

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE
ASACHI” DIN IAȘI**



REZUMAT

MATERIALE COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI SPECIFICE

Ing. Mihaela FANACHE (VASILIU)

Conducător de doctorat: Prof.univ.habil. dr. ing. Maria HARJA

IAȘI, 2026

CUPRINS

Cuprins	5
Introducere	7
Obiectivele tezei de doctorat.	10
Capitolul 1. STADIUL CERCETĂRIILOR PRIVIND MATERIALELE	11
COMPOZITE CU PROPRIETĂȚI SPECIFICE	
1.1. Contextul utilizării materialelor compozite.	11
1.2. Compozite sustenabile cu adaosuri de deșeuri.	15
1.2.1. Generalități.	15
1.2.2. Tipuri de deșeuri.	16
1.2.3. Deșeuri din sticlă de geam termopan.	20
1.2.4. Deșeuri din fibră de sticlă.	28
1.2.5. Zgura de furnal.	33
1.3. Materiale compozite cu durabilitate ridicată.	37
Capitolul 2. STRATEGIA CERCETĂRII PENTRU OBȚINEREA	40
COMPOZITELOR CU DURABILITATE RIDICATĂ	
2.1. Metode de caracterizare a materiilor prime și a deșeurilor	40
2.1.1. Metode de caracterizare a cimentului.	40
2.1.2. Metode de caracterizare a agregatelor	41
2.1.3. Metode și aparatura utilizată pentru caracterizarea deșeurilor	41
2.2. Proiectarea experimentelor – obținerea și compoziția materialelor compozite	42
2.3. Metode de caracterizare a materialelor compozite	45
Capitolul 3. CARACTERIZAREA MATERIALELOR UTILIZATE PENTRU	48
OBȚINEREA COMPOZITELOR CU PROPRIETĂȚI SPECIFICE	
3.1. Caracterizarea cimentului.	48
3.2. Caracterizarea aditivului.	50
3.3. Caracterizarea agregatele.	52
3.3.1. Densitatea agregatelor.	54
3.3.2. Determinarea distribuției granulometrice	54
3.3.3. Rezistența la fragmentare/ sfărmară prin metoda Los Angeles.	59
3.3.4. Determinarea conținutului de impurități.	57
3.4. Caracterizarea deșeurilor de sticlă utilizate ca înlocuitor de agregat.	59
3.5. Caracterizarea deșeurilor tip fibră de sticlă.	63
3.6. Caracterizarea zgurii de furnal.	70
Capitolul 4. ELABORAREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR	75
COMPOZITE	
4.1. Compozite cu deșeuri de sticlă ca înlocuitor de agregat.	75
4.1.1. Densitatea materialelor compozite cu deșeu de sticlă ca agregat.	75
4.1.2. Consistența și lucrabilitatea.	79
4.1.3. Rezistența la compresiune a compozitelor cu agregate din sticlă.	81
4.2. Compozite cu fibre de sticlă	84
4.2.1. Densitatea materialului compozit cu fibre de sticlă.	84
4.2.2. Consistența și lucrabilitatea.	85
4.2.3. Rezistența mecanică a compozitelor cu fibră de sticlă.	87
4.3. Compozite cu zgură.	88
4.3.1. Densitatea materialelor compozite cu zgură.	88
4.3.2. Consistența și lucrabilitatea.	90
4.3.3. Rezistența mecanică a compozitelor cu zgură.	93
4.4. Compozite cu fibre de sticlă și zgură.	95
4.4.1. Densitatea materialului compozit cu fibre de sticlă și zgură.	96
4.4.2. Consistența și lucrabilitatea.	96
4.4.3. Rezistența mecanică a compozitelor cu zgură și fibră de sticlă.	97

4.5. Optimizarea compoziției materialelor compozite elaborate	98
Capitolul 5. REZISTENȚA MATERIALELOR COMPOZITE LA AGENȚI CHIMICI	103
5.1. Generalități	103
5.2. Durabilitatea compozitului de referință.	107
5.3. Rezistența în soluții acide.	114
5.4. Rezistența în soluții de alcalii.	130
5.5. Rezistența în soluții de sulfat.	138
Capitolul 6. REZISTENȚA MATERIALELOR COMPOZITE LA ÎNGHEȚ-DEZGHEȚ	150
CONCLUZII GENERALE.	159
Activitatea științifică în cadrul tezei de doctorat.	165
Bibliografie.	167

Mențiune: numerotarea capitolelor, paragrafelor, a figurilor și a tabelelor s-a păstrat ca în teză.

Cuvânt înainte

Prezenta lucrare doctorală constituie sinteza rezultatelor unui demers de cercetare complex și de durată desfășurat pe parcursul mai multor ani de cercetare. Parcurgerea etapelor specifice investigației științifice de la fundamentarea teoretică și proiectarea metodologică până la analiza și interpretarea datelor a fost un efort susținut și un proces exigent, dar necesar pentru a-mi modela atât gândirea academică, cât și maturizarea profesională.

În această provocare am avut privilegiul de a fi ghidată de o persoană de o generozitate intelectuală remarcabilă căreia doresc să îmi exprim întreaga recunoștință, doamna Prof. univ. dr. habil. ing. Maria Harja, care nu a fost doar un coordonator științific, ci un adevărat reper. Disponibilitatea dumneaei constantă de a dezbate cele mai diverse aspecte ale lucrării, sprijinul necondiționat și, mai ales, răbdarea cu care mi-a îndrumat pașii, a transformat această cercetare într-o experiență cu adevărat formativă. Rigoarea și îndrumarea consecventă au fost factori determinanți în structurarea și finalizarea tezei.

Mulțumirile mele se îndreaptă și către comisia de îndrumare: domnul Prof. univ. dr. ing. Igor Crețescu, domnul Conf. univ. dr. ing. Nicolae Apostolescu, doamna Conf. univ. dr. ing. Liliana Lazăr și doamna Conf. univ. dr. ing. Roxana Bucur, pentru sfaturile constructive oferite de-a lungul acestor ani.

La finalizarea prezentei teze de doctorat, îmi exprim profunda recunoștință față de colectivul academic al Universității Tehnice „Gheorghe Asachi” din Iași, instituție în cadrul căreia am beneficiat de un cadru educațional și de cercetare caracterizat prin rigoare științifică, profesionalism și deschidere către performanță academică. Parcursul doctoral a reprezentat un proces complex de acumulare, validare și integrare a cunoștințelor, iar interacțiunea cu mediul universitar a avut un rol determinant în formarea competențelor mele de cercetare și în consolidarea unei abordări metodologice coerente.

Un rol determinant în realizarea activităților de cercetare l-a avut mediul profesional oferit de compania SC Antrepriza de construcții drumuri și autostrăzi SRL, care a asigurat accesul la infrastructura tehnică, la resursele materiale și la suportul logistic necesar desfășurării studiilor experimentale. Contextul organizațional caracterizat prin colaborare interdisciplinară, orientare către inovare și susținerea activităților de cercetare-dezvoltare a facilitat corelarea activității profesionale cu cea academică.

Un aport esențial în finalizarea acestui parcurs doctoral l-a avut suportul moral și emoțional oferit de familie – soțul și copiii mei – precum și de persoanele apropiate. În contextul unui program doctoral caracterizat prin solicitări intelectuale susținute, presiune temporală și provocări inerente activității de cercetare, echilibrul personal a fost menținut prin încrederea, răbdarea și susținerea constantă primite din partea acestora. Contribuția lor a avut un rol fundamental în menținerea motivației și atingerea obiectivelor.

Prezenta teză de doctorat reprezintă rezultatul unui demers științific individual, realizat însă în cadrul unui sistem colaborativ complex, în care suportul instituțional, academic și profesional a fost esențial. Integrarea cunoștințelor teoretice cu aplicațiile practice, utilizarea infrastructurii de cercetare și interacțiunea cu specialiști din domeniu au contribuit la obținerea unor rezultate relevante.

Iași, 2026

INTRODUCERE

Tema tezei de doctorat **”Materiale compozite cu proprietăți specifice”** se încadrează în problematica actuală privind dezvoltarea de noi materiale compozite, rezistente în timp (durabilitate ridicată) prin folosirea și reciclarea unor subproduse.

Un compozit este format din două sau mai multe materiale cu proprietăți diferite, dar care în amestec, deși își păstrează identitatea, formează un compus nou cu proprietăți superioare. Materialul compozit are două faze: o fază continuă (matricea) și o fază discontinuă (particule sau fibre). Pe plan mondial dezvoltarea de noi materiale compozite este în dinamică, venind în întâmpinarea nevoilor actuale, urmărind-se creșterea performanțelor mecanice, greutatea redusă și nu în ultimul rând durabilitate ridicată.

Preocuparea principală a oamenilor de știință ar trebui să fie dezvoltarea de noi materiale, prietenoase cu mediul; de asemenea, conceperea de soluții sustenabile care să permită reciclarea și valorificarea deșeurilor ca materie primă pentru obținerea de noi materiale sau produse. În acest fel, pot fi salvate resursele naturale neregenerabile.

Sticla este unul dintre deșeurile care se rezultă în cantități mari, deoarece aceasta se folosește ca ambalaj pentru diferite produse comerciale. Dacă anumite ambalaje de sticlă au început să fie reciclate prin programul ”garanție reciclare”, deșeurile din sticlă care provin din diferite industrii, cum ar fi industria de geamuri termopan sau cea a fabricării fibrelor de sticlă, nu sunt valorificate, în plus, sunt greu valorificabile, ceea ce determină acumularea în cantități mari a acestor deșeuri, care nu sunt biodegradabile. În ce privește ambalajele de sticlă când se utilizează ca materie primă, sub formă de cioburi sau spărtură de sticlă, temperatura de topire este mai scăzută comparativ cu cea necesară obținerii sticlei din materii prime naturale, ceea ce înseamnă că și volumul gazelor degajate prin arderea combustibililor este redus, ca urmare cantitatea de dioxid de carbon se diminuează cu 20 %, contribuind astfel la limitarea efectelor schimbărilor climatice. Totuși, există categorii de deșeuri care nu pot fi valorificate în același proces tehnologic cum ar fi cele din industria producătoare de geamuri termopan și din industria producătoare de plasă din fibră de sticlă. Primul tip de deșeu, pe lângă sticlă, mai conține și o folie de plastic aflată între două plăci de sticlă, ceea ce face ca deșeul provenit din aceasta industrie să fie și mai greu de reciclat deoarece folia de plastic în industria sticlei este văzută ca impuritate. Alte tipuri de sticlă care nu pot fi trimise către reciclare sunt: sticla provenită de la oglinzi, becurile, veselă, etc.

Utilizarea zgurii de furnal în obținerea de noi materiale reprezintă o importantă direcție de cercetare în contextul actual al dezvoltării durabile și al economiei circulare. Zgura, ca produs secundar al proceselor metalurgice prezintă proprietăți fizico-chimice care o recomandă ca materie primă alternativă în fabricarea cimentului, a betonului sau a altor compozite. Integrarea în matricea compozitelor contribuie nu doar la reducerea consumului de resurse naturale, ci și la diminuarea impactului asupra mediului prin valorificarea deșeurilor industriale. Cu toate acestea, variabilitatea compoziției și a comportamentului în timp impune o analiză riguroasă a caracteristicilor zgurii în paralel cu evaluarea performanțelor materialelor obținute. În acest context, studiul aprofundat al posibilităților de valorificare a zgurii devine esențial pentru asigurarea conformității materialelor obținute și creșterea durabilității compozitelor.

Pentru schimbarea practicilor existente și integrarea proiectării ecologice în teza de doctorat am propus dezvoltarea unor materiale compozite ”prietenoase cu mediu”. Aceste materiale fac parte din variantele puse la dispoziția consumatorilor care doresc să folosească materiale ecologice, el răspunzând multor cerințe de responsabilitate față de mediu, motiv pentru care pot fi utilizate în proiectarea verde.

Pe baza celor prezentate și pe necesitatea de valorificare a deșeurilor cu obținerea de materiale cu valoare adăugată, consider că cercetarea efectuată în cadrul tezei de doctorat este de actualitate,

pentru a veni în sprijinul celor care caută soluții de reciclare și valorificare a deșeurilor. Noutatea și necesitatea studiului sunt demonstrate și de diseminarea rezultate experimentale, obținute în cadrul tezei de doctorat, care au fost publicate în 3 articole științifice în reviste cotate ISI, 1 articol în revistă indexată BDI și 10 lucrări prezentate la conferințe internaționale.

Tema abordată are importanță practică, în studiile experimentale am propus și testat formulări noi pentru obținerea unor materiale compozite cu impact redus asupra mediului, realizându-se un consum redus de materii prime și posibilitatea de implementare în producție. Cercetările prezentate nu au fost realizate la scară de laborator experimental, ci în cadrul unui laborator industrial de testare, ceea ce conferă studiului un grad ridicat de aplicabilitate practică. Această abordare a permis investigarea materialelor și a proceselor în condiții identice de cele reale de obținere, asigurând astfel o mai bună corelare între rezultatele obținute și cerințele din industrie. Prin urmare, datele experimentale obținute reflectă nu doar un comportament teoretic, specific experiențelor de laborator la scară redusă, ci reprezintă rezultate relevante în condiții tehnologice concrete, această abordare prin "transpunere la scară" demonstrând importanța și relevanța rezultatelor obținute.

Teza de doctorat este structurată astfel: introducere, 6 capitole (din care 5 cu rezultate proprii), concluzii generale, contribuții proprii și bibliografie. Teza cuprinde 31 tabele, 89 de figuri și 134 de referințe bibliografice.

Capitolul 1 „Stadiul cercetărilor privind materialele compozite cu proprietăți specifice”, cuprinde studii din literatură cu referire la materialele compozite, materiile prime și principalele deșeuri care pot fi folosite. Se prezintă metodele de valorificare a deșeurilor, gestionarea și efectele utilizării deșeurilor asupra proprietăților materialelor compozite. Ca înlocuitor de agregat se prezintă aspecte teoretice referitoare la deșeurile de geam termopan, pentru compozitele cu fibre se prezintă deșeurile de fibră de sticlă, iar zgura de furnal se folosește pentru creșterea durabilității dar și reducerea emisiilor de dioxid de carbon, în procesul de fabricare a materialelor compozite. O atenție deosebită a fost acordată studiilor din literatură referitoare la obținerea unor materiale compozite cu durabilitate ridicată, prezentându-se rezistența în agenți chimici și la îngheț-dezgheț.

Capitolul 2 „Strategia cercetării pentru obținerea compozitelor cu durabilitate ridicată”, prezintă metodele de caracterizare a materiilor prime și a deșeurilor, metodologia adoptată pentru obținerea materialelor compozite, precum și metodele utilizate pentru caracterizarea compozitelor și determinarea rezistenței la agenți chimici și a rezistenței la îngheț-dezgheț.

În capitolul 3 „Caracterizarea materialelor utilizate pentru obținerea compozitelor cu proprietăți specifice” sunt prezentate rezultatele proprii privind caracterizarea cimentului, a agregatelor, a deșeurilor de geam termopan, a deșeurilor din fibră de sticlă și a zgurii de furnal. Cercetările au fost efectuate într-o manieră unitară, utilizând metode moderne de caracterizare.

Capitolul 4 „Elaborarea și caracterizarea materialelor compozite” este dedicat prezentării detaliate a rezultatelor obținute la scară industrială cu referire la proprietățile materialelor compozite. Aceste proprietăți sunt studiate comparativ cu un amestec de referință, care nu conține adaosuri, pentru diferite amestecuri obținute considerând următoarele influențe: 2, 4, 10 % deșeu din sticlă ca înlocuitor de agregat, 0,2 - 0,5 % deșeu din fibra de sticlă, 2 % - 10 % zgură de furnal. Discuțiile pun accent pe influența adaosurilor asupra proprietăților și, de asemenea, explicarea mecanismelor care au stat la baza rezultatelor obținute. Studiul de optimizare prezentat a permis găsirea unor corelații între constituenții materialului compozit și rezistența la compresiune (proprietate de referință).

În capitolul 5 „Rezistența materialelor compozite la agenți chimici”, s-a realizat un amplu studiu referitor la modificările structurale ca urmare a expunerii la agenți chimici. De asemenea, au fost analizate pierderile de masă în HCl, H₂SO₄, NaOH, soluții de sulfat de sodiu și magneziu.

În capitolul 6 „Rezistența materialelor compozite la îngheț-dezgheț” se studiază pierderea rezistențelor mecanice după 100 de cicluri de îngheț-dezgheț.

În final sunt prezentate **Concluziile generale** unde se redau principalele rezultate obținute,

importanța, noutatea și originalitatea studiilor realizate, precum și contribuțiile personale.

În încheierea tezei de doctorat este prezentată bibliografia care a stat la baza elaborării tezei de doctorat și activitatea științifică susținută în baza contribuțiilor personale.

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Obiectivul principal al tezei de doctorat cu titlul „**Materiale compozite cu proprietăți specifice**” constă în *valorificarea avansată a unor deșeuri de sticlă și zgură de furnal și stabilirea influenței acestora asupra proprietăților materialelor compozite, respectiv asupra durabilității. Durabilitatea materialelor compozite reprezintă capacitatea de a-și menține proprietățile pe termen lung, testată prin rezistența la agenți chimici și la cicluri repetate de îngheț-dezgheț.*

În cadrul tezei de doctorat, prin proprietăți specifice se înțeleg rezistențele mecanice ridicate, precum și rezistența la acțiunea agenților chimici și la ciclurile de îngheț-dezgheț.

Direcțiile de cercetare din cadrul tezei de doctorat au permis atingerea următoarelor obiective specifice:

1. Analiza critică a literaturii de specialitate referitoare la obținerea unor compozite sustenabile cu durabilitate ridicată.
2. Stabilirea metodelor de investigare pentru materii prime, deșeuri și materiale compozite.
3. Obținerea unor compozite sustenabile prin integrarea în compoziție a unor sub-produse/deșeurilor, analizând modul în care acestea pot contribui la creșterea durabilității.
4. Valorificarea deșeurilor de sticlă termopan și a fibrei de sticlă precum și îmbunătățirea proprietăților unui material compozit pe bază de liant mineral folosind ca adaos zgura de furnal.
5. Identificarea unor formulări care reduc inițierea și propagarea defectelor interne, precum microfisurile.
6. Stabilirea relației dintre compoziția materialului și comportamentul în timp, punând accent pe modul în care alegerea materialului de armare sau a adaosurilor influențează rezistența la factori de mediu și sollicitări repetate.
7. Optimizarea formulării materialelor compozite.
8. Evaluarea comportamentului compozitelor în condiții simulate de exploatare: agenți chimici și cicluri repetate de îngheț-dezgheț.
9. Corelarea rezultatelor experimentale pentru a asigura o bază științifică solidă și pentru a permite predicția comportamentului compozitelor în timp.

Rezultatele obținute la scară industrială permit generalizarea acestora și posibilitatea aplicării lor în contexte industriale diferite.

Relevanța practică a compozitelor obținute este impusă de domeniile de utilizare, în special cele industriale, în care durabilitatea ridicată este esențială și, nu în ultimul rând, avantajele formulărilor propuse comparativ cu materialele convenționale.

CAPITOLUL 1.

STADIUL CERCETĂRIILOR PRIVIND MATERIALELE COMPOZITE CU DURABILITATE RIDICATĂ

1.1. CONTEXTUL UTILIZĂRII MATERIALELOR COMPOZITE

Prin definiție, conceptul de “compozit” este atribuit unui sistem complex, alcătuit din mai multe materiale de natură diferită. În această categorie intră o clasă foarte vastă de materiale. Acest lucru este determinat de faptul că posibilitățile de modificare a constituenților de bază, a tehnicilor de fabricare, a nivelului de performanță și costului sunt practic infinite. Compozitele reprezintă unele dintre cele mai larg folosite materiale fiind utilizate în aproape toate domeniile industriale. Importanța lor derivă din capacitatea de a combina două sau mai multe materiale diferite, cu proprietăți distincte, într-o structură nouă care oferă performanțe superioare față de materialele tradiționale utilizate individual și care sunt tot mai utilizate.

Principiul reunirii a două sau mai multe materiale în scopul obținerii unui produs înzestrat cu cele mai bune caracteristici de întrebuințare stă la baza fabricării materialelor compozite. Compozitele sunt sisteme cu o stare de amestec între faze, care sunt în echilibru termodinamic, fără să rezulte o interacțiune cu reacții nedorite.

