



MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
Universitatea POLITEHNICA din București
Școala Doctorală de
Inginerie Industrială și Robotică

Rezumat Teză de Doctorat

Metode de prelucrare și rolul suprafețelor matrițelor la formarea
prin injecție a produselor din compozite termoplastice

Daniiel I. Serban

Conducător Științific Prof. Dr. Ing. Ionelia Voiculescu

Introducere

În anul 2000, 22 Februarie, într-un discurs cu ocazia National Engineers Week 2000, Neil Armstrong a poziționat materialele plastice pe locul 20, avionul pe locul 3, autoturismul pe locul 2, iar furnizarea de energie pe locul 1, într-un clasament al celor mai importante realizări ale secolului XX. Putem afirma că astăzi, acestea sunt mai importante! Criza furnizării energiei, explozia prețurilor, reciclarea materialelor plastice, „*microplasticul*”, protecția mediului sunt probleme actuale ale societății. O mare provocare pentru Uniunea Europeană constă în reducerea consumului de carburant al vehiculelor și înlocuirea combustibililor fosili cu alternative ecologice. Produsele din materiale compozite polimerice sunt utilizate într-o pondere tot mai ridicată în industriile auto, aviatică și producătoare de energie. Compozitele polimerice conductive sunt utilizate la construcția plăcilor bipolare pentru pilele de combustie cu hidrogen.

Lucrarea își propune evaluarea tehnologiilor de fabricație avansată a suprafețelor cavităților matrițelor de injecție și influența calității suprafeței și a parametrilor de proces asupra unor proprietăți fizice și dezvoltarea tehnologiei de formare prin injecție a plăcilor bipolare pentru pile de combustie din materiale compozite funcționale cu posibilitatea de integrare industrială. Prin includerea autorului pe lista cercetărilor PN III/PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0194, și având în vedere prioritățile stabilite prin Strategia națională de cercetare și inovare, obiectivele cercetării și ale experimentelor, în cadrul temei au fost direcționate și către: *metode de fabricație avansată*, prin evaluarea tehnologiilor laser, a metodelor aditive pentru microprelucrarea suprafețelor; influența suprafețelor asupra unor proprietăți; *materiale compozite funcționale inteligente*, evaluarea unor aplicații în industria energetică, cu valorificarea hidrogenului: plăci bipolare pentru pile de combustie; aspecte economice, evaluarea posibilităților reale de aplicare a progreselor tehnologice obținute prin cercetare-dezvoltare, de „*traducere în produse viabile*” - elaborarea unor compozite economice: matrice din poliolefine (polipropilenă și polietilenă) cu umpluturi standard de carbon, negru de fum, grafit („*hibrid grafitice*”) și testarea produsului în ansamblul funcțional.

În prima parte a lucrării sunt prezentate date științifice și tehnice legate de stadiul actual privind: materialele compozite polimerice, tehnologia de injectare a acestora, tipologia matrițelor de injecție, aspecte teoretice referitoare la proprietățile de conductivitate termică și electrică (Capitolul 1), particularitățile geometrice ale suprafețelor, definirea termenilor de referință și unele rezultate ale cercetării privind tehnologiile de fabricare a suprafețelor cavităților matrițelor, (Capitolul 2). Sunt incluse totodată Concluzii privind stadiul actual al cercetărilor în conexiune cu tema tezei (Capitolul 3), pe baza cărora s-a stabilit conținutul programului experimental.

Partea a doua a tezei de doctorat cuprinde cercetările originale efectuate de autor. În Capitolul 4 sunt incluse direcțiile, obiectivul principal, obiectivele specifice de cercetare, metodologia, structura tezei, materialele, echipamentele și metodele de analiză și testare utilizate în cadrul activităților de cercetare și experimentare. Totodată, sunt prezentate sintetic rezultatele, contribuțiile și concluziile referitoare la „*tehnologiile avansate*” de microprelucrare a suprafețelor, inclusiv procesele aditive (Capitolul 5), dezvoltarea unui sistem complex de prelucrare cu laser a suprafețelor cavităților matrițelor și evaluarea influenței calității suprafețelor asupra proprietăților unor produse injectate (Capitolul 6), optimizarea parametrilor de proces și influența acestora asupra proprietăților produsului în ansamblul funcțional, o aplicație tehnică în domeniul energetic (Capitolul 7), studiul corelațiilor performanțe - pVT la injectarea unor produse din „*materiale compozite inteligente*” (Capitolul 8). Teza se finalizează cu Capitolul 9 în care sunt sintetizate principalele concluzii și contribuții originale ale autorului prezentei teze de doctorat. În acest rezumat sunt prezentate extrase din teză referitoare la contribuțiile autorului, la noutatea și originalitatea metodelor dezvoltate.

