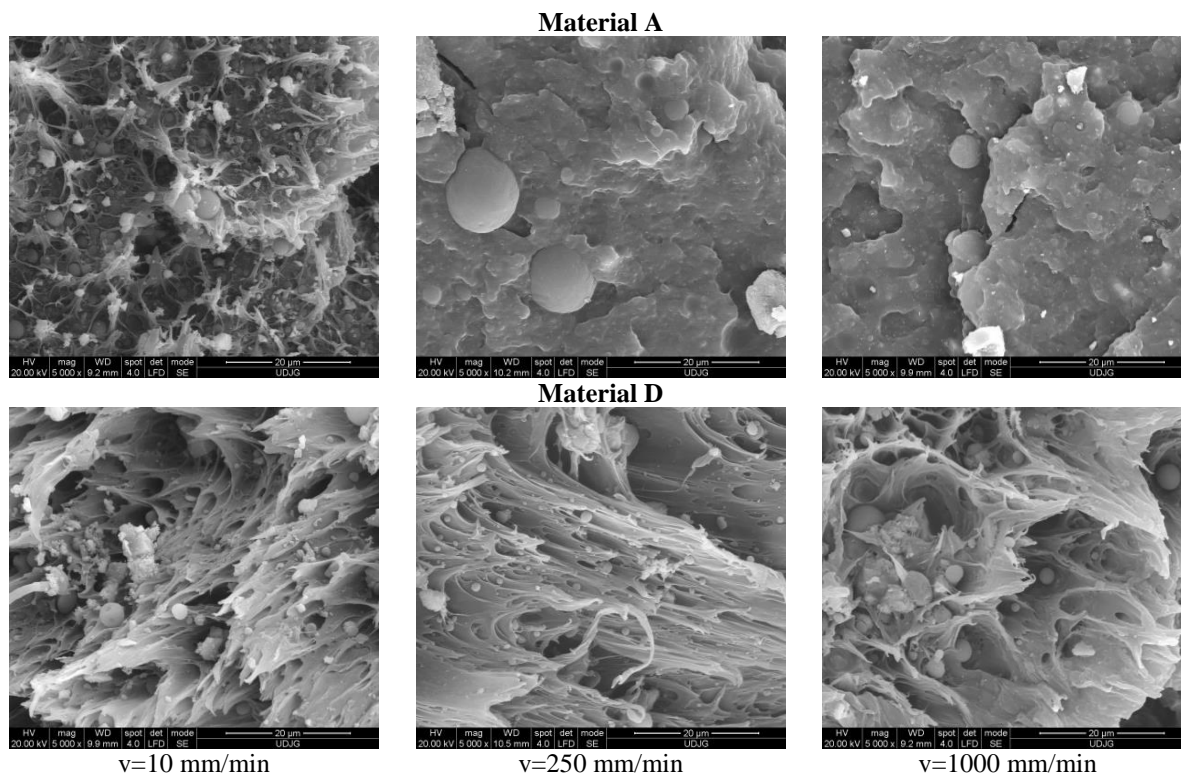


Fig. 4.14. Detalii ale suprafețelor de rupere la tracțiune pentru evidențierea inversării de fază

4.4. Concluzii rezultate din datele experimentale pentru prima familie de amestecuri

Ținând cont de cele patru amestecuri formulate, materialul D (cu 80% PA6) este cel mai promițător, având cea mai mare tensiune și energie la rupere (11,82 J la $v=10$ mm/min și 7,3 J la $v=1000$ mm/min), dar valorile sunt tot mai mici decât ale PA6.

Figura 4.15 prezintă patru caracteristici mecanice ale materialelor testate. Pentru PA6, în această figură, valoarea deformației la rupere (55,43%) și energiei la rupere (90,15 J) nu sunt la scara la care autoarea a vrut să sublinieze în detaliu influența concentrației de PA6 pentru celelalte amestecuri.

Analizând calitativ graficele din Fig. 4.15, se observă gruparea celor patru amestecuri după natura matricei. Pentru A și B, care au matrice de PP, tensiunea la rupere este mai mică decât a constituenților iar pentru C și D, care au matrice de PA6, tensiunea de rupere este mai mică dar apropiată de PA6.

Aceste mecanisme explică creșterea treptată a rezistenței la impact a PP/PA6/POE odată cu creșterea conținutului lor de aliere.

Așa cum au raportat alte cercetări [Bai, 2005], deformația la rupere scade când viteza de testare crește și această concluzie a fost obținută pentru toate materialele testate, cu excepția materialului B care are o alungire la rupere crescută.

Deformația la rupere a grupat, de asemenea, amestecurile în două clase (Fig. 4.15b):

- materialele A și B au valori mici (2,5%... 3,7%), scăzând ușor cu vitezele de testare,
- materialele C și D cu valori mai mari (5,9%..10,3%).

Energia la rupere separă, de asemenea, aceleași grupuri de materiale: A și B, cu valori mai mici (1,7 J...2,8 J) și grupul de materiale C și D, cu valori mai mari și o dependență mai accentuată de viteza de testare: pentru C, această caracteristică este de 11,6 J la $v=10$ mm/min, 6,6 J la $v=250$ mm/min, 8,6 J la $v=500$ mm/min și 7,6 J la $v=1000$ mm/min. Pentru materialul D tendința este similară, dar cu valori mai mari decât C (11,8 J la $v=10$ mm/min, 10,9 J la $v=250$ mm/min, 9,6 J la $v=500$ mm/min și 7,3 J la $v=1000$ mm/min).

Valorile medii pentru tensiunea la rupere se încadrează într-o bandă de 25 MPa, acestea fiind greu de evaluat pe baza vitezei de testare (Fig. 4.15a). Cu excepția PP la $v=10$ mm/min, valorile cele mai mici au fost obținute pentru materialele A și B. Pentru C și D această caracteristică a crescut ușor, odată cu creșterea concentrația de PA6.

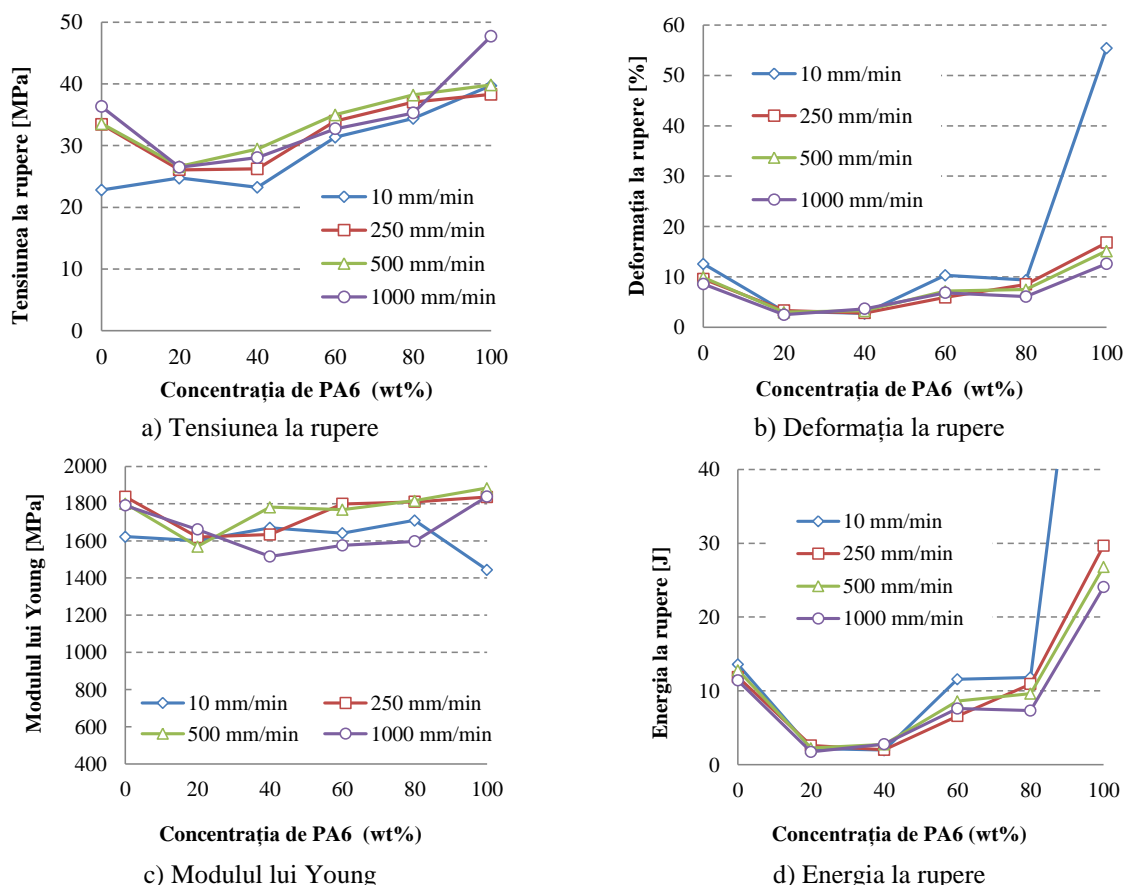


Fig. 4.15. Caracteristicile mecanice în funcție de concentrația PA6 și viteza de testare

Creșterea conținutului de PA6 și scăderea, în consecință, a conținutului de PP al amestecului este favorabilă caracteristicilor mecanice, ca atare:

- energia la rupere variaza nesemnificativ pentru materialele A și B la toate vitezele de testare.

- modulul de elasticitate variază foarte puțin în funcție de concentrația de PA6 și viteza de testare, astfel cea mai mică valoare o întâlnim la materialul A (1569,7 MPa la viteza de testare $v=500$ mm/min) iar cea mai mare la materialul D (1815,6 MPa tot la viteza de testare $v=500$ mm/min), excluzându-se materialele de baza PA6 și PP.

- alungirea la rupere rămâne la valori mici și mai puțin influențată de viteza de deformare a testului în comparație cu concentrația de PA6.

Tehnologia trebuie îmbunătățită pentru eliminarea golurilor în amestecuri cu concentrație mare de PA6, iar studiul de cercetare trebuie să fie făcut din nou.

Studiind aceste grafice, energia la rupere la tracțiune nu s-a îmbunătățit, dar s-a obținut o deformație la rupere mai mică, astfel piesele executate din materialele A și B prezintă deformații mai mici la solicitare, dacă proiectantul dorește o stabilitate a formei mai mare.

4.5. Caracteristici la tracțiune pentru familia a doua de amestecuri, cu PP, PA6 și EPDM

În Fig. 4.16 - 4.17 sunt prezentate fotografiile seturilor de epruvete testate pentru fiecare material în parte din cea de a doua familie, în funcție de viteza de testare.

Materialele G și PA6m prezintă gătuiri și deformații mari la rupere, caracteristice unor materiale ductile și care, foarte probabil, ar putea să aibă energia la rupere la tracțiune de valori ridicate.



Fig. 4.16. Epruvete rupte la tracțiune, la viteze diferite de încercare pentru materialul G

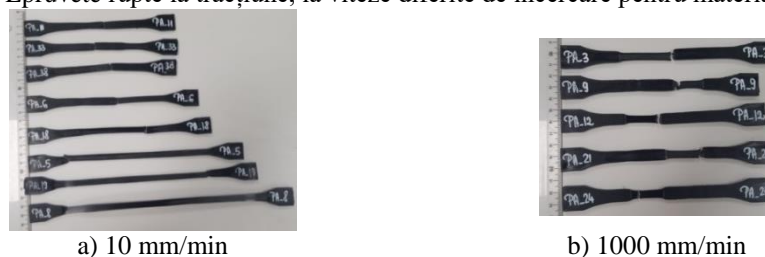


Fig. 4.17. Epruvete rupte la tracțiune, la viteze diferite de încercare pentru materialul PA6m

Figura 4.18 prezintă curbele tensiune reală- deformație reală pentru cele patru materiale testate (cinci teste selectate ca tipice pentru fiecare material din a doua familie, calculate cu relațiile (4.4) și (4.5)), doar la vitezele de testare extreme.

Se observă că introducerea 1% Kritilen a determinat, la $v=10$ mm/min, întâi o scădere a tensiunii reale, explicabilă prin reducerea frecării interne datorită prezenței carbonului, care se știe că are un coeficient de frecare scăzut și că este adăugat în polimeri și compozite polimerice pentru reducerea frecării cu alt corp. Apoi curbele polimerului aditivat au o pantă ascendentă, sugerând o durificare (o creștere a rezistenței) datorită alinierii lanțurilor moleculare. La vitezele mai mari de testare, forma curbelor se păstrează pentru ambele materiale.

Materialul H are cea mai mică concentrație de poliamidă (12%). Se constată că ruperea apare la valori foarte diferite ale deformației. Cu alte cuvinte, materialul are o previzibilitate pe care se poate baza proiectantul numai în intervalul 0-20 MPa, după această valoare, ruperea putând să apară într-un interval mare de tensiuni, de la 25 MPa la 40 MPa. Piesele proiectate din acest material ar trebui să nu depășească 15-20 MPa, în valori maxime, pentru a nu crește probabilitatea de rupere. Rezultă că ruperea acestui material este imprevizibilă după aceste valori de solicitare.

Materialul G (42% PA6), păstrează unele proprietăți ca la materialul H, cu mai puțină poliamidă, dar are o împrăștiere substanțială a deformației la rupere. Curbele reale tensiune-deformație se suprapun bine în zona domeniului elastic și elasto-plastic neliniar, după care în zona de curgere plastică, acestea sunt doar ușor distanțate. Toate curbele prezintă două domenii, cu excepția curbelor obținute la $v=10$ mm/min, pentru care se pot observa trei domenii: cel elastic (liniar), apoi un palier de curgere cu pantă mică, urmat de ultimul cu pantă mai mare. Această calitate de comportare aproape identică la solicitare a pieselor proiectate identice este o calitate căutată de proiectanți. Primul segment are o pantă aproape liniară, înclinarea și valoarea superioară depind foarte puțin de viteza de solicitare. Al doilea

segment arată o deformare plastică cu ecrusare mai pronunțată pentru viteze mici de testare (adică panta are o înclinare mai mare) față de înclinările obținute pentru vitezele mai mari.

Pentru vitezele de 250-1000 mm/min, forma și caracteristicile curbei au diferențe foarte mici. Se observă și o ușoară tendință de creștere a limitei de rupere și mai puțin a deformației la rupere.

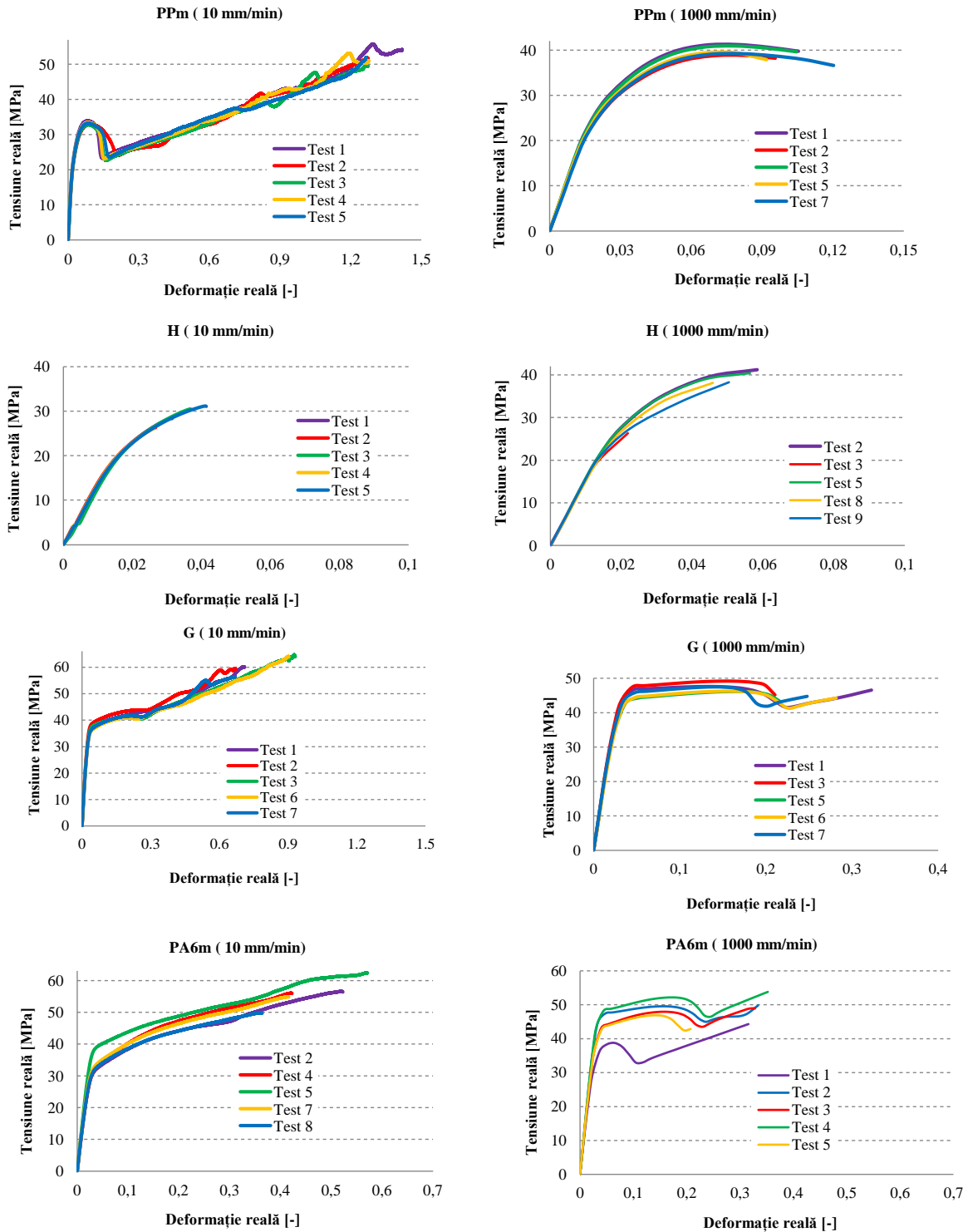


Fig. 4.18. Curbe tipice de tensiune-deformație pentru materialele din a doua familie

PA6m este un amestec polimeric fără PP, realizat numai din PA6 și EPDM. Elaborarea rețetei acestui material s-a bazat pe rezultate ale unor amestecuri realizate pe bază de PA și EPDM sau un alt elastomer [Ma, 2019], [Shen, 2015], [Hasanpour, 2019].

Testele la tracțiune au relevat următoarele aspecte caracteristice:

- curbele pentru $v=10$ mm/min și 250 mm/min sunt foarte asemănătoare, cu excepția unei zone de instabilitate, manifestată la $v=250$ mm/min pentru deformații relative între 0,2 și 0,3;
- la vitezele mai mari, $v=500$ mm/min, ruperea s-a realizat la deformații între 0,1 și 0,2, pe când la viteza cea mai mare de testare, ruperea s-a realizat la deformații de 0,3-0,4.

Figura 4.19 arată că adaosul de EPDM a mărit ductilitatea materialului polimeric, dar, ca și la PA6, și la PA6m există un aspect similar și de același ordin de mărime, de inițiere a rupei la tracțiune.

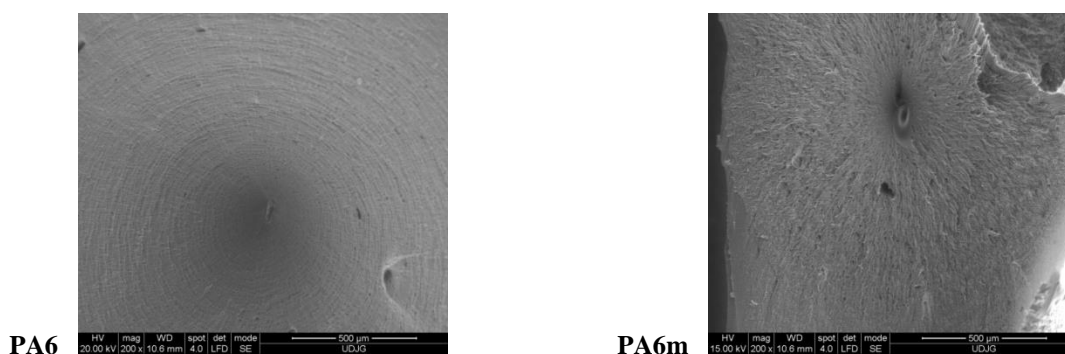


Fig. 4.19. Aspecte ale suprafeței rupei pentru viteza de încercare $v=500$ mm/min

Dacă se reprezintă valorile medii ale caracteristicilor mecanice studiate, pentru fiecare material, se pot evidenția tendințe dependente de viteza de încercare.

Dacă se studiază morfologia rupei pentru viteze de încercare diferite nu se observă diferențe mari la forma și mărimea fibrelor de rupere, aceasta având un caracter ductil.

4.6. Concluzii pentru familia a doua de amestecuri

Figura 4.20 prezintă caracteristicile la tracțiune în funcție de concentrația de PA6. În analiza acestor grafice, trebuie ținut seama că doar trei materiale conțin EPDM (H, G, PA6m) corespunzând următoarelor procente de PA6: H – 12% PA6, G – 42% PA6 și PA6m – 60% PA6.

Dintre amestecurile formulate, cel mai bine se comportă PA6m, are cea mai mare tensiune la rupere, insensibilă la viteza de încercare, excepție făcând viteza de 10 mm/min. Nici materialul G nu are o variație a tensiunii la rupere clar dependentă de viteza de testare.

Deformația la rupere are valori mari pentru PPM având în vedere că fără 1% Kritilen, valoarea deformației la rupere este de 15%. Rezultă astfel că adaosul de kritilen favorizează alunecarea moleculelor PP și deformarea excesivă a epruvetei, chiar fără rupere.

Evoluția deformației la rupere pentru viteza $v=10$ mm/min diferă față de evoluțiile la celelalte viteze. Pentru fiecare material în parte, creșterea vitezei între 250 și 1000 mm/min nu are o tendință clară de dependență cu viteza, valorile deformației la rupere fiind grupate pe un interval de 10-15%.

Valoarea deformației la rupere a crescut pentru PA6m, chiar mai mult decât cea a poliamidei. Dintre amestecuri (H, G, PA6m), valorile cele mai mici s-au obținut pentru amestecul care are concentrația de PA6 cea mai mică, și anume materialul H.

Pentru modulul lui Young, cele mai mici valori s-au obținut pentru viteza $v=10$ mm/min pentru oricare dintre materialele testate. Pentru celelalte trei viteze, valorile acestei caracteristici de material sunt incluse într-o bandă relativ îngustă de ~100 MPa reprezentând sub 6-8% din valoarea întregă, ceea ce duce la concluzia că acest parametru nu este sensibil

cu viteza de încercare pe intervalul testat. Valorile cele mai mici s-au obținut pentru PPM (1307 MPa la $v=10$ mm/min), iar adăugarea de PA6 în compoziția celorlalte amestecuri a dus la o ușoară creștere a modulului lui Young pentru aceste amestecuri și anume, amestecurile G și H. Cele mai mari valori au fost obținute pentru poliamida 6 simplă, testată în prima familie de materiale.

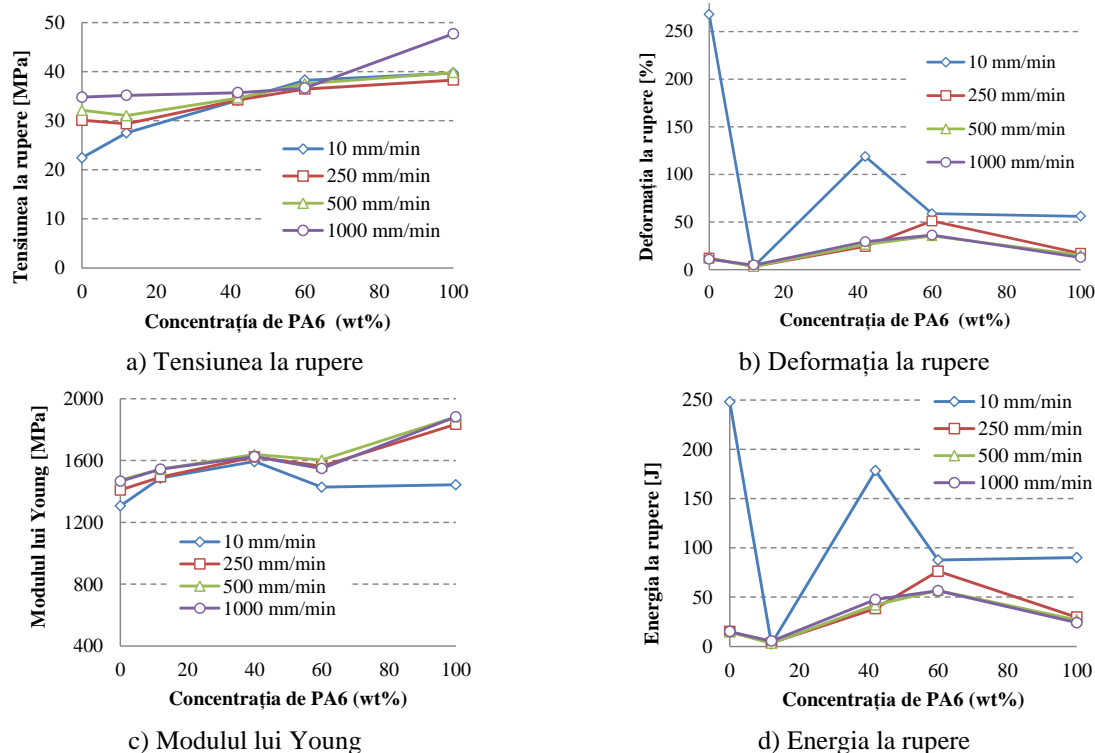


Fig. 4.20. Caracteristicile mecanice în funcție de concentrația PA6 și viteza de testare

Energia la rupere. În privința polipropilenei modificate (PPm), la viteza $v=10$ mm/min, rezultatele energiei la rupere nu sunt concludente pentru că testele au fost făcute pentru o alungire maximă de 250%, timp în care niciuna dintre epruvetele testate nu s-a rupt. De aceea, în această analiză, valoarea energiei la rupere pentru PPM este exclusă. Valoarea medie pentru 5 teste, înregistrată de mașina pentru energia la rupere de încercat a fost de 248,14 J. Începând cu viteza 250 mm/min, caracterul ductil al ruperii PPM dispare, valorile medii ale energiei la rupere fiind foarte apropiate pe intervalul testat. Cele mai mici valori ale energiei la rupere la tracțiune au fost obținute pentru materialul H, foarte grupate, în jurul valorii de 2,5 J. Pentru materialul G, valorile energiei la rupere sunt mai mari și grupate pentru 250...1000 mm/min.

La $v=10$ mm/min, materialul G a avut cea mai mare valoare a energiei la rupere (178,36 J). Pentru PA6m, s-au obținut cele mai mari valori ale energiei la rupere, 76,34 J. Pentru comparație, pe grafic, s-au adăugat și valorile medii pentru poliamida simplă. La 10 mm/min, PA are valori apropiate cu a materialului PA6m, dar pentru celelalte viteze de încercare, valorile scad la mai puțin de jumătate din cele pentru materialul PA6m.

În concluzie, materialele cu energii la rupere mari pentru viteze de încercare mari (250...1000 mm/min), s-au obținut în ordine descrescătoare pentru PA6m, G și PA6. Din acest studiu, rezultă că materialele G și PA6m au această caracteristică îmbunătățită față de constituenții de bază (PP și PA6), deși alte două caracteristici, modulul lui Young și tensiunea la rupere nu sunt decât puțin influențate de vitezele de încercare.

4.7. Morfologia caracteristică amestecurilor PA+PP+EPDM și PA+EPDM

4.7.1 Morfologia amestecurilor similare din literatură

Pentru a îmbunătăți rezistența la impact a materialelor pe bază de PA (compozite sau amestecuri polimerice), cercetătorii au investigat influența unor elastomeri asupra comportării

materialelor noi formate prin adăugarea elastomerului. S-au făcut cercetări pentru stiren-etilen/butylene-styrene tribloc copolimer (SEBS) [Li, 2017], [Kusmono, 2008], ethylene-propylene random copolymer (EPR) [Ahn, 2006], [Chow, 2005], copolimer etilen-polipropilen-dien (EPDM) [Hasanpour, 2020], [Antunes, 2011], [Ma, 2019] și metalocen EPDM/maleated EPDM copolymer (mEPDM/EPDM-g-MA). Rezistența la impact este de obicei îmbunătățită în dauna rezistenței și a stabilității dimensionale. Rigiditatea poliamidelor cu adaos de elastomer poate fi păstrată într-o oarecare măsură prin adaosuri anorganice (micro sfere de sticlă, fibre de sticlă scurte, minerale și argile, nanotuburi de carbon) și organice [Boțan, 2014].