Ca o definiție generală, ***materialele compozite sunt amestecuri de două sau mai multe componente, ale căror proprietăți se completează reciproc, rezultând un material cu proprietăți superioare celor specifice fiecărui component în parte.*** Pentru materialele compozite este potrivită folosirea noțiunii de sinergie, care înseamnă rezultatul unitar produs prin asocierea și dozarea convenabilă a caracteristicilor unor componente. Prin sinergie defectele unor materiale sunt suplinite de calitățile altora, conferind ansamblului caracteristici pe care nici un component nu le poate avea. Aproape fiecare material poate fi considerat compozit, neexistând materiale fără impurități, defecte, elemente de aliere, tratate superficial sau acoperite.

Deși există o varietate mare de compozite care pot fi utilizate, alegerea unui anumit material este dictată de condițiile concrete, dintre care predomină cele legate de costul de producție și de gradul de complexitatea tehnologiei care poate fi adoptată. Prin proiectarea controlată, materialele compozite pot răspunde unor cerințe foarte precise referitoare la rezistență mecanică, greutate specifică, rezistență la coroziune, durabilitate sau comportament la temperaturi ridicate, ceea ce le face extrem de eficiente și larg utilizate. Un aspect esențial al importanței materialelor compozite este posibilitatea obținerii unor structuri ușoare, dar cu performanțe ridicate, prin aceasta reducându-se consumul de energie și a emisiilor poluante. În același timp, materialele compozite pot fi obținute într-o varietate largă, proprietățile acestora pot fi proiectate încă din faza de concepție prin alegerea matricei, a materialului de armare sau a orientării acestuia.

1.2. COMPOZITE SUSTENABILE CU ADAOS DE DEȘEURI

Compozitele sustenabile cu deșeuri au devenit tot mai importante în contextul actual (Frahata și colab., 2023) marcat de creșterea accelerată a cantităților de deșeuri generate și de necesitatea de a identifica soluții pentru utilizarea eficientă a resurselor și reducerea poluării. Importanța acestor materiale constă în faptul că transformă deșeurile în resurse valoroase, contribuind astfel la reducerea volumului de materiale depozitate și la reducerea poluării solului, apei și aerului. Prin integrarea deșeurilor de origine industrială, agricolă sau urbană în structuri compozite, se creează materiale noi care pot avea proprietăți mecanice, termice sau acustice adecvate pentru diverse utilizări, demonstrând că sustenabilitatea și performanța nu sunt concepte incompatibile. Un rol important al compozitelor cu deșeuri este reintroducerea deșeurilor (sub-produselor) în fluxul productiv, reducând dependența de materii prime și consumurile din procesele de extracție și

prelucrare. Compozitele cu deșeuri pot avea costuri de producție mai mici, materialele secundare (deșeurile) sunt adesea mai accesibile decât cele convenționale. Dezvoltarea și utilizarea acestor compozite determină perceperea deșeurilor ca resurse și nu ca simple reziduuri. Studiile din literatură au demonstrat că compozitele cu deșeuri contribuie la îmbunătățirea performanțelor prin reducerea amprente de carbon și a impactului ecologic (Rajulwar și colab., 2023). Există provocări legate de variabilitatea compoziției deșeurilor și de controlul calității materialelor obținute, însă progresele în cercetare demonstrează potențialul acestor compozite.

1.3. MATERIALE COMPOZITE CU DURABILITATE RIDICATĂ

Necesitatea ca materialele compozite să aibă o durabilitate ridicată este strâns legată de rolul tot mai important al acestora, deoarece cerințele privind performanța, siguranța, eficiența economică și protecția mediului sunt tot mai exigente. Durabilitatea unui compozit se referă pe lângă capacitatea de a rezista solicitărilor mecanice pe termen lung și la comportamentul în condiții de temperatură variată, umiditatea, agenții chimici sau solicitările ciclice repetate. Durabilitatea reprezintă un criteriu important pentru utilizarea compozitelor pe termen lung, fiabilitatea și stabilitatea proprietăților fiind la fel de importante ca performanțele mecanice inițiale. Durabilitatea este corelată cu siguranța în exploatare, degradarea lentă permite predictibilitatea comportamentului compozitului, fără distrugeri bruște.

Utilizarea deșeurilor în structura materialelor compozite oferă posibilitatea de a contribui la creșterea durabilității materialelor. Unele deșeuri îmbunătățesc rezistența la uzură, stabilitatea dimensională sau comportamentul la solicitări ciclice. Utilizarea deșeurilor nu este doar o soluție economică sau ecologică, ci și o oportunitate de a modifica microstructura compozitelor. Durabilitatea ridicată este o condiție fundamentală pentru reciclarea deșeurilor.

Durabilitatea compozitelor este demonstrată prin teste standardizate care evaluează comportarea în condiții agresive de mediu, solicitări mecanice repetate și acțiuni fizico-chimice pe termen lung.

Prin corelarea rezultatelor se poate demonstra în mod obiectiv durabilitatea compozitelor, interpretarea parametrilor precum pierderea de masă, variația modului de elasticitate, a rezistenței la compresiune, sarcina electrică transferată, adâncimea de carbonatare sau expansiunea în mediu de sulfați oferă o imagine completă asupra comportării în timp a materialului.

CAPITOLUL 2. STRATEGIA CERCETĂRII PENTRU OBTINEREA COMPOZITELOR CU DURABILITATE RIDICATĂ

2.1. METODE DE CARACTERIZARE A MATERIILOR PRIME ȘI A DEȘEURILOR

Materiile prime și deșeurile folosite în amestecul de materiale compozite sunt: cimentul, agregatele, deșeu de sticlă și zgură de furnal.

2.2. PROIECTAREA EXPERIMENTELOR – OBTINEREA ȘI COMPOZIȚIA MATERIALELOR COMPOZITE

Pentru obținerea amestecului de material compozit se au în vedere următoarele etape:

- a) Caracterizarea materiilor prime componente determinându-se proprietățile chimice, fizico-mecanice ale cimentului, agregatelor (granulometrie, densitate), și a aditivilor;
- b) Stabilirea amestecului de referință pe baza parametrilor de performanță a materialului compozit. Astfel am stabilit că urmează să fie obținut un material compozit cu o rezistență la compresiune de 20 N/mm^2 , determinată pe un cub standardizat ($150 \times 150 \times 150 \text{ mm}$), cu o

dimensiune maximă a agregatului de 16 mm și o consistență S3.

- c) Stabilirea raportului apă/ciment (a/c) din care calculăm cantitatea de ciment necesară în amestecul de referință și a granulometriei agregatelor, pe baza curbelor granulometrice de referință.

- d) Pregătirea amestecului de materii prime și obținerea materialului compozit.

Pregătirea amestecului de materii prime constă în dozarea acestora prin cântărirea (la balanța tehnică cu o zecimală) a fiecărui sort de agregat, a cimentului, a aditivului și măsurarea volumului de apă.

În amestecul de referință, pentru a obține compozitele cu deșeuri la matricea de bază s-au introdus 2%, 4% și 10% (raportate la masa totală) deșeuri de geam termopan mărunțite, cu dimensiuni granulometrice cuprinse între 2 mm și 6 cm. Ulterior, pentru evaluarea comparativă a influenței tipului de deșeu, s-a analizat impactul introducerii sticlei simple (SS), în diferite clase granulometrice, într-o proporție constantă de 4% din masa amestecului de bază, în vederea determinării efectelor asupra proprietăților fizico-mecanice. Compozițiile materialelor compozite cu deșeu de sticlă sunt prezentate în tabelul 2.1.

Tabel 2.1. Materiale compozite cu deșeuri din sticlă

Tip material	Ciment CEM II/ A-M(S-LL)	Sika plast 3310	Sticlă (SS)	Sticlă termopan (ST)	Sort 1	Sort 2	Sort 3	Apa	a/c
MC Ref	302	1,67	-	0	729	365	729	185	0,61
MC 2ST	302	1,67	-	46,24	729	365	729	185	0,61
MC 4ST	302	1,67	-	92,5	729	365	729	185	0,61
MC 10ST	302	1,67	-	231	729	365	729	185	0,61
MC Ref1	302	1,67	0	-	729	365	729	185	0,61
MC 2SS1	302	1,67	92,5	-	729	365	729	185	0,61
MC 2SS2	302	1,67	92,5	-	729	365	729	185	0,61

În cea de-a doua etapă a studiului experimental a fost analizată influența zgurii de furnal granulate și a fibrei de sticlă asupra performanțelor materialelor compozite.

Astfel, la compoziția de bază s-au introdus adaosuri de zgură de furnal granulată în proporții de 2%, 5% și 10% (raportate la masa totală a amestecului). De asemenea, s-au realizat compoziții în care s-a adăugat fibră de sticlă sub formă de plasă mărunțită, cu dimensiuni de 5–6 cm lungime și 3–4 cm lățime, în proporții de 0,25% și 0,5%. Materialele au fost cântărite conform rețetei stabilite și introduse în malaxor ulterior dozării agregatelor.

Totodată, a fost elaborat un material compozit mixt, conținând 5% zgură de furnal granulată și 0,25% fibră de sticlă, pentru a evalua efectul combinat al celor două adaosuri. În plus, s-a realizat un material compozit în care procentul de 5% zgură granulată de furnal a fost utilizat ca înlocuitor parțial al fracției granulometrice 0–4 mm.

Având în vedere faptul că atât amestecul de bază, cât și amestecurile dezvoltate ulterior au prezentat valori reduse ale lucrabilității, s-a impus reformularea compoziției inițiale. Modificarea a vizat modificarea raportului apă/ciment, ajustarea dozajului de aditiv superplastifiant, precum și recalcularea materialelor de adaos, cu scopul îmbunătățirii lucrabilității amestecului. Raportul apă/ciment a fost majorat de la 0,55 la 0,60, pentru a crește fluiditatea sistemului. Totodată, dozajul aditivului superplastifiant a fost crescut de la 0,8% la 1% din masa cimentului. Zgura de furnal a fost introdusă în proporții de 2%, 4% și 6%, aplicate atât prin adaos la compoziția de bază stabilită, cât și prin înlocuirea parțială a agregatului fin din sortul 0–4 mm.

În ceea ce privește armarea dispersă, procentul de fibră de sticlă utilizat în noile amestecuri a fost stabilit la 0,2% și 0,4%. În tabelul 2.2. se prezintă compozițiile și notațiile materialelor compozite.

Tabelul 2.2. Materiale compozite cu zgură de furnal și fibră de sticlă, kg

Denumire probă	ciment	Sika-plast 3310	zgură	FS	Sort 1	Sort 2	Sort 3	apă	a/c
MC0 Ref	290	1.45			784	421	708	159	0,55
MC0 2Z	290	1.45	47,26		784	421	708	159	0,55
MC0 5Z	290	1.45	118		784	421	708	159	0,55
MC0 10Z	290	1.45	236,3		784	421	708	159	0,55
MC0 0,25FS	290	1.45		5,907	784	421	708	159	0,55
MC0 0,5FS	290	1.45		11,81	784	421	708	159	0,55
MC0 5Z 0,25FS	290	1.45	118	5,9	784	421	708	159	0,55
MC0 5Z 0,25FSM	290	1.45	118	5,9	666	421	708	159	0,55
MC1 Ref	290	2,9			785	421	709	174	0,6
MC1 2Z	290	2,9	47,63		785	421	709	174	0,6
MC1 4Z	290	2,9	95,28		785	421	709	174	0,6
MC1 6Z	290	2,9	142,92		785	421	709	174	0,6
MC1 2ZM	290	2,9	47,6		737,4	421	709	174	0,6
MC1 4ZM	290	2,9	95,27		689,72	421	709	174	0,6
MC1 6ZM	290	2,9	142,92		642,08	421	709	174	0,6
MC1 0,2FS	290	2,9		4,76	785	421	709	785	0,6
MC1 0,4FS	290	2,9		9,52	785	421	709	785	0,6

2.3. METODE DE CARACTERIZARE A MATERIALELOR COMPOZITE

Rezistența la agenți chimici

Ca și medii agresive s-a optat, pe baza standardelor și pe baza literaturii de specialitate pentru compozițiile prezentate în tabelul 2.4.

Tabel 2.4. Reactivi utilizați pentru testare

Nr. crt.	Agent chimic	Concentrație	Reactiv chimic utilizat pentru preparare
1	HCl	5%	Sol. 36,5 % , PA
2	H ₂ SO ₄	5%	Sol. 98%, PA
3	HNO ₃	5%	Soluții 65 %, PA
4	MgSO ₄	50 g/L	MgSO ₄ , heptahidrat, PA
5	Na ₂ SO ₄	50 g/L	Na ₂ SO ₄ , anhidru PA
6	NaOH	30 g/L	NaOH peleți, PA

Probele au fost păstrate în laborator, la temperatura mediului (293 K) timp de 7 zile până la masă constantă, apoi au fost inspectate vizual pentru a îndepărta eventualele muchii sau exces de material. După pregătirea preliminară fiecare probă a fost cântărită la balanța analitică și a fost fotografiată cu microscopul Dino cu soft C. Microscopul digital de tip profesional are o putere de mărire de până la 1000x ce permite vizualizarea, fotografierea sau înregistrarea celor mai mici detalii direct pe computer, imaginile au fost salvate pe calculator.

După expunerea la agenți chimici 7, 14 și 28 de zile probele au fost spălate sub jet de apă, în vederea îndepărtării reactivului de la suprafață, s-au uscat timp de 24 h în atmosferă de laborator, s-au recântărit.

Rezistența la îngheț-dezghet

Se determină scăderea rezistenței la compresiune a epruvetelor încercate la îngheț-dezghet față de epruvetele martor. Materialele compozite, după 28 de zile de la obținere au fost supuse la 100 de cicluri de îngheț-dezghet, după care au fost determinate rezistențele la compresiune.

CAPITOLUL 3. CARACTERIZAREA MATERIALELOR UTILIZATE PENTRU OBTINEREA COMPOZITELOR CU PROPRIETĂȚI SPECIFICE

3.4. CARACTERIZAREA DEȘEURILOR DE STICLĂ UTILIZATE CA ÎNLOCUITOR DE AGREGAT

Sticla a devenit un produs indispensabil în viața cotidiană. Pe măsură ce necesarul de sticlă a crescut, ca urmare a modalităților de folosire, în aceeași măsură a crescut și cantitatea de deșeuri. În prezent sunt utilizate mai multe tipuri de deșeuri industriale la fabricarea de materiale ecologice, care pot înlocui materialele de construcție existente. Dintre diferitele tipuri de deșeuri industriale, sticla este considerată a fi cel mai potrivit substitut ca agregat datorită caracteristicilor fizice. Valorificarea deșeurilor de tip geam termopan a devenit o problemă serioasă și este necesar un efort la nivel global pentru implementarea tehnologiilor pentru reciclarea eficientă a deșeurilor.

Cercetările experimentale au avut ca obiectiv utilizarea deșeurilor de sticlă provenite din industria de geamuri termopan în structura unui material compozit cu clasa de rezistență medie 20 MPa. Deșeul a fost folosit ca înlocuitor de agregat, gradul de înlocuire fiind de 2 %, 4 % și 10 % masice. Aceste procente au fost selectate pe baza experienței proprii și a datelor din literatură, pentru a obține un compozit având clasa de rezistență specificată.

După sortare de dimensiuni, aceste deșeurile din geam termopan se prezintă ca în figura 3.5 sau 3.6. De asemenea, în studiile experimentale s-au folosit deșeuri din geam termopan de granulații diferite (granulație 0 – 2 mm și 4 – 6 mm) așa cum se poate vedea în figura 3.7.



Sort 1 cu dimensiunea de 0 – 2 mm



Sort 2 cu dimensiunea de 2 4 - 6 mm

Figura 3.7. Deșeul din sticlă folosit în studiu

Difractograma confirmă faptul că silica din deșeul de sticlă se află într-o stare vitrificată și nu sub formă de cuarț. Vârfurile de intensitate redusă pot fi atribuite unor impurități sau contaminanți, precum particule de cuarț provenite din praf sau nisip, calcit rezultat din materiale auxiliare sau urme de oxizi metalici din ramă. Aceste faze nu sunt caracteristice sticlei propriu-zise, ci apar ca urmare a proceselor de utilizare, demontare și mărunțire/măcinare a geamului termopan. Compoziția elementală a deșeurilor de geam termopan este prezentată în figura 3.9.

Sticla folosită la ferestre este, în marea majoritate a cazurilor, sticlă sodocalcică.

3.5. CARACTERIZAREA DEȘEURILOR TIP FIBRĂ DE STICLĂ

Pentru a studia influența unor deșeuri asupra durabilității materialelor compozite s-a considerat și fibra de sticlă (FS) tip 160 gr/m². Aceasta fibră este folosită ca element de armare în sistemul compozit de izolare termică. Deșeul se prezintă sub forma de fibre fine de sticlă și rezultă din procesul de obținere (rebuturi, capete, margini, tratament termic necorespunzător), din procesul de "punere în operă" sau la sfârșitul ciclului de viață. În studiu s-au utilizat deșeurile rezultate de la procesul de obținere a plasei (țesere). Probele din fibră de sticlă au fost pregătite pentru analiză. Probele au fost mărunțite, figura 3.11.



Figura 3.11. Modul de prezentare a fibrelor mărunțite la 5 mm

Fibra de sticlă utilizată a avut următoarele dimensiuni între 25 -50 mm.

Caracterizarea morfologică.

Analiza SEM a fibrelor de sticlă este utilizată pentru caracterizarea morfologiei, dimensiunilor și stării suprafeței acestora. Imaginile SEM (figura 3.12) evidențiază faptul că fibrele de sticlă au o morfologie cilindrică, cu diametre relativ uniforme ($12,57 \pm 12,9 \mu\text{m}$) specifice proceselor industriale de fibrilare.

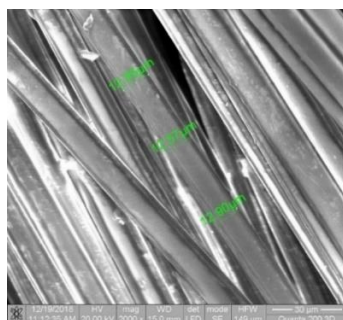


Figura 3.12 Imagini SEM ale fibrei de sticlă

Suprafețele fibrelor sunt netede și compacte, indicând structura amorfă a sticlei. Datorită prelucrării mecanice și termice la probele analizate pot fi observate defecte de suprafață cum ar fi mici exfolieri sau zgârieturi, care pot influența negativ proprietățile mecanice ale fibrelor.

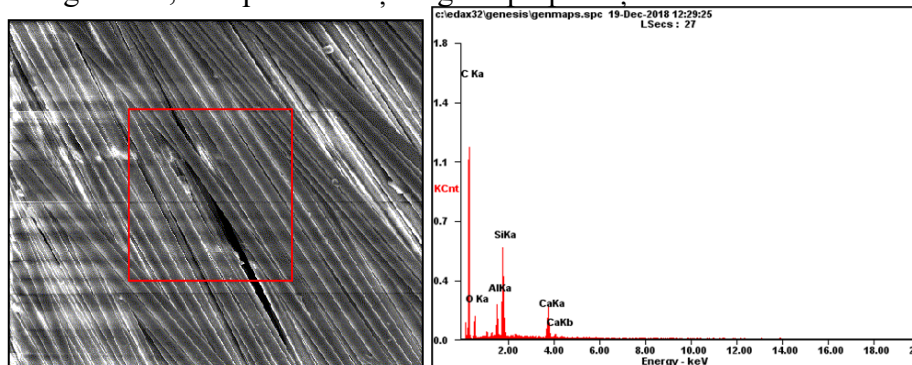


Figura 3.13. Compoziția chimică elementală

3.6. CARACTERIZAREA ZGURII DE FURNAL

Un alt aspect pe care îl vom urmări în acest studiu este în ce măsură zgura de furnal poate îmbunătăți proprietățile amestecului în comparație cu amestecul standardizat.

Caracterizarea zgurii este importantă pentru a stabili potențialul și direcția de valorificare. Caracterizarea implică analiza chimică și mineralogică, microstructura și analize fizico-mecanice.

Analiza SEM

Analiza SEM oferă informații morfologia, textura și gradul de omogenitate al subprodusului rezultat din procesul de obținere a fontei. Pentru stabilirea posibilităților de utilizare a zgurii în compozite s-a determinat mărimea și forma particulelor sunt prezentate în figura 3.16. Imaginile obținute evidențiază o microstructură eterogenă, alcătuită din zone compacte și zone cu aspect poros sau vitros.