Cuprinsul Rezumatului Tezei

Introducere	i
Cuprinsul tezei	4
Cuvintele cheie	7
<i>Partea I. Stadiul actual al cercetărilor privind metodele de prelucrare și rolul suprafețelor matrițelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice</i>	8
<i>Capitolul 1. Materiale compozite cu matrice polimerică pentru formarea prin injecție</i>	8
1.5.2 Compozite polimerice conductive	8
1.7. Formarea prin injecție a compozitelor termoplastice	9
1.7.10 Aplicații în industria energetică: plăci bipolare pentru pile de combustie	9
<i>Capitolul 2. Stadiul actual al cercetărilor privind microprelucrarea suprafețelor cavităților matrițelor de injecție.</i>	11
2.1. Descrierea suprafețelor cavităților matrițelor	11
2.1.1 Textura suprafețelor	12
2.1.2. Specificații geometrice ale suprafețelor	13
2.1.3 Corelații Ra – VDI 3400	12
2.1.4. Specificații ale SPE/SPI	14
2.1.5. Finisarea suprafețelor cavităților matrițelor de injecție	14
2.2. Microprelucrări substructive ale suprafețelor cavităților matrițelor	14
2.3. Metode aditive de fabricație a cavităților matrițelor	15
2.8 Cercetări și noi perspective în domeniul microprelucrărilor suprafețelor cavităților matrițelor de injecție	16
<i>Capitolul 3. Concluzii referitoare la stadiul actual al metodelor de prelucrare și rolul suprafețelor matrițelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice</i>	17
3.1 Concluzii privind materialele compozite polimerice și metode de obținere prin injecție a acestora	17
3.1.1 Proprietățile compozitelor termoplastice	17
3.1.2 Metodele de testare a performanțelor materialelor compozite termoplastice	17
3.2 Concluzii privind calitatea suprafețelor, metodele de prelucrare și generare	17
3.3 Tehnologii de microprelucrare a suprafețelor matrițelor	17
<i>Partea a II - a. Contribuții</i>	
<i>Capitolul 4. Motivația, obiectivele, metodologia de cercetare și structura tezei de doctorat</i>	18
4.1. Sinteza stadiului actual al cercetărilor privind metodele de prelucrare și rolul funcțional al suprafețelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice	18
4.2. Obiectivele tezei de doctorat	18
4.3. Direcțiile de cercetare	19
4.4. Metodologia de cercetare-dezvoltare	19
<i>Capitolul 5. Evaluarea tehnologiilor de fabricație avansată a suprafețelor cavităților matrițelor și a replicării acestora la formarea prin injecție</i>	
5.2 Programul experimental	20
5.2.1 Modelul experimental	20
5.2.2 Materiale compozite utilizate pentru formarea prin injecție	20
5.2.3 Materiale utilizate pentru fabricarea cavităților matriței de injecție	22
5.2.5 Utilaje pentru fabricarea prin injecție a probelor din materiale compozite	22
5.2.6 Echipamentele de cercetare utilizate pentru analiza metalografică și pentru evaluarea rugozității	22
5.3 Rezultate și discuții	22
5.3.1 Analiza compozițiilor chimice ale plăcilor din oțel aliat și ale pastilelor <i>BJT</i>	22
5.3.2 Prelucrarea foto-chimică	22
5.3.3 Prelucrarea substractivă cu laser	24
5.3.4 Prelucrarea aditivă	25
5.3.5 Prelucrarea prin așchiere	26
5.3.6 Prelucrarea prin electroeroziune	27