În contrast, rezistența la impact a poliamidelor poate fi îmbunătățită prin includerea în amestec a unui agent de modificare a rezistenței la impact.

4.7.2. Morfologia amestecurilor formulate

Pentru a le face compatibili ca faze într-un amestec și pentru a obține proprietăți dorite, amestecurile polimerilor imiscibili și, în special, amestecurile PP+PA, sunt elaborate prin adăugarea de modificatori (compatibilizatori) tip elastomeri.

Acești polimeri funcționalizați copolimerizează în amestec prin reticulare pe PA, dând naștere la legături puternice între cele două faze. Caracterul imiscibil al amestecurilor PP+PA6 duc la o reducere a deformației la rupere [Palacios, 2016] și acest lucru a fost raportat și de alți autori [Gonzales-Montiel, 1995]. Această comportare este explicabilă printr-un proces de delaminare, de desprindere a fazelor încă din faza de răcire și apoi la solicitare, din cauza adeziunii interfaciale reduse între constituenți.

Materialul PPM are suprafața de rupere tipică unui polimer termoplastic. Se observă că la viteza mică de încercare, suprafața de rupere prezintă curgeri locale mai pronunțate (suprafața vălurită din dreapta), indicând zone cu diferențe calitative ale polimerului (grad de cristalinitate și masă moleculară medie). La vitezele mai mari, au apărut cavități generate de solicitarea uniaxială, evidențiind curgeri diferențiate ale polimerului. La viteza cea mai mare, aceste cavități de solicitare sunt mai rare și mai mici, suprafața ruperii având un aspect fragil.

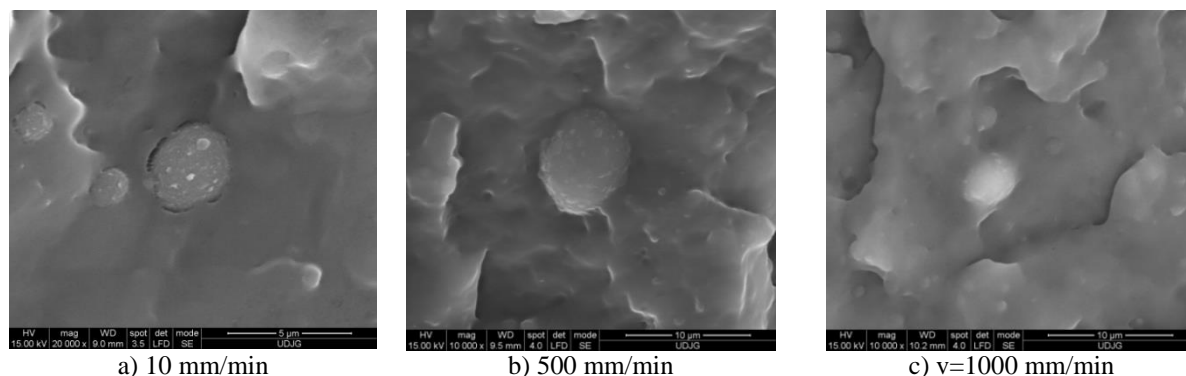


Fig. 4.21. Detalii ale suprafețelor rupte la tracțiune pentru materialul G, la diferite viteze de încercare

Figura. 4.21 prezintă detalii ale suprafețelor rupte la tracțiune pentru materialul G, care are o structură particulară în secțiunea de rupere

Pentru materialul G, micromorfologia suprafeței de rupere nu diferă atât de mult în funcție de viteza de testare. Se observă matricea de PA6+EPDM, în care sunt fixate picături de PP. Pe suprafața de rupere, multe picături sunt sub 10 micrometri și rămase prinse de matrice prin fibrile. Matricea de PA6+EPDM are tendința să se deformeze în fascicule, între ele generându-se fibrile.

Influența concentrației compatibilizatorului asupra morfologiei amestecurilor cu PP+PA6+compatibilizator elastomeric a fost evidențiată de Li și Xie [Li, Xie, 2017] pe amestecuri (PP+PP-g-(MAH-co St))+PA6+SEBS (70+15+15), în care componentul (PP+PP-g-(MAH-co St)) a avut concentrații de PP-g-(MAH-co St) de la 0% la 70%.

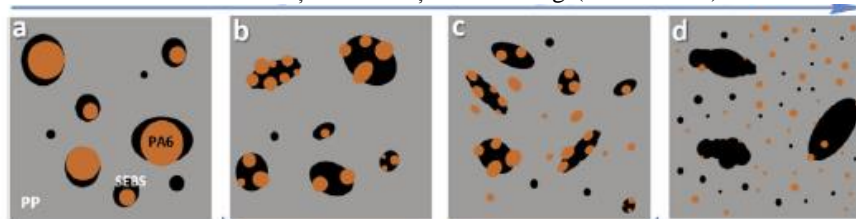


Fig. 4.22. Modelul morfologic al unui amestec similar PP+PA6+SEBS: a) umectare completă, b) și c) umectare parțială, d) dispersie separată [Li, Xie, 2017]

În cazul utilizării EPDM ca agent de compatibilizare în PP+PA, sau numai în PA, modelele discutate în Bai et al. [Bai, 2004] sunt particularizate în Fig. 4.22, în funcție de viteza de încercare și de compoziția amestecului.

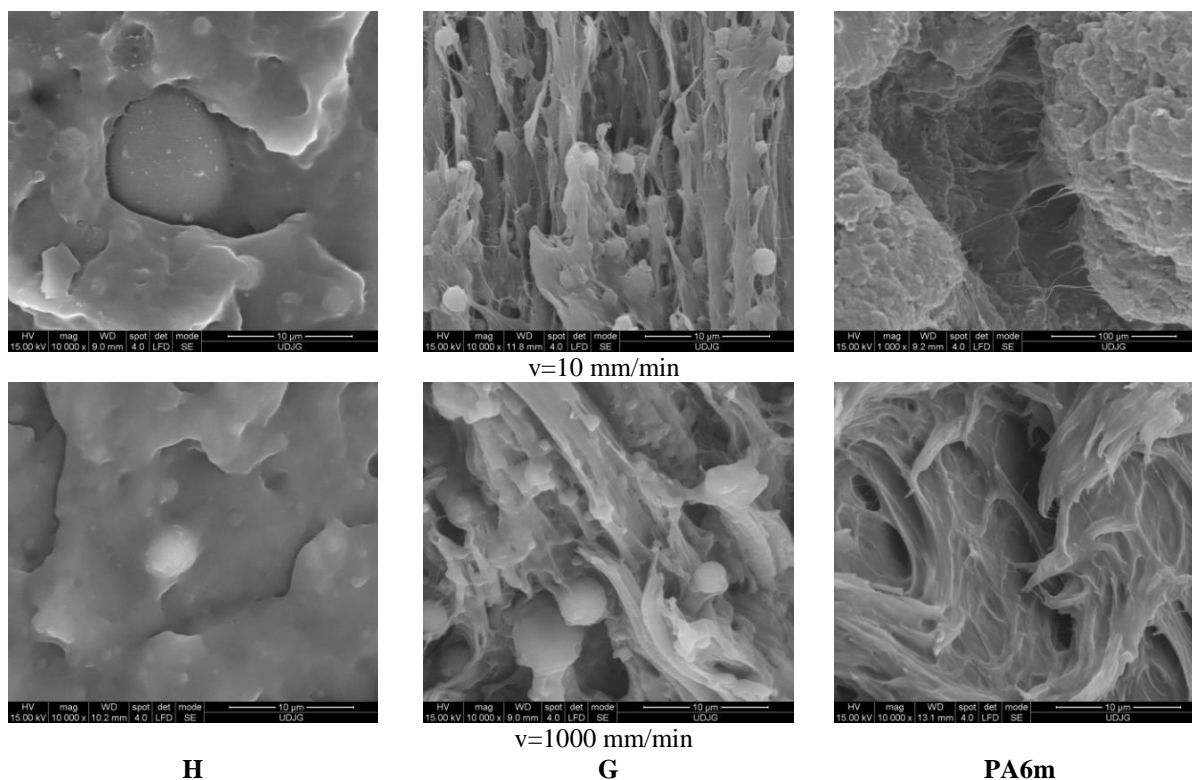


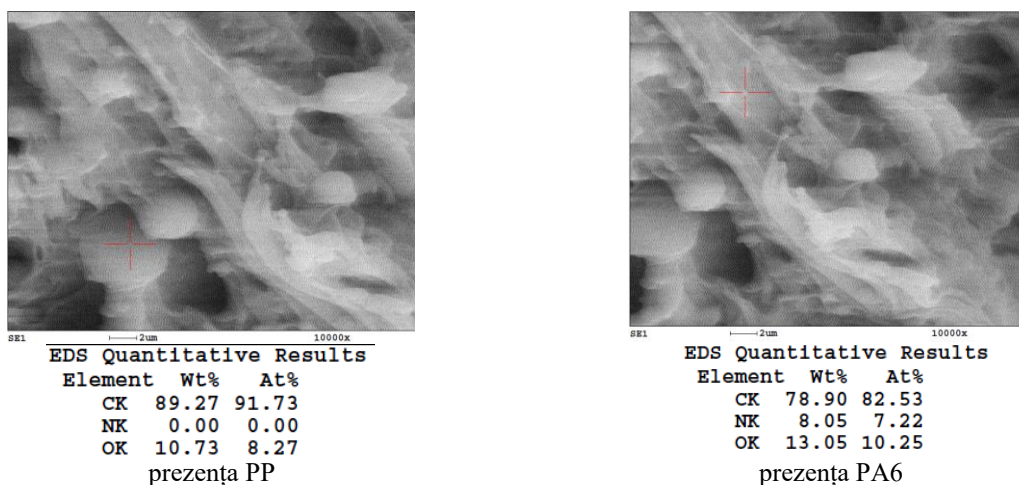
Fig. 4.23. Imagini SEM doar pentru amestecurile din a doua familie la vitezele extreme de încercare

Deși materialele H și G au aceași constituenți, structura în suprafața de rupere la tracțiune diferă. Deși H conține o cantitate mică de EPDM (8 %wt), se observă că matricea de PP+EPDM are o aderență mai bună la picăturile de PA6. Nu s-au observat învelișuri de EPDM pe particulele de PA6. Pentru amestecul G, faza dispersă este PP iar mărimea picăturilor este destul de uniformă. Ruperea se produce în volumul matricei prin alungire. Materialul PA6m este un amestec relativ omogen dintre constituenți, cu curgeri locale mari, acestea constituind cauza unei energii la rupere mai mari pentru ruperea epruvetei.

Identificarea coconstituenților s-a realizat prin analiză EDX (Fig. 4.24). Picăturile sau insulele au putu fi identificate ca având PA6 dacă exista concentrație de N (specifică poliamidei) sau nu (specifică pentru PP și EPDM).

Dintre amestecurile testate se observă că materialul H are cele mai mici valori ale energiei la rupere, rezultând că acest amestec nu este recomandat pentru aplicații în care energia la rupere să fie un factor important. Dacă se face abstracție de valorile energiei la rupere pentru v=10 mm/min, deoarece mecanisme de distrugere reale la aceste viteze nu sunt

des întâlnite și acceptate în componente de mașini, celelalte valori se grupează în următoarea ordine crescătoare pentru toate vitezele 250...1000 mm/min: H, Ppm, PA6, G și PA6m. Cu alte cuvinte, materialele G și H, elaborate de autoare, au rezultate promițătoare ca materiale rezistente la impact.



4.24. Identificarea constituenților prin EDX (pentru materialul G)

Materialul G, are valori mai mari decât amestecul H cu ~10-15%, însă tot amestecul cu cea mai mare cantitate de PA6, PA6m, are cele mai mari valori ale energiei la rupere, chiar și decât PA6 simplă. De exemplu, la $v=250$ mm/min, PA6 are 29,66 J, pe când PA6m are 76,3 J. În procente, materialul PA6m are energia la rupere 257,24% din energia la rupere a poliamidei simple, ceea ce îl recomandă pentru aplicații de absorbție a energiei mici. Pentru celelalte viteze, proporția se păstrează și anume: la $v=1000$ mm/min, PA6m are 56,45 J, față de 24,05 J pentru PA6 (polimer simplu), ceea ce reprezintă 234,7% față de valoarea energiei la rupere a poliamidei simple. Tot valori mai mari față de PA6 s-au obținut și pentru amestecul G, dar creșterea nu este atât de semnificativă.

4.8. Concluzii pentru toate materialele testate

Rezultatele testelor la tracțiune au evidențiat că pentru toate materialele elaborate au existat caracteristici puțin sensibile cu viteza de testare (modulul de elasticitate pentru unele materiale, tensiunea la rupere) și caracteristici dependente de viteza de încercare (energia la rupere și deformația la rupere).

Caracteristicile primei familii sunt:

- creșterea conținutului de poliamidă a produs, în unele epruvete (la materialele C, D și PA6), cavități de procesare, ceea ce înseamnă că procesul de obținere ar trebui îmbunătățit,
- morfologia amestecurilor a fost dependentă de concentrația de PA6, fazele inversându-se de la materialul B la materialul C,
- dispersia CaCO_3 este neuniformă (s-au observat pe imagini SEM aglomerări de particule),
- gruparea acestora se poate face (A și B) și (C și D).

Materialele A și B au deformații mici la rupere, energii mult mai mici la rupere și matrice de PP cu picături disperse, de mărime variabilă de PA6.

Materialele C și D au deformații mai mari la rupere, energii mai mari la rupere, dar nu cât ale fiecărui constituent și matrice de PP cu picături disperse, de mărime variabilă de PA6.

Caracteristicile amestecurilor familiei a doua sunt:

- adaosul de kiriten în PP a dus la obținerea unui caracter foarte ductil, cu energie de rupere foarte mare, la $v=10$ mm/min, dar cu creșterea vitezei de încercare valorile energiei la rupere au scăzut foarte mult ajungând la valori apropiate de polimerul simplu,
- materialele H, G și PA6m au avut morfologii diferite, pentru ultimul material, amestecul de PA6+EPDM fiind omogen și monofazic, iar H și G fiind amestecuri bifazice; materialul H are comportarea unui material fragil iar G și PA6 sunt materiale ductile.

Capitolul 5

Caracterizarea a amestecurilor polimerice formulate prin teste Charpy

5.1. Testarea la impact a epruvetelor din materiale polimerice

Ca și în cazul metalelor, materialele plastice pot avea o comportare diferită în funcție de temperatură și o modificare a proprietăților la impact de la ductil la fragil, care trebuie cunoscută și evaluată atunci când se introduce materialul polimeric într-un ansamblu [Arnold, 2015].

Chiar și după 100 de ani, procedurile de testare a impactului Charpy au loc după proceduri similare. Standardul ASTM E 23 a fost recent redactat pentru a asigura o mai bună organizare și pentru a include noi metode, cum ar fi încălzirea și răcirea in-situ a eșantioanelor de testare.

Testele din această lucrare s-au realizat după consultarea următoarelor standarde:

SR EN ISO 179-1:2010 Materiale plastice. Determinarea caracteristicilor la șoc Charpy. Partea 1: Încercarea neinstrumentală la șoc

SR EN ISO 179-2:2020 Materiale plastice. Determinarea proprietăților de șoc Charpy. Partea 2: Încercarea instrumentală la șoc.

La încheierea campaniei de testare pentru această lucrare era în vigoare varianta din 2002.

5.2. Testul Charpy

5.2.1. Energia de rupere la testul Charpy

În energia de rupere Charpy există contribuții din diferite procese fizice, cum ar fi vârful fisurii, inițierea fisurilor ductile și, în principal, adâncirea fisurilor prin rupere, formarea muchiei de forfecare și deformarea plastică a materialului. Ruperea ductilă este definită ca rupere care apare cu o deformare plastică apreciabilă și un consum considerabil de energie. Principala diferență între ruperea ductilă și cea fragilă este aceea că în timp ce propagarea unei fisuri ductile este însoțită de o curgere plastică mare, la ruperea fragilă au loc deformații plastice foarte mici. Diagrama forță-deplasare a unui test de îndoire cvasi-static pe o probă cu creștătură este dată în Fig. 5.1.

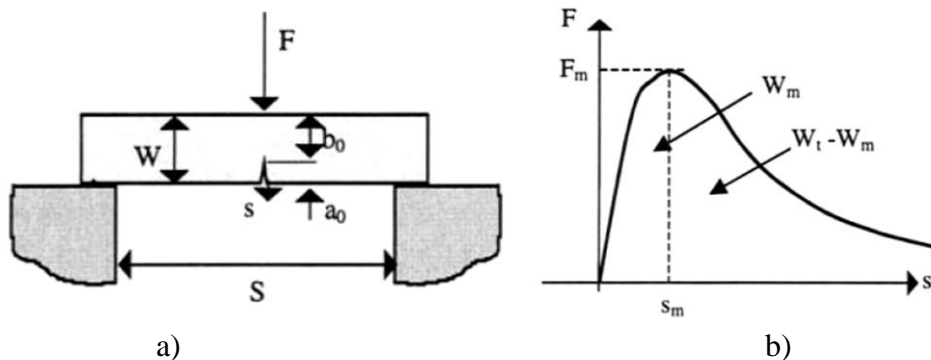


Fig. 5.1. Sistemul mecanic (a) și diagrama corespunzătoare forță-deplasare a unui test la încovoiere pe o epruvetă cu creștătură

O procedură de evaluare bine cunoscută în acest scop este metoda curbei forță-deformație, obținută la încovoiere. Cu toate acestea, pentru un test de impact la îndoire, unde diagrama forță-deplasare este, în general, influențată de oscilații semnificative (Fig. 5.1), precizia acestei metode este limitată în faza inițială a apariției fisurii. În cazul unui test de impact ne-instrumentat, precum testul clasic Charpy, singurul parametru experimental determinabil este energia totală de rupere W_t .

De fapt, nu există o relație fizică directă între energia ruperii Charpy și rezistența la rupere. Cu toate acestea, ecuațiile analitice derivate mai sus, și acordul bun cu datele experimentale implică faptul că există încă unele relații fizice între cei doi parametri. Principalele aspecte par să fie următoarele: în exemplarele mici, cum ar fi epruvetele Charpy, ruperea adâncă a fisurii este inițiată în general, nu înainte de curgerea plastică a materialului.

Rezistența inițială la rupere depinde de raza creștăturii. Energia consumată până la inițierea fisurii este foarte mică în comparație cu energia necesară pentru ruperea ductilă și îndoirea plastică a epruvetei. Prin urmare, energia de rupere și energia până la sarcina maximă nu sunt mult afectate de precizia creștăturilor sau a fisurilor. Deoarece energia de rupere scade o dată cu scăderea temperaturii, efectul creștăturii crește.

5.2.2. Procedura și epruvetele pentru testul Charpy

Testul Charpy este standardizat prin standardul ISO 179-1 [EN SR ISO 179-1, 2010]: Determinarea proprietatilor la impact prin metoda Charpy. Test de impact fara instrumentație. Scopul acestui standard este de a specifica o metodă pentru determinarea rezistenței la impact Charpy a materialelor plastice în condiții definite. Un numar de diferite probe si configurații de teste sunt definite. Diversi parametri pentru test sunt specificați în concordanța cu tipul materialului, tipul de testare al probei si tipul de creștatura.

Rezistența la impact Charpy cu epruveta cu creștătură este caracterizată prin a_{eN} – energia de impact absorbită la ruperea probei cu creștătură, referindu-se la aria secțiunii transversale originale a probei cu creștătură, unde $N = A, B$ sau C , depinzând de tipul de creștătură [kJ/m^2].

Principiul de încercare. Epruveta de testare, susținut în apropierea capetelor sale ca o bară orizontală, este lovit o singură dată de percutor, cu linia de impact la mijlocul distanței dintre suport și înclinat la o viteză nominală înaltă, constantă.

Epruveta susținută pe suport, lângă capete, ca o grindă orizontală, este impactată perpendicular, cu linia de impact între suport, și îndoită la o viteză mare. Se înregistrează forța de impact. În funcție de metoda de evaluare, deformația epruvetei poate fi măsurată direct prin dispozitive potrivite de măsurare sau în cazul unor purtători de energie care dau un impact fără frecare, calculat de la viteza și forța inițială ca o funcție de timp. Diagrama forță-deformație obținută în urma testelor descrie comportamentul epruvetei la impact în funcție de viteza de îndoire mare, de unde pot fi deduse câteva aspecte ale proprietăților materialului.

5.2.3. Aparatura și echipamentul folosite

Testele din această lucrare au fost realizate pe mașina de testat la impact CEAST 9340 din cadrul laboratorului de rezistența materialelor de la Universitatea Politehnica București. Spre deosebire de echipamentele cu pendul aceasta folosește un cilindru pneumatic pentru a imprima viteza dorită percutorului care are o mișcare rectilinie, spațiul necesar fiind mai bine gestionat decât în cazul sistemelor cu pendul.

Echipamentul CEAST 9340 este prevăzut cu un sistem anti-recul, o incintă de lucru cu temperatură controlată, un sistem de reglare a înălțimii de la care pleacă percutorul pentru a varia energia de impact. Caracteristicile mașinii sunt: Intervalul de energie 0,3...405 J, viteza de impact 0,77...4,65 m/s, înălțimea de cădere 0,03...1,10 m/s și masa impactorului 1...37,5 kg.

Conform standardului SR ISO 179 s-au ales 10 teste pentru fiecare material considerate ca fiind tipice pentru materialul respectiv (s-au eliminat teste care au dat rezultate mult îndepărtate de valorile tipice).

Componentele de bază ale mașinii de testare sunt impactorul, percutorul și cadrul cu suportii pentru epruvetă. Purtătorul de sarcină poate fi de tip inerțial (de ex. pendul sau lance în cădere liberă, care poate fi arționată cu arc, pneumatic sau hidraulic. Mașina de testare trebuie să asigure îndoirea epruvetei la impact la o viteză nominală constantă perpendiculară pe lungimea epruvetei. Forța exercitată asupra epruvetei trebuie să fie măsurabilă, și deformațiile sale în direcția impactului trebuie de asemenea să fie măsurabile sau derivabile.

Pentru tipurile de pendul cu energie redusă, viteza de impact v_0 este $2,9 \pm 0,15 \text{ m/s}$ iar pentru cele cu energie mare $3,8 \pm 0,2 \text{ m/s}$. [SR EN ISO 179-1, 2010]



Fig. 5.2. Mașina de testare Charpy, INSTRON CEAST 9340

Testele au fost realizate cu un impactor de formă semisferică, cu viteza de 0,96 m/s și masa impactorului 3,219 kg. În Fig. 5.2 este arătat modul de rezemare a epruvetei și de verificare a poziționării creștăturii la mijlocul distanței dintre reazeme.

5.3. Rezultate experimentale

5.3.1. Rezultate obținute pentru prima familie de amestecuri polimerice

Factorii care influențează rezistența la impact includ viteza de impact, forma și dimensiunile creștăturii [Berstad, 1994], [Pick, 2008]. Pentru polimeri semicristalini, cum sunt poliolefinele, inclusiv PP, creșterea gradului de cristalinitate scade rezistența la impact și crește probabilitatea ruperii fragile, rezultând că rezistența la impact este dependentă și de istoria termică a piesei. În general, un material răcit mai rapid din topitură va fi mai rezistent la impact decât dacă este răcit lent [Brown, 2002]. Pentru amestecuri polimerice comportarea la impact este influențată și de natura și concentrația constituenților.

În această lucrare s-au folosit epruvete cu dimensiunile 10 mm x 4 mm x 80 mm și creștătură tip C (Fig. 5.4).

Dintre toate caracteristicile date de softul mașinii după testarea la impact Charpy, autoarea a scos în evidență graficele cu caracteristicile forța maximă la rupere la impact Charpy și energia la rupere, grafice ce au fost realizate pentru fiecare material în parte.

Epruveta are desenul prezentat în Fig. 5.3, iar Fig. 5.4 prezintă geometria impactorului.

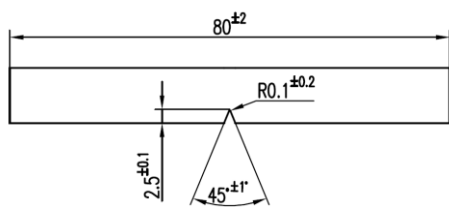


Fig. 5.3. Dimensiunile epruvetei

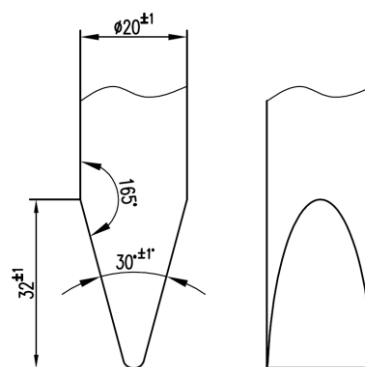


Fig. 5.4. Geometria impactorului

Pentru PP, curba forță – timp are o evoluție cu oscilații largi, pe o tendință ascendentă.

Energia absorbită de epruvetă este calculată până la cea mai mică valoare a lui F înainte de 0 și va fi denumită în continuare și energie totală în impact Charpy. Se consideră că valoarea energiei absorbite între ultima valoare pozitivă a lui F și F=0 se poate neglija deoarece este de ordinul a $10^{-5} \dots 10^{-6}$ J. Momentul anulării forței de impact pentru 8 epruvete s-a concentrat în intervalul de timp de $0,89 \times 10^{-3}$ s până la $1,1 \times 10^{-3}$ s, iar pentru celelalte 2 epruvete momentul pentru F=0, a apărut mult mai târziu, și anume pentru epruveta 2 la $1,37 \times 10^{-3}$ s iar pentru epruveta 11 la $1,43 \times 10^{-3}$ s.

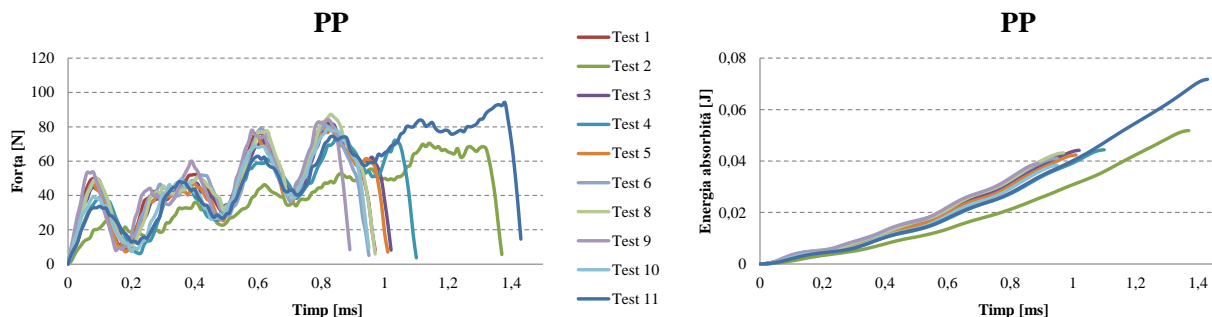


Fig. 5.5. Diagrame ale forței și energiei absorbite pentru Materialul PP

În ceea ce privește graficul energiei în timp, tendința de evoluție a curbelor este similară cu cea prezentată pentru materialul PA6.

În [*** Polypropylene (PP) Typical Properties Generic PP Impact Copolymer, <https://plastics.ulprospector.com/generics/39/c/t/polypropylene-pp-properties-processing/sp/26>] se dau date pentru PP tipic 2,52...50,4 kJ/m² la 23°C, iar în [*** Polypropylene (PP), <http://www.irpcmarket.com/upload/document/datasheet-1516693272.pdf>] valoarea rezistenței la impact Charpy este 6,5 kJ/m². Rezistența la impact a epruvetei se calculează cu formula

$$R_{\text{impact}} = \frac{\Delta E}{A_0} \left[\text{J/m}^2 \right] \quad (5.1)$$

în care ΔE este energia absorbită până la $F=0$ și $A_0 = b(h_{\text{epruveta}} - h_{\text{crestatura}})$, pentru PP se obține $R_{\text{impact(PP)}} = 1,267...2,333 \text{ kJ/m}^2$. Această valoare depinde de condițiile inițiale de testare, cu referire la viteza inițială și masa impactorului și de forma și dimensiunile crestăturii. Valorile se pot compara numai pentru aceleași condiții inițiale și aceeași crestătură.

Graficele vitezei în funcție de timp sunt bine grupate chiar și pe forma micilor oscilații, ceea ce reflectă omogenitatea materialului. Tendința de scădere a vitezei este de tip parabolic, caracteristică materialelor vâsco-plactice.

Unul din testele luate în considerare a fost făcut cu $v_0=0,96 \text{ m/s}$, celelalte fiind realizate la $v_0=0,950 \text{ m/s}$. Testul a fost considerat valabil deoarece variația vitezei a fost de numai 1,052% din valoarea vitezei pentru celelalte nouă teste ($v_0=0,950 \text{ m/s}$).