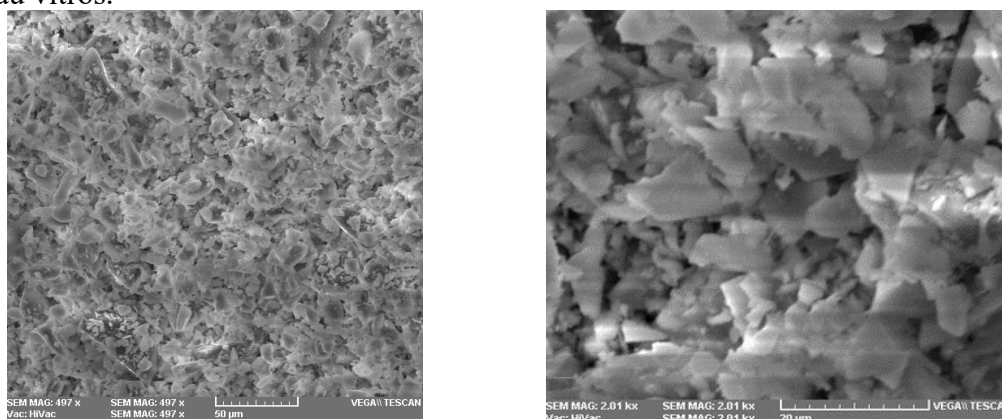


Figura 3.16. Analiză morfologică a zgurii

Analiza elementală

Pentru identificarea elementelor chimice prezente în zgură s-a efectuat analiza chimică elementală, rezultatele obținute sunt prezentate în figura 3.18 și tabelul 3.15.

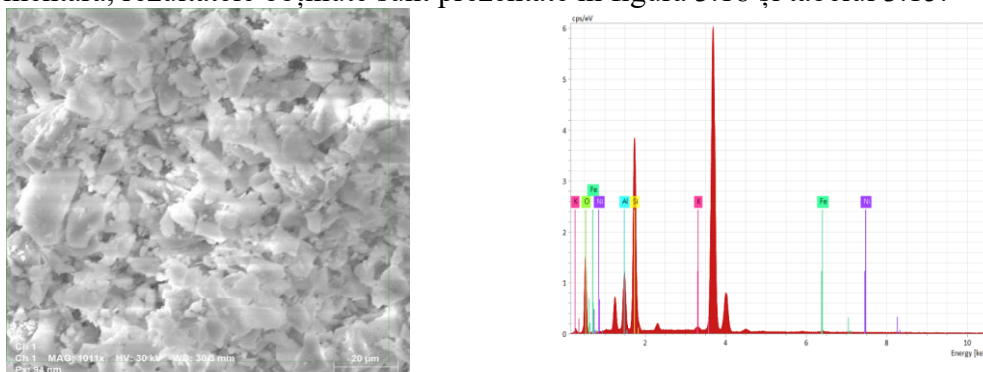


Figura 3.18. Analiza EDAX a zgurii de furnal

Tabelul 3.15. Compoziția chimică a zgurii de furnal

Component (%)	Zgura de furnal	
	Proba 1	Proba 2
SiO ₂	36,87	36,62
Al ₂ O ₃	9,94	9,61
Fe ₂ O ₃	0,51	0,48
CaO	42,75	42,53
MgO	7,45	7,52
SO ₃	1,52	1,32

CAPITOLUL 4. ELABORAREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR COMPOZITE

4.1. COMPOZITE CU DEȘEURI DE STICLĂ CA ÎNLOCUITOR DE AGREGAT

Comportamentul amestecului în care se înglobează deșeul din sticlă (agregate) este apreciat pe baza proprietăților acestuia în stare umedă: densitatea, tasarea, aspectul exterior al amestecului, consistența și lucrabilitatea. Pentru amestecul întărit se studiază densitatea și rezistența la compresiune aspect și comportamentul său într-un mediu agresiv - durabilitatea.

Studiul are ca obiectiv utilizarea deșeurilor de sticlă ca și adaos într-un material compozit pentru economisirea unor resurse naturale. Așa cum s-a prezentat în capitolul 3 s-a folosit sticla simplă – SS și deșeuri de geam termopan – ST. Proprietățile au fost studiate comparativ cu un amestec standardizat care nu conține adaosuri, studiindu-se următoarele influențe:

- ✓ cantitatea de deșeu înglobată, 2 -10 % deșeu din sticlă ca înlocuitor de agregat
- ✓ tipul de deșeu utilizat
- ✓ influența dimensiunilor deșeurilor, pentru un conținut de 4 % SS s-au utilizat sortul 1 0 – 2 mm, respectiv sort 2 având diametre de 4 – 6 mm.

4.1.1. Densitatea materialelor compozite cu deșeu de sticlă ca agregat

Densitatea materialelor compozite care conțin deșeuri de sticlă utilizate ca agregat depinde pe lângă procentul de înlocuire, dimensiunea particulelor de sticlă și de modul de distribuție al acestora în matricea materialului. În general, introducerea deșeurilor de sticlă determină modificarea densității compozitului comparativ cu amestecul de referință, particulele de sticlă influențează gradul de compactare al amestecului și pot genera o structură internă mai poroasă.

Granulozitatea influențează densitatea, când se utilizează particule mici, acestea se pot integra mai bine în matricea materialului, în schimb, utilizarea particulelor de dimensiuni mai mari duce la modificări mai pronunțate ale densității, deoarece compactarea devine mai dificilă și pot apărea goluri în structura materialului.

S-au studiat următoarele influențe: tipul de deșeu, cantitatea de deșeu înglobată și granulometria deșeurilor.

Influența tipului de deșeu

În figura 4.2 este reprezentată densitatea materialelor compozite cu 4% SS și ST, comparativ cu a materialului de referință.

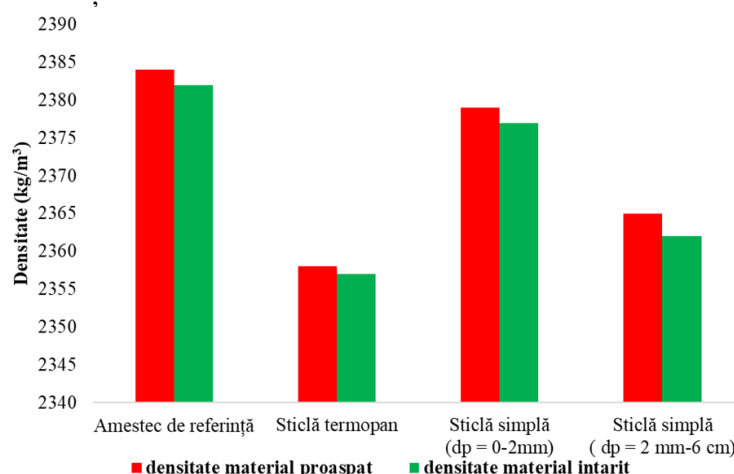


Figura 4.2. Densitatea compozitelor cu diverse tipuri de sticlă utilizate ca agregat

S-a studiat influența tipului de agregat asupra densității materialului în stare proaspătă și în stare întărită pentru amestecul de referință și pentru materialele compozite. Se observă că amestecul de referință prezintă valori ridicate ale densității, atât în stare proaspătă, cât și după întărire. În cazul utilizării deșeurilor de sticlă din termopan (ST), densitatea materialului scade, această scădere poate fi explicată prin diferențele de densitate și prin modul de integrare al particulelor de sticlă în matricea compozitului, care poate conduce la o structură internă mai puțin compactă. Pentru compozitele cu SS cu dimensiunea particulelor de 0–2 mm, valorile densității sunt foarte apropiate de cele ale amestecului de referință, ceea ce sugerează o bună integrare a particulelor fine în structura materialului. În schimb, utilizarea sticlei simple cu dimensiuni ale particulelor cuprinse între 4 mm și 6 cm, determină reducerea densității.

Influența cantității de deșeu înglobată

În figura 4.3 este reprezentată densitatea materialului cu adaos de ST în diferite procente.

Figura 4.3 prezintă variația densității materialului în stare proaspătă și în stare întărită în funcție de procentul de adaos de ST. Se observă că, odată cu creșterea procentului de adaos de la 0% la 10%, densitatea materialului scade.

Pentru compoziția de referință, densitatea materialului proaspăt este cea mai ridicată, iar după întărire se înregistrează o ușoară reducere a valorii, fenomen normal datorat proceselor de hidratare și evaporării apei. Această tendință poate fi explicată prin densitatea mai redusă a particulelor de sticlă comparativ cu agregatele minerale, precum și prin modificarea structurii interne a amestecului. La un adaos de 10%, se observă cea mai mică valoare a densității, diferența dintre materialul proaspăt și cel întărit devenind neglijabilă. Rezultatele indică faptul că introducerea de ST conduce la o scădere cu 1,3% a densității compozitului, fără variații notabile între starea proaspătă și cea întărită.

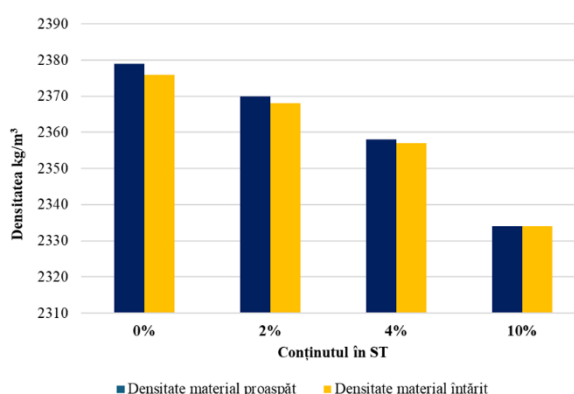


Figura 4.3. Influența cantității de deșeu

Influența granulometriei

În figura 4.4 este reprezentată densitatea materialului compozit fără adaos și a materialului în care am folosit în compoziție cele două tipuri de deșeu din SS, așa cum se observă cu cât deșeurile au o dimensiune mai mare cu atât mai mult densitatea este mai mică.

Figura 4.4. prezintă variația densității materialului în stare proaspătă și în stare întărită pentru compoziția de referință și pentru amestecurile care conțin un adaos de 4% SS cu cele două sorturi granulometrice.

Se observă că amestecul de referință prezintă cele mai ridicate valori ale densității, ceea ce indică o structură compactă. Introducerea SS cu dimensiunea particulelor de 0–2 mm conduce la o ușoară scădere a densității, însă valorile rămân apropiate de cele ale amestecului de referință. În cazul utilizării SS de 4 mm–6 cm, se observă o scădere a densității cu până la 1%. Scăderea poate fi explicată prin faptul că particulele mai mari generează o structură internă mai puțin compactă

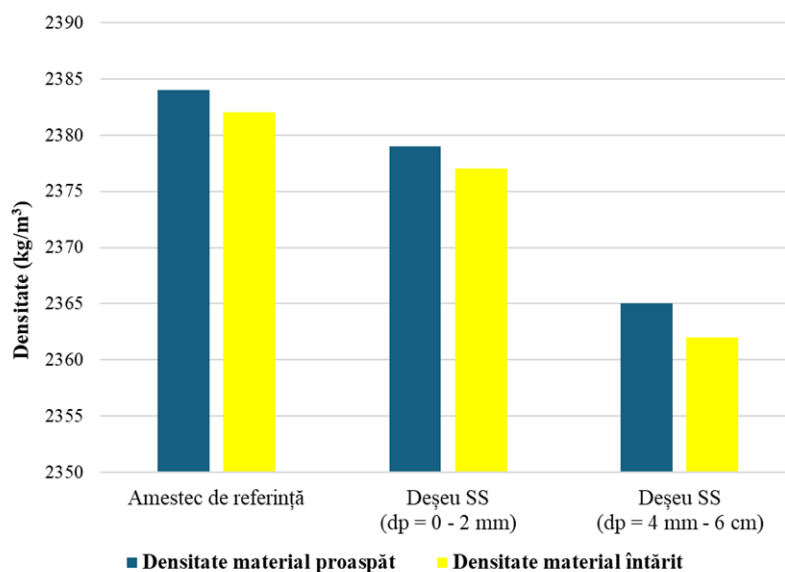


Figura 4.4. Influența granulometriei asupra densității

Utilizarea deșeurilor de sticlă ca agregat reprezintă o soluție eficientă de reciclare, fără a produce modificări ale densității mai mari de 1,4%.

4.1.3. Rezistența la compresiune a compozitelor cu agregate din sticlă

Încercările de rezistență – pot fi folosite ca un criteriu de evaluare a unor proprietăților materialelor compozite, fiind folosite ca măsură a calității acestora.

Influența tipului sticlă folosită ca agregat

În figura 4.9 sunt prezentate datele obținute pentru influența tipului de agregat. Amestecul de referință (MC_Ref) înregistrează o rezistență la compresiune de 30 MPa.

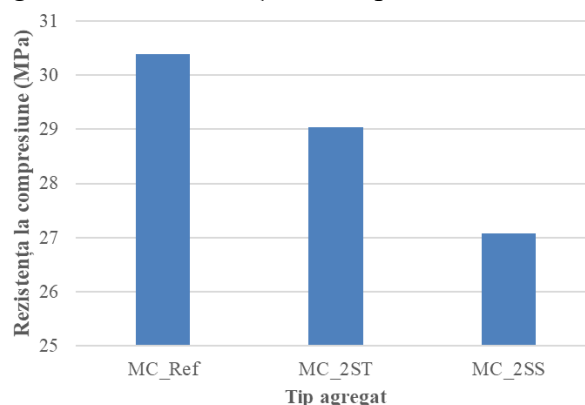


Figura 4.9. Influența tipului de deșeu

În cazul amestecului care conține agregat din sticlă termopan (MC_2ST), rezistența scade la 29 MPa, o reducere mai pronunțată obținându-se pentru amestecul care conține agregat din SS. Rezultatele indică faptul că înlocuirea parțială a agregatelor cu deșeuri de sticlă conduce la o scădere a rezistenței la compresiune, de până la 10%, efectul fiind mai redus în cazul sticlei termopan.

Trebuie remarcat faptul că chiar dacă se constată o diminuare a rezistențelor la compresiune, acestea sunt superioare clasei de referință, cea mai mică rezistență fiind de 27 MPa, valoarea recomandată este de 20 MPa. Se observă că amestecul fără agregat din sticlă are o rezistență la compresiune de 30 MPa. Odată cu introducerea unui adaos de 2% ST, rezistența scade la 29 N/mm², iar creșterea gradului de substituție determină scăderea la 26 MPa pentru 10% deșeu.

Influența conținutului de agregat

În figura 4.10 este prezentată rezistența la compresiune în funcție de procentul de agregat.

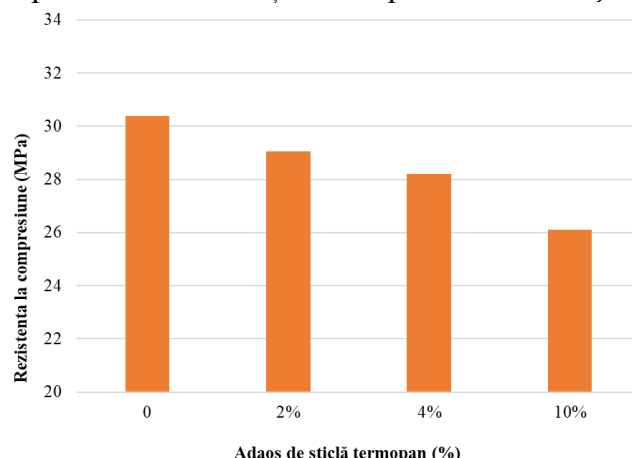


Figura 4.10. Influența procentul de deșeu asupra rezistenței la compresiune

Influența dimensiunii particulelor de agregat

În figura 4.11 se reprezintă rezistența la compresiune în funcție de granulometria agregatului de tip SS. Din grafic se observă că rezistența scade prin introducerea agregatelor de SS, dar granulometria SS nu influențează rezistența la compresiune.

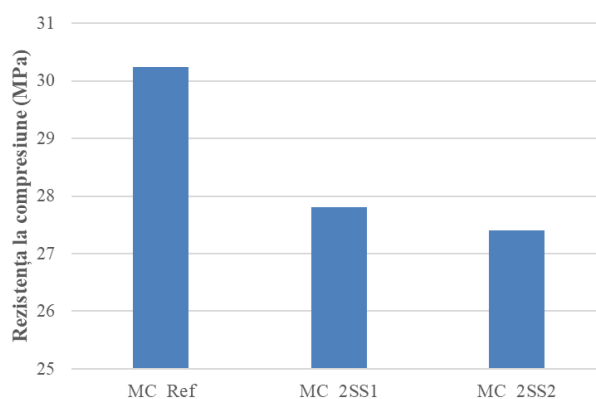


Figura 4.11. Influența dimensiunii particulelor de agregat

4.2. COMPOZITE CU FIBRE DE STICLĂ

4.2.1. Densitatea materialului compozit cu fibre de sticlă

Determinarea densității este esențială pentru evaluarea calității, rezistenței și durabilității materialelor compozite. Densitatea influențează direct absorbția de apă, rezistențele mecanice, rezistența la îngheț-dezgheț sau la agenți chimici. Prin determinarea densității și compararea cu valoarea teoretică, se pot identifica eventuale defecte de compactare, goluri sau dozarea încorectă a componentilor. În figura 4.12 se prezintă valorile densităților materialelor compozite cu fibră de sticlă.

Valorile densității calculate teoretic pentru amestecurile MC0 și MC1 indică o creștere odată cu adaosul de fibră de sticlă (FS). Valorile densității imediat după preparare prezintă fluctuații ușoare, aceste variații pot fi atribuite distribuției neuniforme a fibrelor în amestec în procesul de omogenizare. Chiar dacă din calculul teoretic reiese o mică creștere a densității materialului compozit, însă efectul asupra densităților efective, atât a materialului proaspăt cât și a celui întărit, este nesemnificativ.

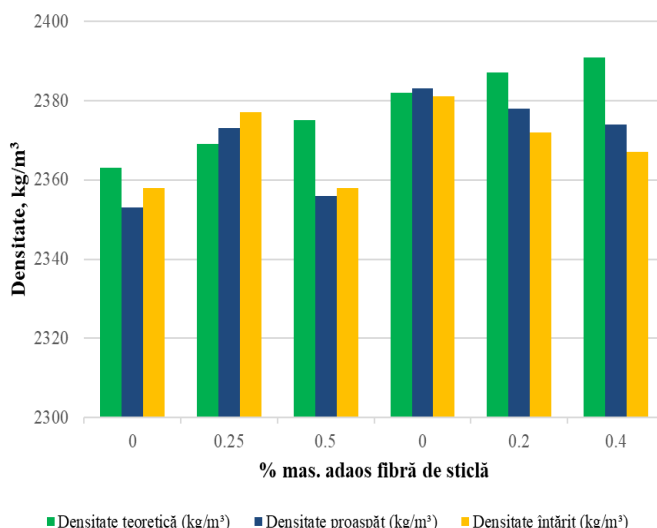


Figura 4.12. Densitatea materialului cu diferite % de FS

Densitățile inițiale și după întărire nu prezintă o dependență de factorii analizați, ceea ce indică că distribuția fibrei și modul de omogenizare au o influență mai importantă decât conținutul de FS. Pentru amestecul cu 0,8% plastifiant, se observă o creștere ușoară a densității pentru compozitul cu 0,25% FS, urmată de o scădere la 0,5% FS.

4.2.3. Rezistența mecanică a compozitelor cu fibră de sticlă

Analiza comparativă a materialelor compozite armate cu fibră de sticlă (FS) evidențiază modificări semnificative atât la nivel de lucrabilitate, cât și la nivelul performanței mecanice, prin raportare directă la materialele de referință corespunzătoare compozitelor cu 0,8%, respectiv 1% plastifiant, figura 4.14. În cazul seriei MC0, introducerea unui procent de 0,25% FS determină o reducere a tasării, de la 30 mm la 10 mm, corespunzătoare unei scăderi de 66,7%. Această variație indică o rigidizare pronunțată a amestecului. Cu toate acestea, rezistența la compresiune are o valoare comparabilă cu a probei de referință (scădere de doar 1,7%), ceea ce demonstrează că un dozaj moderat de fibre nu afectează rezistența materialului la compresiune. Majorarea conținutului de fibre la 0,5% în cadrul aceleiași serii determină scăderea cu 18,7% a rezistenței la compresiune. Această diminuare poate fi asociată cu dificultățile de compactare, ca urmare, pentru seria MC0, un conținut de fibre peste 0,25% poate fi nefavorabil cu referire la performanța la compresiune.