UPB	Teză de doctorat	Metode de prelucrare și rolul suprafețelor matrițelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice	Daniil I. SERBAN
5.3.7		Analiza microdureții stratului prelucrat prin electroeroziune	28
5.3.8		Replicarea suprafețelor la formarea prin injecție	29
5.3.10		Conductivitatea electrică	30
5.3.11		Conductivitatea termică	30
5.4		Concluzii privind prelucrarea avansată a suprafețelor matrițelor de injecție	30
5.5		Validarea tehnologiilor de fabricație a suprafețelor matrițelor	31
<i>Capitolul 6 Dezvoltarea și experimentarea unui sistem complex de prelucrare cu laser</i>			32
6.2		Descrierea sistemului complex de prelucrare cu laser adaptat pe un centru de prelucrare	32
6.4		Experimentele MM+LBM 2019, Rezultate și discuții	32
6.4.1		Rugozitatea <i>Ra</i> funcție de parametrii de proces	34
6.4.2		Evaluarea plăcilor bipolare injectate în ansamblul funcțional - pila de combustie	34
6.5		Experimentele MM+LBM 2020, Rezultate și discuții	36
6.5.1		Influența cuplului de suprafețe asupra rezistenței electrice de contact	37
6.5.2		Studiul rezistenței electrice a unui ansamblu placă bipolară - strat de difuzie a gazului	38
6.5.3		Efectul calității suprafeței BP injectate asupra performanței pilei de combustie	39
6.6		Concluzii privind sistemul complex de prelucrare cu laser	39
6.7.		Validarea sistemului complex de prelucrare cu laser	40
<i>Capitolul 7. Influența parametrilor de proces asupra conductivității electrice a produselor injectate din compozit polipropilenă-grafit</i>			42
7.2		Materiale, echipamente, metode de măsurare	42
7.2.1		Materiale	42
7.3		Metoda de estimare a presiunii de injecție	42
7.5		Rezultate și discuții	43
7.6		Concluzii privind influența parametrilor de proces asupra conductivității electrice a produselor injectate în compozite polimerice	44
<i>Capitolul 8. Model termodinamic pentru analiza conductivității compozitelor hibride polietilenă-negru de fum-grafit expandat</i>			45
8.3		Rezultate și discuții	45
8.4.		Aspecte economice	47
8.5.		Concluzii privind analiza termodinamică a conductivității compozitelor hibride polietilenă-negru de fum-grafit expandat	47
<i>Capitolul 9. Concluzii finale și contribuții</i>			48
9.1		Concluzii	48
9.2		Contribuții	48
Bibliografie (extras)			51
Lista Lucrărilor			52

Cuprinsul Tezei

Cuvânt înainte

Introducere

Legendă

Partea I. Stadiul actual al cercetărilor privind metodele de prelucrare și rolul suprafețelor matrițelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice

Capitolul 1. Materiale compozite cu matrice polimerică pentru formarea prin injecție