Oscilațiile forței în timp sunt mai pronunțate decât la PP și se pot observa trei oscilații din care prima este foarte bine conturată pentru toate epruvetele, ceea ce reflectă că mecanismul de cedare în această zonă a graficului este similar pentru toate epruvetele. Oscilația forței din mijlocul graficului este mai neuniformă reflectând și neuniformitatea în secțiune a golurilor de prelucrare și/sau a amestecului local între polimeri. Pe grafic urmează o a treia oscilație a forței cu valori maxime diferite. Existența unor mici vârfuri după oscilația aceasta mai mare reflectând ruperea unor fibrile rămase după procesul anterior de rupere (ultimul maxim al forței).

Materialul A (Fig. 5.6) prezintă următoarele caracteristici ale curbei forță - timp. Primul vârf al forței apare în jurul momentului $t=0,07 \times 10^{-3} \text{ s}$ și primul minim al forței apare la $0,18 \times 10^{-3} \text{ s}$, după care epruvetele au un platou ușor ascendent urmat de o zonă crescătoare finală numai pentru două epruvete, la aproximativ $t=0,47 \times 10^{-3} \text{ s}$. Pentru celelalte opt epruvete s-a obținut un ultim maxim al forței în jurul $t=0,62 \times 10^{-3} \text{ s}$. Pentru acest material forța a ajuns la zero în intervalul $t=0,45...0,84 \times 10^{-3} \text{ s}$. Cu alte cuvinte, materialul A prezintă trei zone distincte pe graficul forță-timp:

- zona I – o curbă cu o forță maximă de 42-55 N și o coborâre până la timpul $0,18 \times 10^{-3} \text{ s}$ pentru toate epruvetele testate;
- zona a II-a cuprinde o creștere bruscă, un palier ușor ascendent și o oscilație cu maxim între 50...82 N; palierul acesta diferă foarte mult ca durată și formă;
- zona a III-a reprezintă ultima oscilație a forței, maximul fiind între 62...95N, după care graficul coboară în 0.

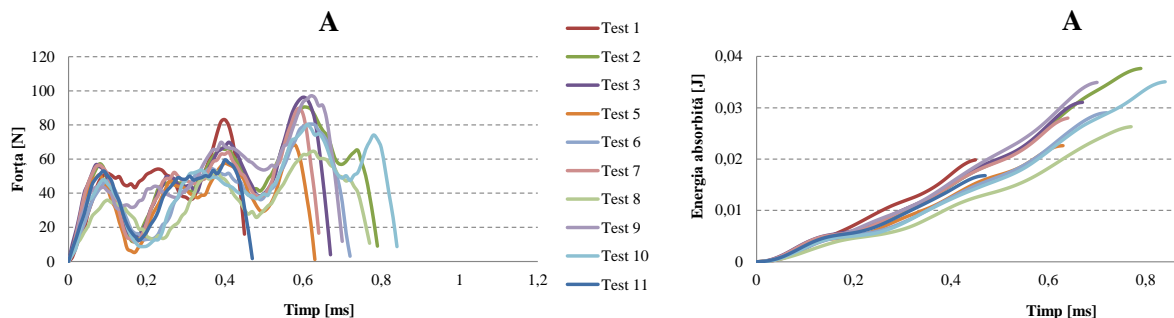


Fig. 5.6. Materialul A

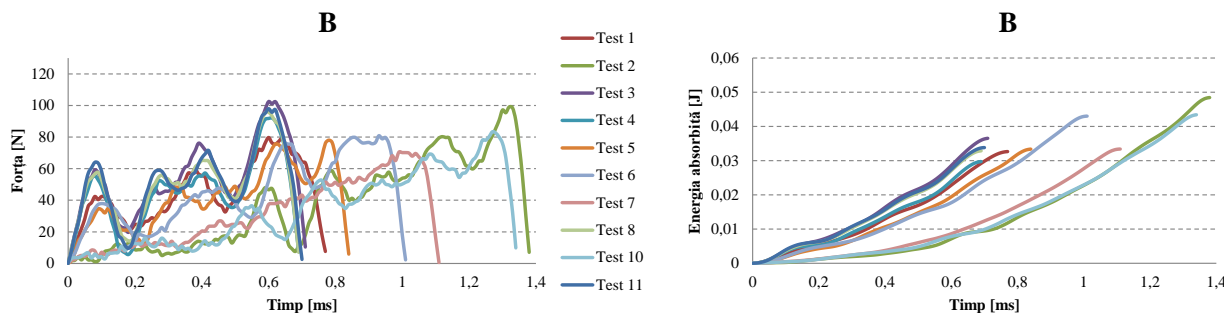


Fig. 5.7. Materialul B

Dacă prima etapă este similară pentru toate epruvetele, acest lucru nu se întâmplă și în celelalte zone, acestea din urmă diferă în special ca durată în timp. Prin oscilațiile forței, materialul A arată că este un amestec și că există în componența lui zone care se opun mai mult ruperii (zone preponderente cu PA6) și de aceea apar palierele mai neregulate față de PP. Energia de rupere (până la $F=0$) evoluează aproape liniar pentru toate epruvetele, cu ondulații foarte mici dar împrăștierea valorilor energie totale la rupere este pe un interval mare (0,667 J). Pentru materialul A rezistența la impact variază între $R_{\text{impact(A)}} = 0,600 \dots 1,267 \text{ kJ/m}^2$

Materialul B prezintă curbe similare (Fig. 5.7), dar toate ruperile, spre deosebire de materialul A, apar după $0,7 \times 10^{-3} \text{ s}$. Banda de valori ale forței pe care se includ testele efectuate pentru materialul B este mai largă și anume 40 N pentru prima etapă, 50 N pentru a II-a etapă și 60 N pentru ultima etapă.

În ceea ce privește curba energie – timp, epruvetele testate s-au grupat șapte pe o curbă aproape liniară, dar cu pantă mai mică și trei pe o curbă formată din două zone, una liniară cu pantă mai mică, continuată de una ușor parabolică. Curba forță–timp a materialului prezintă oscilații cu perioade mai scurte și mai multe decât la A și B. Prima etapă este similară celorlalte două materiale discutate anterior, însă a doua etapă are oscilații diferite, nu se suprapun curbele pentru toate epruvetele. Timpul la care se termină ruperea ($F=0$) variază de la $1,06 \times 10^{-3} \text{ s}$ până la $1,63 \times 10^{-3} \text{ s}$. Intervalul de variație a rezistenței la impact pentru materialul B este de 0,667 J, iar valoarea rezistenței la impact este $R_{\text{impact(B)}} = 1,00 \dots 1,667 \text{ kJ/m}^2$

Materialul C (Fig. 5.8) are curbele energie – timp cu oscilații mai mici, dar tendința este aproape liniară, iar domeniul de împrăștiere al rezultatelor pentru energia la rupere este 0,057 J. Valoarea rezistenței la impact este $R_{\text{impact(C)}} = 2,4 \dots 4,3 \text{ kJ/m}^2$.

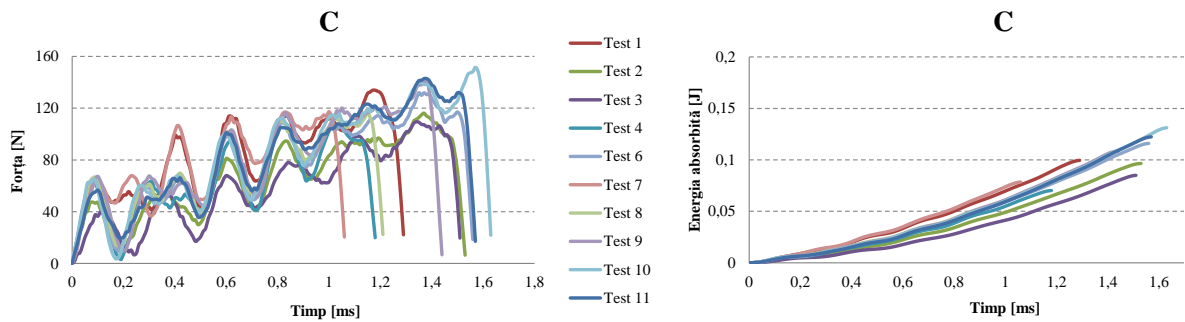


Fig. 5.8. Materialul C

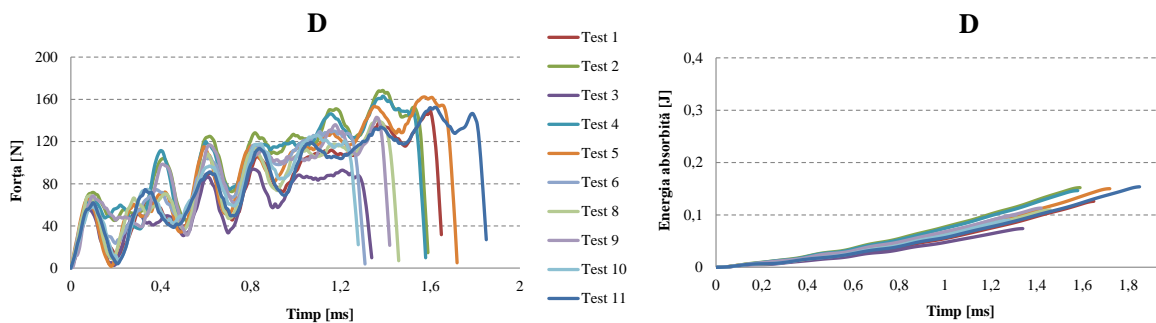


Fig. 5.9. Materialul D

Materialul D (Fig. 5.9) are o evoluție similară cu a materialului C pentru toate graficele analizate în timp (forță, energie absorbită). Forma curbei energie absorbită-timp este parabolică și cu rază de curbură mai mică, iar intervalul de variație al acestei caracteristici este de 0,08 J.

$$R_{\text{impact(D)}} = 2,467...5,133 \text{ kJ/m}^2$$

Valorile curbei forță – timp pentru PA6 se încadrează pentru toate testele într-o bandă ascendentă de lățime aproximativ 50 N. În interiorul acestei benzi, testele oscilează având perioade de timp diferite, mai mici la începutul impactului și apoi cu perioade timp mai mari și oscilații mai atenuate. Testele au evidențiat ruperea epruvetelor în intervalul cuprins între $2,08 \times 10^{-3}$ s și $2,59 \times 10^{-3}$ s. În schimb, energia absorbită, calculată ca arie a suprafeței de sub curba forță-timp, are o evoluție uniformă într-un interval relativ mic; variația energiei absorbite pentru epruvetele testate fiind de la 0,21 J la 0,28 J. Curba energiei în timp prezintă două componente, o zonă aproape liniară, între $0-1 \times 10^{-3}$ s și apoi o zonă curbă până la rupere. Rezistența la impact a PA6 a fost de

$$R_{\text{impact(PA6)}} = 7,0...9,3 \text{ kJ/m}^2$$

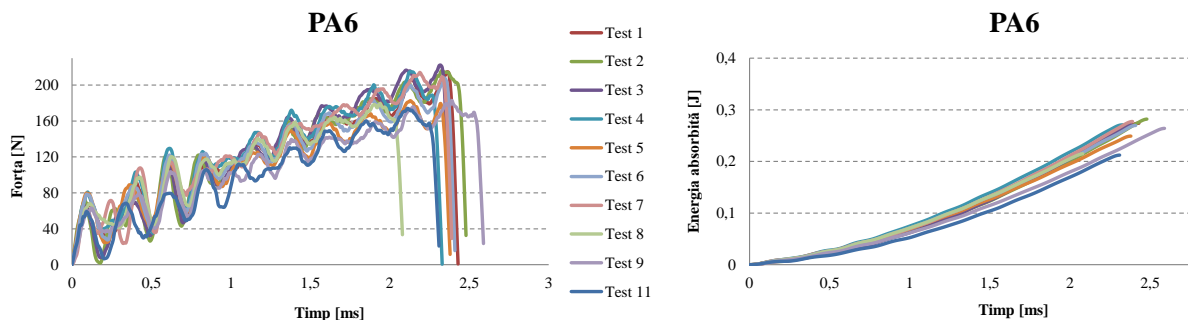


Fig. 5.10. Materialul PA6

5.3.2. Rezultate obținute pentru familia a doua de amestecuri polimerice

Figura 5.11 arată imagini macro ale epruvetelor rupte și modul cum s-a realizat pregătirea fragmentelor epruvetei pentru investigații SEM. Claritatea imaginilor s-a obținut prin acoperirea suprafețelor de interes cu aur. Comportarea la încercarea Charpy va fi discutată în ordinea creșterii concentrației de PA6.

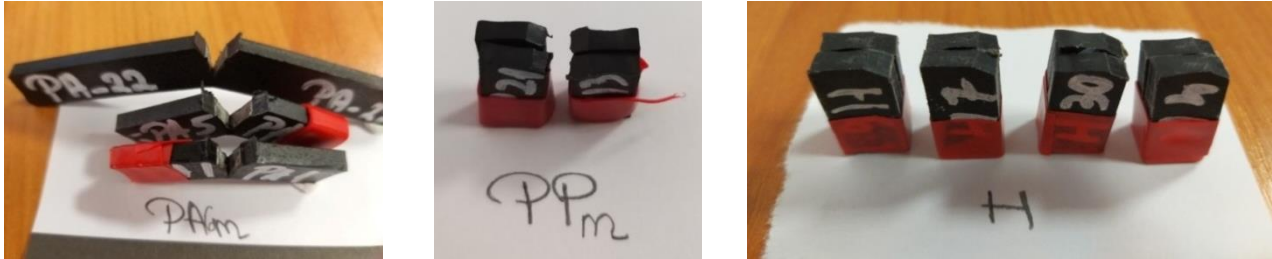


Fig. 5.11. Epruvete după testarea la impact Charpy

Materialul PPM. Curbele forta-timp au oscilații mari mai ales în prima parte a procesului de distrugere, oscilațiile fiind de 30-60 N ceea ce înseamnă o structură amestecată de volume amorf și cristaline.

Timpul de rupere este foarte scurt, majoritatea epruvetelor rupându-se până în $0,007 \times 10^{-3}$ s cu excepția testului 10, pentru care epruveta s-a rupt la $0,008 \times 10^{-3}$ s. În ceea ce privește zonele energie-timp se pot distinge 2 zone: prima până la 0,07 J care are o curbă foarte mare urmată de o zonă liniară cu excepția testului 11, restul rezultatelor se încadrează într-o bandă foarte îngustă de 0,25 J. Timpul foarte scurt până la rupere arată natura mai fragilă a PP.

Adaosul de Kritilen în PP nu introduce modificări sesizabile în forma curbelor forță - timp dar în cazul PPM mai multe epruvete "se înghesuie" cu ruperea spre valori mai mari ale momentelor pentru $F=0$.

Dacă se compară valorile unor parametri din testul Charpy pentru PP și PPM, se observă că PPM are valori ceva mai mari, atât pentru F_{max} , cât și pentru energia absorbită la impact (Tabelul 5.2). Timpul până la rupere ($F=0$), este aproximativ același pentru PP și PPM ($0,85 \dots 1,4$ ms). Rezultă că adaosul acestui agent Kritilen PP940 a îmbunătățit comportarea PP la impact, chiar dacă concentrația lui este de doar 1%. Din testele efectuate, rezistența la impact pentru PPM a fost $R_{impact(PPM)} = 1,7 \dots 2,8 \text{ kJ/m}^2$.

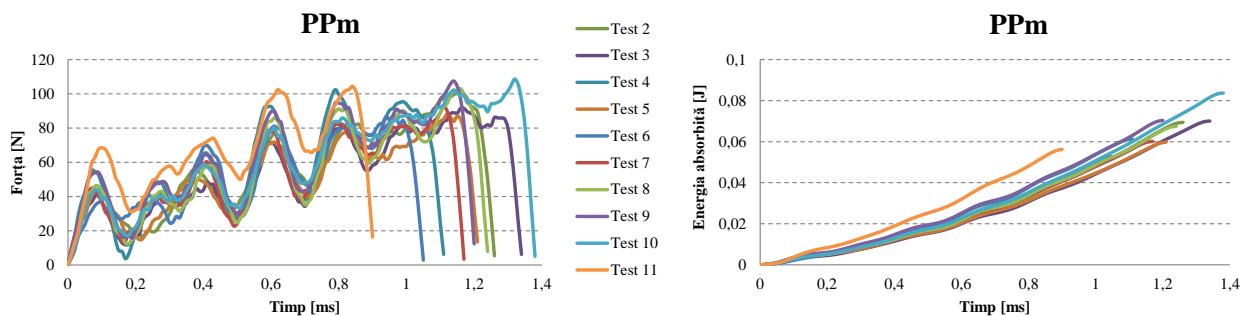


Fig. 5.12. Materialul PPM

Comportarea materialului H la încercarea Charpy seamănă cu cea a materialului PPM, dar timpul până la rupere (considerat la $F=0$) este apropiat, epruvetele având timpul până la rupere de la $0,9 \times 10^{-3}$ s până la $1,29 \times 10^{-3}$ s. Oscilațiile curbei forță-timp arată prezența a două structuri polimerice, una mai tenace și alta mai slabă. Oscilațiile curbei forță-timp arată că în secțiunea de rupere materialul este alcătuit dintr-o succesiune alternantă de micro-volume mai rezistente și materiale mai slabe din punct de vedere mecanic, dar și micro-volume amorf și cristaline ale celor

doi polimeri constituenți (PP și PA6). Valoarea rezistenței la impact pentru materialul H, $R_{\text{impact(H)}} = 1,5...2,733 \text{ kJ/m}^2$, nu îl recomandă pentru aplicații cu rezistență la impact.

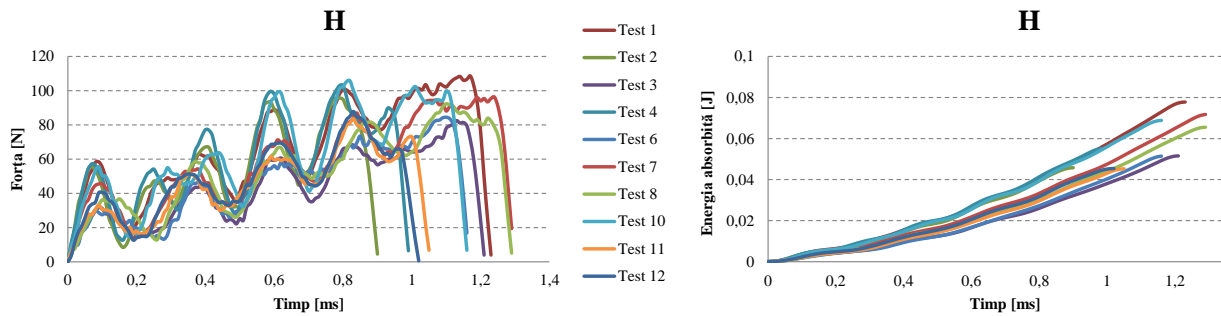


Fig. 5.13. Materialul H

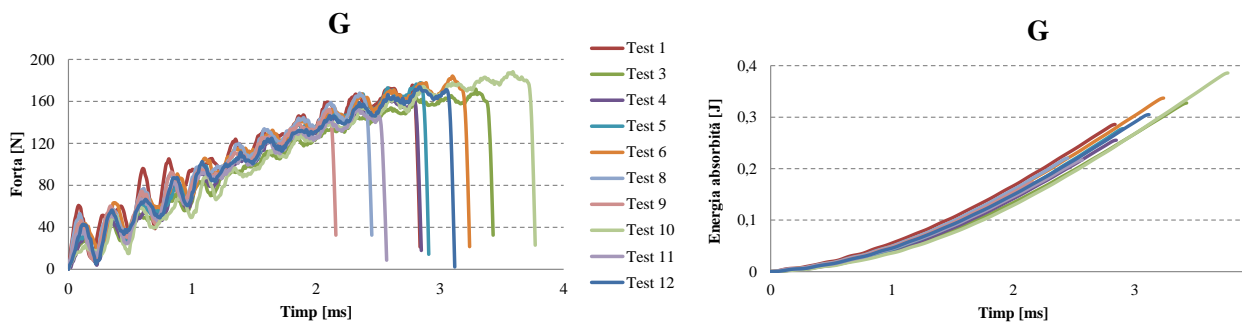
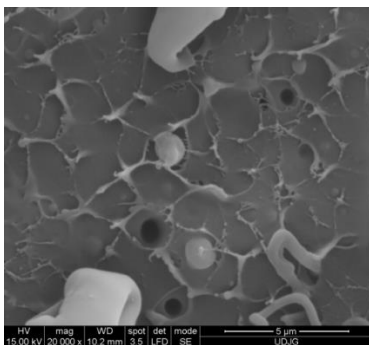


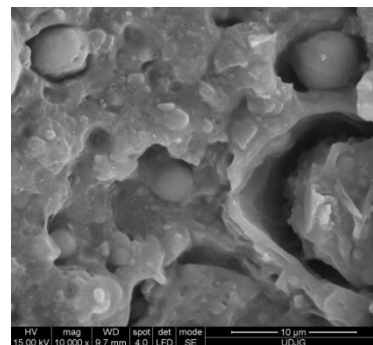
Fig. 5.14. Materialul G

Materialul G (Fig. 5.14) are amplitudinea oscilațiilor forței mult mai mici. Oscilațiile încep cu valori curpinse între 30-60 N, după care amplitudinea oscilațiilor nu depășește ~20 N. Valorile maxime ale forței se concentrează între 150-180 N, ceea ce reflectă că epruvetele sunt mai asemănătoare din punct de vedere al răspunsului la solicitare, adică calitatea procesului de injectare este mai controlabilă pentru acest material. Curbele energie absorbită - timp sunt foarte apropiate și foarte asemănătoare. Banda de împrăștiere a curbelor este mai îngustă până pe la 0,5 J (până la 1 ms) și apoi pe zona liniară este puțin mai împrăștiată.

Valoarea momentului finalizării ruperii ($F=0$) se încadrează în intervalul $2,16 \times 10^{-3}$ s până la $3,77 \times 10^{-3}$ s. Dacă se compară G cu celelalte materiale (Tabelul 5.2), se observă că valoarea maximă a timpului până la rupere are valoarea de $3,77 \times 10^{-3}$ s, cea mai mare dintre toate materialele familiei a doua. Dacă se ordonează materialele în ordinea descrescătoare a valorii celei mai mari a timpului până la rupere ($F=0$), aceasta este G, PA6m, PA6, PP și foarte aproape unul de altul, PPM și H. Pentru F_{max} valoarea cea mai mare este pentru PA6, urmată de cea pentru PA6m.



a) Materialul H



b) Materialul G

Fig. 5.15. Morfologia suprafeței de rupere după testul de impact

Imaginile SEM din Fig. 5.15 arată că introducerea de PA6 în concentrație mai mare a modificat morfologia amestecului. Materialul H prezintă o matrice de PP cu picături de PA6 și pori de ordinul a câțiva microni. Picăturile aflate chiar pe zona de rupere sunt foarte deformate, alungite iar matricea se rupe ca un polimer mai casant, cu micro-curgeri liniare, probabil ca rezultat al unei cristalități mai reduse a PP. Materialul G are fazele inversate, așa cum a rezultat din analiza EDX. Picăturile de PP sunt mai mari și nu au coeziune pe toată suprafața cu matricea, care pare să fie un amestec omogen de PA6 și EPDM.

Dar cea mai importantă caracteristică, energia absorbită la impact, are valoarea cea mai mare pentru PA6m (0,305...0,389 J). Valorile rezistenței la impact sunt în intervalul $R_{\text{impact}(G)} = 5,767...12,733 \text{ kJ/m}^2$.

Adaosul de EPDM în PA6m are diagrama forță-timp similară cu cea a poliamidei simple, dar ruperea se realizează după un interval de timp puțin mai mare. La $t=2,59 \times 10^{-3}$ s, pentru PA6 erau deja toate epruvetele rupte, în schimb pentru PA6m deteriorarea epruvetelor (cu rupere incompletă), se realizează între $3,34 \times 10^{-3}$ s și $3,59 \times 10^{-3}$ s. Cu alte cuvinte, adaosul de EPDM crește timpul până la rupere (chiar parțială, în cazul materialului PA6m). Evoluția în timp a energiei de distrugere are forme similare numai că majoritatea epruvetelor PA6m se rup parțial după înmagazinarea unei energii între 0,305 J și 0,389 J, pe când PA6 atinge doar 0,279 J la ruperea completă a epruvetelor.

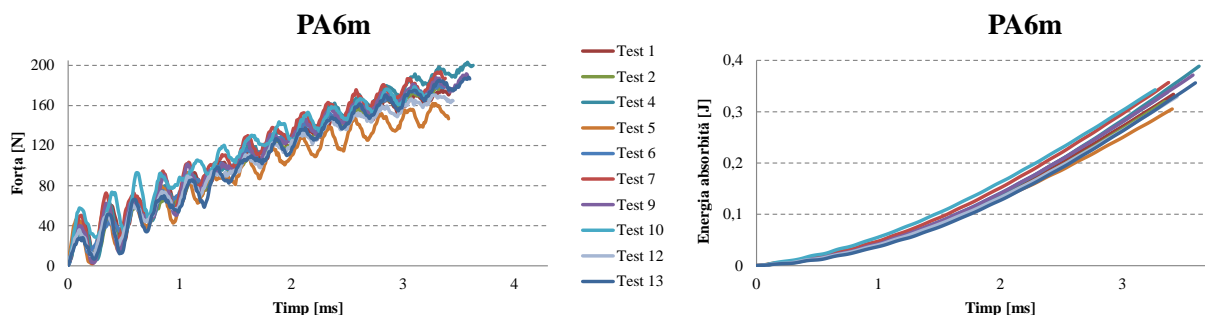


Fig. 5.16. Materialul PA6m

Graficul energiei la rupere pentru PA6m are 2 zone: una în care energia crește după o curbă până pe la 0,15 J, după care evoluția energiei înmagazinate în epruvetă este liniară. Valorile rezistenței la impact sunt cuprinse în intervalul $R_{\text{impact}(PA6m)} = 10,167...12,967 \text{ kJ/m}^2$.

5.4. Analiza comparativă a rezultatelor

Prima familie de materiale

Diagrama valorilor medii ale forței la rupere și intervalul de împrăștiere relevă următoarele:

- materialul care se rupe și are valoarea forței maxime cea mai mică este PP,
- materialul care se rupe și are valoarea forței maxime cea mai mare, este PA6
- amestecurile A, B, C și D au valori intermediare pentru forța maximă, între 81,6 N pentru PP și 201 N pentru PA6.

Pentru amestecurile A și B forța maximă este apropiată de cea a PP. Creșterea concentrației de PA duce la creșterea forței maxime pentru amestecurile C și D, dar neatingând valoarea poliamidei.

Intervalele de împrăștiere cresc cu creșterea concentrației de PA6, deci, comportarea materialelor C și D este mai dificil predictibilă. Imprăștierea mare pentru C și D poate fi cauzată și de prezența golurilor de cavitație de la procesare, din interiorul epruvetelor.

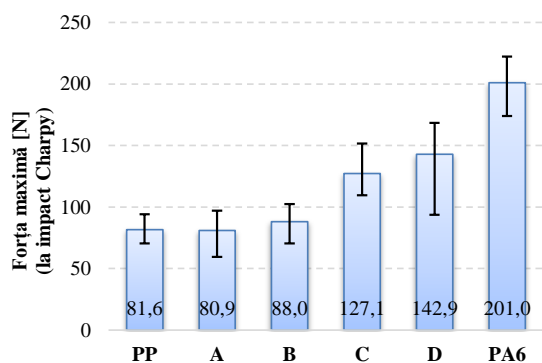


Fig. 5.17. Diagrama valorilor medii ale forței maxime la impact Charpy pentru prima familie de amestecuri

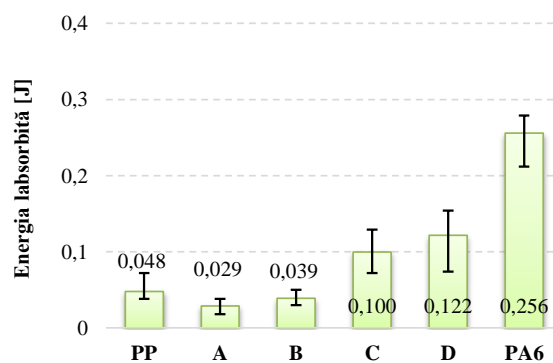


Fig. 5.18. Diagrama valorilor medii ale energiei absorbite pentru prima familie de amestecuri

Energia la rupere arată că amestecurile elaborate (A, B, C și D) pot fi grupate în 2 clase. A și B au cele mai mici valori medii, mai mici decât ale PP cu aproximativ 39,5...18,75%.