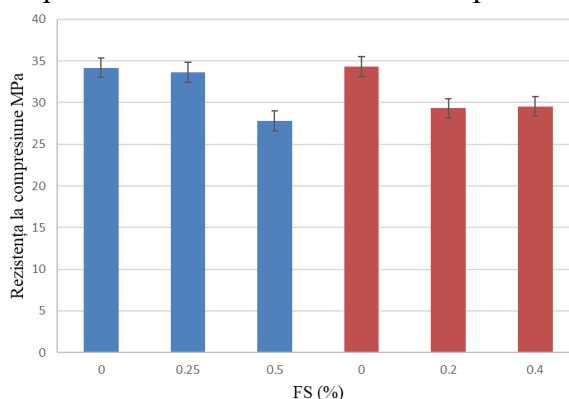


Figura 4.14. Influența fibrei de sticlă asupra rezistenței la compresiune

În ceea ce privește rezistența la compresiune, ambele variante armate ale seriei MC1 înregistrează scăderi moderate, de 14–15% față de materialul de referință. Diferența redusă dintre

0,2% și 0,4% FS sugerează că impactul negativ asupra rezistenței la compresiune apare în principal la introducerea inițială a fibrelor, fără a se accentua proporțional cu creșterea dozajului. Acest fapt confirmă că fibrele influențează lucrabilitatea materialului și mai puțin rezistența la compresiune (Tuncel și Pekmezci, 2019; Zainal și colab., 2024). Analiza efectuată demonstrează că introducerea fibrei de sticlă determină o reducere a lucrabilității pentru ambele serii analizate, efectul fiind mai accentuat în cazul compozitelor cu 1% plastifiant. În ceea ce privește rezistența la compresiune, se constată diminuarea acesteia, reducerea fiind mai pronunțată la doze de fibră peste 0,25%.

4.3. COMPOZITE CU ZGURĂ

Utilizarea zgurii de furnal contribuie la modificarea proprietăților materialelor compozite cum ar fi densitatea dar și la îmbunătățirea unor proprietăți precum durabilitatea, rezistența la atac chimic și reducerea căldurii de hidratare, cu efect pozitiv asupra apariției fisurilor.

4.3.1. Densitatea materialelor compozite cu zgură

Densitatea compozitelor care conțin zgură de furnal depinde de tipul zgurii utilizate, de cantitatea acesteia în amestec și de ceilalți componenți din componența materialului. Zgura de furnal granulată sau măcinată are o densitate mai mică decât agregatele naturale, de aceea introducerea acesteia în compoziția materialelor compozite poate determina o ușoară reducere a densității totale a compozitului. Totuși există și alți factori care influențează densitatea compozitelor cum ar fi gradul de omogenizare sau cel de compactare. În figura 4.15 sunt prezentate valorile densității pentru materialele cu 0,8% superplastifiant.

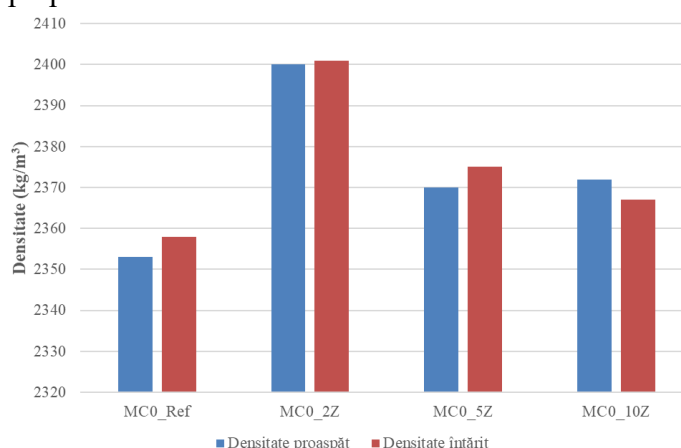


Figura 4.15. Densitatea materialelor compozite cu zgura de furnal

Valorile densității inițiale se încadrează între 2350 și 2400 kg/m³, ceea ce indică o omogenizare bună a amestecurilor și un efect redus al conținutului de zgură asupra densităților. Cu creșterea procentului de zgură în amestec densitatea inițială scade, aceasta rămâne constată la creșterea conținutului în zgură de la 5% la 10%. Deoarece zgura are densitatea mai mică decât a agregatelor naturale literatura de specialitate raportează că adaosul de zgură determină scăderea densității materialelor compozite. Totuși pentru amestecurile analizate experimental se constată o creștere a densității. Aceasta se poate explica prin faptul că un rol important asupra proprietăților îl are și superplastifiantul prin modificarea lucrabilității și a gradului de compactare. Concluzia este confirmată de datele din figura 4.16 în care conținutul de plastifiant a fost crescut la 1%.

Diferențele mici dintre densitatea inițială a materialului și densitatea materialului întărit indică o stabilitate volumetrică bună, acest lucru demonstrează faptul că în masa materialului nu există aer oclus, materialul are o structură internă densă, materialul fiind omogen și stabil. Densitățile mai reduse ale materialelor după întărire pot fi explicate prin procesele care au loc în

timpul hidratării, unul dintre principalele motive este formarea porilor în structura materialului. În timpul hidratării o parte din apa de amestec nu este consumată în reacțiile chimice, aceasta se evaporă formând pori capilari, ceea ce duce la creșterea microporozității și implicit la scăderea densității. Creșterea redusă (0,3-0,4%) a materialelor cu zgură comparativ cu materialele de referință poate fi explicată prin faptul că zgura a fost adăugată suplimentar în amestecul inițial.

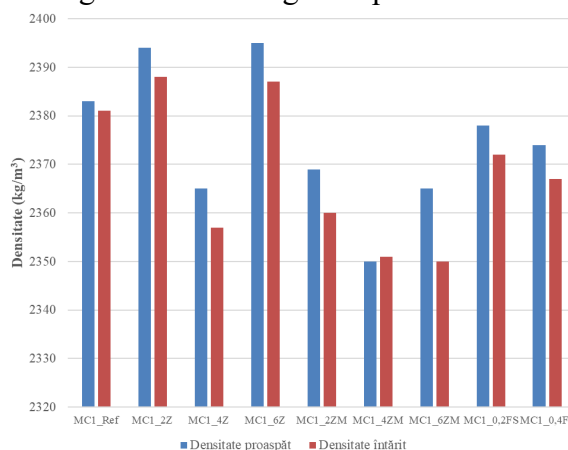


Figura 4.16. Densitatea materialelor cu zgură

Cu toate că există modificări în ceea ce privește densitatea materialelor cu zgură, clasa de densitate nu se modifică.

4.3.3. Rezistența mecanică a compozitelor cu zgură

În seria primului amestec MC0 se observa o scădere graduală a rezistenței la compresiune odată cu creșterea conținutului de zgură de furnal granulată, figura 4.20.

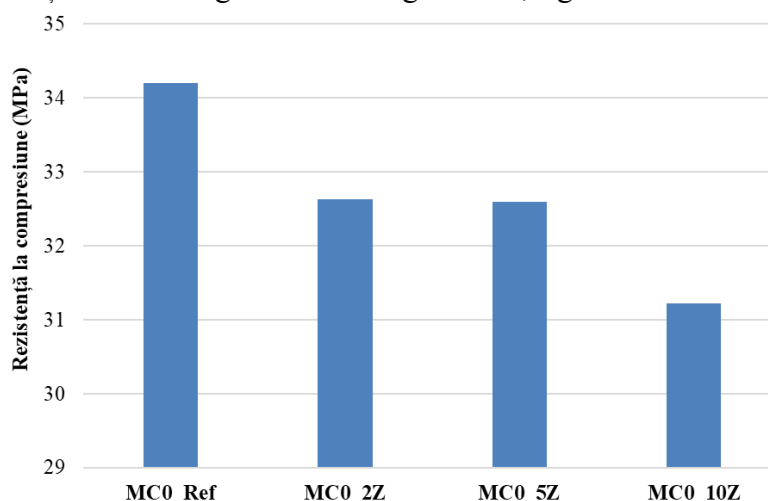


Figura 4.20. Rezistența la compresiune la 28 de zile pentru amestecurile din seria MC0

Dacă rezistența la compresiune a materialului compozit de referință MC0_Ref este de 34,20 MPa valorile rezistențelor scad progresiv până la 31,22 MPa pentru MC0_10Z odată cu creșterea procentului de zgură de furnal. Scăderea rezistenței la compresiune între materialul de referință și materialul compozit cu 10% adaos de zgura de furnal este de 8,7%. Deoarece cantitatea de ciment nu a fost modificată, scăderea rezistenței nu poate fi atribuită unui efect de diluție, ci este mai probabil asociată cu modificarea distribuției granulometrice și reducerea gradului de compactare studiul tasării a indicat o reducere a acesteia de la 30 mm la 10 mm.

În seria MC1 comportamentul este diferit materialul de referință prezintă o rezistență de 34,32 MPa, iar la introducerea unui procent de 2% zgura în amestecul MC1_2Z, rezistența crește semnificativ ajungând la 40,59 MPa (cu 18, 3% mai mult decât referința), figura 4.21.

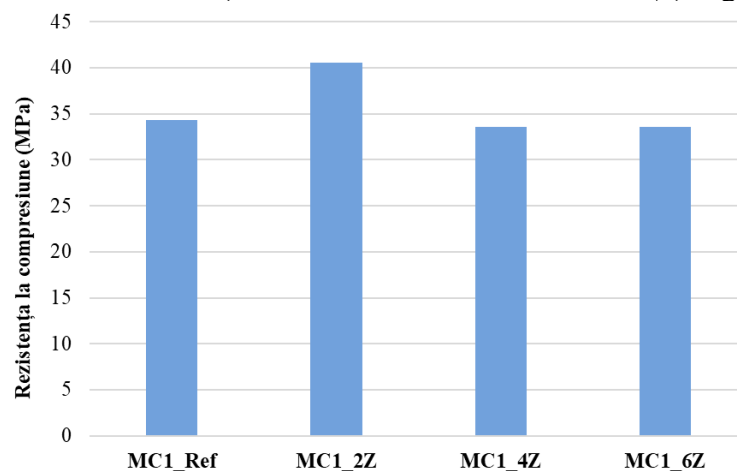


Figura 4.21. Rezistența la compresiune a materialelor compozite cu adaos de zgură de furnal

Întrucât cantitatea de ciment rămâne constantă în amestec această creștere poate fi explicată prin umplerea golurilor microstructurale de către particulele fine de zgură, reducerea porozității capilare și proprietatea zgurii care în reacție cu apa se transformă într-un liant.

Prin creșterea conținutului de zgură (MC1_4Z și MC1_6Z), rezistența la compresiune are valori apropiate de martor (33,62 MPa). Aceasta sugerează că beneficiul asupra compresiunii adus prin dozajul de zgură este estompat de reducerea lucrabilității amestecului și posibila apariție a golurilor de aer. Prin urmare, în seria MC1 se poate identifica un procent optim de zgură, corespunzător amestecului cu adaos de zgură de furnal de 2%.

În seria MC1_ZM zgura substituie parțial nisipul modificând structura granulometrică a amestecului. Rezultatele indică o scădere progresivă a rezistenței la compresiune odată cu creșterea procentului de zgură de furnal care înlocuiește nisipul așa cum este prezentat în figura 4.22.

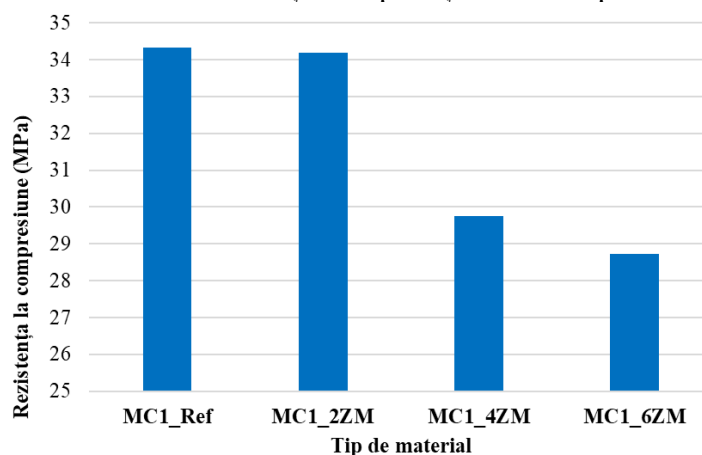


Figura 4.22. Rezistența la compresiune a compozitelor cu adaos de zgură ca înlocuitor de agregat fin

Se observă că amestecul de referință (MC1_Ref) are o rezistență la compresiune, de 34,3 MPa, iar în cazul amestecului MC1_2ZM, rezistența rămâne foarte apropiată de cea a amestecului de referință. Creșterea conținutului de zgură determină o diminuare a rezistenței fapt explicat prin reducerea lucrabilității și a densității. Indiferent de gradul de substituție valorile rezistențelor la compresiune sunt mai mari de 20 MPa.

4.4. COMPOZITE CU FIBRE DE STICĂ ȘI ZGURĂ

Datele experimentale a compozitelor cu zgură nu au condus la o creșterea a rezistențelor la compresiune, de aceea în amestec alături de zgură s-a introdus și deșeu de fibră de sticlă pentru a studia efectul celor două tipuri de deșeuri. Compozitele zgură și fibre de sticlă sunt materiale utilizate pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice dar și durabilitatea. Fibrele de sticlă au rolul de armare, crescând rezistențele mecanice. Zgura, folosită ca adaos contribuie la îmbunătățirea rezistenței la agenți chimici. În plus, utilizarea zgurii valorifică deșeuri industriale, reducând impactul asupra mediului. Deoarece introducerea unui conținut ridicat de zgură (studiul a fost realizat în intervalul 0-10%) a avut a determinat reducerea ușoară a proprietăților, pentru a studia efectul suplimentar datorat introducerii fibrelor s-a ales ca procent de zgură în amestec valoarea de 5%. Pe de altă parte, fibrele de sticlă pot avea efecte negative asupra lucrabilității, de aceea procentul considerat a fost de 0,25%.

4.4.1. Densitatea materialului compozit cu fibre de sticlă și zgură

Din analiza comparativă a densităților se observă că introducerea a 5% zgură de furnal și 0,25% fibră de sticlă determină o creștere a densității, figura 4.23.

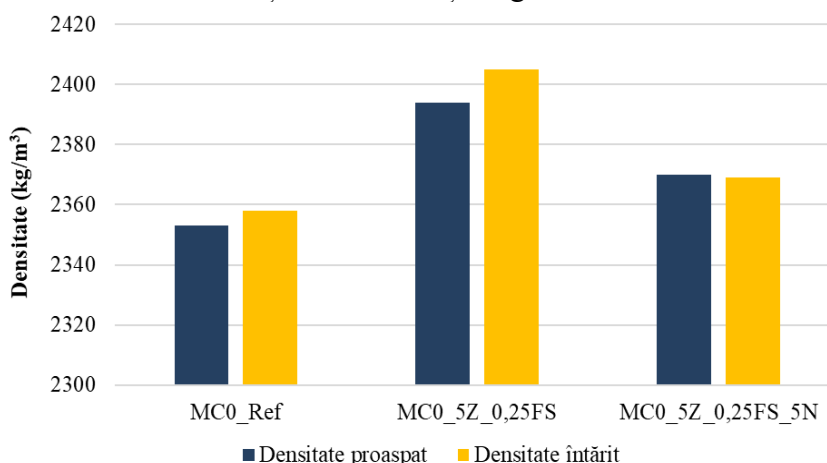


Figura 4.23. Densitatea amestecului cu zgură de furnal și fibră de sticlă

În compozitele analizate zgura a fost folosită ca adaos suplimentar sau ca înlocuitor de agregat fin (nisip), pentru un conținut de superplastifiant de 0,8%. Rezultatele experimentale obținute demonstrează că introducerea zgurii ca adaos suplimentar determină o creștere a densității cu 2% în comparație cu proba martor. Creșterea densității demonstrează obținerea unui material compact, fără aer oclus, iar apariția microfisurilor în procesul de maturare este diminuată de prezența fibrelor de sticlă. Dacă zgura este folosită ca înlocuit de agregat fin valorile densității sunt apropiate de a probei martor.

4.4.3. Rezistența mecanică a compozitelor cu zgură și fibră de sticlă

Rezistența la compresiune la 28 de zile a materialului de referință a fost de 34,20 MPa (figura 4.25). Introducerea zgurii de furnal și a fibrelor de sticlă a condus la o creștere a acestei valori, până la 34,80 MPa, creșterea fiind de 1,75%.

Această evoluție este rezultatul adaosului de zgură care a dezvoltat proprietatea de liant în contact cu faza lichidă și a fibrei de sticlă care a format o rețea limitatoare a microfisurilor și a contribuit la redistribuirea uniformă a tensiunilor.

Pentru compozitul în care zgura de furnal substituie aceeași cantitate de nisip s-a înregistrat o creștere semnificativă a rezistenței la compresiune, până la valoarea de 39,09 MPa, peste 14 % față de materialul de referință. Creșterea demonstrează efectul pozitiv a zgurii de furnal și a fibrelor de sticlă asupra rezistențelor mecanice.

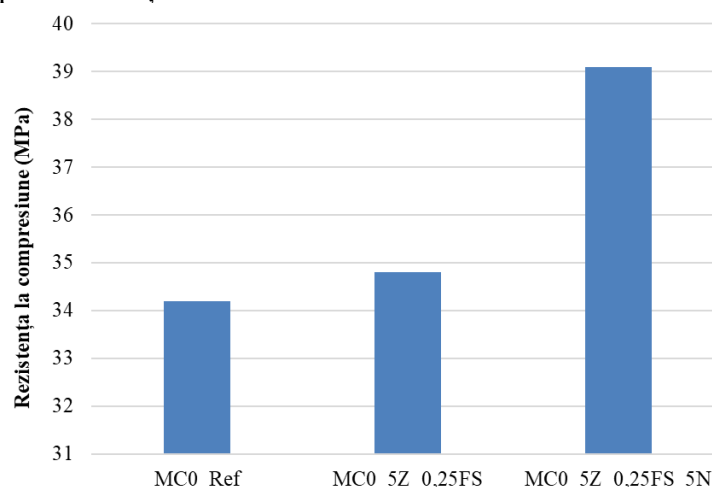


Figura 4.25. Rezistența la compresiune a materialului cu zgură de furnal și fibră de sticlă din seria MC0

Ca și în cazurile analizate anterior trebuie menționat faptul că se așteaptă o creștere a rezistențelor în timp, cunoscut fiind efectul puzzolanic al zgurii. La 90 de zile rezistența la compresiune a compozitelor cu zgură și fibre de sticlă a crescut la 46.2 MPa.

4.5. OPTIMIZAREA COMPOZIȚIEI MATERIALELOR COMPOZITE ELABORATE

Optimizarea compoziției compozitelor folosind programul Minitab se realizează prin aplicarea metodelor statistice și a proiectării experimentelor pentru a identifica proporțiile optime ale componentelor din compozit. Prin introducerea variabilelor precum procentul de zgură și aditiv se pot analiza influențele acestora asupra proprietăților compozitului, cum ar fi rezistența la compresiune, lucrabilitatea sau durabilitatea. Minitab permite modelarea relațiilor dintre factori și răspunsuri, realizarea analizelor ANOVA și generarea suprafețelor de răspuns, facilitând astfel determinarea combinației de parametri care oferă performanțe optime și un consum redus de resurse. În tabelul 4.1 se prezintă matricea experimentală folosită în studiu.

Tabelul 4.1. Matricea experimentală de planificare a experimentelor

	Variabile independente		Răspunsul Sistemului
Nr.	X ₁	X ₂	Y
1	-1 (0.8)	-1 (2)	32.63
2	1 (1)	1 (8)	33.62
3	-1 (0.8)	1 (8)	31.22
4	1 (1)	-1 (2)	40.59
5	-1 (0.8)	0 (5)	32.60

6	1 (1)	0 (5)	34.8
7	0 (0.9)	-1 (2)	33.41
8	0 (0.9)	1 (8)	30.73
9	0 (0.9)	0 (5)	39.09
10	0 (0.9)	0 (5)	39.15

Criteriul în raport cu care s-a realizat modelarea/optimizarea pe baza răspunsurilor sistemului este Rezistența la Compresiune la 28 zile (MPa), care s-a determinat experimental pentru fiecare material compozit realizat în condițiile specificate în teza, la care s-au variat cele două variabile X_1 , X_2 , în conformitate cu matricea experimentală prezentată în tabelul 4.1.