- 1.1 Materiale Plastice și Elastomeri
 - 1.2. Materiale Termoplastice
 - 1.2.1 Materiale termoplastice pentru uz general (obișnuite)
 - 1.2.2 Tehno polimeri
 - 1.2.3 Materiale polimerice de înaltă performanță
 - 1.2.4 Materiale termoplastice cu proprietăți speciale
 - 1.3. Materiale plastice termorigide pentru formarea prin injecție
 - 1.4. Materiale pentru armare și de umplură
 - 1.4.1 Materialele pentru armare (ranforsare)
 - 1.4.2 Materiale de umplură
 - 1.4.3 Particule conductive
 - 1.5. Materiale compozite cu matrice polimerică
 - 1.5.1 Materiale termoplastice armate (ranforsate)
 - 1.5.2 Compozite polimerice conductive
 - 1.6. Metode de încercare și testare
 - 1.6.1 Încercări mecanice
 - 1.6.2 Încercări fizice-chimice
 - 1.6.3 Rezistivitatea electrică, Pragul de percolare
 - 1.6.4 Conductivitatea termică a compozitelor polimerice.
 - 1.6.5 Caracterizări termice
 - 1.6.6 Diagrame pVT
 - 1.6.7 Alte Încercări
 - 1.7. Formarea prin injecție a compozitelor termoplastice
 - 1.7.1 Tehnologia de formare prin injecție a materialelor termoplastice
 - 1.7.2 Microinjectarea compozitelor termoplastice
 - 1.7.3 Metode avansate de formare prin injectare
 - 1.7.4 Matrițe de injecție
 - 1.7.5 Curgerea în matriță a materialelor compozite termoplastice
 - 1.7.6 Demularea produselor formate prin injecție
 - 1.7.7 Simularea curgerii
 - 1.7.8 Optimizarea parametrilor de injectare cu metode statistice
 - 1.7.9 Asigurarea calității și precizia de prelucrare la formarea prin injecție
 - 1.7.10 Aplicații în industria energetică: plăci bipolare pentru pile de combustie
 - 1.8 Reciclarea compozitelor polimerice
- Capitolul 2.* Stadiul actual al cercetărilor privind microprelucrarea suprafețelor cavităților matrițelor de injecție.
- 2.1. Descrierea suprafețelor cavităților matrițelor
 - 2.1.1 Textura suprafețelor
 - 2.1.2. Specificații geometrice ale suprafețelor
 - 2.1.3 Corelații Ra – VDI 3400
 - 2.1.4. Specificații ale SPE/SPI
 - 2.1.5. Finisarea suprafețelor cavităților matrițelor de injecție
 - 2.2. Microprelucrări substructive ale suprafețelor cavităților matrițelor
 - 2.2.1. Materiale pentru prelucrarea cu tehnologii substructive

- 2.2.2. Prelucrări mecanice
- 2.2.3. Tehnologii abrazive
- 2.2.4. Eroziunea chimică
- 2.2.5. Electroeroziunea
- 2.2.6. Eroziunea electrochimică
- 2.2.7. Microprelucrarea cu fascicul laser
- 2.2.8. Microprelucrarea cu fascicul de ioni
- 2.2.9. Microprelucrarea cu fascicul de electroni
- 2.3. Metode aditive de fabricație a cavităților matrițelor
- 2.3.1. Materiale metalice pentru fabricarea cavităților matrițelor cu tehnologii aditive
- 2.3.2. Formarea cu jet de liant
- 2.3.3. Sinterizarea selectivă cu laser
- 2.3.4. Formarea aditivă prin topirea selectivă a metalelor
- 2.3.5. Depunerea cu energie direcționată a metalelor
- 2.3.6. Încărcarea prin sudare cu laser
- 2.4. Tratamente ale suprafețelor
- 2.5. Întreținerea suprafețelor texturate
- 2.6. Integritatea suprafețelor
- 2.7. Caracterizarea suprafețelor prelucrate
- 2.8. Cercetări și noi perspective în domeniul microprelucrărilor suprafețelor cavităților matrițelor de injecție

Capitolul 3. Concluzii referitoare la stadiul actual al metodelor de prelucrare și rolul suprafețelor matrițelor

la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice

- 3.1 Concluzii privind materialele compozite polimerice și metode de obținere prin injecție a acestora
- 3.1.1 Proprietățile compozitelor termoplastice
- 3.1.2 Metodele de testare a performanțelor materialelor compozite termoplastice
- 3.2 Concluzii privind calitatea suprafețelor, metodele de prelucrare și generare
- 3.3 Tehnologii de microprelucrare a suprafețelor matrițelor

Partea a II - a. Contribuții

Capitolul 4. Motivația, obiectivele, metodologia de cercetare și structura tezei de doctorat