Energia la rupere a materialului A este cu 39,5% mai mică decât a PP, iar materialul B are o energie la rupere cu 18,75% mai mică decât a PP. Materialele C și D au energia la rupere spre jumătate din valoarea medie a PA6. Concentrația mai mare de PA6 duce la împrăștierea valorilor pe intervale mai largi.

Dacă se analizează forța maximă și energia la rupere, cel mai bun material din punct de vedere al rezistenței la impact din această familie rămâne PA6, dar cu intervale de împrăștiere prea mari. Amestecurile formulate de autoare, C și D au valori mai bune pentru energia la rupere, dar acestea vor fi recomandate în aplicații, doar dacă mai au și alte criterii pentru care concurează cu PA6.

A doua familie de materiale

Comparând cele patru materiale (PPm, H, G și PA6m), valoarea forței maxime s-a obținut pentru PA6m. Materialul pentru care s-a obținut următoarea valoare a forței maxime este G, cu 170,7 N, cu doar 6,46% mai mică decât a materialului PA6m.

PPm are forța maximă cam jumătate din G, iar pentru H s-a obținut cea mai mică valoare, cu alte cuvinte, H este materialul cel mai slab din punct de vedere al forței maxime necesare deteriorării.

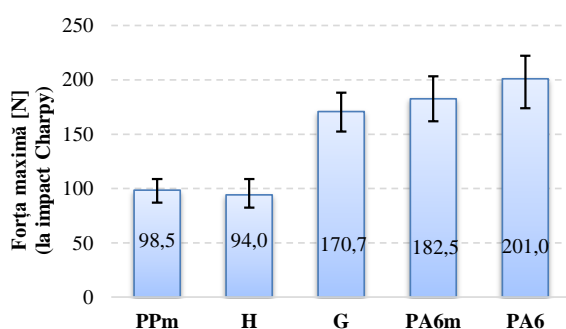


Fig. 5.19. Diagrama valorilor medii ale forței maxime la impact Charpy pentru a doua familie de amestecuri

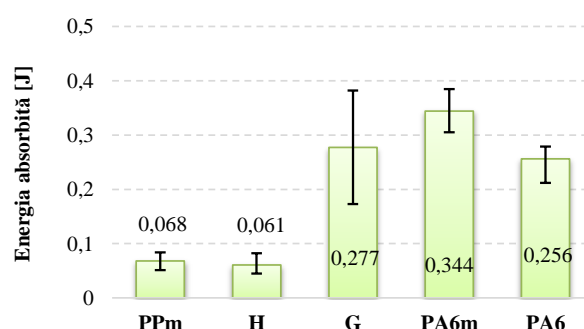


Fig. 5.20. Diagrama valorilor medii ale energiei absorbite pentru a doua familie de amestecuri

În ceea ce privește energia la rupere, din Fig. 5.20, se observă că cele mai bune rezultate s-au obținut pentru PA6m, atât pentru valoarea medie a energiei la rupere (0,344 J), cât și pentru intervalul de împrăștiere, acesta fiind sub 0,084 J.

Materialele PPm și H au energia la rupere de aproximativ 5 ori mai mică decât a materialului PA6m. Rezultă clar că, în aplicații cu rezistență la șoc materialele, PPm și H nu sunt recomandate, în schimb amestecul PA6m (PA6+EPDM) a dat rezultate mai bune decât pentru PA6.

Nici materialul G nu este de eliminat din recomandări pentru aplicații la șoc cu viteze de până la 1 m/s, dar împrăștierea rezultatelor este mai mare, iar valoarea medie a energiei la rupere este foarte apropiată de cea a polimerului simplu PA6. Alegerea între aceste două materiale, G și PA6 se face analizând alte criterii necesare proiectării, cum ar fi absorbția de apă, stabilitatea dimensională, procesabilitatea și prețul.

Aspecte ale mecanismelor de rupere la impact cu această viteză mică (0,97 m/s), sunt prezentate în următoarele figuri cu ajutorul imaginilor SEM, de magnificație mai mică sau mai mare. Magnificația de $\times 50 \dots \times 100$ arată caracterul ruperii, ductil sau fragil. Din Fig. 5.21 se observă că materialele PPM și H au un aspect de rupere fragilă, pe când materialele G și PA6m au suprafețe de rupere tipice ruperii ductile. Toate probele de PA6m testate au prezentat aceeași formă de rupere cu menținerea unei legături între fragmentele epruvetei (fără rupere completă) (Fig. 5.22).

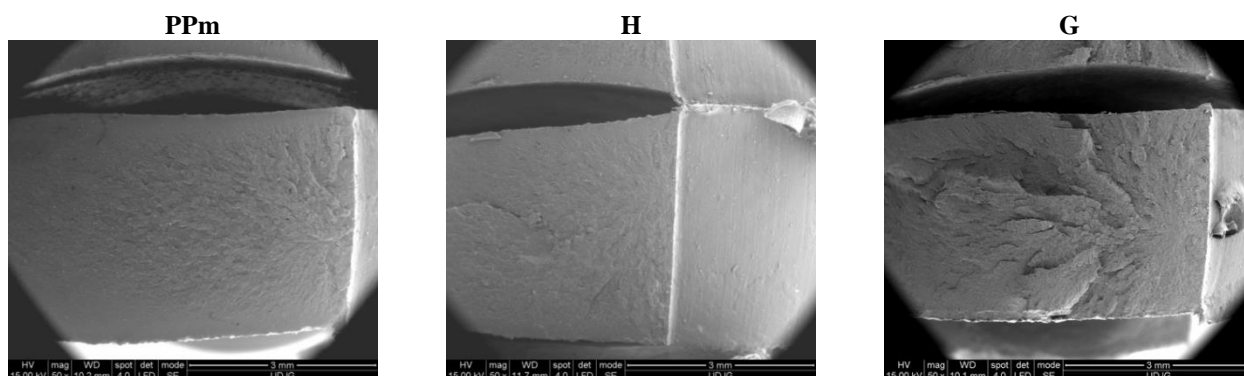


Fig. 5.21. Aspectul ruperii pentru materialele studiate din a doua familie

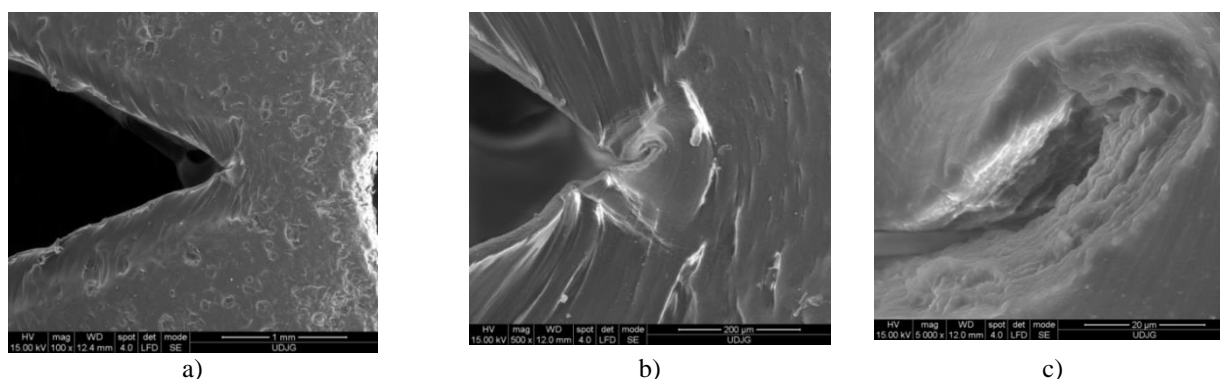


Fig. 5.22. Aspectul ruperii pentru epruveta din materialul PA6m (vedere laterală)

Din studiul acestor imagini nu se poate preciza dacă ruperea a avansat doar dinspre creștătură sau s-a produs și în zona de lovire a impactorului. Aspectele ruperii materialului H sunt similare cu PPM. Materialul G are un aspect diferit față de materialele discutate mai sus (Fig. 5.21): suprafața ruperii este mult mai rugoasă și este probabil ca ruperea să se fi inițiat întâi în dreptul creștăturii dar apoi și sub impactor. Zona foarte denivelată este foarte probabil să fi cedat mai brusc decât materialul de sub creștătură și sub impactor. În Fig. 5.41d, se observă că unele picături disperse sunt parțial detașate de matrice, dar altele, de obicei mai mici sunt prinse în matrice.

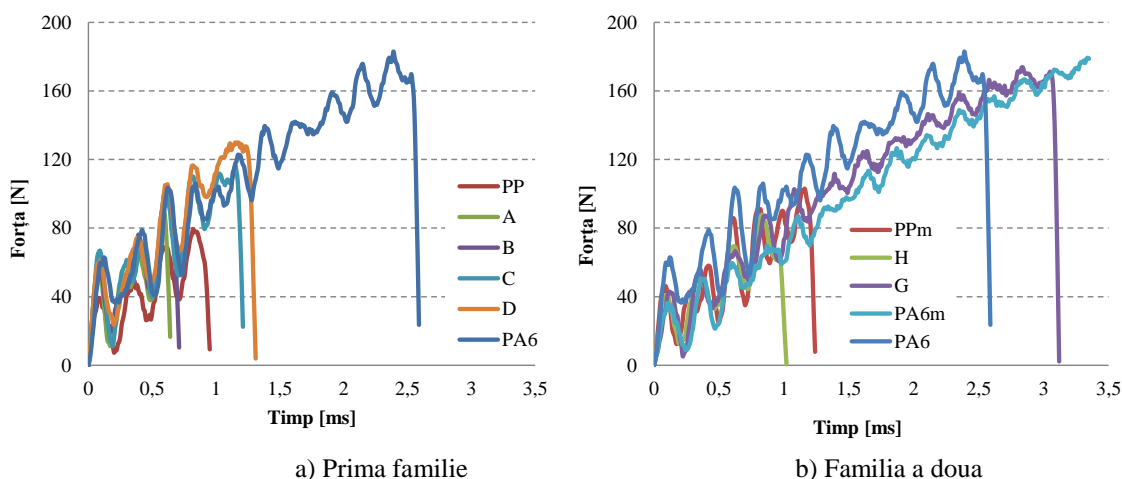
Cele mai interesante imagini SEM au fost obținute pentru PA6m (Fig. 5.22). Se observă o zonă paralelă cu suprafața de rupere a fisurii în care materialul are o curgere plastică pronunțată la un unghi de aproximativ 45° față de suprafața de rupere. Grosimea acestui strat este de aproximativ 200 micrometri și nu a fost observat la celelalte materiale care au conținut EPDM (H și G). Oprirea înaintării fisurii se observă în Fig. 5.22a și b. Adăugarea EPDM în PA6 a dus la propagarea unei ruperi fără fibrilare dar cu curgeri locale puternice pe o bandă de lângă suprafața de rupere.

5.5. Concluzii din analiza datelor experimentale din teste Charpy

Pentru a formula niște concluzii asupra comportării la impact a materialelor elaborate, s-au suprapus curbe tipice de forță și de energie pentru fiecare material pentru că astfel se pot observa diferențe și asemănări calitative.

Din Fig. 5.23 se pot observa următoarele (materialul PA6 este reprezentat pe graficul fiecărei familii, pentru a se compara mai ușor):

- similitudini: aspectul oscilant al forței în timp caracteristic materialelor polimerice, tendința forței medii aproape liniară
- diferență: durata până la rupere: se pot considera materialele mai fragile (PP, A, B și PPM și H) pentru care timpul până la rupere considerat la $F=0$ este relativ mai mic; materialele PA6, C, D, G și PA6m au un caracter mai ductil, reflectat și printr-un timp mai lung până la rupere prin test Charpy.



a) Prima familie

b) Familia a doua

Fig. 5.23. Curbe tipice forță-timp pentru fiecare material testat

Din Fig. 5.25, care prezintă energia absorbită de epruvetă (considerată egală cu energia pierdută de impactor) se pot observa următoarele:

- similitudini: aspectul curbelor: o zonă aproape liniară urmată de o zonă curbă asemănătoare cu o ramură de parabolă
- diferențe:
 - valoarea energiei de rupere (considerată la $F=0$): valorile mari au fost înregistrate pentru PA6, G și PA6m iar valorile mici pentru PP și A; valori intermediare au fost obținute pentru materialul D;
 - materialele din prima familie, cu excepția PP, au curbele foarte apropiate chiar dacă ele se opresc la valori diferite ale energiei, pe când, pentru familia a doua, materialele G, PA6m și PA6 au curbele mai distanțate.

Analizând graficul evoluției energiei absorbite, se poate concluziona că materialele cu cea mai bună comportare la testarea Charpy au fost PA6, PA6m și G, ultimile două având valorile cele mai mari. Figurile 5.24 și 5.25 prezintă grafic dependența celor două caracteristici rezultate din testul Charpy, în funcție de concentrația de PA6.

Din punct de vedere al energiei absorbite (Fig. 5.25), se observă o evoluție foarte diferită în funcție de concentrația de PA6 și de adaosurile în amestecul PP+PA6.

Prima familie are energia la rupere ușor crescătoare cu concentrația de PA6, materialele C și D având valori apropiate, dar sub valoarea obținută pentru PA6 (0,256 J).

Pentru cea de a doua familie, adaosul de EPDM face ca această caracteristică să crească brusc, de la concentrația de 12 % spre concentrația de 40% PA6.

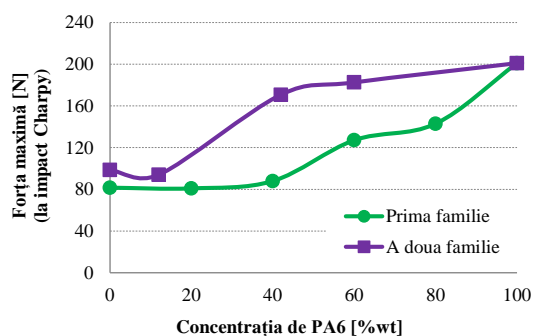


Fig. 5.24. Diagrama valorilor medii ale forței maxime la impact Charpy pentru cele două familii studiate

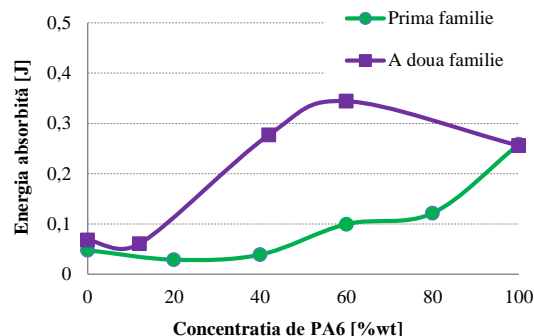


Fig. 5.25. Diagrama valorilor medii ale energiei absorbite pentru cele două familii studiate

Valoarea maximă a energiei la rupere pentru aceasta familie s-a obținut pentru PA6m (0,344 J), care are doar 60% PA6 și 40% EPDM. O valoare bună a fost obținută și pentru materialul G (0,277 J).

Analizând rezultatele obținute pentru cele două familii de materiale, concluziile sunt următoarele: prima familie a avut rezultate satisfăcătoare pentru energia la rupere pentru materialul C și D, dar la jumătatea valorii lui PA6, deci adaosurile din rețetele autoare nu au îmbunătățit substanțial caracteristicile la impact, cel puțin până la viteza de 1 m/s.

În plus, amestecurile C și D au tendința de a forma cavități din cauza caracterului imiscibil dintre polimerii constituenți, PA6 și PP, iar agenții modificatori (CaCO₃ și Polybond 3200) nu elimină problematici legate de procesare (în special cavitația de procesare) și nici nu cresc spectaculos energia la rupere la testare Charpy.

Pentru cea de a doua familie, pentru materialele G și PA6m, rezultatele sunt foarte bune, în sensul că PA6m depășește PA6, iar G depășește și el energia la rupere la impact a poliamidei.

Graficul forței maxime la impact Charpy păstrează aproximativ aceleași caracteristici ca graficul energiei la rupere pentru cele 2 familii.

Pentru prima familie, forța maximă crește ușor cu concentrația de PA6, de la valoarea cea mai mică (PP și A), până la PA6, care atinge 200,96 N.

Coroborând cele 2 grafice, cel al energiei la rupere și cel al forței maxime pe durata impactului, cele mai bune materiale din punct de vedere al rezistenței la impact până la viteza de 1 m/s sunt G, PA6 și PA6m (în ordine crescătoare a energiei medii la rupere). Argumente numerice pentru această ordonare a calității materialelor elaborate sunt date în Tabelele 5.1 și 5.2.

Tabelul 5.1. Caracteristici obținute din teste Charpy, pentru prima familie de amestecuri

Caracteristica	PP	A	B	C	D	PA6
Energia absorbită la rupere [J]	0,048	0,029	0,039	0,09	0,12	0,256
Forța maximă [N]	81,61	80,94	87,96	127,14	142,91	200,96
Rezistența la impact [kJ/m ²]	1,603	0,96	1,29	3,32	4,05	8,52

Tabelul 5.2. Caracteristici obținute din teste Charpy, pentru familia a doua de amestecuri

Caracteristica	PP	PPm	H	G	PA6m	PA6
Energia absorbită la rupere [J]	0,048	0,068	0,061	0,277	0,334	0,256
Forța maximă [N]	81,61	98,54	94,05	170,70	182,52	200,96
Rezistența la impact [kJ/m ²]	1,603	2,26	2,017	9,23	11,47	8,52

Capitolul 6

Modelarea și simularea comportării epruvetelor polimerice la testul Charpy

6.1. Modelarea materialului și criteriile de distrugere în simulare

Testele au furnizat date din ce în ce mai complexe privind comportarea materialelor polimerice, cu modele constitutive din ce în ce mai complexe, în care se ține seama de mai mulți factori (temperatură, viteza de deformare, structură, mod de solicitare).

Importanța modelării comportării materialului, indiferent de natura acestuia, este subliniată prin lucrări valoroase [Johnson, 1983], [Johnson, 1985], [Cowper, 1957], [Schwer, 2007]. Studii recente, experimentale și obținute prin simulare, au accentuat importanța modelării materialului la viteze mari de deformare [Liu, 2018], [Yaich, 2020], [Pîrvu, 2019]. Dar majoritatea studiilor se referă la aliaje metalice, utilizate în domenii de vârf (aerospațiale, armată). Echipamentele de testare a materialelor la viteze mari de deformare nu reproduc condițiile întâlnite în practică iar rezultatele obținute, deși realiste, nu pot fi extrapolate la aplicațiile reale fără a accepta un grad de risc mai mare decât în cazul vitezelor mici de deformare. De aici a rezultat utilitatea simulărilor numerice, alături de experimente, deoarece prezintă o alternativă la studierea proceselor de distrugere.

Gavrus și colaboratorii săi de la INSA Rennes, Franța, au publicat câteva studii în care este subliniată importanța modelării comportării materialului într-o variantă termo-vâsco-plastică, propunând un model mesoscopic [Gavrus, 2009], [Gavrus, 2012], [Lee, 2019], [Okereke, 2020], [Jiang, 2020].

Odată cu creșterea temperaturii poate apărea curgerea, dar limita la curgere scade cu creșterea temperaturii. Pe de altă parte, deformația la rupere, crește odată cu creșterea temperaturii, polimerul devenind dintr-un material fragil la temperatură scăzută, un material ductil la temperatură ridicată. Efectul vitezei de încărcare asupra curbei tensiune-deformație este opus celui provocat de temperatură. La viteze de încărcare mici sau durate lungi de încărcare, polimerul se poate comporta ductil și poate prezenta o durificare mai pronunțată. La viteze mari de încărcare sau durate scurte de încărcare, același polimer se comportă fragil.

Modelarea se va face numai pe baza datelor experimentale obținute la tracțiune pentru viteza cea mai mare (1000 mm/min) deoarece s-a apreciat că pentru aceste materiale influența vitezei de testare, cu excepția vitezei foarte mici (10 mm/min) influențează în foarte mică măsură forma curbei tensiune-deformație și valorile caracteristice obținute din testele de tracțiune.

6.2. Simularea testului Charpy în condiții similare încercării reale

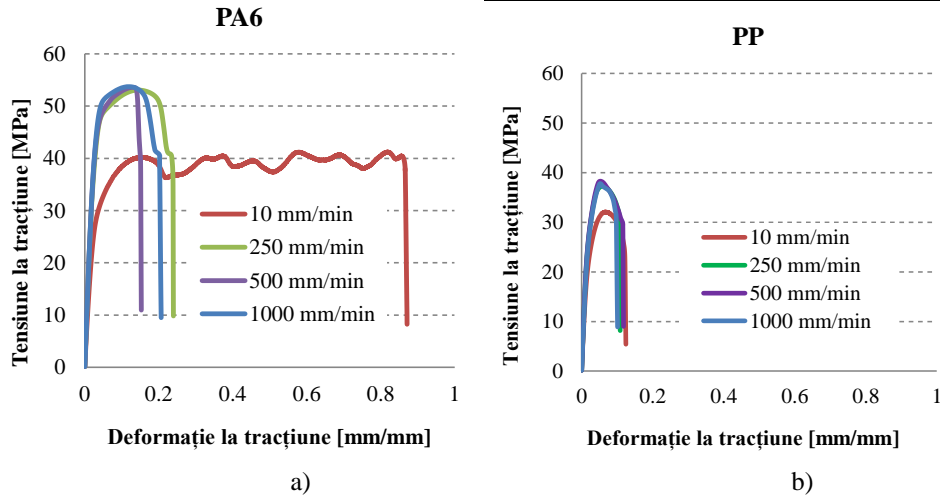
6.2.1. Analiza unor studii cu simulări ale testului Charpy

Pe baza documentației [Frunză, 2010], [Năstăsescu, 2001], [Ciucă, 2008] autoarea a decis să modeleze cele 4 materiale din a doua familie, considerată mai performantă conform figurilor de mai jos.

În lucrarea [Musteață, 2018], s-a subliniat că unele materiale plastice pot avea curbe tensiune-deformație puțin sensibile la viteza de deformare (Fig. 6.1) pentru un anumit interval al acesteia, aici între $v=10$ mm/min și $v=1000$ mm/min, corespunzând unei viteze de deformare $\dot{\epsilon}$ de 10^{-4} s⁻¹ și, respectiv, 0,14 s⁻¹.

Modelele de material introduse în simulările testului Charpy au fost realizate multiliniar izotrop, pe baza datelor experimentale din testele de tracțiune cu $v=1000$ mm/min.

Rezultatele raportate în literatura de specialitate arată că și polimerii au curba tensiune-deformație dependentă de viteza de deformare (dacă alți parametri ai testului sunt păstrați constanți) [Shan, 2007], [Okereke, 2020].



6.2.2. Modelele constitutive de material

Din setul de teste la tracțiune s-au selectat curbe tensiune - deformație tipice pentru fiecare din cele patru materiale testate (PPm, H, G și PA6m), s-au calculat curbele reale și, pe fiecare curbă s-au selectat 10 puncte astfel încât segmentele obținute să aproximeze cât mai bine curba reală (vezi Figurile 6.2-6.5)

Discretizarea modelului a fost inițial mai grosieră și apoi a fost finisată doar în zona îngustă care conține creștătura și zona de impact, mărimea minimă finală aleasă pentru latura elementelor 0,25 mm, cele mai mari valori fiind la capetele epruvetei și la capătul inactiv al impactorului, de 0,75 mm.

S-a luat în considerare frecarea între impactor și epruvetă (COF=0,3) și frecarea între epruvetă și reazeme (COF=0,3), cu coeficienții de frecare considerați constanți pe durata contactului.

S-a modelat impactorul cu geometria reală în partea impactată, dar cu aceeași masă ca la experimente, rezultând astfel o densitate mai mare atribuită materialului impactorului (care oricum este considerat nedeformabil), astfel încât să se micșoreze timpul de rulare.

Timpul de simulare a fost adaptat modelului de material, în sensul că modelelor de material cu EPS mai mare li s-a atribuit un timp de investigare a ruperii mai mare ($2,5 \times 10^{-2}$ s) față de modelele cu EPS mai mic ($1,5 \times 10^{-2}$ s sau 5×10^{-3} s).

Modelele de material (multiliniar cu durificare) așa cum au fost introduse în model pentru fiecare material analizat, au fost alese introducând valorile punctelor de pe curba care coincid cu valorile curbelor reale tensiune – deformație, obținute experimental din teste de tracțiune pentru o viteză de încercare de $v=1000\text{mm/min}$ ($0,016\text{m/s}$) pentru materialele testate (PPm, H, G, PA6m).

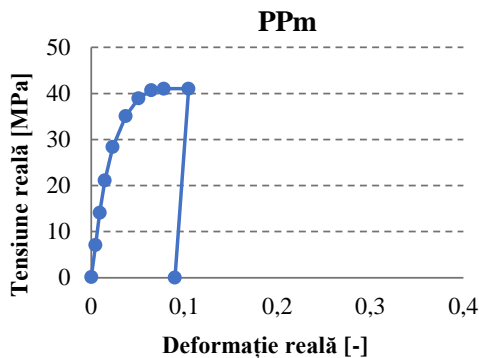


Fig. 6.2. modelul pentru materialul PPm

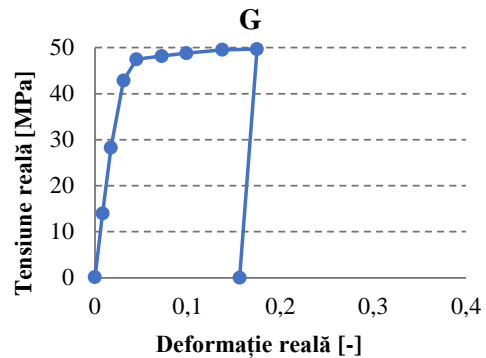


Fig. 6.3. modelul pentru materialul G

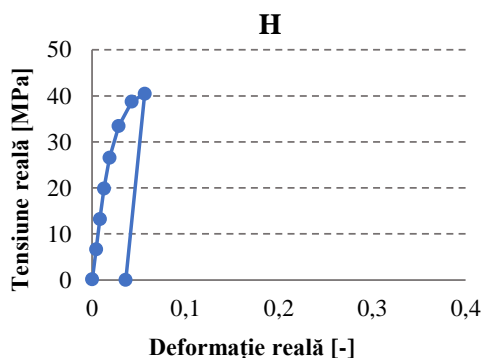


Fig. 6.4. modelul pentru materialul H

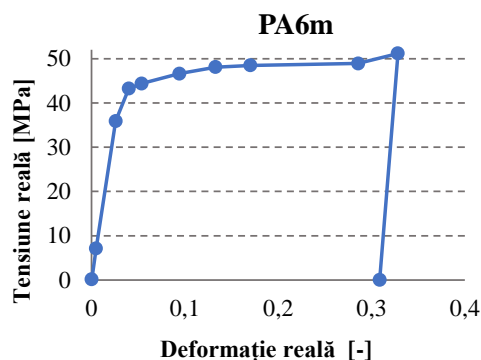


Fig. 6.5. modelul pentru materialul PA6m

În Tabelul 6.1. sunt date caracteristicile materialelor PPM, H, G, PA6m.

Tabelul 6.1. Caracteristici ale materialelor modelate

Caracteristica	PPm	H	G	PA6m
Densitate, kg/m ³	915	915	915	915
Modulul de elasticitate longitudinal, E, MPa	1466	1582	1625	1595
Coeficientul Poisson, ν	0,4	0,4	0,4	0,4
Modulul în volum	2443,3	2636,7	2708,3	2658,3
Modulul de elasticitate la forfecare, MPa	523,57	565	580,36	569,6
EPS	0,09	0,046	0,156	0,308

6.2.3. Discretizarea pentru modelul cu impactor cu traiectorie liniară

Problematika rețelei de discretizare pentru modelul Charpy este diferența mare între dimensiunile epruvetei și dimensiunile creștăturii. Adoptarea unei rețele de discretizare uniforme ar mări timpul necesar simulării, fără a aduce îmbunătățiri semnificative ale rezultatelor de interes (distribuții de tensiuni, deformații etc.). În [Rossoll, 1996], [Kumar, 2012], [Sainte Catherine, 2002], [Poussard, 2004], [Shokrieh, 2015] sunt date câteva soluții de rețele de discretizare, întânite în literatură pentru modelarea și simularea testului Charpy.

Rețeaua de discretizare s-a ales pentru simularea testului Charpy din această lucrare ca în Fig. 6.6. Mărimea laturilor elementelor este cuprinsă între 0,250 mm și 0,750 mm. Raport de creștere între elemente 1,2, relativ mai mic decât în discretizările altor lucrări [Hausild, 2005]. În plus, modelul a fost format în întregime, pentru că la primele simulări cu un mesh mai grosier, s-a observat că, deși aplicarea sarcinii și geometria modelului sunt simetrice față de un plan vertical, au apărut distribuții de tensiuni și tendința de rupere în zig-zag sub creștătură, fapt observat și la suprafețele epruvetelor rupte.