Modelarea rezistenței la compresiune a compozitelor

Datele din matricea experimentală prezentată în tabelul 4.1 au fost procesate în vederea obținerii unui model de regresie liniară folosind software-ul MINITAB, obținându-se următoarea ecuație:

$$Y_{\text{pred}} = 36.9 + 2.09 x_1 - 1.84 x_2 - 0.93 x_1 x_1 - 2.56 x_2 x_2 - 1.39 x_1 x_2 \quad (4.2)$$

În urma analizei matematice a coeficienților termenilor de regresie s-a observat că ambele variabile și respectiv interacțiunile lor sunt nesemnificative ($p > 0.05$), ceea ce poate fi explicat prin diferențele mici de variație asupra răspunsului sistemului la schimbarea condițiilor experimentale pentru marea majoritate a testelor considerate în matricea experimentală. Modelul obținut nu reușește să modeleze cu fidelitate datele experimentale, astfel valorile calculate cu ajutorul modelului obținut (Y_{pred}) sunt prezentate comparative în matricea din tabelul 4.3., diferența față de valorile experimentale putându-se observa că variază cu ± 2.08 în termeni de eroare absolută, cu erori relative de $\pm 5.66\%$, valoare care depășește eroarea maximă admisibilă de $\pm 5\%$.

Cu toate acestea, am considerat ca modelul obținut chiar dacă nu poate fi validat, ar putea fi de folos (considerând că erorile sunt în limite rezonabile (tabelul 4.3)) pentru reprezentarea grafică a răspunsului sistemului (figura 4.26), ceea ce ar permite observarea comportamentului acestuia și chiar localizarea vizuală a unei regiuni de optim $0.9 \leq X_1 \leq 1$ și $-0.83 \leq X_2 \leq -0.45$, ceea ce corespunde următoarelor variabile reale, calculate pe baza relației (4.1).

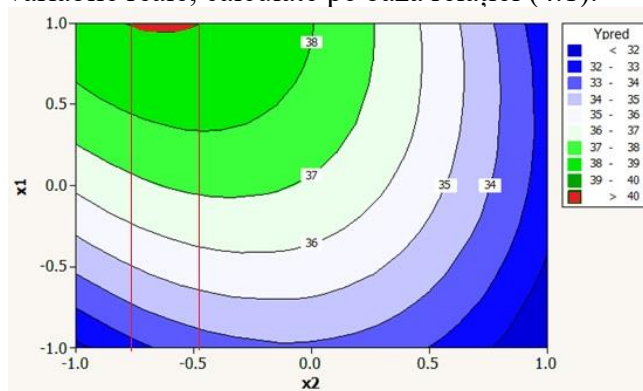


Figura 4.26. Curbele de contur (Y-valori reale; X_1 , X_2 –valori codate)

În urma calculului a reieșit o valoare a optimului în jurul valorii de 40, localizat pentru condițiile de operare reale: $0.99 \leq Z_1 \leq 1.00$ și $2.51 \leq Z_2 \leq 3.65$. Se observă o bună concordanță a

modelului cu valorile reale, așa cum se poate vedea în experimentul 4 din tabelul 4.3. Din figurile 4.26 și 4.27 se poate observa că operarea sistemului la nivelurile extreme pentru variabile (-1 sau 1, valori codate), conduce la minimizarea răspunsului sistemului.

Pe măsură ce valoarea variabilelor se apropie de nivelul central (0, valoare codată), răspunsul sistemului crește. Cu alte cuvinte, operarea sistemului în condiții moderate pentru variabile (valori codate apropiate de 0) asigură o performanță superioară de 37 MPa (apropiată de zona de maxim menționată anterior unde performanța ajunge la 40 MPa). Astfel, în funcție de dezideratele tehnologice/economice, se poate selecta domeniul de operare optim. În figura 4.28 se prezintă efectul variabilelor și interacțiunilor acestora asupra valorii lui Y.

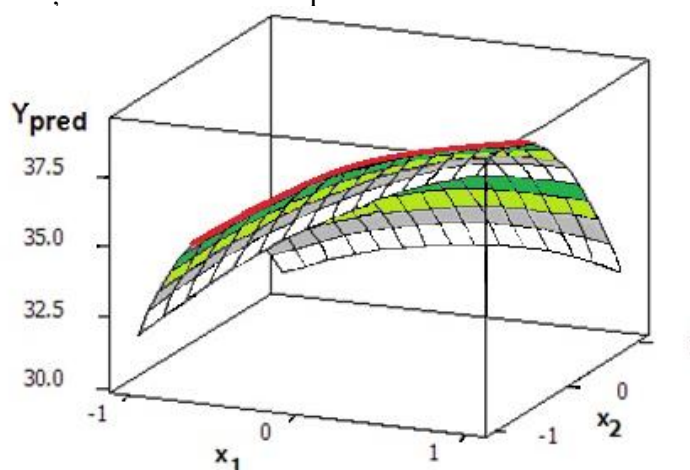


Figura 4.27. Suprafață de răspuns (Y-valori reale; X1, X2 –valori codate)

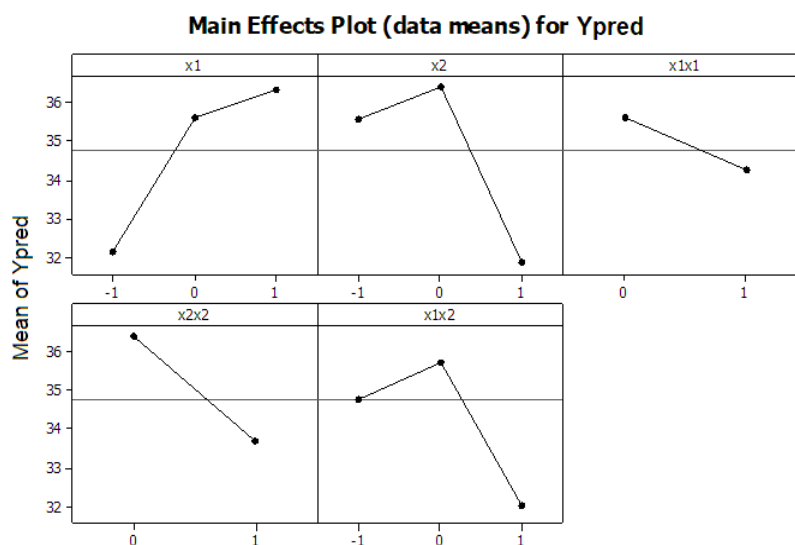


Figura 4.28. Efecte ale variabilelor și interacțiunilor acestora asupra valorii lui Y.

Se observă că se pot adopta următoarele valori optime pentru condițiile experimentale: $Z_1 = 1.00$, iar pentru $Z_2 = 3.08 \sim 3.1$ ca o valoare medie între valoarea inferioară și cea superioară a intervalului de variație a variabilei Z_2 , pentru care s-a localizat zona de maxim pentru Y, adică acolo unde valoarea rezistenței la compresiunea la 28 zile tinde către 40 (MPa), fapt care a fost confirmat și experimental ca fiind de = 39.3 MPa.

CAPITOLUL 5. REZISTENȚA MATERIALELOR COMPOZITE LA AGENȚI CHIMICI

5.1. INTRODUCERE

Rezistența la agenți chimici a materialelor compozite definește durabilitatea, deoarece materialele compozite sunt frecvent expuse unor medii agresive în care interacțiunile chimice dintre fazele constitutive ale materialului și agenții din mediul înconjurător pot conduce la degradări progresive. Stabilitatea chimică a materialelor compozite depinde de compoziția și microstructura pastei de ciment, de natura agregatelor și de gradul de compactitate al materialului. Degradarea chimică are ca efect modificări ale compoziției materialului compozit, prin dizolvarea sau transformarea unor faze hidratate și prin apariția unor produși de reacție care generează expansiuni, fisurări sau pierderi de masă.

Cel mai frecvent mecanism de degradare chimică este atacul acid. Acizii reacționează cu compușii bazici din matricea cementoasă, în special cu hidroxidul de calciu, cu componentele calcaroase ale cimentului (dacă se utilizează ciment cu adaosuri de calcar) sau a agregatelor, conducând la dizolvarea acestora și la formarea de săruri solubile. Reacțiile de neutralizare determină o scădere a pH-ului, ceea ce determină distrugerea treptată și a gelului C-S-H, responsabil de rezistențele mecanice ale compozitelor. În timp reacțiile avansează, structura materialului se modifică, iar stratul de la suprafață se poate desprinde. Degradarea prin formarea de săruri solubile sau desprindere de material se cuantifică prin pierderi de masă.

Un alt mecanism important este atacul sulfat, care apare în prezența ionilor sulfat proveniți din ape industriale, ape subterane sau din soluri. În acest caz, ionii sulfat reacționează cu alumiinați hidratați ai cimentului, conducând la formarea unor compuși cum ar fi etringitul sau ghipsul. Fiind compuși hidratați au un volum mai mare decât fazele inițiale, de aceea pot genera apariția unor tensiuni interne, expansiunea sau fisurarea, măsura în care se formează acești compuși poate fi, de asemenea, determinată prin modificările de masă. Microfisurile care apar facilitează pătrunderea agenților agresivi, accelerând procesul de degradare. În timp, aceste transformări pot conduce la pierderi de material, exfoliere și deteriorarea progresivă a compozitului.

Metoda de determinare a rezistenței la agenți chimici prin monitorizarea modificărilor de masă este o metodă directă pentru aprecierea gradului de degradare superficială și a solubilizării fazelor constitutive. Avantajul metodei constă în faptul că este simplă, oferind posibilitatea de a compara comportarea mai multor compozite în condiții identice de expunere. Pentru o interpretare corectă, rezultatele gravimetrice sunt corelate cu observațiile vizuale/microscopice.

Încercările s-au realizat pe probe având compozițiile prezentate în tabelul 5.1. maturate până la 28 de zile, astfel încât structura internă a matricei să fie suficient de stabilizată înaintea expunerii la agentul agresiv. După maturare, probele sunt curățate superficial și uscate la masă constată pentru cântărirea inițială. Fiecare probă s-a cântărit cu o balanță de precizie, iar valorile obținute se consideră masă inițială. După determinarea masei inițiale, probele sunt introduse în soluțiile agresive selectate pentru simularea mediului chimic din aplicații industriale, tabel 5.2. Alegerea agenților chimici a urmărit studiul atacului acid, fiind utilizate soluții de acid sulfuric și acid clorhidric, baia de imersie fiind menținută la o aciditate controlată, dizolvarea fazelor bazice din matrice favorizează neutralizarea agentului chimic. Pentru investigarea comportării în medii saline s-au utilizat soluții de sulfați, iar pentru medii puternic alcaline a fost folosită o soluție de NaOH. Pentru toate soluțiile volumul de soluție raportat la suprafața probei, temperatura și concentrația soluției s-au menținut constante, deoarece influențează viteza reacțiilor chimice.

Pentru soluții s-au preparat 2,5-3 L, astfel încât probele să fie perfect imersate. Probele pregătite sunt introduse în soluțiile, preparate în prealabil, Cuvele cu soluțiile de testare sunt acoperite pentru a evita eventualele evaporări și sunt păstrate la nișă.

Tabelul 5.1. Compozițiile considerate pentru rezistența la agenți chimici

	Ciment CEM II (A-LL) 42,5,R	Aditiv	zgura	FS, %
MC1_2Z	290	2,9	2	
MC1_4Z	290	2,9	4	
MC1_2ZM	290	2,9	2	
MC1_4ZM	290	2,9	4	
MC1_0,2FS	290	2,9		0,2
MC1_0,4FS	290	2,9		0,4

Tabelul 5.2. Tipul și concentrația agenților chimici

Tip mediu	Reactiv	Concentrație
acid	H ₂ SO ₄	5 %
	HCl	5 %
alcalin	NaOH	(30 g/L)
sulfat	Na ₂ SO ₄	(50 g/L)
	MgSO ₄ .	(50 g/L)

Expunerea propriu-zisă se realizează prin imersarea totală a probelor în soluțiile agresive, pentru intervale prestabilite, s-a asigurat 4 mm soluție deasupra probelor, figura 5.1. Pe durata testării, soluțiile au fost înlocuite periodic pentru a păstra compoziția constantă. La intervale de 7, 14 și 28 de zile probele au fost extrase din soluție pentru evaluarea modificărilor de masă. Procedura de pregătire a fost identică, astfel suprafețele probelor s-au clătit ușor sub jet de apă, pentru îndepărtarea soluției aderente și oprirea reacțiilor la suprafață, după care s-au așezat pe hârtie de filtru și au fost lăsate la uscare, în condiții de laborator timp de 24 de ore.

Pierderea de masă se calculează ca raport între diferența dintre masa inițială și masa la momentul analizat și masa inițială, exprimată în procente. Interpretarea datelor nu a fost limitată la semnul variației de masă, ci a fost corelată cu observațiile vizuale și modificările microstructurale, observate la microscop.

Vasele au fost inspectate de câteva ori pe zi pentru a vedea dacă sunt modificări ale culorii soluțiilor, sau ale nivelului soluțiilor. Dacă a fost cazul s-au prepară soluții proaspete pentru înlocuirea soluțiilor în care au apărut modificări. În testele efectuate doar soluția de HCl a fost schimbată de câte 2 ori în intervalul de 7 zile.

Validitatea rezultatelor depinde de reproductibilitatea condițiilor de încercare, astfel fiecare probă/tip agent chimic a fost testată pe minim 3 epruveta pentru a calcula o valoare medie reprezentativă și pentru a reduce influența eterogeneității materialului.

5.2. DURABILITATEA COMPOZITULUI DE REFERINȚĂ

Calitatea inițială a materialelor este esențială în asigurarea unei durabilități corespunzătoare. Cauzele principale care influențează negativ durabilitatea, sunt: dizolvarea chimică, gelivitatea, permeabilitatea, reacția agregatelor, carbonatarea, solicitările exterioare, cristalizarea sărurilor și absorbția de apă.

Proba de referință are un aspect relativ omogen, de asemenea, se observă posibilitatea ca la suprafața de contact pe lângă matricea cementoasă să fie și agregate. Inițial că probele au un aspect uniform fără concavități sau crăpături de suprafață.

Compozitul de referință a fost imersat, în diverși agenți chimici, iar imaginile microscopice după 7, 14, respectiv 28 de zile de imersie sunt prezentate în figurile 5.3 – 5.4.

H_2SO_4



HCl



NaOH



Na_2SO_4



MgSO₄.



Figura 5.5. Imagini ale compozitului de referință după 28 zile de imersie

În cazul rezistenței în acizi structura observată în imaginile microscopice poate fi interpretată ca rezultatul procesului de dizolvare selectivă a anumitor faze din material. Atacul acid determină îndepărtarea componentelor mai reactive din compozit, în imagini observându-se zonele mai rezistente chimic. Aspectul granular sugerează existența agregatelor care au rezistat acțiunii acidului, în timp ce spațiile gri și cavitățile rotunjite indică zone în care materialul a fost dizolvat sau îndepărtat în timpul reacției chimice. Pe măsură ce reacția progresează, aceste zone de reacție devin goluri sau fisuri, ceea ce conferă suprafeței un aspect neregulat.

În cazul atacului în soluții de sulfat în imaginile microscopice se observă o structură granulară formată din agregate fine, peste care apar zone cu granule mai mari de culoare ușor gălbuie. Structura este poroasă și neuniformă, ceea ce indică faptul că materialul a fost afectat de reacția chimică. În urma atacului în soluții de sulfat, anumite faze ale materialului reacționează mai intens, ceea ce conduce la modificarea microstructurii și la formarea unor produse secundare de reacție, granulele rotunjite pot reprezenta produsele de reacție, care au tendința de a precipita și de a crește sub formă de agregate sferice, depunându-se pe suprafață sau în pori. Prezența simultană a zonelor poroase și a depuneri sferice sugerează că procesul implică dizolvarea, dar și precipitare ulterioară a compuși formați, fenomen caracteristic reacțiilor în medii sulfatice.

În soluții bazice proba de referință nu suferă modificări morfologice, datorită caracterului bazic al matricei. Imaginile demonstrează o degradare microstructurală caracterizată prin dizolvare selectivă și formarea unei rețele de pori și cavități. Gradul de degradare depinde de tipul agregatului și mai puțin de timpul de expunere, modificările cele mai pronunțate având loc în primele 7 zile de expunere.

5.3. REZISTENȚA ÎN SOLUȚII ACIDE

Printre factorii care pot afecta în mod semnificativ performanța materialelor se numără acțiunea soluțiilor acide, întâlnite în mediile industriale, în apele uzate sau în anumite condiții naturale. În aceste situații, materialele sunt supuse unor procese de degradare chimică ce pot influența integritatea structurală și scăderea duratei de viață a materialelor. Materialele compozite cu matrice cementoasă prezintă sensibilitate ridicată la atacul acid datorită compoziției alcaline. Acizii reacționează cu produșii de hidratare ai cimentului (cu hidroxidul de calciu și compuși pe bază de silicat de calciu hidratați), determinând dizolvarea acestora și formarea sărurilor solubile.

În cazul probelor supuse atacului chimic în HCl, microstructura inițială prezintă o suprafață relativ compactă, formată din agregate granulare fine distribuite uniform. Particulele sunt strâns legate între ele, iar porozitatea este redusă, ceea ce indică o structură inițială stabilă, figurile 5.6-5.11, aceasta suferind modificări în funcție de compoziția materialului, tipul de acid și durata expunerii.

HCl



Inițial



7 zile



14 zile

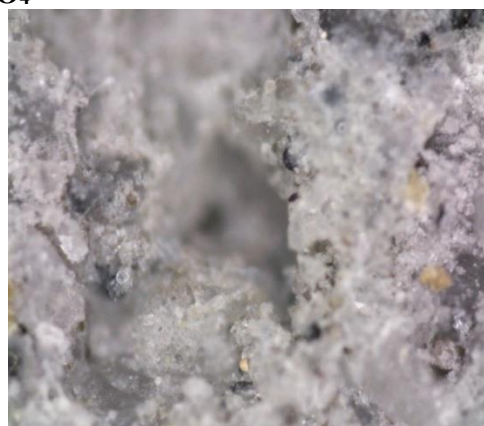


28 zile

H₂SO₄



Initial



7 zile

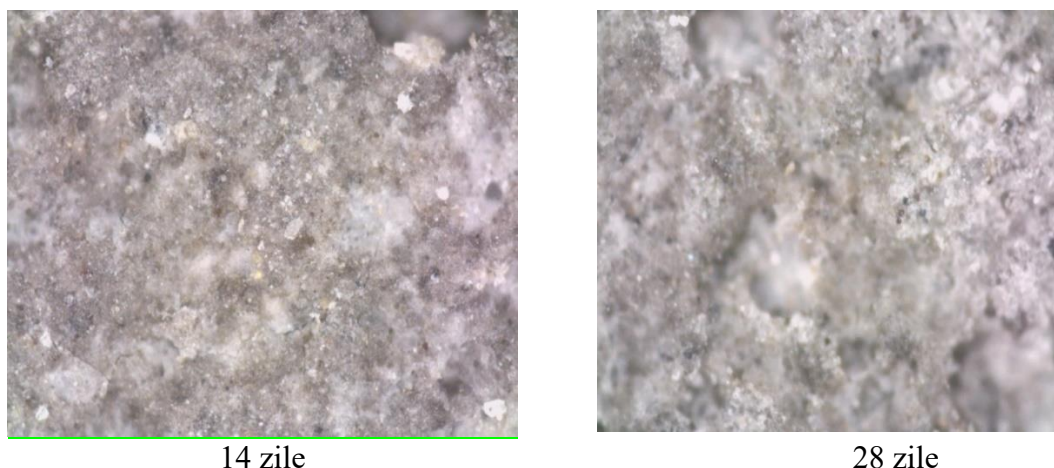


Figura 5.6. Imagini ale compozitului MC1_2Z inițial și după imersie în acizi

După 7 zile de expunere la soluția de HCl se observă apariția unor modificări microstructurale, constând în formarea unor goluri și cavități rezultate din dizolvarea fazelor. La 14 zile de expunere, procesul de dizolvare devine mai pronunțat, cavitățile cresc în dimensiune și număr. Evoluția indică o degradare progresivă a structurii interne sub acțiunea acidului clorhidric. Astfel, după 28 de zile de expunere structura devine poroasă cu numeroase fisuri interconectate.

În cazul probelor expuse la soluții de H_2SO_4 , microstructura inițială prezintă o distribuție relativ uniformă a particulelor și o structură compactă.

După 28 de zile de expunere la H_2SO_4 , structura materialului prezintă atât degradare prin dizolvare, cât și formarea unor produse secundare de reacție care pot umple parțial porii sau pot forma agregate distincte. Aspectul general este unul neuniform, cu zone afectate de coroziune chimică și cu acumulări de compuși rezultați din reacțiile cu ioni sulfat, ceea ce reflectă evoluția complexă a procesului de degradare în mediul sulfuric.