- 4.1. Sinteza stadiului actual al cercetărilor privind metodele de prelucrare și rolul funcțional al suprafețelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice
- 4.2. Obiectivele tezei de doctorat
- 4.3. Direcțiile de cercetare
- 4.4. Metodologia de cercetare-dezvoltare
- 4.5. Structura tezei
- 4.6. Materiale și Echipamente
- 4.6.1 Materiale compozite polimerice și constituenți
- 4.6.2 Materiale utilizate la construcția cavităților matrițelor evaluate
- 4.7. Tehnologii de prelucrare și echipamente utilizate în experimente
- 4.7.1 Tehnologii și echipamente utilizate la microprelucrarea suprafețelor matrițelor
- 4.7.2 Matrițe executate și utilizate în experimente
- 4.7.3 Formarea prin injecția compozitelor termoplastice
- 4.8. Încercări și caracterizări
- 4.8.1 Încercări mecanice
- 4.8.2 Aparatura de cercetare pentru analize de microscopie și caracteristici ale suprafețelor
- 4.8.3 TGA – Analiza termogravimetrică
- 4.8.4 MFR – Indicele de curgere
- 4.8.5 Rezistența electrică
- 4.8.6 Rezistivitatea electrică

- 4.8.7 Factorul de conductivitate termică
- 4.8.8 Evaluarea performanței pilei de combustie
- 4.9 Proiectarea experimentelor, Metode statistice
- 4.10 Lista lucrărilor
- Capitolul 5. Evaluarea tehnologiilor de fabricație avansata a suprafețelor cavităților matrițelor și a replicării acestora la formarea prin injecție*
- 5.1. Evoluția tehnologiilor de fabricație avansată utilizate la fabricarea matrițelor
- 5.2 Programul experimental
- 5.2.1 Modelul experimental
- 5.2.2 Materiale compozite utilizate pentru formarea prin injecție
- 5.2.3 Materiale utilizate pentru fabricarea cavităților matriței de injecție
- 5.2.4 Scule și dispozitive utilizate pentru prelucrări
- 5.2.5 Utilaje pentru fabricarea prin injecție a probelor din materiale compozite
- 5.2.6 Echipamentele de cercetare utilizate pentru analiza metalografică și pentru evaluarea rugozității
- 5.3 Rezultate și discuții
- 5.3.1 Analiza compozițiilor chimice ale plăcilor din oțel aliat și ale pastilelor *BJT*
- 5.3.2 Prelucrarea foto-chimică
- 5.3.3 Prelucrarea substractivă cu laser
- 5.3.4 Prelucrarea aditivă
- 5.3.5 Prelucrarea prin aşchiere
- 5.3.6 Prelucrarea prin electroeroziune
- 5.3.7 Analiza microdurității stratului prelucrat prin electroeroziune
- 5.3.8 Replicarea suprafețelor la formarea prin injecție
- 5.3.9 Masa reperelor injectate
- 5.3.10 Conductivitatea electrică
- 5.3.11 Conductivitatea termică
- 5.4 Concluzii privind prelucrarea avansată a suprafețelor matrițelor de injecție
- 5.5 Validarea tehnologiilor de fabricație a suprafețelor matrițelor
- Capitolul 6 Dezvoltarea și experimentarea unui sistem complex de prelucrare cu laser*
- 6.1. Sisteme hibride, sisteme secvențiale de fabricație
- 6.1.1 Microprelucrări prin aşchiere
- 6.1.2 Prelucrarea cu fascicul laser
- 6.1.3 Sisteme hibride de prelucrare asistate cu laser
- 6.1.4 Prelucrări secvențiale aşchiere – laser
- 6.2 Descrierea sistemului complex de prelucrare cu laser adaptat pe un centru de prelucrare
- 6.3 Experimentele de formare prin injecție
- 6.4 Experimentele MM+LBM 2019, Rezultate și discuții
- 6.4.1 Rugozitatea *Ra* funcție de parametrii de proces
- 6.4.2 Evaluarea plăcilor bipolare injectate în ansamblul funcțional - pila de combustie
- 6.5 Experimentele MM+LBM 2020, Rezultate și discuții
- 6.5.1 Influența cuplului de suprafețe asupra rezistenței electrice de contact
- 6.5.2 Studiul rezistenței electrice a unui ansamblu placă bipolară - strat de difuzie a gazului
- 6.5.3 Efectul calității suprafeței BP injectate asupra performanței pilei de combustie
- 6.6 Concluzii privind sistemul complex de prelucrare cu laser
- 6.7. Validarea sistemului complex de prelucrare cu laser
- Capitolul 7. Influența parametrilor de proces asupra conductivității electrice a produselor injectate din compozit polipropilenă-grafit*
- 7.1. Plăci bipolare formate prin injecție din compozite termoplastice conductive
- 7.2 Materiale, echipamente, metode de măsurare
- 7.2.1 Materiale
- 7.2.2 Echipamentul pentru injectare
- 7.2.3 Metode de măsurare
- 7.3 Metoda de estimare a presiunii de injecție