Ipozeze avute în vedere în aceste modele sunt următoarele.

- Reazemele și impactorul sunt considerate rigide, având în vedere diferența de proprietăți; impactor și reazeme rigide au fost considerate și în lucrările [Poussard, 2004], [Rossoll, 1996], [Serizawa, 2001], [Mohan Kumar, 2012], dar în lucrarea lui Sainte Catherine [Sainte Catherine, 2002] impactorul și reazemele au fost considerate perfect elastice, având în vedere testarea epruvetelor din oțel.

- Viteza inițială (chiar înainte de impact) este $v_0=0,96$ m/s (viteza de impact cu care s-au realizat testele reale).

- Condiții la limită: rezemare cu frecare, impact cu frecare (COF=0,3) pentru toate cazurile analizate; Poussard [Poussard, 2004], [Hausild, 2012] și Sainte Catherine [Sainte Catherine, 2002] nu au luat în considerare frecarea, dar frecarea între impactor și eșantion și eșantion și reazeme a fost luată în considerare în modelele din [Musteata, 2018].

- Criteriu de rupere, s-a ales criteriul deformației plastice echivalent (EPS_{critic}): când s-a atins în model valoarea critică a EPS, fisura este inițiată.

Din rezultatele experimentale s-a constatat că cele patru materiale pentru care s-a simulat comportarea la impact cu impactor cu traiectorie liniară, au EPS mult diferită, așa cum s-a calculat din diagrama tensiune reală - deformație reală (Tabelul 6.3).

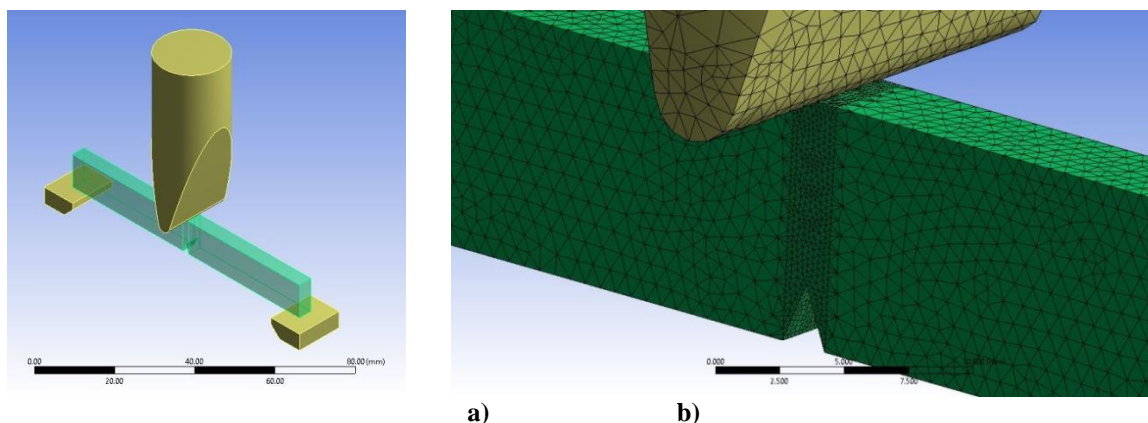


Fig. 6.6. Rețea de discretizare pentru simularea testului Charpy

Tabelul 6.2. Statistica rețelei de discretizare

Corpul	Număr de noduri	Număr de elemente
Impactorul	4259	20738
Reazem 1	3996	3146
Reazem 2	4212	3354
Epruveta	20811	106591
Total model	33278	133829

Tabelul 6.3. Valori EPS pentru materialele modelate

Material (Cod)	EPS introdus în model
PPm	0,09
G	0,156
H	0,036
PA6m	0,308

6.2.4. Analiza simulărilor pentru fiecare material din familia a doua

Unele imagini au fost obținute prin considerarea unei jumătăți de epruvetă transparente (la momentul $t=0$ s) (epruveta nu este divizată în două entități, iar secțiunea este chiar în planul de simetrie al creștăturii). Această secționare virtuală facilitează observarea dezvoltării ruperii și modificarea distribuției tensiunilor echivalente. Se poate efectua o analiză calitativă și cantitativă a concentratorilor de tensiune și a modului cum aceștia evoluează în fiecare moment, pe măsură ce se propagă ruperea.

Materialul PPM

La momentul cel mai apropiat de impact ($t=5,0 \times 10^{-4}$ s), pe epruvetă se observă doi concentratori de tensiune, unul chiar sub impactor, celălalt la vârful creștăturii, prezentând o distribuție tip "fluture"; valorile mai mari ale tensiunii echivalente se înregistrează sub impactor $\sigma_{ech}=13,59$ MPa. În următoarele momente, cele două zone de tensionare se măresc ca arie și valoare, astfel, la momentul $t=1,0 \times 10^{-3}$ s, $\sigma_{ech}=18,2$ MPa. La $t=1,5 \times 10^{-3}$ s, fisura încă nu s-a creat, dar tensiunea echivalentă a crescut la $\sigma_{ech}=23,9$ MPa, înregistrată sub impactor.

La $t=2,0 \times 10^{-3}$ s, tensiunea echivalentă a crescut la 29,6 MPa sub impactor și 23,03 MPa la vârful creștăturii. Epruveta este tot mai tensionată la momentul $t=2,5 \times 10^{-3}$ s, însă inițierea fisurii se poate observa la $t=3,0 \times 10^{-3}$ s, pe o porțiune de aproximativ 2 mm, tensiunea echivalentă atingând 34,15 MPa, aceasta din urmă provocând ruperea materialului. De la impactarea epruvetei până la momentul $t=3,0 \times 10^{-3}$ s, pe model nu a fost atinsă valoarea critică a EPS, $EPS_{(PPm)critic}=0,09$, și deci, nu s-a inițiat fisura.

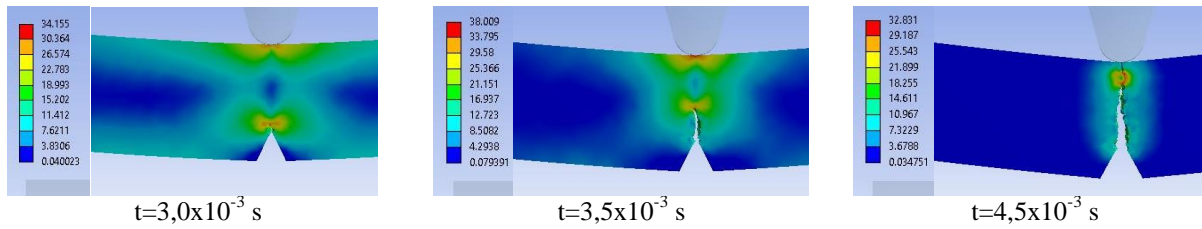


Fig. 6.7. Selecție a momentelor importante în simulare pentru materialul PPM

La $t=3,5 \times 10^{-3}$ s, fisura este propagată deja pe aproape jumătatea distanței dintre vârful creștăturii și suprafața impactată. În continuare se observă tensiunea echivalentă cea mai mare sub impactor $\sigma_{ech}=38$ MPa. La momentul $t=4,0 \times 10^{-3}$ s se observă inițierea și propagarea celei de a doua fisuri de la partea impactată a epruvetei spre centrul acesteia. Tensiunea echivalentă maximă este vizibilă doar la vârful uneia dintre fisuri și anume la cea inițiată dinspre vârful creștăturii. Pe înălțimea probei, zona încă neîntreruptă pare a fi de 2 mm.

La momentul $t=4,5 \times 10^{-3}$ s se observă un maxim al tensiunii echivalente de 32 MPa care unește ca o panglică vârful celor două fisuri.

Deși la început impactul a avut toate caracteristicile simetrizate față de planul inițial care trecea prin vârful creștăturii, se observă că ulterior tensionarea zonei neîntrerupte devine asimetrică. Acest fenomen poate apărea din cauza discretizării automate a modelului, cu toate că a fost folosit un meshing fin, dar și comportării elasto-plastice a materialului.

Ruperea are un caracter zig-zagat, lucru vizibil și pe imaginile obținute la SEM.

La momentul $t=5,0 \times 10^{-3}$ s, materialul încă nerupt este pe o lungime de $\sim 1,5$ mm, lungime ce mai scade la momentul $t=5,5 \times 10^{-3}$ s, ducând la creșterea celor două fisuri, fisura pornită dinspre vârful creștăturii păstrându-se mai mare în lungime decât cea pornită de pe partea aflată sub acțiunea impactorului. La $t=6,0 \times 10^{-3}$ s, tensiunea echivalentă maximă s-a mutat la vârful fisurii dinspre impactor și are o valoare de 33 MPa. Momentul $t=6,5 \times 10^{-3}$ s este caracterizat de $\sigma_{ech \max}$ mai mic decât cea anterioară, ceea ce înseamnă că procesul de rupere (tensiuni și deformații) alternează cu un proces de relaxare a materialului (σ_{ech} scade), ceea ce este specific materialelor plastice. La $t=7,0 \times 10^{-3}$ s, $\sigma_{ech}=33,29$ MPa, dar nu se observă în vederea laterală a probei, ci în secțiunea epruvetei, ceea ce înseamnă că încă mai există mici zone nerupte, cu punți de legătură între cele două fragmente detașate ale epruvetei. La fel se întâmplă și la momentul $t=7,5 \times 10^{-3}$ s, doar că fisura de sub impactor, din cauza deschiderii epruvetei, este posibil să fie solicitată la compresiune. Începând de la $t=7,5 \times 10^{-3}$ s, tensiunea echivalentă coboară spre 20 MPa până la $t=1,0 \times 10^{-2}$ s. Aceste tensiuni, fără să atingă limite de rupere, sunt datorate ciocnirii celor două bucăți ale epruvetei. Separarea completă se poate observa la $t=7,5 \times 10^{-3}$ s.

La momentul $t=5,0 \times 10^{-4}$ s, $\sigma_{ech \max}$ este sub jumătate din limita de rupere. Distribuția de tensiuni echivalente în acest plan de secționare nu este uniformă sub impactor, pare mai uniformă la vârful creștăturii. Se creează concentratori de tensiune la marginea liniei teoretice de impact din cauza meshingului automat și a proprietăților de material introduse manual, dar în mai mică măsură și faptului că deformațiile mari apar ca efect de margine la capetele liniei de impact, dar totodată asimetrice. În zona mijlocie a creștăturii apare un maxim de tensiuni cu valori de 13,6 MPa.

La momentul $t=1,5 \times 10^{-3}$ s, tensiunile echivalente pe linia de impact a epruvetei sunt ceva mai mari dar apar tensiuni și la baza creștăturii, mai exact pe mijlocul ei ca o bandă de 1mm lățime urmată de zone cu tensiuni sub 20 MPa.

La momentul $t=2,5 \times 10^{-3}$ s, $\sigma_{ech \max}=31,8$ MPa se formează pe toată grosimea vârfului creștăturii ca o bandă neîntreruptă. La momentul $t=3,0 \times 10^{-3}$ s, fisura este deja inițiată și se

observă că se propagă pe înălțimea epruvetei, provocând o bandă neuniformă de tensiuni maxime de 33 MPa.

Deschiderea fisurii și continuarea impactului au provocat pe suprafața opusă o bandă de tensiuni echivalente aproape la fel de maribdar care nu provoacă încă fisurarea deoarece impactorul solicită la compresiune. Se observă zona de mijloc a epruvetei care este aproape netensionată în culori de albastru și bleo, cu valori de 3-7 MPa.

Impactul nu provoacă stări de tensiune în volumul piesei impactate ci determină zone de concentratori de tensiune unde se va iniția fisura.

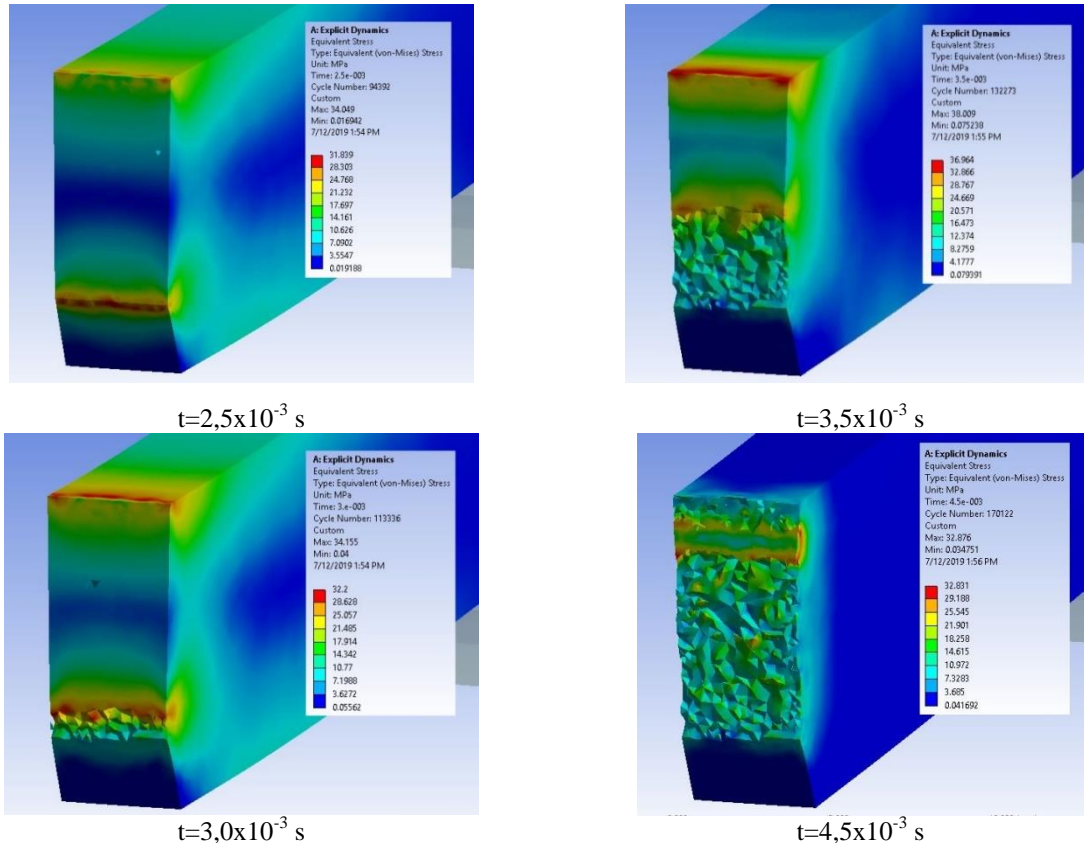


Fig. 6.8. Momente succesive din impactul epruvetei din material PPM

La momentul $t=3,5 \times 10^{-3}$ s, fisura inițiată la vârful creștăturii a avansat pe jumătatea secțiunii epruvetei. Se observă că în acest moment nu există tensiuni echivalente foarte mari la vârful fisurii sau există doar local dar că zona de sub impactor are o bandă mai largă de tensiuni maxime. Tot aici se observă un efect de capăt deoarece tensiunile echivalente maxime sunt într-un volum mai mare spre capetele liniei de impact.

La momentul $t=4,0 \times 10^{-3}$ s, ruperea a avansat, s-a inițiat și fisura sub impactor, în schimb ruperea nu avansează uniform. După ce o microzonă a fost tensionată până la limita de rupere (EPS_{PPm}), s-a realizat ruperea numai în microzona respectivă apărând astfel o altă microzonă cu tensiuni maxime. La acest moment, materialul rămas între cele 2 fisuri are doar o mică zonă cu tensiuni mici de 7 MPa.

La momentul $t=5,0 \times 10^{-3}$ s, zona neruptă se întinde pe 1-2mm; chiar și la momentul $t=5,5 \times 10^{-3}$ s se pot observa punțile de legătură între cele două fragmente ale epruvetei distribuite neuniform pe lățimea epruvetei.

Suprafețele netede care apar de pe la momentul $t=7,5 \times 10^{-3}$ s, indică zonele în care fisura de sus este închisă din cauza deplasării rapide a porțiilor fragmentate ale epruvetei.

Până la momentul $t=2,5 \times 10^{-3}$ s, epruveta nu este fisurată. Fisura apare între $t=2,5 \times 10^{-3}$ s și $t=3,0 \times 10^{-3}$ s. La momentul $t=4,5 \times 10^{-3}$ s epruveta are două zone de rupere, atât cea propagată de la creștătură, dar și una mai îngustă, sub impactor.

La momentul $t=5,5 \times 10^{-3}$ s se poate observa o secțiune foarte îngustă și neuniformă care încă mai unește cele două fragmente care, la momentul $t=6,0 \times 10^{-3}$ s, sunt deja separate. Dacă la momente următoare apar tensiuni echivalente mari, acestea se datorează împingerii fragmentelor unul în celălalt, până când le separă impactorul.

Materialul H

Figura 6.9 are o selecție de momente pe durata impactului în care se observă în vedere laterala distribuția de tensiuni von Mises, apariția și dezvoltarea fisurii de la vârful creștăturii și apoi a fisurii de sub impactor. Datorită scării de culori, sunt bine evidențiate zonele cu valori maxime ale tensiunii von Mises (culoare roșie pe fiecare imagine).

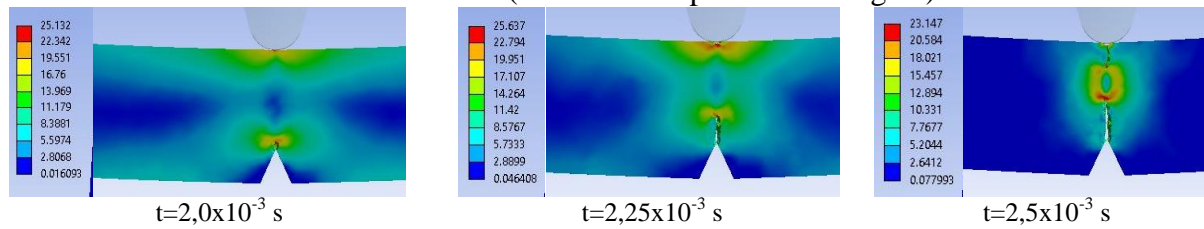


Fig. 6.9. Selecție a momentelor importante în simulare pentru materialul H (tensiuni echivalente, MPa)

Finalul simulării pentru materialul H este la momentul $t=5,0 \times 10^{-3}$ s.

În detaliul din Fig. 6.10 se pot observa particularități ale procesului de rupere la momentul $t=2,5 \times 10^{-3}$ s, pentru materialul H. Ruperea s-a propagat dinspre creștătură (mai întâi) și apoi de sub impactor. Există o zonă distrusă prin strivire (comprimare), chiar sub impactor, așa cum se vede și pe imagini SEM. Distribuția de tensiuni echivalente la vârful fisurilor este tipică materialelor visco-plastice.

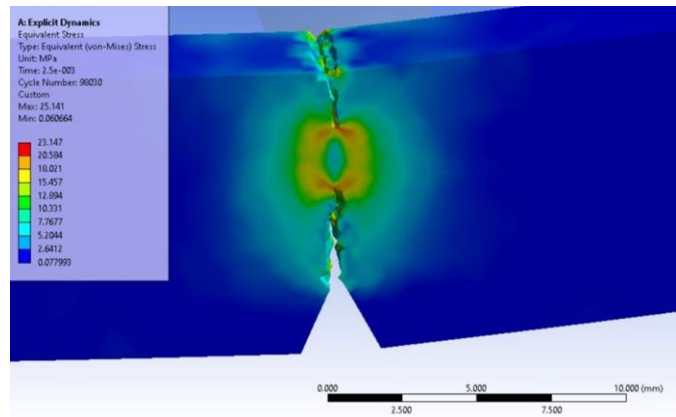


Fig. 6.10. Detaliu al rupei materialului H, la $t=2,5 \times 10^{-3}$ s

Suprafețele perfect netede vizibile în Fig. 6.11 sunt secționate cu planul imaginat. Se observă modul cum avansează fisura de la un moment la altul și zona în care se surprinde ultima bandă de material ($t=3,25 \times 10^{-3}$ s) înainte de fragmentarea totală a epruvetei.

Aspectul real al suprafeței de rupere (Fig. 6.12) seamana cu aspectul rupei la finalul simulării. În Fig. 6.11 se observă o distrugere prin strivire a materialului (compresiune) și o inițiere a fisurii și dinspre impactor.

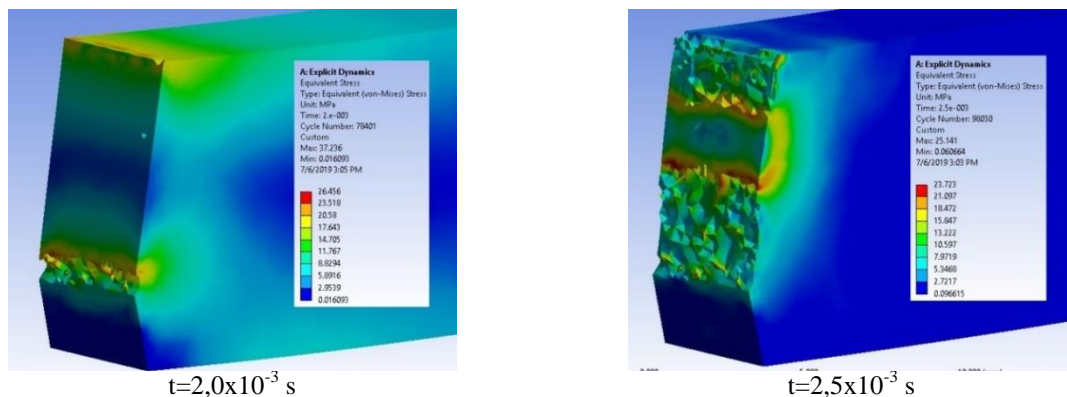
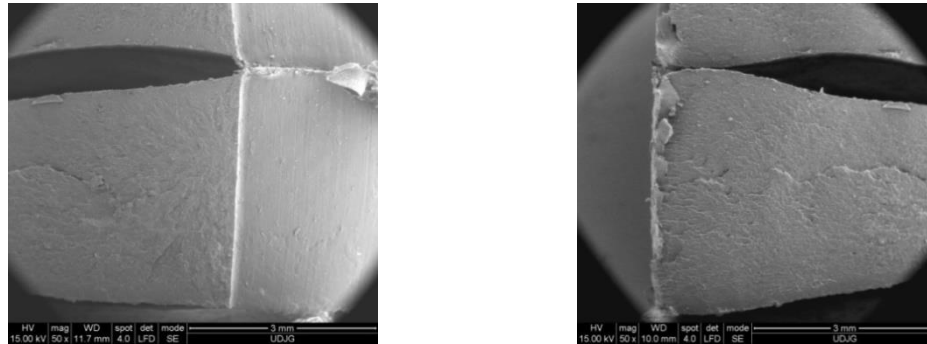


Fig. 6.11. Aspectul rupei în planul care conține vârful creștăturii și axa impactorului, pentru materialul H

Dacă se face o comparație calitativă cu imagini SEM ale materialului H, ele sunt suficient de apropiate ca aspect. În Fig. 6.12 se observă că materialul H are o rupere cu caracter fragil și inițierea fisurii se face mai întâi de la vârful creștăturii, dar apare și o a doua fisură, inițiată de sub impactor, care se unește cu prima la aproape 1/4 din înălțimea epruvetei.



a) Partea cu creștătură
 b) partea impactată
 Fig. 6.12. Suprafața de rupere a unei epruvete Charpy, din materialul H

Materialul G

Din datele experimentale obținute din încercarea la impact Charpy, materialul G este al doilea material, într-o clasificare având drept criteriu energia la rupere. Din acest motiv, simularea ruperii prin impact este importantă prin comparație cu materialul cu rezultate mai bune, PA6m.

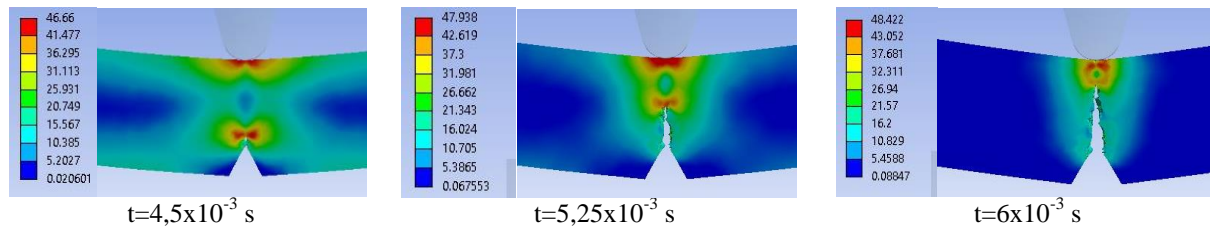


Fig. 6.1341. Evoluția fisurii generate de la vârful creștăturii, înainte de inițierea fisurii sub impactor materialul G

Figura 6.13. prezintă evoluția fisurii generate de la vârful creștăturii, înainte de inițierea fisurii sub impactor iar Fig. 6.14. prezintă inițierea fisurii de sub impactor și dezvoltarea fisurii de la creștătură, până la separarea completă a fragmentelor epruvetei. Compararea imaginilor din simulare de la un moment la altul permite stabilirea punctelor de inițiere a fisurilor și modul în care se dezvoltă.

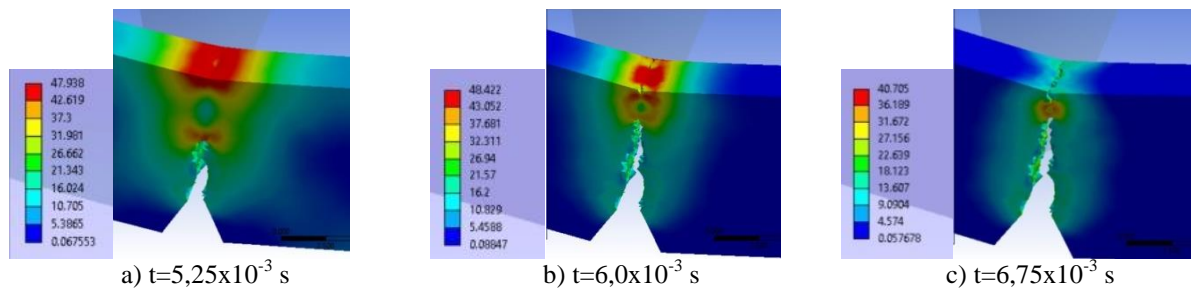


Fig. 6.14. Imagini succesive în inițierea și propagarea fisurii de sub impactor

De exemplu, în Fig. 6.14a, pentru materialul G, se observă că impactorul a creat pe suprafața de lovire un câmp de tensiuni echivalente de valori mari, apropiate de limita de rupere și care deformează epruveta astfel încât forțează dezvoltarea fisurii dinspre creștătură (b), dar și inițierea a două fisuri pe lățimea epruvetei dinspre capete, la mijlocul epruvetei păstrându-se un câmp de tensiuni ridicate. În imaginea din Fig. 6.14c, se observă că unirea

celor două fisuri a diminuat mult câmpul de tensiuni în zonă, concentratori puternici de tensiune fiind în materialul rămas nerupt.

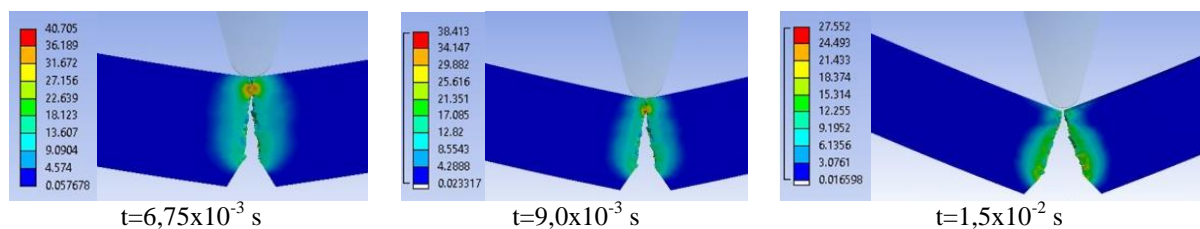


Fig. 6.15. Inițierea și evoluția fisurii sub impactor, până la separarea fragmentelor rupte pentru materialul G

Se observă dezvoltarea simultană a concentratorilor de tensiune, unul în jurul creștăturii și celălalt sub impactor, dar criteriul de rupere ($EPS=0,156$) se atinge prima oară în vârful creștăturii, la momentul $t=3,75 \times 10^{-3}$ s, zona de tensiuni von Mises mari (cu roșu) menținându-se în vârful fisurii, avansând odată cu creșterea acesteia, dar există și o zonă de același valori sub impactor, care pe măsură ce impactorul împinge epruveta, aceasta se mărește și ca suprafață (pe vederea laterală a epruvetei) dar și ca valori. Lărgirea fisurii și modificarea unghiului între fragmentele încă nedetașate ale epruvetei concentrează din nou zona mai solicitată. Figura 6.14c arată primul moment cu fisura de sub impactor vizibilă ($t=6,75 \times 10^{-3}$ s). În Fig. 6.15 se observă că fisura inițiată de la vârful creștăturii avansează, dar în același timp se creează o zonă de tensiuni mari sub impactor, fisura inițiată în partea superioară având o viteză de propagare mai lentă.