Dacă sunt comparate probele supuse studiului de durabilitate în soluții acide, se observă că, în ansamblu, toate prezintă aceeași tendință de degradare progresivă de la starea inițială către 7, 14 și 28 de zile, însă intensitatea modificărilor diferă de la o compoziție la alta.

Probele cu 2% zgură, tind să prezinte o sensibilitate mai mică la atacul acid, în special în HCl. Dintre acestea, MC_2Z poate prezenta o structură ușor mai stabilă decât MC_2ZM, deoarece modificarea compoziției a contribuit la o matrice mai densă. Ambele probe cu 2% zgură se înscriu în categoria materialelor la care atacul acid produce cea mai mică degradare a microstructurii. Cele mai instabile probe din punct de vedere microstructural sunt MC1_0,2FS și MC1_0,4FS, la care conținutul crescut în CaO din zgura adăugată în amestec (5% zgură de furnal) determină o dezagregare avansată a matricei. Diferența dintre cele două probe cu FS sugerează că varianta cu 0,4FS are comportarea cea mai favorabilă, deoarece menține mai bine integritatea structurală și manifestă o degradare mai lentă atât în HCl, cât și în H_2SO_4 .

Referitor la comportarea la tipul de acid, pentru toate probele se observă că HCl are un efect mai direct asupra dizolvării și dezagregării structurii, ceea ce duce la suprafețe mai erodate, mai poroase și cu mai multe fisuri, mai ales la 14 și 28 de zile. În schimb, în H_2SO_4 , degradarea este mai complexă, deoarece pe lângă dizolvarea unor faze apar și produși de reacție care pot masca parțial porozitatea prin umplerea unor goluri, dar care indică totodată transformări chimice avansate ale materialului. Astfel, chiar dacă unele probe pot părea local mai „încărcate” sau mai compacte după expunerea în sulfat, acest lucru nu înseamnă neapărat o stabilitate mai mare, ci reflectă adesea formarea de compuși secundari.

Pe lângă modificările structurale în cadrul tezei de doctorat, referitor la durabilitate, s-au verificat modificările de masă după expunerea la agenți chimici.

Pentru soluții de HCl, care produc în principal un atac dizolvare fără formare de produse expansive, pierderile de masă sunt determinate de solubilitatea ridicată a clorurilor de calciu.

În cazul expunerii la H_2SO_4 , degradarea este mai severă, deoarece se suprapun două mecanisme: dizolvarea fazelor hidratate și formarea de produși expansivi (ghips și etringită). Aceste procese conduc la fisurare, exfoliere și pierderi de material accelerate.

Pierderile de masă obținute experimental pentru probele imersate în HCl sunt prezentate în figura 5.12.

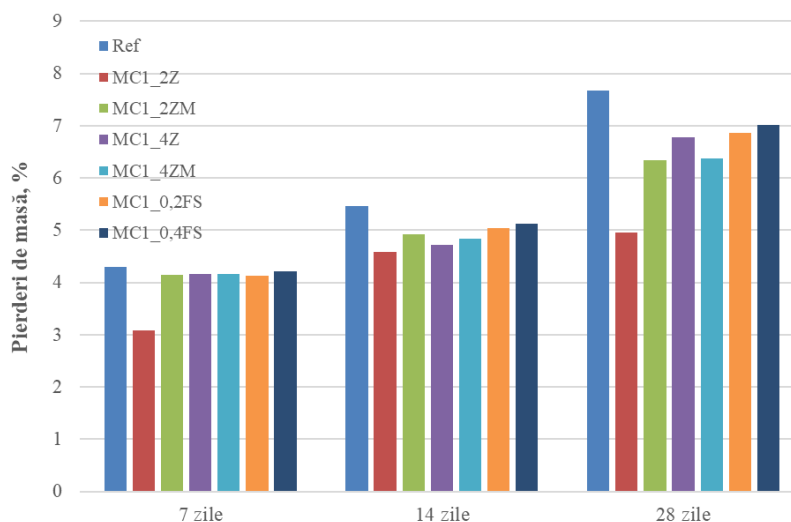


Figura 5.12. Pierderile de masă în agenți chimici HCl

În cazul expunerii în soluție de HCl la 7 zile, diferențele de durabilitate între compozitele analizate sunt mai puțin diferite. Proba de referință înregistrează o pierdere de masă de 4.3%, în timp ce compoziția MC1_2Z prezintă cea mai redusă valoare, de numai 3.1%. Celelalte amestecuri se situează într-un interval relativ îngust de variație, între 4.0–4.2%. Atacul acid determină dizolvarea compușilor de calciu, influența adaosurilor minerale nu este foarte bine pusă în evidență.

După 14 zile de imersie, toate compozitele suferă o creștere a pierderilor de masă, valorile situându-se între 4.6% și 5.5%. Proba de referință pierde 5.4%, fiind cea mai puțin rezistentă dintre probele analizate, în timp ce MC1_2Z a înregistrat cele mai mici pierderi, 4.6%, fiind compozitul cel mai rezistent în soluții de HCl. Valorile obținute indică faptul că după consumul portlanditei, mecanismul de degradare implică atacul asupra gelului C-S-H.

La 30 de zile, degradarea devine pronunțată pentru toate compozitele analizate. Proba de referință înregistrează o pierdere de masă, de 7.6%, adaosurile având un efect pozitiv, mai ales în cazul MC1_2Z care a înregistrat cea mai mică pierdere de numai 4.9%. Diferențele sugerează rolul zgurii în reducerea conținutului de $Ca(OH)_2$ și în formarea unui gel C-S-H mai stabil. Evoluția liniară a pierderilor de masă indică un proces continuu de dizolvare. Sistemele cu zgură reduc cantitățile de faze ușor solubile și determină densificarea matricei.

Literatura de specialitate indică pentru compozitele cu ciment și zgură granulată pierderi de masă între 3 și 15%, valorile crescând cu durata de expunere și concentrația acidului (Abunassar și Alas, 2025; Ait Nasser și cola., 2026; Ziada și Mayali, 2025).

În figura 5.13 este prezentată rezistența în medii de acid sulfuric.

Expunerea în soluție de H_2SO_4 evidențiază o degradare mai pronunțată decât în cazul expunerii în HCl. Acest aspect este în concordanță cu mecanismul atacului sulfuric.

La 7 zile, pierderile de masă sunt între 3.5% și 5.6%, proba de referință înregistrând cele mai mari pierderi. Compozitul MC1_2Z prezintă cea mai redusă pierdere de 3.5%, în timp ce celelalte compozite analizate se încadrează între 3.8% și 5.1%.

După 14 zile de imersie pierderile de masă cresc la 4.6–6.8%. Proba de referință atinge circa 6.7%, în timp ce MC1_2Z rămâne la valori inferioare de doar 4.6%. Această etapă marchează

începutul unei degradări în volum, datorită unui fenomen de transfer a acidului prin porii și fisurile formate în prima etapă.

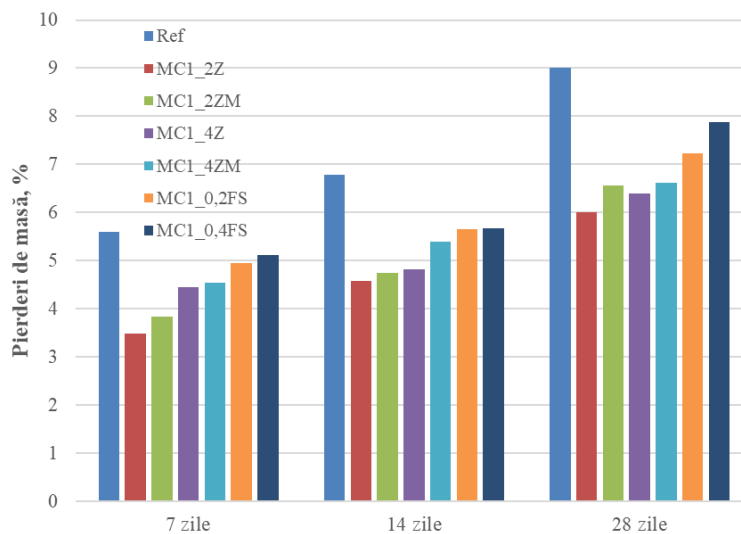


Figura 5.13. Pierderile de masă în agenți chimici H_2SO_4

La 28 de zile, efectele atacului sulfuric devin pronunțate, aproape se dublează față de 7 zile de expunere. Proba de referință înregistrează o pierdere de masă de 9%, iar MC1_2Z menține cea mai bună comportare, cu o valoare a pierderilor de doar 6%.

Creșterea pierderilor de masă este mai accentuată în H_2SO_4 decât în cazul HCl și prezintă un caracter mai aleator, sugerând mecanisme diferite de distrugere, formarea ghipsului conduce la expansiuni locale, fisurare și exfoliere, ceea ce favorizează desprinderea materialului.

Comparând compozitele analizate se observă că adaosul de zgură granulată are un efect pozitiv asupra durabilității, reducând pierderile de masă. Degradarea în mediu de acid sulfuric rămâne semnificativă, confirmând caracterul agresiv al acestuia. Rezultatele evidențiază faptul că expunerea în H_2SO_4 conduce la pierderi de masă ridicate, 6–9% după 28 de zile, semnificativ mai mari decât în HCl și mult peste cele obținute în alți agenți chimici.

5.4. REZISTENȚA ÎN SOLUȚII DE ALCALII

Rezistența compozitelor cu zgură în soluții de hidroxid de sodiu depinde mult de tipul liantului și de reactivitatea agregatelor. Pentru compozitul cu ciment și zgură măcinată adaosul de zgură îmbunătățește comportarea în medii alcaline prin densificarea microstructurii și prin reducerea alcaliilor disponibili pentru reacția alcalii–silice. Zgura poate reduce sau încetini expansiunea în teste accelerate cu imersie în NaOH. În soluții concentrate de NaOH, problema principală nu este un „atac” clasic ca la acizi, ci riscul de reacție alcalii–silice (ASR).

Imaginile obținute pentru compozitele analizate sunt prezentate în figurile 5.14 și 5.19.

În compozite cu adaos de zgură expunerea la soluții de hidroxid de sodiu nu produce un mecanism clasic de degradare, ci induce o serie de transformări ale fazelor hidratate. Matricea este formată de gelul C-S-H, rezultat atât din hidratarea cementului, cât și din reacțiile latente ale zgurii. În comparație cu materialele compozite fără zgură, acest gel prezintă un grad mai mare de reticulare, ceea ce se reflectă într-o textură mai compactă și într-o distribuție mai fină a porozității. Din punct de vedere morfologic structura este relativ uniformă, cu puține cristale bine dezvoltate de portlandită, aceasta fiind în mare parte consumată în reacțiile puzzolanice.

Expunerea în soluția de NaOH modifică echilibrul chimic și influențează stabilitatea gelului, care este mai stabil decât produșii de hidratare din cimentul Portland.

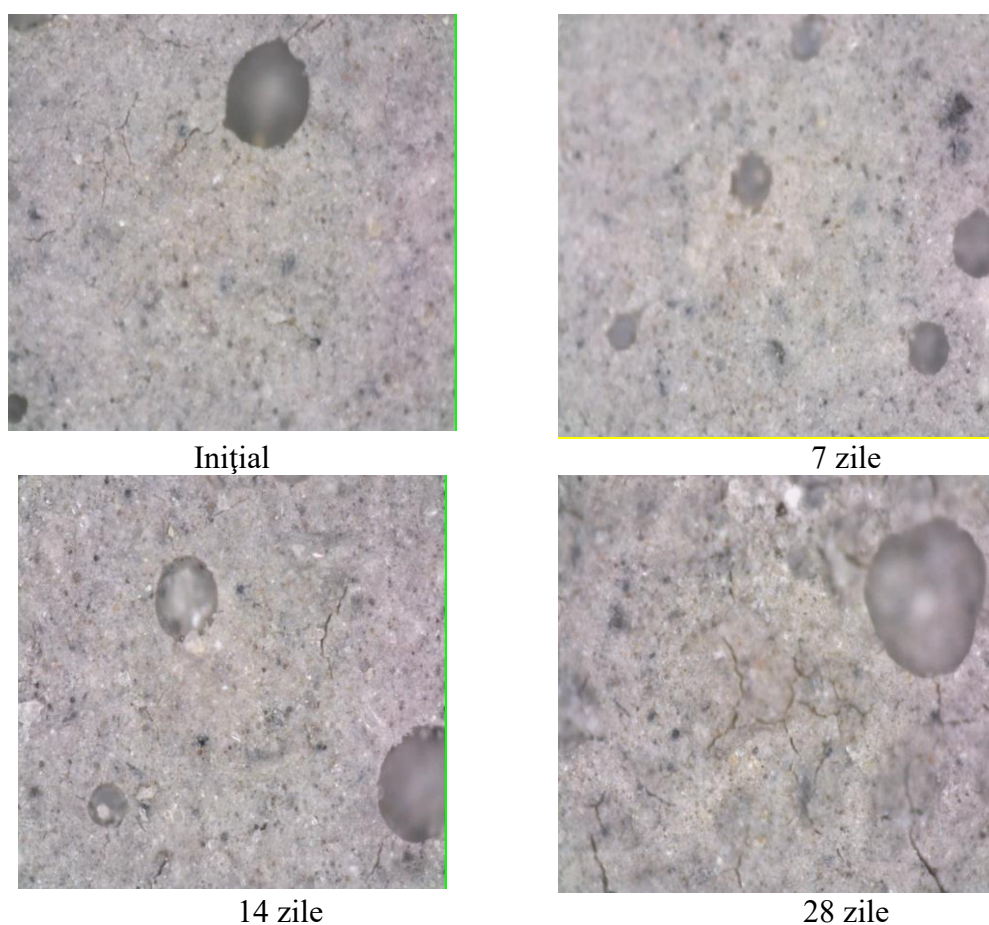


Figura 5.14. Imagini ale compozitului MC1_2Z inițial și după expunerea în soluții alcaline

Expunerea îndelungată în soluții de alcalii determină redistribuirea cationilor în matrice. Aceste procese determină o ușoară decalcifiere, observabilă printr-o textură mai puțin compactă local, schimbări ușoare de culoare și apariția unor microfisuri.

Literatura de specialitate specifică importanța reactivității agregatelor în cazul expunerii la soluții de NaOH, care poate conduce la dezvoltarea reacției alcali-silice (Aili și colab., 2026; Bažant și Steffens, 2000; Fanijo și colab., 2021). Din punct de vedere morfologic, această reacție se manifestă prin formarea unui gel amorf cu o textură caracteristică, asociat cu fisuri radiale care pornesc din agregat către matrice. Densificarea matricei și reducerea permeabilității întârzie pătrunderea soluției alcaline, ceea ce determină o dezvoltare mai lentă produșilor de reacție.

Rezultatele obținute indică faptul că prezența zgurii nu determină modificarea a mecanismelor de interacțiune cu alcalii, toate probele după expunere nu prezintă distrugeri la suprafață și nici apariția de fisuri corespunzătoare ASR. Microstructura mai densă a MC1_2Z a condus la un material mai rezistent din punct de vedere structural.

În literatura de specialitate, datele privind pierderile de masă în soluții alcaline (NaOH) pentru compozitele cu ciment și zgură granulată sunt mai puțin numeroase, mecanismul dominant nefiind dizolvarea, ci modificarea structurală (Lacante și colab., 2025).

Rezultatele experimentale obținute pentru materialele testate sunt prezentate în figura 5.20.

Figura 5.20 prezintă evoluția pierderilor de masă pentru compozitele analizate, expuse în soluție de NaOH 5%, timp de 7, 14 și 28 de zile. La 7 zile, toate compozițiile prezintă pierderi de masă reduse. Proba de referință (Ref) înregistrează o valoare de 0.93%, în timp ce compozitul MC1_2Z prezintă cea mai mică pierdere, în jur de 0.17%. Compozițiile care includ zgură, dar

aceasta înlocuiește agregatul fin (MC1_2ZM, MC1_4ZM) și cele cu adaos de fibra de sticlă (MC1_0,2FS și MC1_0,4FS) se situează într-un interval intermediar, între 0.4–0.93%. Această distribuție indică încă din faza inițială un efect benefic al adaosurilor minerale, în special al zgurii în combinație cu modificatori, asupra limitării pierderilor de masă, doar că acest adaos nu trebuie să depășească o doză bine stabilită.

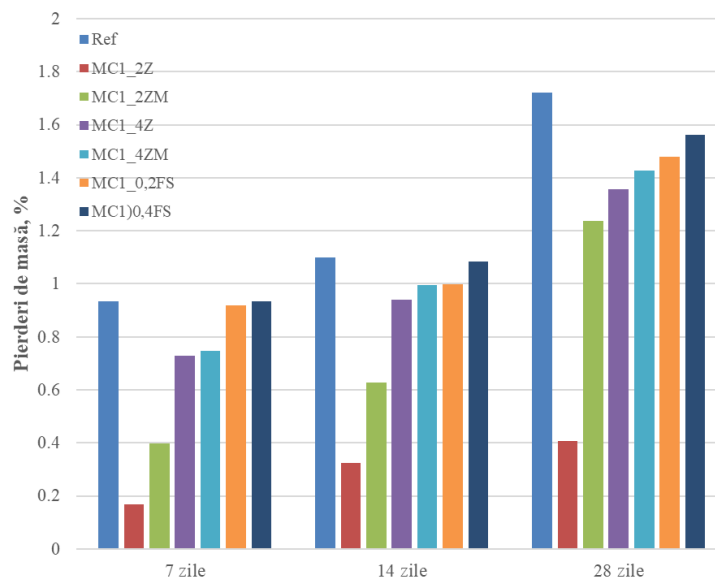


Figura 5.20. Pierderile de masă în soluții de alcalii

La 14 zile se observă o creștere generală a pierderilor de masă pentru toate compozițiile, diferențele menținându-se. Proba de referință atinge 1.1% pierderi, confirmând o rezistență mai scăzută la acțiunea soluției alcaline. În contrast, MC1_2Z rămâne la un nivel redus al pierderilor, de numai 0.32%, pentru celelalte materiale compozite analizate pierderile cifrându-se între 0.6–1.08%. Creșterea uniformă sugerează că mecanismul dominant nu este dizolvarea selectivă, ci acumularea unor efecte microstructurale (redistribuirea ionilor alcalini și apariția unor microfisurări).

La 28 de zile, diferențele dintre probele analizate devin mai evidente. Proba de referință atinge pierderi de 1,7%, reprezentând cea mai mare pierdere de masă, în schimb, MC1_2Z continuă să prezinte cele mai mici valori, pierderi de 0.4%, indicând o stabilitate bună în medii alcaline. Celelalte compozite se situează între 1,2% și 1,55%, cu o dependență liniară, prezența adaosurilor determinând valori intermediare ale pierderilor de masă, în toate cazurile analizate pierderile sunt mai mici decât proba de referință.

Evoluția în timp a pierderilor de masă este liniară pentru majoritatea compozitelor, ceea ce indică absența unui mecanism de degradare accelerată. Pierderile pot fi asociate cu apariția unor microfisurări interne decât cu o dizolvare a matricei cementoase. Pierderile de masă reduse, obținute pentru MC1_2Z sunt în acord cu valorile obținute pentru densitatea compozitelor după 28 de zile, această probă având cea mai mare densitate, ceea ce sugerează o matrice compactă.

Proba de referință prezintă în mod constant cele mai mari pierderi de masă, ceea ce confirmă rolul esențial al adaosurilor minerale în îmbunătățirea rezistenței la medii alcaline. Zgura granulată, în special, contribuie la formarea unei matrici mai compacte și mai stabile, reducând atât transportul ionic, cât și susceptibilitatea la procese expansive interne.

Rezultatele experimentale demonstrează că, deși toate compozitele sunt afectate de expunerea la soluții de 5% NaOH, pierderile de masă rămân în domeniul redus, maxim 1,8% iar utilizarea zgurii și a fibrelor de sticlă conduce la o îmbunătățire clară a comportării compozitelor în medii alcaline.

5.5. REZISTENȚA ÎN SOLUȚII DE SULFAT

Pentru rezistența chimică în soluții de sulfat s-a utilizat sulfatul de sodiu 50 g/L și sulfatul de magneziu 50/L.

În cazul expunerii compozitelor cu matrice din ciment și zgură granulată la soluții de sulfat de sodiu (Na_2SO_4) și sulfat de magneziu (MgSO_4), literatura evidențiază diferențe clare de mecanism, și pierderi de masă (%), comportarea trebuie analizată în raport cu natura cationului asociat anionului sulfat, acesta influențând mecanismul de degradare.