- 7.4 Proiectarea experimentelor de optimizare a procesului de injecție cu Metoda Taguchi
 - 7.4.1 Selectarea proiectului și formarea echipei
 - 7.4.2 Planificarea experimentelor și a discuțiilor
 - 7.4.3 Factori
 - 7.4.4 Nivelurile factorilor
- 7.5 Rezultate și discuții
 - 7.5.1 Analiza termogravimetrică
 - 7.5.2 Analiza Taguchi *Mai Mare – Cu Atât Mai Bine* pentru masa BP injectate
 - 7.5.3 Analiza Taguchi *Mai Mare – Cu Atât Mai Bine* pentru conductanța BP injectate
 - 7.5.4 Conductivitatea electrică a BP injectate
 - 7.5.5 Conductivitatea termică a BP injectate
 - 7.5.6 Performanța pilei de combustie
 - 7.5.7 Analiza influenței conținutului anorganic asupra viscozității și presiunii de injecție
- 7.6 Concluzii privind influența parametrilor de proces asupra conductivității electrice a produselor injectate în compozite polimerice
- Capitolul 8. Model termodinamic pentru analiza conductivității compozitelor hibride polietilenă-negru de fum-grafit expandat
 - 8.1. Introducere
 - 8.2. Materiale, echipamente și metode
 - 8.2.1 Materiale
 - 8.2.2 Placa bipolară
 - 8.2.3 Microprelucrarea suprafețelor
 - 8.2.4 Echipamentul pentru injecție
 - 8.2.5 Aparatura măsurare și control
 - 8.2.6 Măsurarea rezistenței electrice și a rezistivității
 - 8.2.7 Conductivitatea termică
 - 8.2.8 Performanța pilei de combustie
 - 8.2.9 Coeficientul de variație
 - 8.2.10 Estimarea rezistivității cu modelul Bueche adaptat termodinamic
 - 8.3 Rezultate și discuții
 - 8.3.1 Influența parametrilor de proces asupra proprietăților materialelor termoplastice compozite
 - 8.3.2 Efectul dimensiunii și formei particulelor conductive asupra proprietăților conductive
 - 8.3.3 Performanța pilei de combustie echipată cu BP injectate cu rețelele C1-C4
 - 8.4. Aspecte economice
 - 8.5. Concluzii privind analiza termodinamică a conductivității compozitelor hibride polietilenă-negru de fum-grafit expandat
- Capitolul 9. Concluzii finale și contribuții
 - 9.1 Concluzii
 - 9.2 Contribuții
- Bibliografie (extras)
- ANEXA A – Prezentarea lucrărilor publicate și a contribuțiilor autorilor
- ANEXA B - RECENZII Realizate de autorul tezei

Cuvinte cheie

textura suprafețelor, fabricație aditivă, tehnologii neconvenționale, prelucrare cu laser, matrițe, formarea prin injecție, compozite conductive termoplastice, plăci bipolare, pile de combustie cu hidrogen

Partea I. Stadiul actual

Capitolul 1. Materiale compozite cu matrice polimerică pentru formarea prin injecție

„Materialele compozite sunt constituite din două sau mai multe materiale cu proprietăți fizice diferite semnificativ și combinate într-un mod controlat”. [101] Datorită proprietăților superioare materialelor obișnuite, compozitele au fost utilizate din cele mai vechi timpuri, conform [102]:

- în MESOPOTAMIA în anul 3400 î.e.n. au fost tăiate bucăți de lemn în diverse unghiuri și s-a realizat placaj; în jurul anilor 1500 î.e.n. în Egipt cărămizile de lut erau armate cu paie;
- 1907 - Leo Baekens a perfecționat *bakelita*;
- 1935 - Corning a lansat primele compozite polimerice armate cu fibră de sticlă;
- 1953 - autoturismul *Corvette* realizat cu caroseria din rășini armate cu fibră de sticlă [103]
- În 1961 a fost patentată fibra de carbon;
- 1979 - *Dacia 500* caroseria era fabricată din compozite armate cu fibră de sticlă. [104]
- 1983 – Ceasul de mână “*Swatch*” avea în componență 51 de repere polimerice;
- În 2004 a fost identificată și extrasă structura „*graphene*”
- 2000 – Avionul *Boeing 787* a fost construit cu circa 50% componente fabricate din compozite.
- Anii 2000 – materiale compozite polimerice conductive utilizate la construcția plăcilor bipolare.