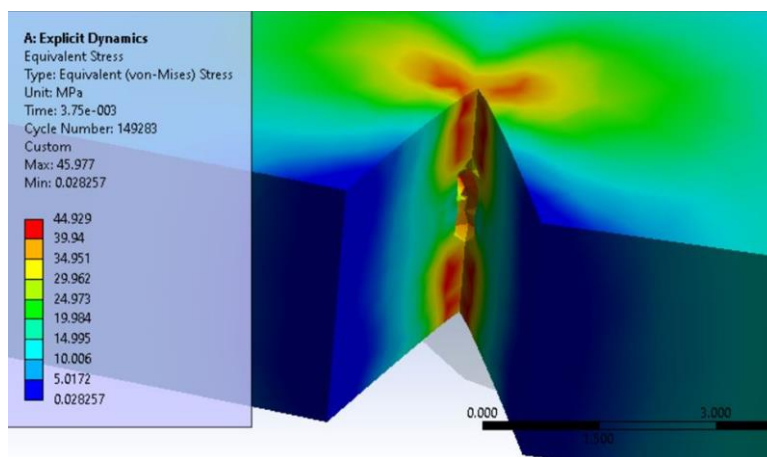


Fig. 6.16. Momentul în care este vizibilă prima oară fisura pe epruveta din material G

Figura 6.16 arată din alt unghi, momentul când s-a constatat pe simulare fisurarea dinspre creștătură. Acesta este unul dintre avantajele simulării, că mecanismele de distrugere pot fi studiate și vizualizate din unghiuri favorabile explicării lor.

La începutul impactului ($t=7,5 \times 10^{-4}$ s), se observă formarea a două zone de concentrare a tensiunilor pe lățimea epruvetei, de-a lungul vârfului creștăturii și sub impactor.

Pentru G, ruperea apare între momentele $t=3 \times 10^{-3}$ s și $t=3,75 \times 10^{-3}$ s, iar fisura începe la mijlocul lățimii creștăturii. La momentul $t=4,5 \times 10^{-3}$ s, fisura este propagată pe toată lățimea epruvetei și deja a avansat pe aproape 1,5 mm. Fisura avansează spre suprafața cealaltă a epruvetei, iar distribuția de tensiuni von Mises are valori mari și pe suprafața impactată.

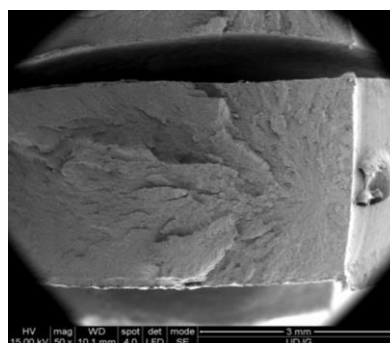


Fig. 6.47. Aspectul ruperii la impact pentru o epruvetă din materialul G

La $t=6 \times 10^{-3}$ s, epruveta încă nu este ruptă complet, rămânând ~ 2 mm încă nefisurați. Continuarea dezvoltării fisurii este prezentată în Fig. 6.14. Figura 6.15 arată momente ale convergenței fisurilor pentru materialul G.

Comparând Fig.14d cu imaginea SEM din Fig. 6.17 se observă că:

- aspectul ruperii este rugos și în model și pe epruveta reală, aspectul mai neuniform al suprafeței epruvetei putând fi cauzat de neomogenitatea materialului;
- în zona de lovire a impactorului se observă o fasie foarte subțire comprimată.

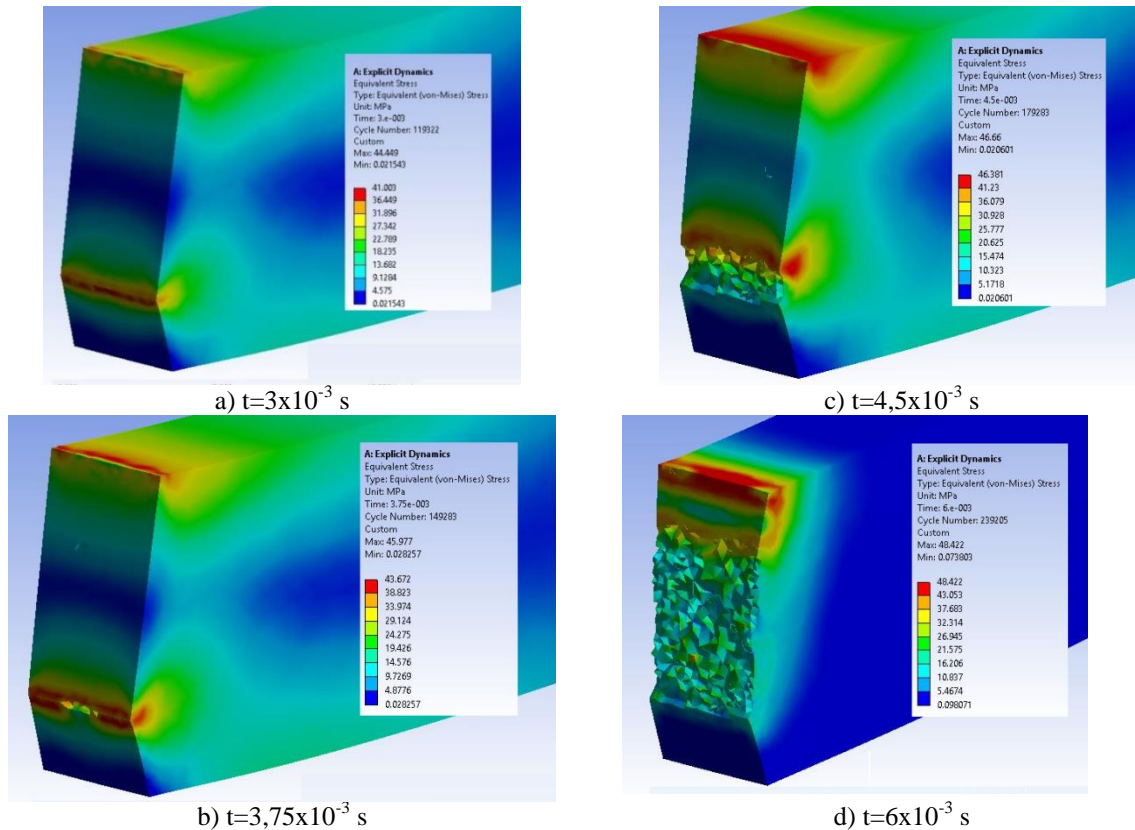


Fig. 6.18. Evoluția fisurii generate de la vârful creștăturii, înainte de inițierea fisurii sub impactor materialul G

Materialul PA6m

În Fig. 6.19...6.20, s-au ales câteva imagini succesive care să arate modul în care avansează fisura în materialul cel mai ductil (PA6m). Inițierea fisurii s-a realizat de la vârful creștăturii iar la momentul $t=1,25 \times 10^{-2}$ s, există o fisură de adâncime mult mai mică decât cea pornită de la vârful creștăturii. Imaginile de la momentele următoare arată că materialul rămas în comun, între cele două fragmente se micșorează la momentul $t=2,125 \times 10^{-2}$ s rămânând doar o bandă subțire care leaga cele două fragmente. Valori mari ale tensiunilor sunt tot la vârful fisurii pornite din creștatura. La ultimul moment al simulării se observă încă o bandă comună rămasă și o scădere a valorilor tensiunilor echivalente

Figurile 6.41 și 6.42 prezintă succesiunea momentelor de distrugere, în vedere laterală. Se poate observa că:

- epruveta nu s-a detașat complet (și experimental, și în simulare),
- timpul de rulare este cel mai lung, comparativ cu celelalte materiale modelate
- pentru materialul PA6m, EPS la rupere este cel mai mare.

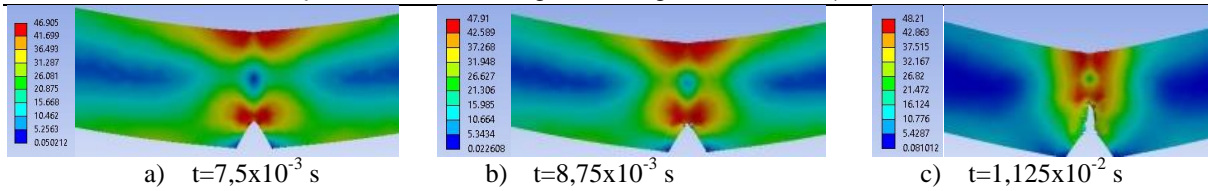


Fig. 6.19. Vedere laterală a epruvetei PA6m pe durata impactului cu distribuția de tensiune von Mises (scara este pentru tensiunea echivalentă, în MPa)

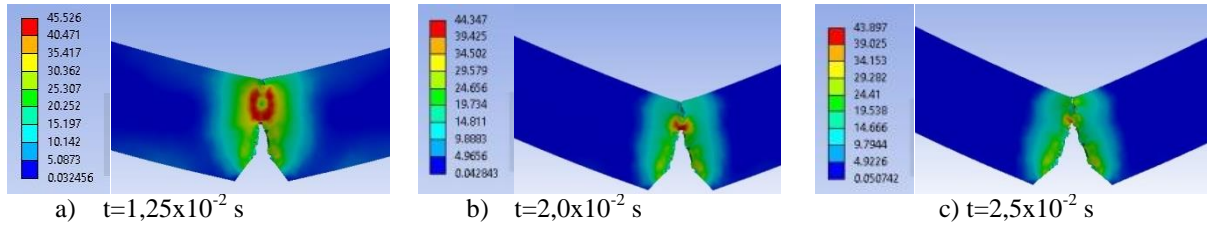


Fig. 6.20. Vedere laterală a epruvetei PA6m

În Fig. 6.20c se observă că pentru toate probele testate realizate din PA6m, există o zonă foarte îngustă de material care nu s-a rupt așa cum s-a observat și din simulare.

Procesul de rupere este continuat în Fig. 6.22. Se observă că maximul valorilor tensiunilor von Mises rămâne între 47,8 MPa și 43,74 MPa, ceea ce presupune că în oricare moment între $t=1,375 \times 10^{-2}$ s și $t=2,5 \times 10^{-2}$ s, materialul se rupe.

Materialul PA6m este mai predispus la deformare locală, zona de sub impactor a fost puternic deformată, observându-se forma trapezoidală cu latura mare sub impactor.

În Fig. 6.22 se observă secțiunea imaginată prin vârful creștăturii care “dezvăluie” că fisura se inițiază între 6,25 și $7,5 \times 10^{-3}$ s, fiind localizată la mijlocul creștăturii. Aceasta avansează spre cealaltă muchie a epruvetei destul de rapid cu o concentrare destul de rapidă a tensiunilor lângă frontul fisurii dar se poate observa și o zonă puternic solicitată sub impactor. La momentul $t=1,125 \times 10^{-2}$ s, este vizibilă o fisură inițiată în zona unde lovește impactorul.

Fisurile avansează intermitent (când una, când cealaltă) Până la momentul $t=1 \times 10^{-2}$ s s-a propagat fisura dinspre creștătură, iar la acest moment, există două zone cu concentrare de tensiuni, cea de sub impactor și cea din fața fisurii, pe suprafața laterală având formă de fluture.

Deja la momentul $t=1,125 \times 10^{-2}$ s, s-a generat și fisura de sub impactor, observând că față de alte materiale care au inițiat fisură sub impactor, aceasta este asimetrică, explicația fiind caracterul mai visco-plastic (deformații plastice mai mari și pantă în domeniul plastic mai mică). Propagarea fisurii sub impactor, pe toată lățimea epruvetei, detensionează această zonă, concentratorul de tensiune arcuindu-se între cele două vârfuri de fisuri.

Validarea calitativă a modului de propagare a fisurii în materialul PA6m, se poate argumenta comparând forma reală a fisurilor (Fig. 6.21) cu forma simulată (Fig. 6.23): Se observă propagarea neliniară a fisurii și existența unor micro-volumuri alungite în afara suprafeței de separare.



Fig. 6.21. Detalii ale simulării impactului pentru materialul PA6m

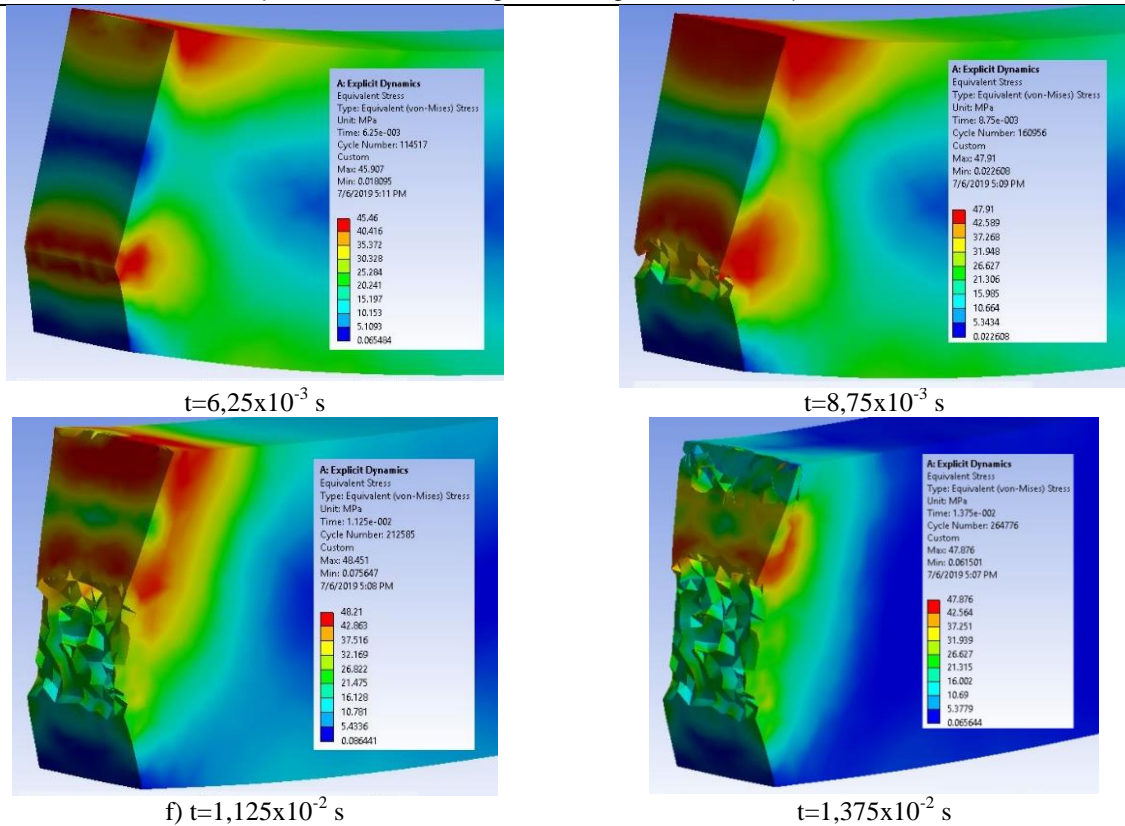


Fig. 6.22. Momente pe durata impactului pentru materialul PA6m

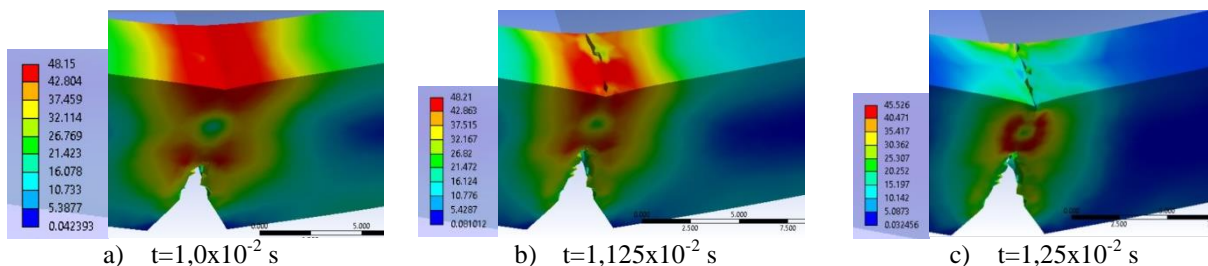


Fig. 6.23. Detalii ale simulării impactului pentru materialul PA6m

6.3. Concluzii din simulările cu modelele de material pentru familia a doua

Trecerea în revistă a documentației disponibile și recente referitoare la modelarea impactului în testul Charpy a evidențiat

- model cu mesh prea grosier sau prea fin,
- neluarea în considerare a frecării în marea majoritate a lucrărilor,
- modelarea simplă a materialului epruvetei
- ipoteze simplificatoare care pot altera compartarea virtuală a probei.

S-au evidențiat mecanisme de rupere diferite din cauza vitezei de impact diferite.

Originalitatea modelului propus constă în următoarele:

- discretizarea mai fină a zonei de impact pentru a evidenția mecanismele de rupere și dezvoltarea lor în timp;
- acest lucru a permis diferențierea mecanismelor de distrugere în funcție de materialul introdus în simulare,
- în simulări s-au introdus curbe simplificate (în 10 puncte) a celor mai reprezentative curbe tensiune reală - deformație reală pentru materialele familiei de amestecuri.
- în funcție de polimerul de bază (PA sau PP) s-au evidențiat inițierea și dezvoltarea ruperii pentru cele 4 materiale,

- autoarea a utilizat un criteriu de distrugere mai puțin utilizat până recent, EPS
 - validarea modelului și a rezultatelor simulării s-a făcut
 - calitativ: forma suprafețelor de rupere prin comparare cu imagini SEM
 - cantitativ prin compararea duratei impactului: durata distrugerii epruvetei din simulare este mai mare decât cea reală, explicabil prin faptul ca modelul de material nu ține seama de influența vitezei de deformare a materialului în testul Charpy, modelul fiind introdus cu datele unui test de viteză 0,016 m/s (maximul vitezei de deformare pentru testele de tracțiune). Este foarte probabil ca aspectul curbei tensiune-deformație să se modifice pentru 1m/s în sensul creșterii limitei de curgere și micșorării EPS.

Comparație între distribuția de tensiuni la același moment este utilă pentru că se observă, la același moment al simulării, gradul de distrugere al epruvetei. La momentul ales pentru comparație, doar Ppm nu are inițiată fisura. Forma fisurii, este și ea diferită, pentru fiecare material. H și G au fisura în adâncimea epruvetei, dar pentru PA6m, fisura este lărgită.

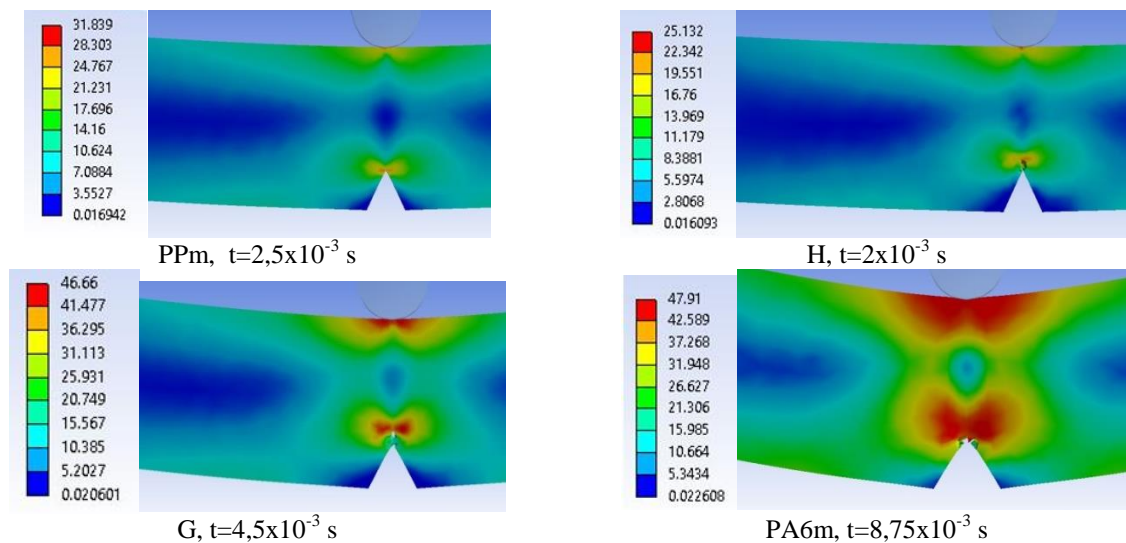


Fig. 6.24. Momentele inițierii fisurilor pentru fiecare material și distribuția tensiunilor von Mises (scara este pentru tensiunea echivalentă, în MPa)

În figura 6.24 sunt date momentele în care este vizibilă inițierea fisurii. Se observă că pentru materialul H, fisura apare la momentul $t=2 \times 10^{-3}$ s, pentru Ppm, fisura a apărut la momentul $t=2,5 \times 10^{-3}$ s. Materialul G are fisura inițiată la momentul $t=4,5 \times 10^{-3}$ s. Cel mai mare timp înregistrându-se pe simulare pentru PA6m, $t=8,75 \times 10^{-3}$ s. Din aceste imagini se observă că materialele Ppm și H sunt mai puțin deformabile, deformarea formei crestăturii fiind aproape imperceptibilă. Pentru materialele mai ductile, V-ul crestăturii se deschide vizibil iar forma fisurii diferă pentru G și PA6m. Pentru materialul G, fisura se propaga de tip casant în sensul că se dezvoltă spre impactor, pe când pentru materialul PA6m se observă o puternică deformare a materialului, fără ca fisura să avanseze atât de rapid, acest lucru este vizibil și pe imaginile SEM din același unghi.

Tabelul 6.8. Analiza momentelor importante în timpul impactului

Material	Momentul impactului	Momentul inițierii primei fisuri [s]	Momentul inițierii celei de-a doua fisuri [s]	Momentul detașării totale a fragmentelor [s]	Timpul total de rulare [s]
PPm	0	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,5 \dots 4,0 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$	1×10^{-2}
H	0	$1,75 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}
G	0	$3,75 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$9 \dots 9,75 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$
PA6m	0	$7,5 \times 10^{-3}$	$1,125 \times 10^{-2}$	nu se detașează în întregime	$2,5 \times 10^{-2}$

Cu cât EPS este mai mare și materialul are palier de curgere mai mare, cu atât distribuția tensiunilor mari (rosu) este mai extinsă (adică într-un volum mai mare).

În Fig. 6.25 este dată evoluția valorilor maxime ale tensiunii von Mises pentru cele patru modele de material. Materialele PPM și H au vârfurile graficelor mai bine conturate pe când forma curbei pentru materialul G și PA6m indica un comportament mai ductil pentru aceste 2 materiale. În general, valorile maxime ale tensiunii von Mises indică inițierea unei fisuri și/sau continuarea acesteia după un foarte scurt moment de relaxare a tensiunilor. Ultima valoare maximă poate indica și o compresiune puternică, foarte punctuală a fragmentelor epruvetei dacă acestea se lovesc. Analizând imaginile este probabil ca ultimul maxim al materialului G să fie datorat acestui contact de compresiune.

Materialele PPM și H au graficele valorilor maxime ale tensiunilor von Mises cu vârfuri distincte (3 pentru PPM și 2 pentru H), indicând fisurări (una dinspre creștătură și cealaltă inițiată de sub impactor) și/sau loviri ale fragmentelor cu compresiune locală puternică. Pentru materialele G și PA6m, aceste curbe reflectă un comportament mult mai ductil.

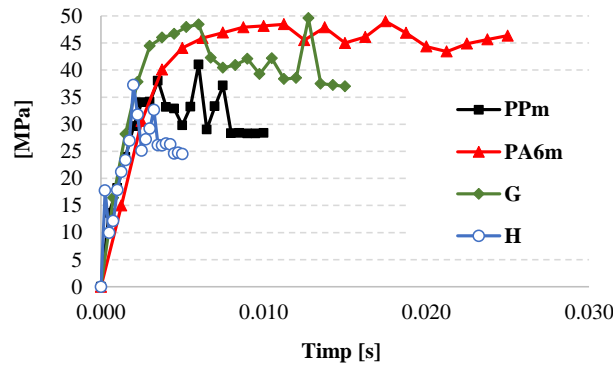


Fig. 6.25. Evoluția valorilor maxime a tensiunii von Mises pe durata simulării, pentru fiecare material

Dacă se analizează timpul până la ruperea epruvetei Charpy (în Fig. 6.25) se poate considera timpul de rupere până la ultimul maxim al tensiunii von Mises), se observă că durata până la rupere crește de la materialul H, apoi PPM, G iar pentru amestecul PA6m ruperea nu este cu detasarea fragmentelor mari ale epruvetei, nici până la sfârșitul simulării ($t=2,5 \times 10^{-2}$ s). În realitate, timpul de distrugere a epruvetelor Charpy se ordonează la fel ca la simulări. Pentru PA6m se observă că valoarea maximă a tensiunii von Mises nu a scăzut atât de mult la sfârșitul simulării ca pentru celelalte materiale, sugerând că epruveta încă nu s-a rupt de tot, rămânând o fasie foarte îngustă care unește cele două fragmente principale ale epruvetei, fapt ce s-a putut observa și la epruvetele reale.

Tabelul 6.9. Parametrii caracteristici impactului

Parametrul	PPm	H	G	PA6m
EPS	0,09	0,036	0,156	0,308
Tensiunea maximă von Mises pe durata impactului [MPa]	41,1	37,2	48,4	48,9

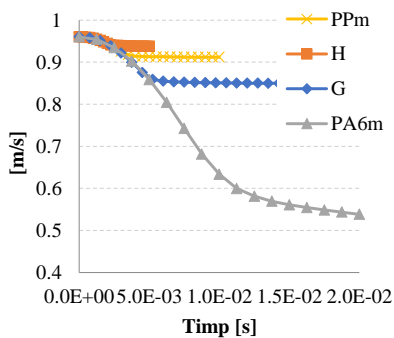


Fig. 6.26. Evoluția vitezei impactorului în timpul impactului.

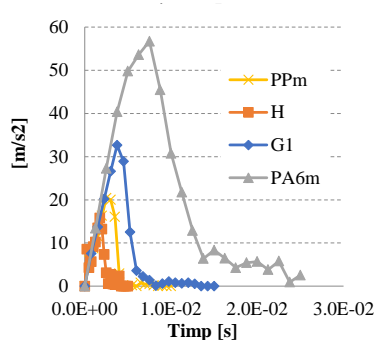


Fig. 6.27. Evoluția accelerației impactorului în timpul impactului.

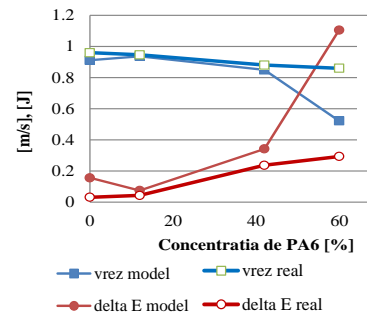


Fig. 6.28. Viteza reziduală a impactorului și energia de rupere la momentul final (delta E - energia absorbită de epruvetă la impact)

Figura 6.26 arată evoluția vitezei impactorului pe durata impactului. Se observă ca valorile vitezelor reziduale sunt în aceeași ordine cu valorile EPS. Pentru materialele introduse în simulare, valoarea cea mai mică a EPS a produs cea mai mică reducere a vitezei impactorului, cum viteza reziduală intra în formula energiei absorbite de epruveta la lovire, rezulta că materialul cu cel mai mare EPS (PA6m) a absorbit cea mai mare energie. Concluzia ar fi ca viteza reziduală este proporțională cu valoarea EPS.

S-au obținut diferențe mici între parametrii modelului și ai materialului real pentru materialele PPM, H și G (Fig. 6.27...6.28). Parametrii modelului au fost viteza reziduală a impactorului și energia absorbită de epruvetă la impact. Cea mai bună concordanță pentru acești doi parametri (considerați criterii de validare), s-au obținut pentru materialul H, urmat apoi de G și PPM.

Diferența cea mai mare între model și testul real, luând în considerare acești parametri, s-a obținut pentru PA6m, materialul cu caracteristici la impact Charpy mai bune. Din această analiză rezultă că modelul constitutiv de material multiliniar introdus în simularea testului Charpy a dat rezultate mai apropiate de realitate pentru materialele mai fragile.