În cazul expunerii la sulfat de sodiu, mecanismul dominant constă în reacția ionilor sulfat cu aluminatul de calciu și cu portlandita, conducând la formarea de etringită și ghips. În sistemele cu zgură, acest proces este semnificativ atenuat, deoarece zgura reduce conținutul de C_3A și de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și favorizează formarea unui gel C-(A)-S-H mai stabil și mai dens. Din acest motiv, literatura raportează pierderi de masă în intervalul 2–4%. Expunerea la sulfat de magneziu conduce la o degradare mai pronunțată, pe lângă formarea ghipsului, ionii de magneziu determină decalcifierea gelului C-(A)-S-H și transformarea acestuia în M-S-H. Acest proces afectează structural pasta de ciment.

Imaginile prezentate în teză evidențiază evoluția morfologică a compozitelor în urma expunerii la medii cu sulfați, ilustrând tranziția de la o structură relativ compactă (după 7 zile) la una degradată, caracterizată prin fisurare și apariția produșilor secundari de reacție.

În cazul MC1_2Z în soluții de sulfat de sodiu se observă o microstructură relativ omogenă, cu o distribuție fină a porilor și fără discontinuități majore. Matricea prezintă un aspect compact, cu o textură uniformă, ceea ce este specific sistemelor cu zgură, unde gelul C-S-H contribuie la densificarea structurii. Prezența unor zone albicioase difuze este asociată cu formarea produșilor de reacție, însă aceste zone sunt distribuite pe suprafață și nu generează perturbări structurale. În cazul MC1_4Z și MC1_4ZM se distinge o degradare mai avansată, caracterizată prin apariția și propagarea microfisurilor. Fisurile sunt fine și distribuite aleatoriu, dar la timpi de expunere de 28 de zile devin mai largi și interconectate, sugerând acumularea tensiunilor interne generate de produșii cu volum mare.

În funcție de tipul materialului compozit se observă zone colorate și discontinuități structurale, caracteristice în special atacului cu sulfat de magneziu.

Pentru compozitele cu fibre morfologia indică un stadiu mai avansat de degradare în mediu sulfat, în care transformările nu mai sunt limitate la inițierea reacțiilor, ci implică modificări profunde ale continuității și coeziunii matricei cementoase. Prezența unor cavități sau goluri neregulate, zone întunecate, sugerează desprinderea locală a materialului.

În unele imagini sunt vizibile fisuri bine definite, orientate direcțional, ceea ce indică faptul că degradarea nu mai este uniformă, ci determinată de direcții preferențiale de difuzie a soluției agresive. Această observație este în acord cu literatura (Zhang și colab. 2025b)), care precizează că transportul ionilor devine dominant de-a lungul discontinuităților existente.

Imaginile în care matricea prezintă un aspect granular, cu zone albicioase mai pronunțate indică o acumulare semnificativă de produși secundari, transformarea gelului într-o structură mai puțin coerentă, specifică proceselor de decalcifiere. Coexistența zonelor compacte și a celor degradate poate fi explicată printr-o evoluție neuniformă a atacului, în special datorită eterogeneității inițiale a materialului și a accesibilității soluției agresive.

Imaginile confirmă faptul că, deși adaosul de zgură contribuie la formarea unei microstructuri mai compacte și mai rezistente în prima etapă, în timp expunerea la sulfați determină o degradare a matricei. Adaosul de fibră de sticlă nu a determinat creșterea rezistenței la sulfați, datorită conținutului redus a acesteia și distribuției în volumul compozitelor, deci nu în contact direct cu soluțiile de sulfați (Peled și colab., 2005; Tian și colab., 2025).

Rezultatele obținute pentru pierderile de masă în soluții de sulfat de magneziu sunt prezentate în figura 5.27. La 7 zile, pierderile de masă în soluții de sulfat de magneziu sunt moderate,

situându-se în intervalul 1,2–2,7%. Proba de referință înregistrează cea mai ridicată valoare, 2,6%, în timp ce MC1_2Z prezintă cea mai redusă pierdere de doar 1,2%, indicând un efectul favorabil al adaosului de zgură. După 14 zile, se observă o creștere a pierderilor de masă pentru toate compozitele, valorile situându-se între 1,6% și 3,6% (proba de referință). MC1_2Z rămâne la valori reduse ale pierderilor de masă, în timp ce celelalte compozite au înregistrat pierderi de 3,0–3,6%. La 28 de zile, pierderile de masă cresc la 5,1% pentru proba de referință și 2,4% pentru MC1_2Z.

Se evidențiază în mod constant performanța superioară a compozitului MC1_2Z, care înregistrează cele mai reduse pierderi de masă pe întreaga durată de expunere. Acest comportament poate fi asociat cu o compoziție optimizată a matricei, care limitează accesul ionilor de magneziu și reduce decalcifierea. Rezultatele au demonstrat că expunerea la sulfat de magneziu conduce la pierderi de masă de ordinul 2–5% după 28 de zile.

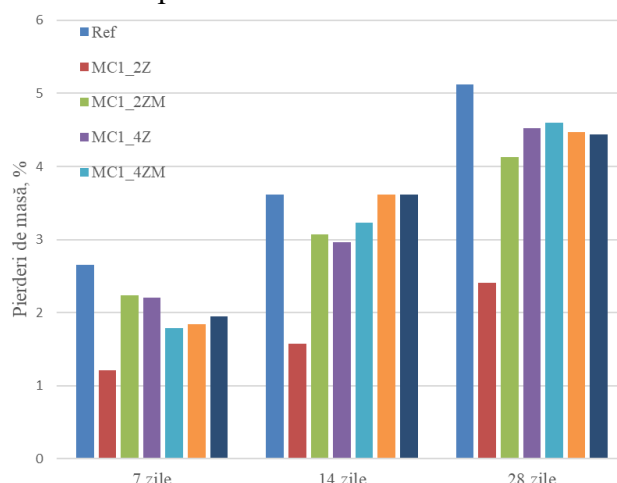


Figura 5.27. Rezistența compozitelor în medii de sulfat de magneziu

Evoluția pierderilor de masă în sulfat de sodiu, figura 5.28, evidențiază un comportament mai puțin agresiv comparativ cu alte medii analizate, caracterizat printr-o creștere redusă a degradării, fără procese distructive rapide. Această tendință este în concordanță cu mecanismul specific atacului cu Na_2SO_4 , în care procesele de degradare se dezvoltă lent și sunt controlate de microstructura materialului.

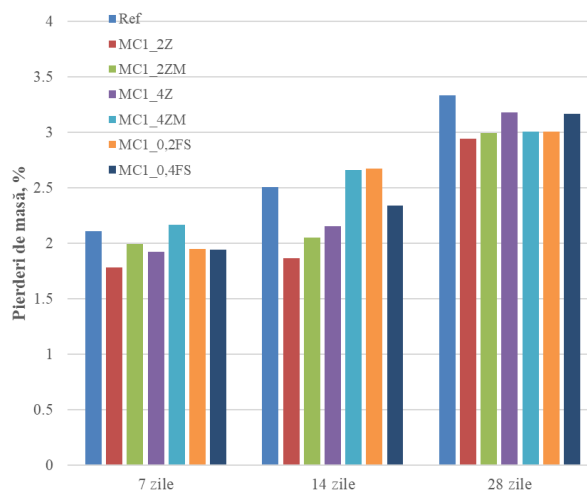


Figura 5.28. Rezistența compozitelor în medii de sulfat de sodiu

La 7 zile, toate compozitele prezintă pierderi de masă reduse (1,75–2,2%), cu cea mai mică pierdere de 1,75% pentru MC1_2Z. Apare o diferențiere limitată între tipurile de compozit, ceea ce sugerează că reacțiile inițiale sunt controlate de disponibilitatea fazelor reactive.

După 14 zile, se observă o creștere moderată a pierderilor de masă (1,85% - 2,65%), diferențele rămân relativ reduse, ceea ce indică o evoluție controlată a degradării.

La 28 de zile, pierderile de masă cresc până la 2,9%-3,3%. Valorile apropiate indică faptul că, pe termen mediu, influența compoziției devine mai puțin pronunțată, iar mecanismul de degradare tinde să afecteze în mod similar toate sistemele. Pierderile de masă după 28 de zile sunt semnificativ mai reduse decât în alți agenți chimici. Comportarea compozitelor sugerează că, în medii de sulfat de sodiu, mecanismele de degradare sunt mai puțin sensibile la variațiile compoziției, iar rolul zgurii este de întârziere a proceselor de degradare.

CAPITOLUL 6. REZISTENȚA MATERIALELOR COMPOZITE LA ÎNGHEȚ-DEZGHEȚ

Rezistența la îngheț-dezgheț este unul dintre cei mai importanți parametri de durabilitate pentru compozitele utilizate în medii expuse ciclurilor repetate de îngheț și dezgheț (Kaplan și colab., 2021). Fenomenul apare deoarece apa din pori îngheață la temperaturi sub 0 °C și își mărește volumul, iar la repetare pot apărea microfisuri, exfoliere și pierderi de rezistențe mecanice. Cicluri de îngheț-dezgheț pot degrada proprietățile mecanice și durata de viață a materialelor compozite. În standardele de încercare se consideră că un material este „rezistent la îngheț-dezgheț” dacă după 100 de cicluri de îngheț și dezgheț pierderea de rezistență la compresiune este de cel mult 25%.

În cadrul studiului, determinarea comportamentului la cicluri de îngheț-dezgheț ale materialului compozit a fost realizată utilizând o cameră climatică de laborator, proiectată pentru controlul riguros al temperaturii și umidității relative.

Materialele compozite au fost supuse la 100 de cicluri de îngheț-dezgheț. După finalizarea ciclurilor, au fost determinate modificările rezistenței la compresiune. Pentru testare epruvetele saturate au fost introduse în camera climatică unde au fost supuse succesiv la temperatura de $-17^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, timp de 4 ore, apoi alte 4 ore epruvetele se mențin în camera climatică la temperatura de $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ procesul se reia până la realizarea celor 100 de cicluri. Epruvetele trebuie astfel așezate încât să fie complet înconjurate de aer, în timpul fazei de îngheț fiind saturate cu apă prin pulverizarea acesteia în incinta camerei. După ce epruvetele au fost supuse la ciclurile de îngheț-dezgheț se determină rezistența la compresiune și se calculează pierderile de rezistență în raport cu epruvetele care nu au fost supuse ciclurilor de îngheț-dezgheț.

În urma unei inspecții vizuale a probelor după ce acestea au fost supuse celor 100 de cicluri de îngheț-dezgheț prin comparație cu probele martor acestea nu prezentau semne de deteriorare vizibile, nu s-au exfoliat, nu prezentau fisuri.

În urma testelor la compresiune atât a probelor martor cât și a celor supuse ciclurilor de îngheț-dezgheț s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 6.2.

Tabel 6.2. Rezistența la compresiune a materialelor compozite supuse testării la îngheț – dezgheț

Tip de material	Compresiune 28 zile MPa/mm ²	Compresiune 90 zile MPa/mm ²	Compresiune 90 zile MPa/mm ²	Pierdere la compresiune
MC1 2Z	40,59	47,74	46,2	3,22
MC1 4Z	33,62	41,2	40,53	1,62
MC1 2ZM	34,18	40,25	38,24	4,99
MC1 4ZM	29,75	34,26	32,44	5,31
MC1 0,2FS	29,33	30,52	28,53	6,52
MC1 0,4FS	29,55	30,75	29,51	4,03

Analiza rezistenței la compresiune prezentată în tabelul 6.2. evidențiază o scădere moderată a valorilor după aplicarea ciclurilor de îngheț–dezgheț, fenomen explicabil prin apariția microfisurilor în structura materialului, generate de expansiunea apei în timpul procesului de îngheț (figura 6.4). În cazul probelor MC1_2Z, rezistența la compresiune scade de la 47,74 N/mm² la 46,2 N/mm², indicând o bună rezistență la acțiunea factorilor climatici. Tendințe similare se observă și pentru probele MC1_4Z, unde scăderea este de 0,67 N/mm².

Probele care conțin fibra de sticlă în compoziție prezintă o integritate structurală superioară comparativ cu cele care nu o conțin, menținând o formă mai compactă și manifestând un grad redus de dezagregare la nivelul suprafeței. În cazul acestor compozite, nu s-au observat desprinderi semnificative de material sau degradări accentuate ale muchiilor probelor. Acest comportament poate fi atribuit rolului fibrei de sticlă în cadrul matricei compozite, unde acesta contribuie la îmbunătățirea coeziunii interne și la limitarea propagării microfisurilor generate în timpul proceselor repetate de îngheț–dezgheț. Astfel, prezența fibrei de sticlă poate fi interpretată ca având un efect asemănător unui mecanism de armare dispersă, capabil să crească stabilitatea structurală și rezistența la degradare a materialului compozit.

În figura 6.5. se prezintă comparativ variația rezistențelor la compresiune a materialelor compozite studiate în cadrul tezei de doctorat.

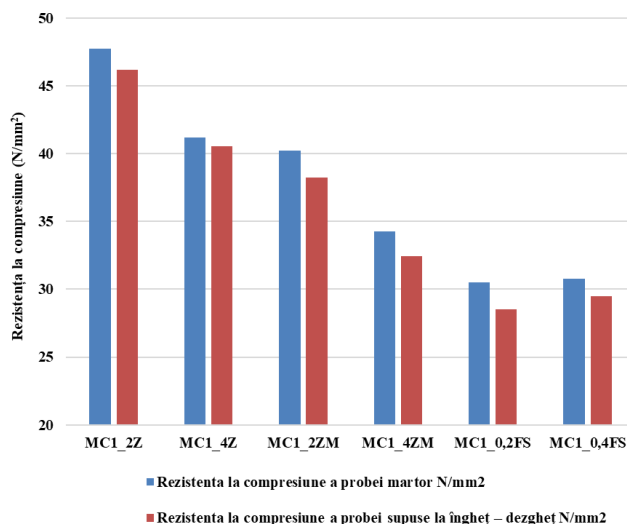


Figura 6.5. Variația rezistenței la compresiune a probelor din materiale compozite după testarea la îngheț - dezgheț

Din figura 6.5. se observă o scădere moderată a rezistenței la compresiune pentru toate tipurile de materiale analizate, ceea ce indică o degradare limitată a proprietăților mecanice.

Pentru materialele în care zgura de furnal a înlocuit sortul 0-4 (partea fină) în compoziția materialele compozite precum MC1_2ZM și MC1_4ZM, reducerea rezistenței la compresiune este mai pronunțată. În aceste cazuri, valorile scad de la 40,25 N/mm² la 38,24 N/mm² și respectiv de la 34,26 N/mm² la 32,44 N/mm², ceea ce sugerează o sensibilitate mai mare a acestor compozite la acțiunea ciclurilor de îngheț–dezgheț.

În cazul probelor MC1_0,2FS și MC1_0,4FS, se observă de asemenea o reducere a rezistenței la compresiune după expunerea la cicluri de îngheț–dezgheț, însă valorile rămân relativ apropiate de cele inițiale. De exemplu, pentru proba MC1_0,4FS, rezistența scade de la 30,75 N/mm² la 29,51 N/mm², ceea ce indică o degradare limitată a proprietăților mecanice.

Pentru proba MC1_2Z, rezistența la compresiune scade de la 47,74 N/mm² la 46,2 N/mm², ceea ce corespunde unei reduceri de 3,2 %. În mod similar, pentru proba MC1_4Z, rezistența se

reduce de la 41,2 N/mm² la 40,53 N/mm², reprezentând o scădere de 1,6 %, ceea ce indică o bună stabilitate mecanică în urma solicitărilor de tip îngheț-dezgheț.

În cazul compozitelor MC1_2ZM și MC1_4ZM, reducerea rezistenței la compresiune este mai pronunțată. Pentru proba MC1_2ZM, scăderea este de 5,0 %, iar pentru MC1_4ZM de 5,3 %, sugerând o sensibilitate mai mare a acestor materiale la degradarea indusă de ciclurile termice. Pentru probele care conțin FS, se observă de asemenea o reducere a rezistenței la compresiune, însă valorile rămân relativ apropiate de cele inițiale. Proba MC1_0,2FS înregistrează o scădere de 6,5 %, în timp ce proba MC1_0,4FS prezintă o reducere de 4,0 %.

Chiar dacă, în urma testării la îngheț-dezgheț, s-au înregistrat reduceri ale rezistențelor la compresiune toate materialele compozite analizate își mențin rezistența mecanică după 100 de cicluri de îngheț-dezgheț, pierderile de rezistență situându-se în intervalul 1,6 % – 6,5 %, fiind mult mai reduse decât 25% cât permite standardele în vigoare. Această variație relativ redusă confirmă o bună rezistență a compozitelor analizate la solicitările de ciclurile de îngheț-dezgheț.

CONCLUZII GENERALE

Prezenta teză de doctorat, "Materiale compozite cu proprietăți specifice", a avut ca obiectiv principal dezvoltarea și testarea unor materiale compozite, pornind de la matricea unui compozit clasic, în care au fost integrate deșeuri, dificil de reciclat, provenite din diverse sectoare industriale. Prin această abordare s-a urmărit atât valorificarea sustenabilă a acestor resurse secundare, cât și optimizarea proprietăților fizico-mecanice și funcționale ale materialelor compozite rezultate.

Toate obiectivele propuse au fost îndeplinite, astfel:

S-a realizat analiza critică a literaturii de specialitate referitoare la obținerea unor compozite sustenabile cu durabilitate ridicată, și s-au identificat peste 200 referințe bibliografice, din ultimii ani, dintre care peste 130 au stat la baza fundamentării rezultatelor obținute;

S-a realizat un studiu comparativ și s-au stabilit cele mai adecvate metode de investigare pentru determinarea proprietăților materiilor prime, a deșeurilor și a materiale compozite, aceste metode fiind prezentate succint în capitolul 2;

S-a realizat caracterizarea prin metode moderne a tuturor componentelor materialelor compozite obținute, capitolul 3.

S-au formulat și obținut compozite sustenabile cu deșeuri din sticlă de geam termopan, fibre de sticlă și zgură de furnal, analizând modul în care acestea pot contribui la creșterea durabilității;

S-au propus și testat compozite cu densitate, consistență și rezistențe mecanice adecvate;

S-a analizat influența compoziției asupra comportamentului în timp, punând accent pe modul în care alegerea materialului de armare sau a adaosurilor influențează rezistența la agenți chimici.

S-a realizat optimizarea compoziției propunându-se o relație directă între participția masică a componentelor și rezistența la compresiune;

A fost evaluat comportamentul compozitelor în soluții acide, bazice și sulfatice (capitolul 5), dar și influența unor cicluri repetate de îngheț-dezgheț asupra proprietăților materialelor compozite (capitolul 6).

Ca o continuare a studiilor efectuate în cadrul lucrării de disertație primul obiectiv a fost valorificarea deșeurilor provenite din sticla tip termopan, având în vedere dificultățile semnificative asociate procesului de reciclare a acestora. Natura non-biodegradabilă a componentelor precum sticla, dar mai ales combinația dintre sticlă și foliile intermediare, contribuie la creșterea presiunii asupra capacității depozitelor de deșeuri, care devin tot mai limitate. În acest context, se impune identificarea și dezvoltarea unor soluții sustenabile și eficiente pentru reutilizarea și integrarea acestor materiale în circuite economice alternative.

Totuși, sticla tip termopan nu reprezintă singura categorie de deșeuri care generează astfel de dificultăți. Probleme similare pot fi asociate și fibrei de sticlă rezultate din procesul de fasonare a

rolelor de plasă utilizate în construcții, ca element de armare în tencuieli, în special în contextul limitărilor tehnologice și economice ale reciclării.

Un alt sub-produs pentru care s-au efectuat cercetări în vederea valorificării este zgura de furnal, chiar dacă aceasta este recunoscută ca subprodus valorificabil al industriei metalurgice, în absența unor studii aprofundate referitoare la influența în timp asupra proprietăților, utilizarea acestora este limitată, necesitând spații suplimentare de depozitare.

Caracterizarea avansată a tuturor componentelor materialului compozit a permis stabilirea pe baze științifice a posibilității utilizării acestora în obținerea de noi materiale sustenabile.

Demersul științific s-a fundamentat pe necesitatea identificării unor soluții avansate pentru reducerea efectului asupra mediului produs de acumularea unor deșeuri nebiodegradabile, în contextul limitărilor asociate reciclării și reutilizării lor.