Pentru materialul cel mai ductil, cu palier de curgere mare și foarte apropiat de orizontală, modelul a avut o energie absorbită la impact mult mai mare decât cea reală, ceea ce ar însemna că introducerea modelului multiliniar obținut la viteza 1000 mm/min (0,016 m/s) din teste de tracțiune, nu simulează satisfăcător comportarea epruvetei la impact cu viteza $v=0,96$ m/s. Lucrări în domeniu [Cowper, 1957], [Okereke, 2019], [Shan, 2007], [Shokrieh, 2015] au evidențiat că și în domeniul vitezelor mici de impact (1...10 m/s), materialele plastice sunt sensibile la viteza de solicitare și implicit de deformare, de obicei în sensul creșterii limitei de rupere și micșorării deformației la rupere.

6.4. O discuție privind influența curbei de material modelate și a EPS pentru materialul G

Pentru materialul G, diferența între valoarea din simulare și cea reală a fost de 22,2% față de valoarea reală, pentru energia absorbită la impact până la ruperea epruvetei, o diferență care ar putea fi micșorată prin ajustarea modelului de material. Autoarea a propus un alt model de material, G2 care s-a modificat limita de rupere și EPS.

Cazurile studiate sunt:

- materialul G1 (EPS=0,156) și curba tensiune - deformație din Fig. 6.29a,
- materialul G2 (EPS=0,05) și curba tensiune - deformație din Fig. 6.29b.

Curba materialului G1 se bazează pe modelarea multiliniară a rezultatelor la tracțiune pentru $v=1000$ mm/min, iar materialul G2 este un material imaginar, cu EPS mai mic (EPS=0,05) și cu limita de curgere mai ridicată, cu panta curbei în domeniul plastic mai abruptă, tendința realistă pentru încercări cu viteze mai mari, între 0,016 m/s și 1 m/s (viteza cu care s-au făcut testele Charpy din această lucrare).

Proprietățile comune ale celor două modele de material, G1 și G2, sunt modulul lui Young ($E_{G1}=E_{G2}=1625$ MPa), coeficientul Poisson ($\nu_{G1}=\nu_{G2}=0,4$), modulul hidrostatic ($E_{\text{hidrostatic}G1}=E_{\text{hidrostatic}G2}=2708,3$ MPa), modulul la forfecare ($G_{G1}=G_{G2}=580,36$ MPa), densitatea ($\rho_{G1}=\rho_{G2}=915$ kg/m³). S-au luat valori diferite pentru limita de curgere $\sigma_{G1}=47,4$ MPa, $\sigma_{G2}=52,8$ MPa și pentru criteriul de rupere, EPS_{G1}=0,156, EPS_{G2}=0,05. Tendința de creștere a limitei de curgere și de scădere a EPS caracterizează o viteză de deformare mai mare a unui material [Johnson, 1985], [Găvrus, 2009]. Trebuie subliniat că acest model de material (G2) este virtual (Fig. 6.29b), imaginat de autoare pentru a obține un răspuns mai realist al simulării comportării materialului G la impact, întrucât nu au fost obținute date experimentale pentru viteze mai mari de deformare, pentru realizarea unui model pe baza datelor experimentale.

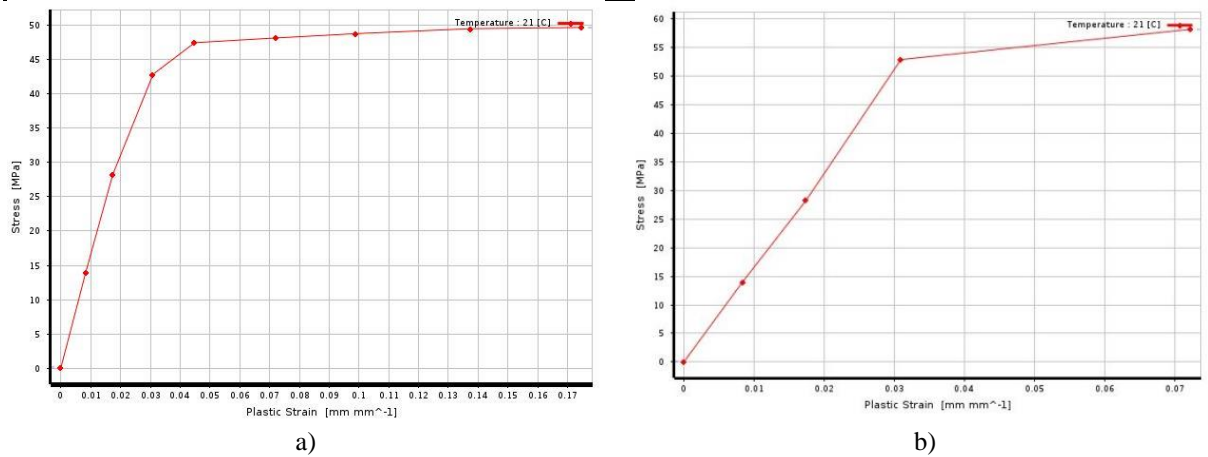


Fig. 6.29. Comparație între G1 și G2

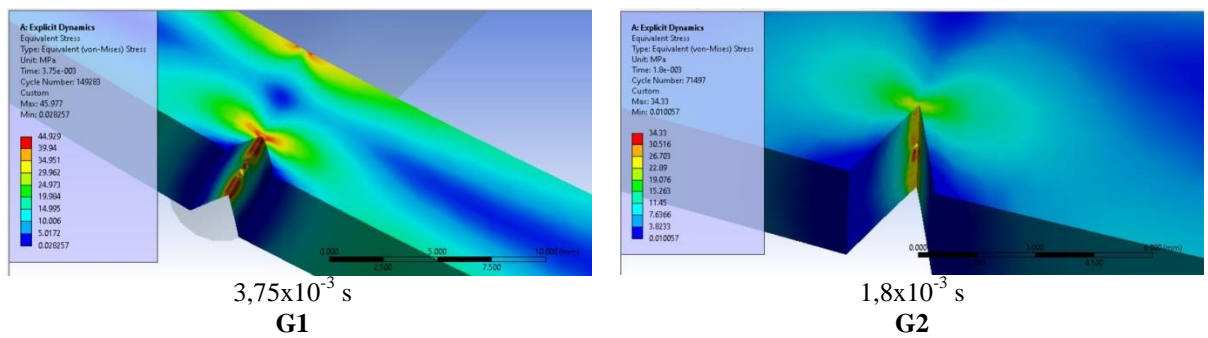


Fig. 6.30. Inițierea primei fisuri (sus - momentul fără fisură, jos - momentul cu fisura inițiată)

La viteze mai mari de deformație, EPS este mai mic și curba tensiune - deformație este mai ridicată (limita de curgere mai mare și panta segmentului de deformare plastică mai mare) ceea ce duce și la scurtarea timpului până la ruperea epruvetei.

Figura 6.30 arată două momente importante pe durata distrugerii epruvetei. Imaginile de sus arată distribuția de tensiuni von Mises în ultimul moment fără inițierea fisurii, iar imaginile de jos arată primul moment în care se observă fisura. Aceasta apare la mijlocul lățimii vârfului creștăturii. Imaginile evidențiază și modul în care se concentrează tensiunile la vârful creștaturii.

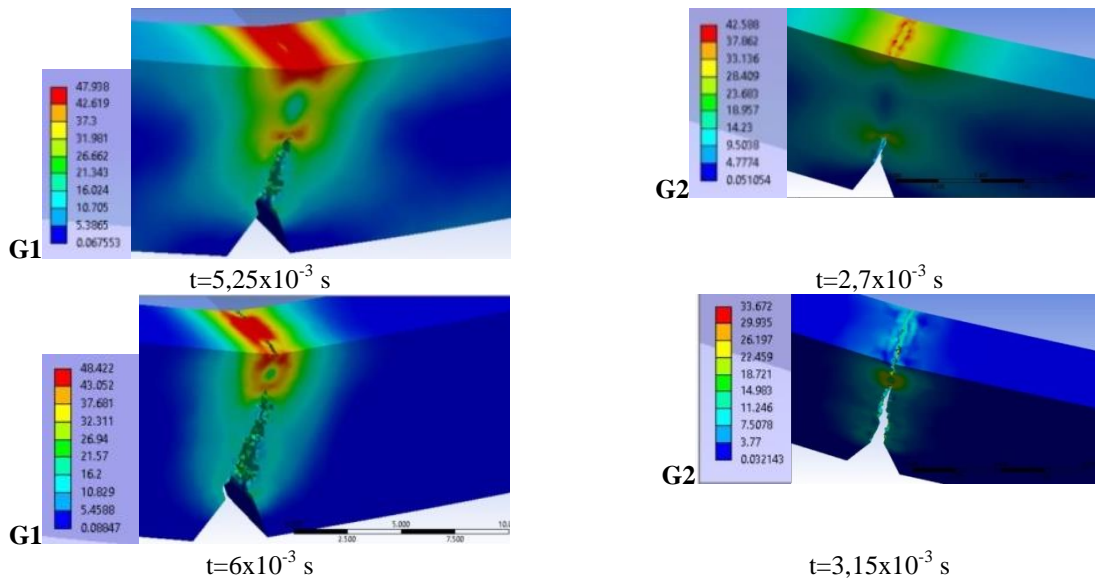


Fig. 6.31. Momentul inițierii celei de-a doua fisuri (sub impactor)

Figura 6.31 arată momentul inițierii celei de a doua fisuri pe epruvetă, fisură care se inițiază sub impactor. Imaginile de sus arată momentul dinaintea inițierii fisurii iar în cele de jos fisura este deja inițiată.

Se observa că inițierea fisurii are loc pentru materialul G1, simetric la capetele lățimii epruvetei. Durata între cele două evenimente este de aproximativ de 1×10^{-3} s, pentru ambele materiale dar pentru materialul G1, mai ductil, fisura este doar pe lungimea aproximativ o treime din lățimea epruvetei pe când materialul G2 prezintă o fisură pe toată lățimea epruvetei aceasta generându-se mai rapid și pentru că EPS este mai mic.

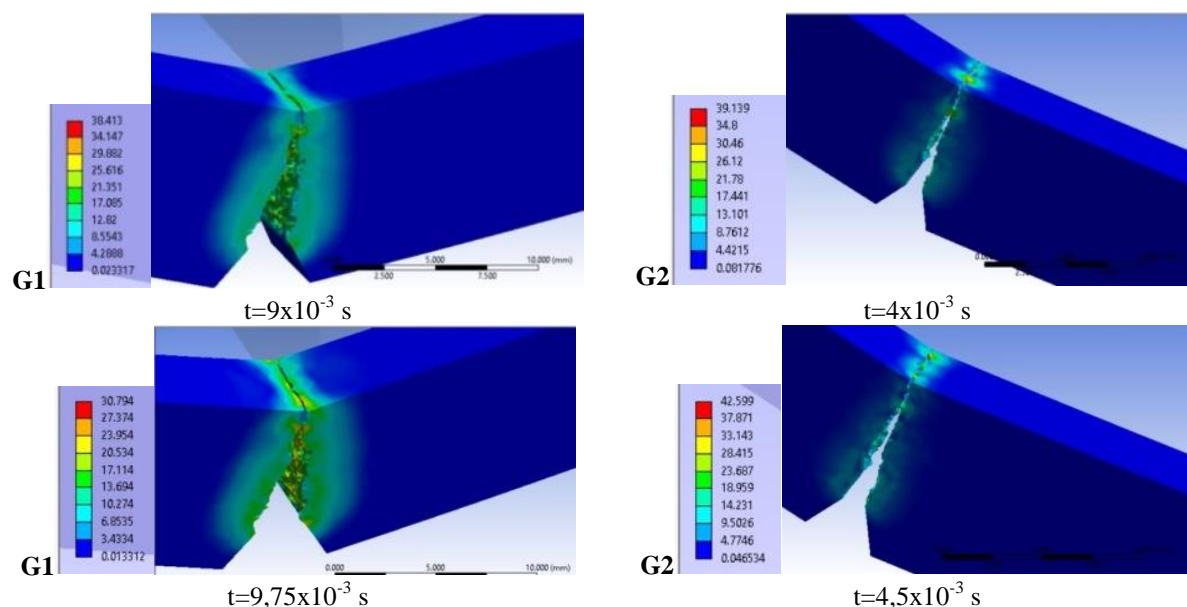


Fig. 6.32. Comparație între momentele detașării totale a fragmentelor epruvetei

Modificarea caracteristicilor de material a dus la modificarea multor aspecte ale simulării. În Fig. 6.33 se observă curba valorilor maxime ale tensiunii von Mises. Modelul cu EPS mai mic și limită de curgere mai mare (G2) a produs ruperea în timp mai scurt, cu evidențierea celor două fisuri prin vârfuri de tensiune von Mises. Modelul G1 a produs o rupere inițiată foarte aproape de cea a materialului G2, dar are un caracter mai ductil, iar fisura de sub impactor se inițiază mai târziu. Mecanismul de rupere pare similar, dar evenimentele se succed mai rapid pentru modelul de material cu EPS mai mic și caracteristici mecanice mai bune, specifice unei viteze de deformare mai mari.

Modificarea modelului de material cu date obținute la viteze mai mari de deformare poate ajuta la calibrarea modelului și pe scara de timp, fapt mai greu de realizat din cauza lipsei datelor experimentale

În figura 6.34 se observă că accelerația impactorului în cazul simulării materialului G2, revine la 0 într-un interval de timp aproximativ de două ori mai mic decât pentru materialul G1. Pentru materialul G1, viteza impactorului este redusă până la 0,922 m/s în timp ce materialul cu EPS mai mare, G2, a redus viteza impactorului până la 0,85 m/s.

Un alt criteriu de validare a unei simulări poate fi timpul până la evenimentele care se pot măsura experimental și se pot observa și pe simulare. Un astfel de parametru este timpul până la ruperea epruvetei. În datele experimentale poate fi considerat timpul la care forța de impact scade brusc spre 0, acesta fiind considerat aici și ca timpul de rupere al epruvetei. În Fig. 6.36 este reprezentat timpul până la ruperea epruvetei pentru rezultatele experimentale și pentru rezultatele din simulare. Se observă că diferențele cele mai mari s-au obținut pentru PPM și PA6m. Rezultatele pentru PA6m sunt astfel considerate: timpul real de pe grafic este timpul când $F=0$, pentru că epruveta nu s-a rupt pentru marea majoritate a testelor (1 din 11). Se

observă că tendința de creștere a timpului până la rupere este păstrată pentru materialele H și G și modelele lor. În privința lui PA6m, valorile acestui timp sunt considerate valorile pentru F=0 (și experimental și din simulare).

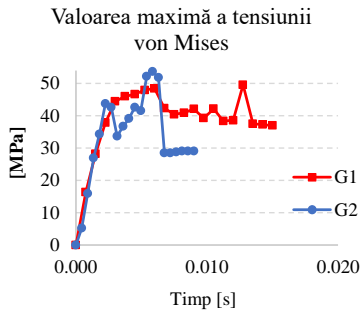


Fig. 6.33. Maximum von Mises pentru materialele G1 și G2

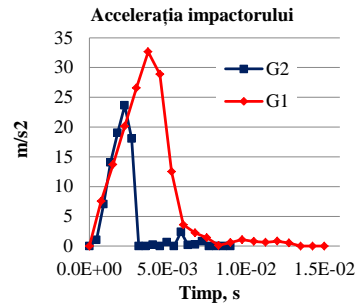


Fig. 6.34. Accelația impactorului

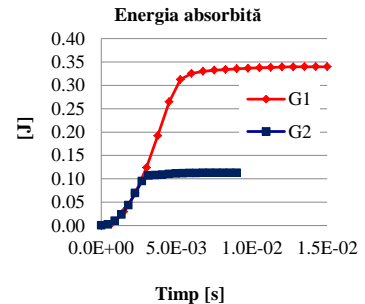


Fig. 6.35. Energia absorbită la impact

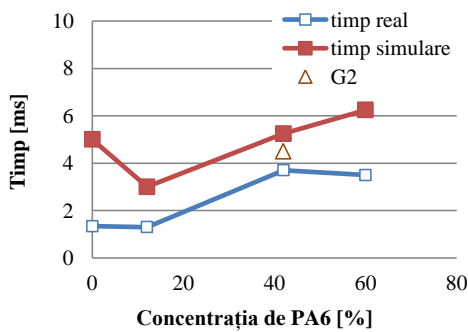


Fig. 6.36. Comparație între timpul până la ruperea epruvetei, real și cel din simulare

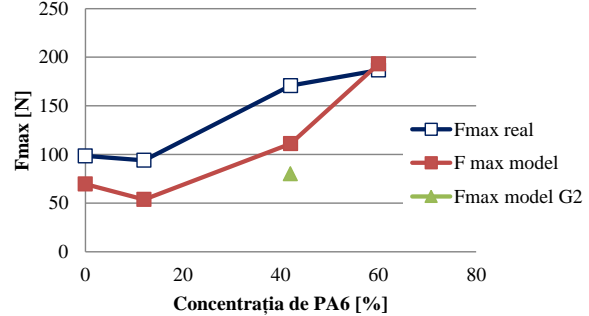


Fig. 6.37. Forța maximă la impact Charpy, experimental și din simulare, pentru materialele din acest studiu

Timpul de simulare mai mare, obținut pentru toate materialele, poate fi argumentat prin modelul constitutiv multiliniar, care nu ia în considerare modificarea parametrilor implicați în solicitări cu viteze diferite de deformare, așa cum se întâmplă în modelele Johnson Cook, Huh-Kang, Allen-Rule, Cowper-Symonds (comentate în (Scwer, 2007)), modelele propuse de Diot et al. [Diot, 2007], Yatch și Găvrus [Yatch, 2020].

Alt criteriu de validare a modelului propus de autoare poate fi valoarea forței maxime: se poate face comparație între valoarea forței maxime măsurate experimental și valoarea forței maxime obținute din simulare (Fig. 6.37). Pentru PA6m, valorile sunt foarte apropiate, dar pentru celelalte materiale, valoarea reală depășește valoarea înregistrată din simulare.

Având în vedere rezultatele obținute din simulare se pot formula următoarele concluzii:

- modelele de material propuse sunt validate calitativ din punct de vedere al formei suprafeței de rupere și a ruperii epruvetei (epruvetele se rup în simulare pentru PPM, H și G, iar pentru PA6m nu se rup, ca și în realitate),

- în privința altor criterii de validare, modelele constitutive multiliniare s-au abătut de la valorile reale, mai mult sau mai puțin, dar aceste îndepărtări putând fi justificate prin faptul că nu s-a luat în considerare influența vitezei de deformare asupra comportării materialelor. Urmează să se formuleze modele care să țină cont de specificul solicitării la impact cu viteze mici deși date experimentale sunt puține în literatura de specialitate.

Capitolul 7

Concluzii și contribuții

7.1. Concluzii finale

Rezultatele acestei lucrări, atât cele experimentale, cât și cele rezultate din simulare, evidențiază potențialul amestecurilor imiscibile de polimeri, de PA6+PP, pentru a obține un set de proprietăți mecanice mai bune pentru aplicații cu solicitare la impact și pentru a particulariza caracteristici dependente de concentrația amestecului și de morfologia fazelor.

Autoarea a consultat o documentație (peste 320 de lucrări) particularizată pe fiecare domeniu (procesare, testare, modelare). Pe baza acestei documentații, autoarea și-a propus un studiu teoretic și experimental pentru două familii de amestecuri PA6+PP. Inițial, în colaborare cu dna dr. Ing. Doina Constantinescu s-a formulat prima familie (amestecurile A, B, C și D, pe bază de PP și PA6, având ca agenți de compatibilizare LDPE, Polybond 3200 și CaCO₃), s-au realizat teste la tracțiune și s-a studiat morfologia amestecurilor, după care, pe baza unei analize critice a acestor rezultate s-a formulat cea de a doua familie de amestecuri (H, G diind amestecuri PP+PA6+EPDM și PA6m - un amestec PA6+EPDM). Pentru ambele familii s-au realizat teste Charpy, pentru o singură formă de epruvetă (cu crescătură tip C) și o singură viteză de impact (0,96 m/s).

S-au stabilit caracteristicile mecanice care urmează să fie analizate și caracteristicile rezultate din testul Charpy, astfel încât analiza lor să reflecte diferențele de comportare a materialelor elaborate, atât calitativ, prin analiză morfologică, cât și cantitativ, prin evaluarea comparativă a valorilor caracteristicilor mecanice, obținute experimentale.

Ideea acestei investigații este originală prin faptul că studiază influența compoziției asupra unor proprietăților mecanice, inclusiv asupra caracteristicilor la șoc moderat (~1 m/s) pentru două familii de materiale:

- prima familie este formată din patru amestecuri cu concentrații complementare de PA6 și PP, cu valorile 20%, 40%, 60%, 80 % PA6, la care s-a adăugat aceeași investigație pentru polimerii de bază PA6 și PP. În aceste amestecuri au fost introduși ca agenți de compatibilizare CaCO₃ la nivel micro spre nano (microni și zeci de microni) și un agent de cuplare Polybond 3200 (pe bază de anhidridă maleică); concentrația agenților de compatibilizare a fost aceeași pentru toate cele patru amestecuri,
- familia a doua de amestecuri polimerice a fost formată din trei amestecuri polimerice, două având PP+PA6+EPDM și un amestec pe bază numai de PA6+EPDM. Tabelele de mai jos dau rețetele pentru materialele studiate de autoare. Autoarea a proiectat o campanie de încercări la tracțiune și încercări la Charpy care să evidențieze diferențele în comportare a materialelor elaborate.

Autoarea a folosit echipamente de încercare de ultimă generație, existente la Universitatea "Politehnica" din București și Institutul de Cercetări Aeronautice "Elie Carafoli" (INCAS).

Campania experimentală elaborată și aplicată de autoare, a permis caracterizarea din punct de vedere mecanic a materialelor elaborate.

Testele efectuate la tracțiune au permis determinarea caracteristicilor precum tensiunea la rupere, modulul de elasticitate Young, deformația relativă la rupere și energia la rupere pentru patru viteze de încercare și a fost analizată influența concentrației de PA6 și a vitezei de încercare.

Autoarea a selectat patru viteze de testare, disponibile pe mașina de încercat Instron 2736-004, prin care să se evidențieze influența vitezei de deformare asupra caracteristicilor mecanice.

Pe baza rezultatelor, s-a observat că cele patru caracteristici mecanice se grupează astfel:

- energia la rupere la tracțiune și deformația la rupere la tracțiune evoluează similar în funcție de viteza de încercare și de concentrația de PA6. Pentru PP și amestecurile cu matrice de PP (A și B), s-au observat o concentrare a valorilor și o dependență foarte slabă de viteza de încercare, iar pentru A și B chiar și de concentrație. Deci, pentru intervalele de viteze de încercare studiate, materialele A și B nu-și modifică semnificativ valorile medii ale acestor caracteristici. Celelalte două caracteristici au evoluat diferit. Modulul de elasticitate nu are o dependență clară de concentrație și viteză, dar cu excepția PA6, la $v=10$ mm/min, evoluează într-o bandă de 230 MPa

(1500-1800 MPa). Tensiunea la rupere scade pentru materialul A față de PP, după care amestecurile au o tendință de creștere a tensiunii la rupere cu creșterea conținutului de PA6, nu întotdeauna tensiunea de rupere modificându-se vizibil și cu viteza de încercare.

3. Testele Charpy au evidențiat energia la rupere a epruvetelor cu creștătură tip C și forța maximă pe durata procesului de distrugere. Figura 7.1 prezintă rezistența la impact a celor două familii în funcție de concentrația de poliamidă și se observă valorile mai mari pentru materialul G și PA6m, comparativ cu PA6, care este recunoscut ca un polimer cu aplicații pentru componente solicitate la impact. Prima familie a avut un trend ușor crescător începând cu materialul A, care a avut rezultate mai slabe și decât PP, și crescând ușor până la materialul D.

Graficul reliefează diferența mare între cele două familii. Se poate concluziona că aportul de EPDM pentru amestecuri cu concentrație de 40-60% PA6 sunt rețete optime pentru îmbunătățirea rezistenței la impact.

4. Autoarea a identificat procese specifice de distrugere, atât la tracțiune cât și la impact tip Charpy prin studiul imaginilor obținute cu ajutorul microscopului cu baleaj electronic existent la Universitatea “Dunărea de Jos”, marca FEI Quanta 200 (rezoluție 4 nm, puterea de mărire de 1 milion ori; software-uri pentru: comandă, control și monitorizare funcționare microscop integrat, analiză cu spectrometrul EDX incorporat. S-au putut evidenția procese de distrugere la scară macro dar și la scară micro (cu mărituri până la x50000), măririle diferite evidențiind procese până la nivel de componente de fază și interfață. Cu ajutorul spectrometrului EDX, s-a putut stabili inversarea de fază la prima familie, care are loc între concentrațiile de 40-60% PA6.

5. Autoarea a proiectat un model cu elemente finite pentru încercarea Charpy, pentru a analiza dinamica proceselor de distrugere, dinamică care nu poate fi studiată experimental cu echipamentele avute la dispoziție. Campania de simulări s-a bazat pe două grupe de simulări:

- unele din care să rezulte influența vitezei de impact asupra rezultatelor unui model constitutiv pentru un material polimeric [Musteață, 2018],

- unele care să simuleze cât mai realist ruperea epruvetelor pe baza modelelor constitutive multiliniare, diferențiate pentru fiecare material, pe baza datelor experimentale obținute din testele de tracțiune, cu viteza de încercare cea mai mare (1000 mm/min). S-a observat, pe baza analizei distribuției de tensiuni echivalente, că introducerea de modele de material diferite, apropiate de comportarea reală pune în evidență durate și moduri de distrugere diferite pentru acest test Charpy. Această simulare a permis autoarei identificarea unor etape ale proceselor de distrugere și durata lor, modul de fisurare (cu o singură fisură inițiată de la vârful creștăturii, sau cu două fisuri, una inițiată de la vârful creștăturii creștăturii și cealaltă inițiată ulterior, sub impactor). S-au analizat distribuția de tensiuni von Mises și modul cum se concentrează tensiunile pe durata propagării fisurii. S-au studiat viteza și accelerația impactorului pe durata impactului pentru că viteza inițială și viteza reziduală poate fi o măsură a energiei consumate de impactor pentru ruperea epruvetei, iar accelerația reflectă forța cu care acționează impactorul, considerându-se masa impactorului constantă (3,4 kg).

Modelul elaborat de autoare este original deoarece ține seama de elementele care compun sistemul și de particularitățile lor:

- diferențele mari de proprietăți mecanice dintre impactor și epruvetă a dus la considerarea impactorului ca fiind un corp perfect rigid, simplificându-se astfel modelul și reușind să se valorifice resursele calculatoarelor avute la dispoziție;
- modelul include frecarea dintre reazeme și epruvetă, dar și frecarea dintre impactor și epruvetă, introducându-se în model o valoare realistă, dar constantă, a coeficientului de frecare.

Modelul multiliniar pentru materiale a dat rezultate mai bune pentru materiale mai fragile și rezultate mai îndepărtate de valorile experimentale pentru materialele mai ductile (G și PA6m). Concluzia ar fi că materialele ductile au o comportare mai puternic influențată de viteza de deformare.

6. Studiul morfologiei amestecurilor realizate de autoare a arătat:

- **prima familie:** se creează morfologii bifazice în care cei doi polimeri PP și PA6 își modifică rolul cu modificarea concentrațiilor. Astfel, pentru materialele A și B, matricea este

constituită din PP, iar PA6 se găsește sub formă de picături. Pentru materialele C și D, fazele se inversează, matricea devenind PA6, iar PP găsimu-se sub formă de picături parțial atașate la matricea de PA6, ceea ce ar explica rezultatele mai bune față de amestecurile cu matrice de PP (materialele A și B), dar mai puțin performante decât PA6 și amestecurile cu PA6+EPDM și PP+PA6+EPDM .(materialul G).

- **familia a doua:** se creează morfologii mult diferite, în sensul că, pentru G și PA6m, EPDM și PA6 devin o matrice compatibilă iar picăturile de PP se atașează mai puternic decât la prima familie de matrice. În secțiunile rupturilor nu mai apar cavități generate de procesarea prin injecție în matriță și/sau la solicitare, nici la încercarea la tracțiune, nici la încercarea Charpy, dar apare un proces de fibrilare, adică de generare de fibrile între picături și matrice, ceea ce face ca energia necesară rupei lor să fie mai mare.

Pentru prima familie, s-a constatat că procesul tehnologic și concentrația amestecurilor propus de autoare a dus la formarea de cavități de injectare, aceste cavități se generează din cauza răcirii preferențiale a amestecului polimeric lângă pereții matriței în materialele B, C și D. Din cauza temperaturilor de răcire a celor două materiale, epruveta începe să se solidifice la margine iar la interior, din cauza tensiunii superficiale, unde răcirea/solidificarea materialului are loc mai greu, se creează golurile care au tendința de a se trage spre materialul deja răcit (cel de la exterior). Aceste cavități pot altera proprietățile mecanice și de aceea împrăștierea valorilor caracteristicilor mecanice pentru aceste materiale a fost destul de mare. Aceleași probleme referitoare la formarea de cavități pe durata procesării au fost raportate pentru aceste amestecuri și de alți autori [Gonzales Montiel, 1995], [Bai, 2004], [Bai, 2005].

Pe baza lucrărilor de specialitate și a rezultatelor experimentale, autoarea a concluzionat că proprietăți mecanice mai bune pentru un amestec PP+PA6 s-ar putea obține prin introducerea unui agent de compatibilizare de tip elastomer, care să aibă rolul de a împiedica separarea picăturilor disperse de matrice.

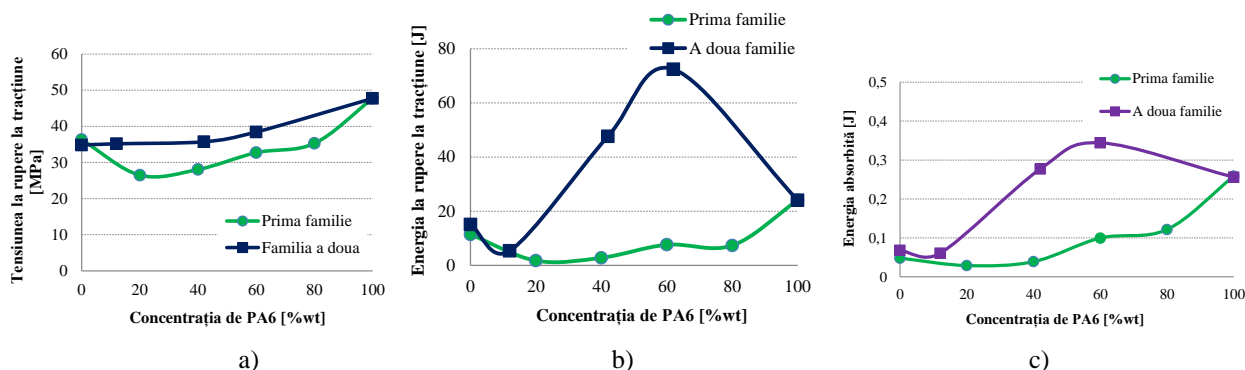


Fig. 7.1. Caracteristici mecanice pentru cele două familii

Autoarea a formulat o familie nouă, în care s-a adăugat EPDM. S-au realizat trei rețete originale, materialul H (PP+12%PA6+8 EPDM), materialul G (PP+42%PA6+28% EPDM) și materialul PA6m (60% PA6+40% EPDM). Aceleași teste, făcute și pentru a doua familie de amestecuri polimerice, au evidențiat proprietăți la tracțiune bune pentru PA6m și G și proprietăți mult îmbunătățite ale parametrilor testului Charpy (Fig. 7.4b și c), două dintre materiale (G și PA6m) putând fi recomandate pentru aplicații de impact moderat, în locul PA6, care este un polimer cu instabilitate dimensională, absorbție de apă și destul de greu de prelucrat prin injecție [Dupont™ Zytel® And Minlon® Guide].

7.2. Contribuții personale

Prin această lucrare, autoarea a avut următoarele contribuții:

- realizarea unei documentații despre amestecuri polimerice, cu accent pe amestecurile care contin PP și PA6, inclusiv morfologia amestecurilor PP+PA6 pentru a putea face comparație cu

morfologia amestecurilor elaborate de aceasta, o documentație privind testarea la tracțiune și la impact tip Charpy, o documentație privind modelarea cu elemente finite a testului Charpy.

- elaborarea de rețete originale de amestecuri pe bază de PP+PA6, din care două din șapte au raportat rezultate bune; aceste două materiale (G și PA6m) pot fi recomandate pentru aplicații în care trebuie să facă față unui șoc de viteză mică sau moderată,

- proiectarea unei campanii de teste care să caracterizeze materialele elaborate, la tracțiune, cu viteze de încercare diferite, și la încercare Charpy,

- sinteza rezultatelor experimentale și evidențierea materialelor mai performante; pentru rezultatele la tracțiune, autoarea a stabilit și influența vitezei de încercare pe intervalul 10...1000 mm/min,

- stabilirea unor dependențe între caracteristicile mecanice și compoziția amestecurilor polimerice,

- proiectarea unui model pentru analiza cu elemente finite, care să simuleze cât mai realist etapele și mecanismele de distrugere ale materialelor modelate pe baza rezultatelor experimentale, astfel încât din rezultatele simularilor să se obțină concluzii pentru viitoare rețete mai bune de materiale și să încurajeze utilizarea simularilor în descrierea și înțelegerea proceselor de distrugere a materialelor polimerice,

- simularea a fost realizată în proces dinamic, aspect mai puțin întâlnit în modelele existente în literatură, rezultatele fiind bune și foarte bune pentru înțelegerea etapelor și mecanismelor de cedare a materialelor,

- diseminarea rezultatelor prin lucrări publicate în reviste ISI (două) și BDI (cinci) prezentate la conferințe internaționale și naționale și un poster la Salonul Inovării și Cercetării UgalInvent UGAL 2019,

- prelucrarea rezultatelor experimentale a presupus însușirea abilităților de a lucra cu softurile dedicate mașinilor de încercat și simulărilor, softul winTest Analysis pentru mașina de încercat universală, Testometric M350-5AT pentru mașina de încercat Charpy – CEAST 9340, Ansys Solid Mechanics (explicit dynamic), alte softuri (EXCEL și MathLab) folosite în prelucrarea datelor experimentale,

- investigații nedistructive cu ajutorul microscopului cu baleaj electronic și a spectrometrului EDX care îl deservește,

- validarea calitativă și cantitativă a modelului pe baza mai multor criterii (timpul până la ruperea epruvetei, forța maximă în încercarea Charpy, energia absorbită la impact și viteza reziduală),

- realizarea modelelor constitutive multiliniare ale materialelor (PPm, H, G și PA6m), pe baza datelor experimentale din testele de tracțiune la viteza cea mai mare (1000 mm/min),

- calibrarea modelului prin modificarea modelului constitutiv (virtual), ținând cont de influența comportării unui material la viteze de deformare mai mari (materialul G2 cu tensiunea de rupere mai mare și cu deformația plastică la rupere (EPS) mai mică).

7.3. Perspective de continuare a cercetărilor

Cercetarea în domeniul amestecurilor polimerice este de perspectivă pentru că se pot folosi materiale termoplastice reciclabile, în anumite concentrații, care să îndeplinească cerințe de rezistență, dar să presupună și o reducere a cheltuielilor cu separarea materialelor tip deșeuri.

1. Optimizarea unor rețete de amestecuri pe bază de PP și PA6 și cu agenți de compatibilizare pe baza testelor specifice aplicațiilor (de exemplu, evaluarea comportării la impact de viteze mici și medii prin teste Charpy și de impact cu cădere liberă).

2. Realizarea unor modele cu elemente finite pentru evaluarea stării de tensiuni și deformații din epruvete pentru amestecuri polimerice și validarea pe baza rezultatelor experimentale, un pas înainte fiind modelarea adiabatică, prin luarea în considerare a unui model adiabatic și introducerea de modele bazate pe date experimentale, obținute la viteze de deformare mai apropiate celei pentru impact Charpy.

3. Obținerea de date experimentale, necesare unui model constitutiv de material care să țină seama de influența vitezei de deformare.

Bibliografie

- [1] Ahn Y-C., Paul D. R. (2006) Rubber toughening of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, **47**, 2830–2838, doi: 10.1016/j.polymer.2006.02.074.
- [2] Albrecht W., Fuchs H., Kittelmann W., Lünenschloss J. (2006) *Manufacture, applications, characteristics, testing processes*. Weinheim, Wiley-VCH.
- [3] Alexandrescu L., Sönmeza M., Georgescu M., Nițuică A., Ficăi R., Trusca R., Gurău D., Tudoroi L. (2017) Polyamide/Polypropylene/graphene oxide nanocomposites with functional compatibilizers. Morpho-structural and physico-mechanical characterization. *Procedia Structural Integrity*, **5**, 675-682.
- [4] Antunes C. F., Machado A.V., Duin M. (2011) Morphology Development and Phase Inversion during Dynamic Vulcanisation of EPDM/PP Blends. *European Polymer Journal*, **47**, 1447–1459.
- [5] Arnold M. (2015) Instrumented Pendulum Impact Testing for Plastic, testXpo, <https://documents.in/document/instrumented-pendulum-impact-testing-for-plastics-impact-testing-102015-mareike.html>
- [6] Bai S. L., Wang G. T., Hiver J. M., G'Sell C. (2004) Microstructures and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends. *Polymer*, **45**, 3063-3071.
- [7] Bai S., G'Sell C., Hiver J.-M., Mathieu C. (2005) Polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends. Part 3. Mechanisms of volume dilatation during plastic deformation under uniaxial tension. *Polymer*, **46**, 6437–6446.
- [8] Banerjee S., Joshi M., Ghosh A. K. (2013) Investigations on clay dispersion in polypropylene/clay nanocomposites using rheological and microscopic analysis, *Journal of Applied Polymer Science*, **130**, 4464–4473, <https://doi.org/10.1002/app.39590>
- [9] Berstad T., Langseth M., Hopperstad O. S. (1994) Elasto-viscoplastic constitutive models in the explicit finite element Code LS-DYNA3D. *Second International LS-DYNA3D User Conference*, San Francisco.
- [10] Beuguel Q., Ville J., Crepin-Leblond J., Mederic P., Aubry T. (2017) Influence of formulation on morphology and rheology of polypropylene/polyamide blends filled with nanoclay mineral particles, *Applied Clay Science*, **147**, 168–175.
- [11] Bicerano J. (2002), *Prediction of Polymer Properties*, 3rd edition, Marcel Dekker Inc, New York.
- [12] Biron M., (2010) Polypropylene: A chameleon that competes with engineering plastics & many other materials, *SpecialChem*, <https://omnexus.specialchem.com/tech-library/article/polypropylene-a-chameleon-that-competes-with-engineering-plastics-many-other-materials>
- [13] Botan M. (2014) Caracterizarea mecanică și tribologică a unei clase de compozite polimerice, teza de doctorat, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- [14] Botan M., Georgescu C., Pirvu C., Deleanu L. (2014) Influence of aramid fibers on mechanical properties of two polymeric blends, *22nd International Conference on materials and technology*. Portoroz Slovenia, **53**.
- [15] Boțan M., **Musteață A. E.**, Ionescu T. F., Georgescu C., Deleanu L. (2017) Adding aramid fibres to improve tribological characteristics of two polymers, 15th International Conference on Tribology, Kragujevac, Serbia, *Tribology in Industry*, **39(3)**, 283-293. <http://paper.researchbib.com/view/paper/135458>
- [16] Bradley R. (1984) *Radiation Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York.
- [17] Brown R. (2002) Handbook of Polymer Testing. Short-Term Mechanical Tests. Rapra Technology Limited, ISBN: 1-85957-324-X.
- [18] Chanda M., Roy S.K. (2009) *Plastics fundamentals, properties and testing*. CRC Press Taylor & Francis Group.
- [19] Chow W. S., Mohd Ishak Z. A. (2015) Polyamide blend-based nanocomposites: A review. *eXPRESS Polymer Letters*, **9(3)**, 211–232. doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.22

- [20] Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J. (2003) Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/ polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, **44**, 7427–7440.
- [21] Ciucă I., Bolcu D., Stănescu M.M. (2008) Elemente de mecanica solidelor deformabile și teoria rupei. *Editura Didactică și Pedagogică, București*, ISBN 978-973-30-2398-2.
- [22] Cowper G. R., Symonds P. S. (1957) Strain-hardening and strain-rate effects in the impact loading of cantilever beams. Office of Naval Research, Contract Ncmr-562(10), NR-064-406 Technical Report No. 28 Brown University Providence.
- [23] Datta S., Lohse D. J. (1996) *Polymeric Compatibilizers*. Hanser/Gardner Publications, Cincinnati.
- [24] Folkes M. J., Hope P. S. (1993) Polymer blends and alloys. *Blackie Academic and Professional*, London
- [25] Frunză G., Spînu S. (2010) *Fundamentele teoriei plasticității*. Editura Universității " Ștefan cel Mare" din Suceava, ISBN 978-973-666-336-9.
- [26] Fu S.-Y., Lauke B., Lid R. K.Y., Mai Y.-W. (2006) Effects of PA6,6/PP ratio on the mechanical properties of short glass fiber reinforced and rubber-toughened polyamide 6,6/polypropylene blends, *Composites: Part B*, **37**, 182–190.
- [27] G'Sell C., Bai S.L., Hiver J.M. (2004) Polypropylene/polyamide 6/polyethylene-octene elastomer blends. Part 2: volume dilation during plastic deformation under uniaxial tension. *Polymer*, **45**, 5785–5792.
- [28] G'Sell C., Hiver J. M., Dahoun A. (2002) Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *International Journal of Solids Structures*, **39**, 3857–3872.
- [29] Găvrusă A. (2009) Formulation of a new constitutive equation available simultaneously for static and dynamic loadings. *EDP Sci. Web of Conf. Proc. DYMAT*, 1239–1244.
- [30] Găvrusă A. (2012) Constitutive Equation for Description of Metallic Materials Behavior during Static and Dynamic Loadings Taking into Account Important Gradients of Plastic Deformation. *Key Engineering Materials*, 504–506: 697–702.
- [31] Găvrusă A., Caestecker P., Ragneau E. (2012) Finite element analysis of the influence of the material constitutive law formulation on the chip formation process. *ASME Proc. of 11th Int. Conf. ESDA*.
- [32] Gonzales-Montiel A., Keskkula H., Paul D. R. (1995) Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 3. Deformation mechanisms. *Polymer*, **36**, 4621–37.
- [33] Grob M. C. (2012) *Plastic additives: an answer for the new trends in the plastic industry*, BASF Schweiz AG, Tagung Kunststofftechnologie 2012 (HTA-FR), Fribourg, Switzerland.
- [34] Hancock M., Rethon R. N. (1995) *Principle types of particulate fillers*. in: *Rethon RN* (ed) Particulate-filled polymer composites. Longman, Harlow, p. 50, Rapra Technology Limited
- [35] Harrats C., Sabu Thomas Gabriel Groeninckx (2006) *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems. Phase Morphology and Interfaces*, CRC Press Taylor & Francis Group.
- [36] Hasanpour M., Mazidi M. M., Aghjeh M. K. R. (2019) The effect of rubber functionality on the phase morphology, mechanical performance and toughening mechanisms of highly toughened PP/PA6/EPDM ternary blends, *Polymer Testing*, **79**, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106018>.
- [37] Haušild P., Berdin C., Rossoll A. (2005) Modelling of the Charpy impact test in the DBTT range. *Materials Science Forum*, **482**, 331-334.
- [38] Hosseini F. S., Ahmadloo E. (2015) An investigation of thermal and mechanical properties of synthesised polyamide-6/ γ -alumina composites. *Plastics, Rubber and Composites*, **44**, 182-188, doi:10.1179/1743289815Y.0000000009
- [39] Huang J. J., Keskkula H., Paul D.R. (2006) Elastomer particle morphology in ternary blends of maleated and non-maleated ethylene-based elastomers with polyamides: Role of elastomer phase miscibility. *Polymer*, **47**, 624–638.

- [40] Jiang C., Zhua Z., Zhang J., Yanga Z., Jiang H. (2020) Constitutive modeling of the rate- and temperature-dependent macro-yield behavior of amorphous glassy polymers, *International Journal of Mechanical Sciences*, 179.
- [41] Johnson G. R., Cook W. H. (1985) Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures. *Engineering Fracture Mechanics*, **21**, 31-48.
- [42] Johnson G. R., Cook W.H. (1983) A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures, *7th International Symposium on Ballistics*, The Hague, The Netherlands.
- [43] Jose S., Francis B., Thomas S., Karger-Kocsis J. (2006) Morphology and mechanical properties of polyamide 12/polypropylene blends in presence and absence of reactive compatibiliser, *Polymer*, **47**, 3874–3888.
- [44] Kusmono, Mohd Ishak Z. A., Chow W. S., Takeichi T., Rochmadi (2008) Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites. *European Polymer Journal*, **44**, 1023–1039, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.019.
- [45] Laoutid F., Estrada E., Michell R. M., Bonnaud L., Müller A. J., Dubois P. (2013) The influence of nanosilica on the nucleation, crystallization and tensile properties of PP/PC and PP/PA blends, *Polymer* **54**, 3982-3993.
- [46] Lee H.-H. (2019) *Finite Element Simulations with ANSYS Workbench 2019*, SDC Publications
- [47] Li H., Xie X.-M. (2017) Morphology development and superior mechanical properties of PP/PA6/SEBS ternary blends compatibilized by using a highly efficient multi-phase compatibilizer, *Polymer*, **108**, 1-10.
- [48] Li H., Xu Y., Zhang T., Niu K., Wang Y., Zhao Y., B. Zhang, (2020) Interfacial adhesion and shear behaviors of aramid fiber/polyamide 6 composites under different thermal treatments. *Polymer Testing*, **81**, 106-209.
- [49] Liu S., Kouadri-Hennia A., Găvrusă A. (2018) DP600 dual phase steel thermo-elasto-plastic constitutive model considering strain rate and temperature influence on FEM residual stress analysis of laser welding. *Journal of Manufacturing Processes*, 407-419. doi:10.1016/j.jmapro.2018.07.006
- [50] Ma L., Yang W., Guo H. (2019) Effect of cross-linking degree of EPDM phase on the morphology evolution and crystallization behavior of thermoplastic vulcanizates based on polyamide 6 (PA6)/ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) blends. *Polymers*, **11**, 1375. doi:10.3390/polym11091375
- [51] McKeen L.W. (2008) *The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers*, William Andrew Inc.
- [52] Mohan Kumar K., Devaraj M. R., Lakshmi Narayana H. V. (2012) Finite element modelling for numerical simulation of Charpy impact test on materials Proceedings of the International Conference on Challenges and Opportunities in Mechanical Engineering, *Industrial Engineering and Management Studies ICCOMIM*, 32-36.
- [53] **Musteață A. E.**, Pelin G., Botan M., Deleanu L. (2018) Tensile Tests for Polyamide 6 and Polypropylene, *Mechanical Testing and Diagnosis*, **4**, 16-22.
- [54] **Musteață A. E.**, Boțan M., Pelin G., Deleanu L., Constantinescu D. (2018) Tensile characteristics for a class of polymeric blends (PP + PA6), IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 485, 8th Conference on Material Science and Engineering (UgalMat 2018), Galați, Romania, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/485/1/012015>
- [55] **Musteață A. E.**, Boțan M., Petrescu H., Pirvu C., Constantinescu D., Deleanu L. (2019) Amestecuri polimerice cu rezistență la șoc, UGAL INVENT Salonul Cercetării și Inovării organizat de Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, Lucrările Salonului Inovării și Cercetării UgalInvent 2019, 115, <http://www.invent.ugal.ro/ROcatalogue2019.html>
- [56] **Musteață A. E.**, Pelin G., Boțan M., Popescu A., Deleanu L. (2020) The behavior in traction test of polymeric blends PP+PA6, *Materiale Plastice*, **57 (1)**, 153-166. <https://revmaterialeplastice.ro/pdf/18%20MUSTEATA..1%2020.pdf>, <https://doi.org/10.37358/Mat.Plast.1964>
- [57] **Musteață A. E.**, Pîrviu C., Deleanu L., Georgescu C. (2018) Simulation of Charpy test for different impact velocities, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 514, Product Design, Robotics, Advanced Mechanical and Mechatronic Systems and Innovation Conference (PRASIC) 8–9, Romania. doi: 10.1088/1757-899X/514/1/012011

- [58] **Musteață A. E.**, Stanilă V., Deleanu L., Bria V., Georgescu C. (2016) Influence of PTFE concentration in PBT on mechanical properties, *Mechanical Testing and Diagnosis*, **3**, 5-9, <https://www.gup.ugal.ro/ugaljournals/index.php/mtd/article/view/2304/1964>
- [59] Năstăsescu V., Ștefan A., Lupoiu C. (2001) Analiza neliniară prin metoda elementelor finite, *Fundamente teoretice și aplicații* (București: Academia Tehnică Militară)
- [60] Okereke M. I., Akpoyomare A. I. (2019) Two-process constitutive model for semicrystalline polymers across a wide range of strain rates, *Polymer*, **183**.
- [61] Ou B., Li D., Liu Y. (2009) Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties of injection molded polypropylene/polyamide 6/functionalized-TiO₂ nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **69**, 421–426.
- [62] Palacios J. K., Sangroniz A., Eguiazabal J. I., Etxeberria A., Müller A. J. (2016) Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents, *European Polymer Journal*, **85**, 532–552.
- [63] Pîrvu C., **Musteață A. E.**, Ojoc G. G., Sandu S., Deleanu L. (2019) A meso level fe model for the impact bullet - yarn, *Revista de Materiale Plastice*, 56(1) 22-31, <https://revmaterialeplastice.ro/pdf/5%20PARVU%201%2019.pdf>
- [64] Poussard C., Sainte Catherine C., Forget P., Marini B. (2004) On the identification of critical damage mechanisms parameters to predict the behavior of Charpy specimens on the upper shelf. in *Predictive material modeling: combining fundamental physics understanding*, Computational Methods and Empirically Observed Behavior, eds. M. Kirk, M. Natishan (West Conshohocken, PA: ASTM International), 103-120.
- [65] Rosato D. V., Rosato Donald V., Rosato V. M. (2004) *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, Elsevier Science & Technology Books.
- [66] Rosato D., Rosato D. (2003) *Plastics Engineered Product Design*, Elsevier Ltd.
- [67] Rossoll A., Tahar M., Berdin C., Piques R., Forget P., Prioul C., Marini B. (1996) Local Approach of the Charpy Test at Low Temperature. *Journal de Physique IV Colloque*, **06**, 279-286.
- [68] Rothon R. N. (1999) Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterisation. *Advances in Polymer Science*, **139**.
- [69] Sainte Catherine C., Hourdequin N., Galon P., Forget P. (2002) Finite element simulations of Charpy-v and sub-size Charpy tests for a low alloy rpv ferritic steel, *Small Specimen Test Techniques: 4th volume*, Sokolov M. A., Landes J.D. și Lucas G. E. (editori), ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [70] Schwer L. (2007) Optional Strain-Rate Forms for the Johnson Cook constitutive model and the role of the parameter Epsilon_0^l, Dynamore GmbH, LS-Dyna, Andwerderforum, Frankenthal, Impact, <https://www.dynamore.de/en/downloads/papers/07-forum/impact/optional-strain-rate-forms-for-the-johnson-cook/view>
- [71] Serizawa H., Zhengqi W. U., Murakawa H. (2001) Computational analysis of Charpy impact test using interface elements. *Transactions of JWRI*, **30**, 97-102.
- [72] Shan G.-F., Yang W., Yang M., Xie B., Feng J., Fu Q. (2007) Effect of temperature and strain rate on the tensile deformation of polyamide 6. *Polymer*, **48**.
- [73] Sharma K. R. (2012) *Polymer Thermodynamics Blends, Copolymers and Reversible Polymerization*, CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN 13: 978-1-4398-2640-9.
- [74] Shokrieh M. M., Joneidi V. A. (2015) Characterization and simulation of impact behavior of graphene/polypropylene nanocomposites using a novel strain rate-dependent micromechanics model. *Journal of Composite Materials*, **49**, 2317–2328.
- [75] Utracki L. A. (1995) History of commercial polymer alloys and blends (From a perspective of the patent literature). *Polymer Engineering Science*, **35**, 1–17.
- [76] Utracki L. A. (2002) *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, London, ISBN 1-4020-1114-8 Set.

- [77] Vranjes Penava N., Rek V., Fiamengo Houra I. (2012) Effect of EPDM as a compatibilizer on mechanical properties and morphology of PP/LDPE blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, **45**, 391–403, doi: 10.1177/0095244312457162
- [78] Wang K., Wang C., Li J., Su J., Zhang Q., Du R., Fu Q. (2007) Effects of clay on phase morphology and mechanical properties in polyamide 6/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites. *Polymer*, **48**, 2144–2154, doi: 10.1016/j.polymer.2007.01.070
- [79] Yaich M., Găvrusă A. (2020) New phenomenological material constitutive models for the description of the Ti6Al4V titanium alloy behavior under static and dynamic loadings. *Procedia Manufacturing*, **47**, 1496–1503.
- [80] Yu S., Yek W. M., Ho S. Y., Rannou S. A.D., Lim S. H. (2015) Microstructure and impact strength of polyamide 6 composites. *Materials Today Communications*, **4**, 199–203.
- [81] *** Dupont™ Zytel® And Minlon® Nylon Resins Molding Guide,
https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/transportation-industrial/public/documents/en/Zytel%20and%20Minlon_Nylon_Resin_Molding_Guide_GNE-A11218-00-A1216_050117_OM.PDF
- [82] *** Kritilen Masterbatches,
https://www.plastikakritis.com/assets/uploads/files/Plastika%20Kritis_masterbatches-001.pdf
- [83] *** Polyamide (Nylon) - Troubleshooting Common Nylon Processing Problems,
<https://plastics.ulprospector.com/generics/22/c/tr/polyamide-nylon-troubleshooting>
- [84] *** SR EN ISO 179-1:2010 Materiale plastice. Determinarea caracteristicilor la șoc Charpy. Partea 1: Încercarea neinstrumentală la șoc
- [85] *** SR EN ISO 179-2:2002 Materiale plastice. Determinarea proprietăților de șoc Charpy. Partea 2: Încercarea instrumentală la șoc
- [86] *** SR EN ISO 527-1:2020 Materiale plastice. Determinarea proprietăților de tracțiune. Partea 1: Principii generale
- [87] *** SR EN ISO 527-2:2012 Materiale plastice. Determinarea proprietăților de tracțiune. Partea 2: Condiții de încercare a materialelor plastice pentru injecție și extrudare
- [88] *** Polypropylene (PP) Typical Properties Generic PP Impact Copolymer,
<https://plastics.ulprospector.com/generics/39/c/t/polypropylene-pp-properties-processing/sp/26>
- [89] *** Polypropylene (PP), <http://www.irpcmarket.com/upload/document/datasheet-1516693272.pdf>

Listă de lucrări

elaborate de ing. Andreea Elena Musteață

1. **Musteață A. E.**, Pelin G., Boțan M., Popescu A., Deleanu L., The behavior in traction test of polymeric blends PP+PA6, *Review de Materiale Plastice*, 2020, <https://revmaterialeplastice.ro/pdf/18%20MUSTEATA..1%2020.pdf>
2. Pîrvu C., **Musteață A. E.**, Ojoc G. G., Sandu S., Deleanu L., A meso level fe model for the impact bullet - yarn, *Revista de Materiale Plastice*, 56(1) 22-31, 2019, <https://revmaterialeplastice.ro/pdf/5%20PARVU%201%2019.pdf>
3. **Musteață A. E.**, Pîrvu C., Deleanu L., Georgescu C., Simulation of Charpy test for different impact velocities, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 514, Product Design, Robotics, Advanced Mechanical and Mechatronic Systems and Innovation Conference (PRASIC) 8–9 November 2018, Brasov, Romania, DOI: 10.1088/1757-899X/514/1/012011
4. **Musteață A. E.**, Boțan M., Pelin G., Deleanu L., Constantinescu D., Tensile characteristics for a class of polymeric blends (PP + PA6), *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 485, 8th Conference on Material Science and Engineering (UgalMat 2018) 11–13 October 2018, Galati, Romania, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/485/1/012015>
5. Boțan M., **Musteață A. E.**, Ionescu T. F., Georgescu C., Deleanu L., Adding aramid fibres to improve tribological characteristics of two polymers, 15th International Conference on Tribology, Kragujevac, Serbia, 17 – 19 May 2017, publicat în *Tribology in Industry*, **39(3)**, 283-293, <http://paper.researchbib.com/view/paper/135458>
6. **Musteață A. E.**, Pelin G., Boțan M., Deleanu L., Tensile Tests for Polyamide 6 and Polypropilene, *Mechanical Testing & Diagnosis* . 2018, 8(4), 16-22.
7. **Musteață A. E.**, Stanilă V., Deleanu L., Bria V., Georgescu C., Influence of PTFE concentration in PBT on mechanical properties, *Mechanical Testing and Diagnosis*, 2016(VI), **3**, pp. 5-9, <https://www.gup.ugal.ro/ugaljournals/index.php/mtd/article/view/2304/1964>
8. **Musteață A. E.**, Boțan M., Petrescu H., Pirvu C., Constantinescu D., Deleanu L., Amestecuri polimerice cu rezistență la șoc, UGAL INVENT Salonul Cercetării și Inovării organizat de Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, 16-18 Octombrie 2019, *Lucrările Salonului Inovării și Cercetării UgalInvent 2019*, p. 115, <http://www.invent.ugal.ro/ROcatalogue2019.html>