Rezultatele experimentale au evidențiat faptul că introducerea adaosurilor de sticlă, ca înlocuitor de agregat, influențează semnificativ atât proprietățile în stare proaspătă, cât și pe cele în stare întărită. Astfel, s-a constatat o reducere sistematică a lucrabilității, exprimată prin scăderea tasării odată cu creșterea procentului de adaos. De asemenea, s-a observat o scădere a densității materialelor, ceea ce indică o modificare a gradului de compactare și sugerează o posibilă creștere a porozității. În ceea ce privește comportarea mecanică, rezultatele obținute indică o diminuare moderată a rezistenței la compresiune odată cu creșterea conținutului de adaos, efect mai accentuat în cazul dozajelor ridicate. Cu toate acestea, compozitele analizate se mențin în limitele clasei de rezistență, ceea ce confirmă fezabilitatea utilizării acestora în aplicații uzuale din domeniul construcțiilor.

În ceea ce privește alte tipuri de materiale analizate, precum fibra de sticlă și zgura de furnal, a fost necesară o abordare diferențiată. În timp ce reciclarea fibrei de sticlă poate fi limitată în anumite contexte tehnologice, zgura de furnal este, în prezent, recunoscută ca subprodus valorificabil datorită proprietăților puzzolanice.

Plecând de la aceste observații, rezultatele obținute indică necesitatea optimizării compozițiilor studiate, în vederea obținerii unui echilibru între lucrabilitate, densitate și performanță mecanică. În acest sens, dozajele reduse de adaos (aproximativ 2–4 %) se conturează ca fiind cele mai favorabile, asigurând o valorificare eficientă a deșeurilor fără a afecta proprietățile compozitului. Totodată, utilizarea unor aditivi chimici (de tip superplastifiant) sau aplicarea unor tratamente de suprafață asupra particulelor de sticlă ar putea contribui la îmbunătățirea interacțiunii dintre faze și la creșterea performanțelor globale.

Rezistența materialelor compozite la acțiunea agenților chimici constituie un parametru esențial al durabilității acestora. Interacțiunile chimice dintre fazele constitutive ale matricei și factorii de mediu pot determina procese de degradare în timp. Stabilitatea chimică este influențată de compoziția și microstructura pastei de ciment, de natura agregatelor, precum și de gradul de compactitate, respectiv densitate. Procesele de degradare chimică constau în modificări ale compoziției materialelor testate, ca urmare a dizolvării sau transformării unor faze hidratate și a formării unor produși de reacție care pot determina expansiuni, fisurări sau pierderi de masă.

Deoarece mecanismele de degradare sunt foarte diferite studiul s-a realizat pentru soluții acide, bazice și de sulfat. Atât în cazul soluțiilor acide, cât și în cazul celor sulfatice, s-a urmărit influența tipului de acid, respectiv influența cationului din soluții sulfatice (magneziu sau sodiu).

Pe lângă modificările de ordin structural, care sunt prezentate exhaustiv în cadrul capitolului 5, o atenție deosebită s-a acordat determinării pierderilor de masă, care indică distrugerea materialelor compozite.

Pentru testare s-au considerat materialele compozite pentru care s-au obținut cele mai mari rezistențe mecanice în condițiile unor lucrabilități adecvate.

Testele de rezistență în agenți chimici au fost realizate la perioade diferite de expunere: 7 zile, 14 zile, respectiv 28 de zile. În cazul expunerii timp de 7 zile în soluție de HCl proba de referință

înregistrează o pierdere de masă de 4.3 %, în timp ce compoziția MC1_2Z a înregistrat pierderea minimă, de numai 3,1 %. Celelalte compozite au înregistrat pierderi de masă între 4,0–4,2 %. Pierderile de masă cresc progresiv până la 28 de zile când proba de referință înregistrează o pierdere de masă, de 7,6 %, adaosurile având un efect pozitiv, mai ales în cazul MC1_2Z care a înregistrat cea mai mică pierdere de numai 4,9 %. Diferențele sugerează rolul zgurii în reducerea conținutului de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și în formarea unui gel C-S-H mai stabil. Evoluția liniară a pierderilor de masă indică un proces continuu de dizolvare, fără faze de pasivare sau stabilizare. Sistemele cu zgură reduc cantitățile de faze ușor solubile și determină densificarea matricei.

Expunerea în soluție de H_2SO_4 a evidențiat o degradare mai pronunțată, în concordanță cu mecanismul atacului sulfuric, astfel la 7 zile, pierderile de masă au fost de 3.5 % și 5.6 %, cea mai mică pierdere fiind obținută pentru compozitul MC1_2Z, de 3,5 % la 7 zile, 4,6 % la 14 zile și 6 % la 28 de zile. La 28 de zile cele mai mari pierderi, 9 %, au fost obținute pentru proba de referință.

Pe baza rezultatelor obținute s-a putut concluziona că adaosul de zgură granulată are un efect pozitiv asupra durabilității, reducând pierderile de masă.

În cazul expunerii în soluții bazice pierderile de masă sunt mult mai mici decât în soluții acide, datorită caracterului bazic al matricei. Proba de referință (Ref) înregistrează o valoare a pierderilor de 0,93 %, în timp ce MC1_2Z de 0,17 %, după 7 zile de expunere. Compozitele care includ zgură, dar aceasta înlocuiește agregatul fin (MC1_2ZM, MC1_4ZM) și cele cu adaos de fibra de sticlă (MC1_0,2FS și MC1_0,4FS) se situează într-un interval de 0,4–0,93 %. Pierderile cresc la 14 zile până la maxim 1,1 % pentru proba de referință. La 28 de zile, proba de referință atinge 1,7 % pierderi, în timp ce MC1_2Z continuă să prezinte cele mai mici valori, pierderi de 0,4 %, indicând o stabilitate bună în medii alcaline. Celelalte compozite se situează între a 1,2 % și 1,55 %, prezența adaosurilor determinând valori intermediare ale pierderilor de masă. Pierderile pot fi asociate cu apariția unor microfisuri interne.

Proba de referință prezintă în mod constant cele mai mari pierderi de masă, ceea ce confirmă rolul esențial al adaosurilor minerale în îmbunătățirea rezistenței la medii alcaline. Zgura granulată, în special, contribuie la formarea unei matrice mai compacte și mai stabile, reducând atât transportul ionic, cât și susceptibilitatea la procese expansive interne.

Rezultatele experimentale au demonstrat că, deși toate compozitele sunt afectate de expunerea la soluții de 5 % NaOH , pierderile de masă rămân în domeniul redus, maxim 1,8 % iar utilizarea zgurii și a fibrelor de sticlă conduce la o îmbunătățire a comportării compozitelor în medii alcaline.

Pierderile în soluții de sulfat de magneziu sunt moderate, situându-se în intervalul 1,2–2,6 %. Proba de referință înregistrează cea mai ridicată valoare, 2.6 %, în timp ce MC1_2Z prezintă cea mai redusă pierdere de doar 1,2 %, indicând un efect favorabil al adaosului de zgură. La 28 de zile, pierderile de masă cresc la 5,1 % pentru proba de referință și 2,4 % pentru MC1_2Z. S-a constatat în mod constant performanța superioară a compozitului MC1_2Z, care înregistrează cele mai reduse pierderi de masă pe întreaga durată de expunere. Acest comportament poate fi asociat cu o compoziție optimizată a matricei, care limitează accesul ionilor de magneziu și reduce decalcifierea. Rezultatele au demonstrat că expunerea la sulfat de magneziu conduce la pierderi de masă de ordinul 2–5 % după 28 de zile.

Evoluția pierderilor de masă în sulfat de sodiu evidențiază un comportament în concordanță cu mecanismul specific atacului cu Na_2SO_4 , în care procesele de dizolvare se dezvoltă lent.

La 7 zile, toate compozitele prezintă pierderi de masă reduse (1,75–2,2 %), cu cea mai mică pierdere de 1,75 % pentru MC1_2Z. După 14 zile, se observă o creștere moderată a pierderilor de masă (1,85 % - 2,65 %), diferențele rămân relativ reduse, ceea ce indică o evoluție controlată a degradării. La 28 de zile, pierderile de masă cresc până la 2,9 % - 3,3 %.

Pierderile referitoare la rezistențele la compresiune după 100 de cicluri de îngheț-dezghet sunt de maxim 6,5 % pentru compozitul MC1_0,2FS, în condițiile în care standardul recomandă pierderi mai mici de 25 % față de rezistența inițială.

Cele mai mici pierderi le-au înregistrat compozitele MC1_4Z și MC1_2Z respectiv 1,62 % și 3,22 %, pentru probele MC1_0,2FS și MC1_0,4FS pierderile sunt de maxim 5 %, dar aceste două materiale își păstrează cel mai bine integritatea după încercarea la compresiune. Valorile reduse ale pierderii de masă indică absența fenomenelor de exfoliere la nivel superficial.

Cercetările efectuate au demonstrat că introducerea deșeurilor de sticlă a agregate, a fibrelor de sticlă și a zgurii de furnal în materiale compozite pe bază de ciment reprezintă o soluție promițătoare din perspectiva protecției mediului, oferind posibilitatea valorificării avansate a unor deșeuri mai puțin studiate în literatura de specialitate. Studiile de rezistență în agenți chimici sunt cu atât mai valoroase cu cât compozitele obținute au proprietăți superioare materialelor consacrate.

Compozitele elaborate și analizate își găsesc aplicabilitate în diverse domenii industriale și de construcții datorită proprietăților superioare, demonstrate de rezultatele experimentale desfășurate în cadrul tezei de doctorat. Rezistența ridicată la acțiunea agenților chimici le recomandă pentru utilizarea în medii agresive, precum instalații industriale, rețele de canalizare sau pardoseli expuse la substanțe chimice. Totodată, comportarea favorabilă la ciclurile de îngheț-dezghet le recomandă pentru infrastructuri rutiere, lucrări hidrotehnice și elemente expuse variațiilor climatice. Prin valorificarea unor deșeuri compozitele analizate în cadrul tezei de doctorat contribuie la dezvoltarea sustenabilă, reducând impactul asupra mediului.

Cercetările realizate la scară industrială prezintă o importanță deosebită, întrucât permit validarea rezultatelor obținute în condiții reale de exploatare, demonstrând relevanța rezultatelor, precum și fundamentarea posibilităților de transfer tehnologic și implementare eficientă în aplicațiile industriale menționate.

NOUTATEA ȘI ORIGINALITATEA rezultatelor obținute în teza de doctorat "**Materiale compozite cu proprietăți specifice**" constau în:

- Obținerea de cunoștințe noi cu privire la utilizarea deșeurilor în formularea unor compozite cu durabilitate ridicată;
- Stabilirea metodelor de investigare pentru materii prime, deșeuri și materiale compozite;
- Obținerea unor compozite sustenabile prin integrarea unor materiale alternative sau a deșeurilor în compoziție, analizând modul în care acestea pot contribui la reducerea impactului asupra mediului și la creșterea durabilității.
- Valorificarea deșeurilor de sticlă, a fibrei de sticlă precum și îmbunătățirea proprietăților unui amestec de materiale compozite de tip „beton” folosind ca și adaos zgura de furnal;
- Identificarea unor formulări care reduc inițierea și propagarea defectelor interne.
- Stabilirea relației dintre compoziția materialului și comportamentul în timp, punând accent pe modul în care alegerea materialului de armare sau a adaosurilor influențează rezistența la factori de mediu și solicitări repetate.
- Înțelegerea aprofundată a mecanismelor de degradare care pot afecta compozitele pe termen lung, prin identificarea cauzelor care conduc la diminuarea proprietăților mecanice.
- Optimizarea formulării compozitului, astfel încât materialul obținut să prezinte un echilibru între performanță mecanică, stabilitate în exploatare și fezabilitate economică.
- Evaluarea comportamentului compozitelor în condiții simulate de exploatare: agenți chimici și cicluri repetate de îngheț-dezghet.
- Corelarea rezultatelor experimentale cu modele teoretice sau analitice, pentru a asigura o bază științifică solidă și pentru a permite predicția comportamentului compozitelor în timp.

Noutatea studiilor este confirmată și de publicarea a 4 articole științifice (3 în reviste cotate ISI și 1 indexat BDI), și 10 comunicări/postere la conferințe naționale și internaționale.

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN CADRUL TEZEI DE DOCTORAT

Lucrări publicate în reviste ISI (suma FI – 4.4)

1. **Fanache, M.**, Vasiliu, L., Harja, M. (2024). *Composite Materials with Glass Fiber Waste and Blast Furnace Slag*. Journal of Composites Science, 8(7), 256. <https://doi.org/10.3390/jcs8070256> – **Factor de impact 3,7 – Q2**
2. Harja M., Caftanachi M., **Fanache (Vasiliu) M.**, Ciobanu G., Fly ash waste for obtaining building materials with improved durability, Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2023, 24 (1), pp. 049 – 060– **Factor de impact 0,7.**
3. **Fanache (Vasiliu) M.**, Rusu L., Vasiliu L., Lazar L., Harja M. Transforming double-glazing waste into functional aggregates for sustainable concrete production. Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2026, 27 (3),– **Factor de impact 0,7 – in press**

Lucrări publicate în reviste BDI

4. Vasiliu L., **Fanache M.**, Lazar L., Harja M. (2023). *Analysing of possibilities to used of alternative fuels as energy sources*, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Secția Chimie și Inginerie Chimică, Vol. 69 (73), 4, 23-32.

Lucrări prezentate în cadrul unor manifestări științifice naționale/internaționale Comunicări

1. **Fanache (Vasiliu) M.**, Harja M., Buema G., Waste glass capitalization in construction materials, ÎSTANBUL INTERNATIONAL MODERN SCIENTIFIC RESEARCH CONGRESS -II, December 23-25, 2021 | Istanbul, Turkey, <https://en.istanbulkongresi.org/>
2. **Fanache Vasiliu M.**, Lazar L., Harja M., Windows waste glass capitalization for obtaining materials with imposed properties, 5th International Conference of the Doctoral School, 18-20 May 2022, <https://conferinta-csd.tuiasi.ro/organizatori/2022-2/>
3. Vrabie M., Caftanachi M., Cotofan A. I., **Fanache M.**, Harja M., *Waste Modification By Alkali Activated Methods For Obtaining Sustainable Building Materials*, III. International conference on global practice of multidisciplinary scientific studies, November 15-17, 2022, Turkish Republic of Northern Cyprus, <https://www.izdas.org/cypru>
4. **Fanache (Vasiliu) M.**, Olaru A., Harja M., Valorization of Waste Glass as a Strategy for Environmental Protection and the Production of Sustainable Composite Materials, 5th International World Energy Conference, 12-13 december 2025, Kayseri, Turkey, <https://www.worldenergyconference.org/>

Susținute ca postere

1. **Fanache (Vasiliu) M.**, Lazar L., Damian I., Gencel O., Harja M., Windows waste glass capitalisation as aggregate in concrete, ICEEM 11th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM11), Sept. 8 – 10, 2021, Muttentz, Switzerland <http://iceem.ro/> 155-157
2. **Fanache (Vasiliu) M.**, Lazar L. Favier L., Harja M., *Using of waste glass as fiber or aggregates in composite materials*, LIFE SCIENCES TODAY FOR TOMORROW, International Scientific Congress, Section Horticulture and environment engineering “Horticulture - science, quality, diversity and harmony”, 21-22 oct. 2021, Iasi Romania, <https://www.usamviasicongres.ro/>
3. **Fanache (Vasiliu) M.**, Lazar L., Harja M., The quality of materials obtained by the waste glass capitalization, 6th International Conference on Chemical Engineering (ICCE 2022) Oct. 5-7, 2022 Iasi, Romania, <http://www.cercetare.icpm.tuiasi.ro/conferinte/ICCE2022/>
4. **Fanache (Vasiliu) M.**, Lazar L., Soreanu G., Harja M., Conversion of thermal power plant ash into building materials from economic and ecological perspectives, International conference on Ecology & Safety, scheduled for 14-17 August, 2023, Burgas, Bulgaria,
5. **Fanache (Vasiliu) M.**, Damian I., Gencel O., Harja M., Improving the properties of composite materials with glass fiber waste and blast furnace slag, 12th International Conference on

Environmental Engineering and Management ICEEM12, 13th - 16th of September 2023, Iasi, <https://www.iceem.tuiasi.ro/>

6. **Fanache (Vasiliu) M.**, Lazar L., Bucur R., Harja M., Environmental and Economic Perspectives on Using Waste Window Glass as Aggregate in Concrete, 13th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM13) 2025, <https://www.iceem.tuiasi.ro/>

BIBLIOGRAFIE - selecție

- Abunassar, N., & Alas, M. (2025). Optimization of strength and durability properties of rubberized concrete mixtures containing silica fume using Taguchi method. *Constr and Building Materials*, 468, 140455.
- Aili, A., Sawada, S., Kontani, O., Osaki, T., Yokokura, K., & Maruyama, I. (2026). A Framework for Assessing Alkali-Silica Reaction Risk in Aged Concrete Structures with Dissolving Aggregates. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 24(2), 48-59.
- Ait Nasser, J., El Abbassi, F. E., & Ibnoussina, M. (2026). Mechanical, thermal, and durability properties of concrete incorporating natural pozzolan as a sustainable cement replacement. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 11(3), 119.
- Awogbemi O, Kallon DVV, Bello KA. (2022). *Resource Recycling with the Aim of Achieving Zero-Waste Manufacturing. Sustainability* 14(8), 4503. <https://doi.org/10.3390/su14084503>
- Bakshi, P., Maiti, S., & Jain, N. (2025). Hybrid composite binder development using flue gas desulfurization gypsum and ground granulated blast furnace slag: characterization and life cycle assessment. *Journal of the Indian Chemical Society*, 102(8), 101840.
- Bažant, Z. P., & Steffens, A. (2000). Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete. *Cement and concrete research*, 30(3), 419-428.
- Fanijo, E. O., Kolawole, J. T., & Almakrab, A. (2021). Alkali-silica reaction (ASR) in concrete structures: Mechanisms, effects and evaluation test methods adopted in the United States. *Case Studies in Construction Materials*, 15, e00563.
- Fernando, V., Lokuge, W., Seligmann, H., Wang, H., (2025). Sustainable mortar with waste glass and fly ash: impact of glass aggregate size and Life-Cycle assessment. *Recycling*, 10(4), 133
- Frahat, N. B., Ustaoglu, A., Gencel, O., Sari, A., Hekimoğlu, G., Yaras, A., & del Coz Díaz, J. J. (2023). Fuel, cost, energy efficiency and CO₂ emission performance of PCM integrated wood fiber composite phase change material at different climates. *Scientific Reports*, 13(1), 7714.
- Lacante, M., Delsaute, B., & Staquet, S. (2025). Volume Changes of Alkali-Activated Slag-Based Mortars and Concretes in Sealed and Free Conditions. *Materials*, 18(19), 4577.
- Mohanraj, R., Bansal, R., Karthikeyan, G., & Rameswari, A. S. (2025). Microstructural study on Resistance to Chemical Attacks and Structural Integrity of Concrete Durability with Rubber Fine Aggregate and Steel Slag. *Procedia Structural Integrity*, 70, 409-416.
- Safer, O., Amer, A.A.M., Dahmane, M., Chaib, O., Salhi, M., Benadouda, M., & Belas, N. (2025). Impact of the vase's addition on the mechanical characteristics and durability of concrete against H₂SO₄ attack: A numerical and experimental study. *Earthq and Struct*, 28(6), 449.
- Tian, Z., Wang, Q., Hou, S., & Shen, X. (2025). Effects of multi-sized glass fiber-reinforced polymer waste on hydration and mechanical properties of cement-based materials. *J Building Eng*, 102, 112070.
- Tuncel, E. Y., & Pekmezci, B. Y. (2019). Performance of glass fiber-reinforced cement composites containing phase change materials. *Env. Progress & Sustainable Energy*, 38(3), e13061.
- Yang, C., Zhang, Z., Yu, H., Xu, N., Rui, Z., & Chu, H. (2025). Preparation and characterization of modified steel slag-based composite phase change materials. *Int Journal of Heat and Fluid Flow*, 111, 109666.
- Zainal S., Wong S. I., Rizalman C. W., Majain A. N., Lim N., & Sarbatly, R. (2024). Characterization and mixing sequence to enhance glass fiber performance in cement mixture. *Materials and Structures*, 57(7), 163.
- Zhang, S., Wang, Y., Li, Z., Guo, B., & Niu, D. (2025b). Mechanism of concrete durability deterioration under the unidirectional coupling effect of temperature field and sulfate attack. *Construction and Building Materials*, 494, 143372.
- Ziada, M., & Al-Mayali, Z. M. K. (2025). NaOH Molarity Effect on Mechanical and Hydrochloric Acid Resistance of Geopolymer Mortar Based on Slag. *Journal of Sustainable Construction Materials and Technologies*, 10(2), 8.