Faza continuă (*matricea*) poate fi constituită din [101]:

- a. metale cu o densitate mai mare față de cea a materialelor alternative;
- b. ceramice și sticlă anorganică;
- c. polimeri;

„**COMPOZIT POLIMERIC** - <armare cu fibre> produs solid constituit din două sau mai multe faze distincte, care include un material de legătură (*matrice*), și un material sub formă de particule sau de fibre. (Exemplu: materiale de formare care conțin fibre de armare, pulberi sau particule sau sfere goale)” – definiția 2.182.1 SR EN ISO 472-2013 [105]. Polimerii pot fi *termoplastice*, *elastomeri* sau *termorigide*. „**TERMOPLASTIC** – capabil să fie înmuiat în mod repetat prin încălzire și întărit prin răcire într-un interval de temperatură caracteristic materialului plastic și aflat în stare înmuiată să poată fi modelat datorită plasticității într-o matriță prin extrudare sau prin formare” – def.2.1177 [105] Termoplasticele pot fi *polimeri obișnuți* (ex. PE, PP, PS), *tehnopolimeri* (ex. PA, PC, PC/ABS, PMMA, PBT/PET) și *polimeri de înaltă performanță* (ex. PPS, PSU, PEEK, PEI).

1.5.2. Compozite polimerice conductive

Aceste compozite polimerice pot fi folosite la fabricarea produselor cu proprietăți conductoare, magnetice și mecanice îmbunătățite și metodele de fabricare pot fi: injecție, compresie și laminare [101], [108]. Polimerii sunt în general buni izolatori, De aceea, pentru scăderea rezistivității electrice, sunt adăugate particule conductoare (grafit, negru de fum, *CNT*, *GNP*, *graphene*, pulberi metalice, etc) care să permită obținerea efectului de conducție. Teoria percolării descrie comportamentul unei rețele atunci când sunt adăugate noduri sau legături și este utilizată la determinarea pragului de percolare pentru compozitele polimerice conductive [146], [147].

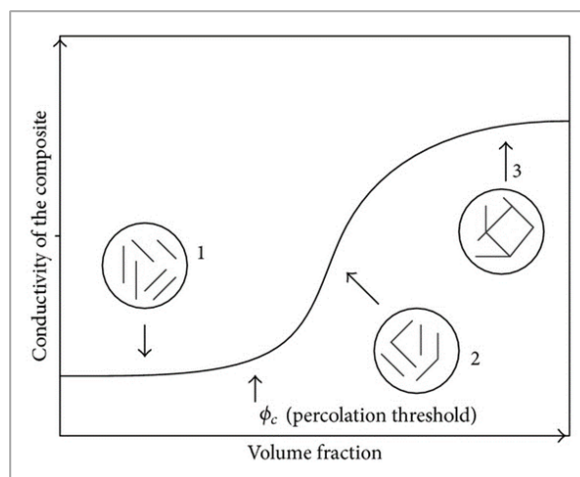


Fig. 1.5 Pragul de percolare pentru compozite conductoare, Vargas-Bernal și colab. [147]

Aceste compozite polimerice pot fi folosite la fabricarea produselor cu proprietăți conductoare, magnetice și mecanice îmbunătățite și metodele de fabricare pot fi: injecție, compresie și laminare [101], [108]. Polimerii sunt în general buni izolatori, De aceea, pentru scăderea rezistivității electrice, sunt adăugate particule conductoare (grafit, negru de fum, *CNT*, *GNP*, *graphene*, pulberi metalice, etc) care să permită obținerea efectului de conducție.

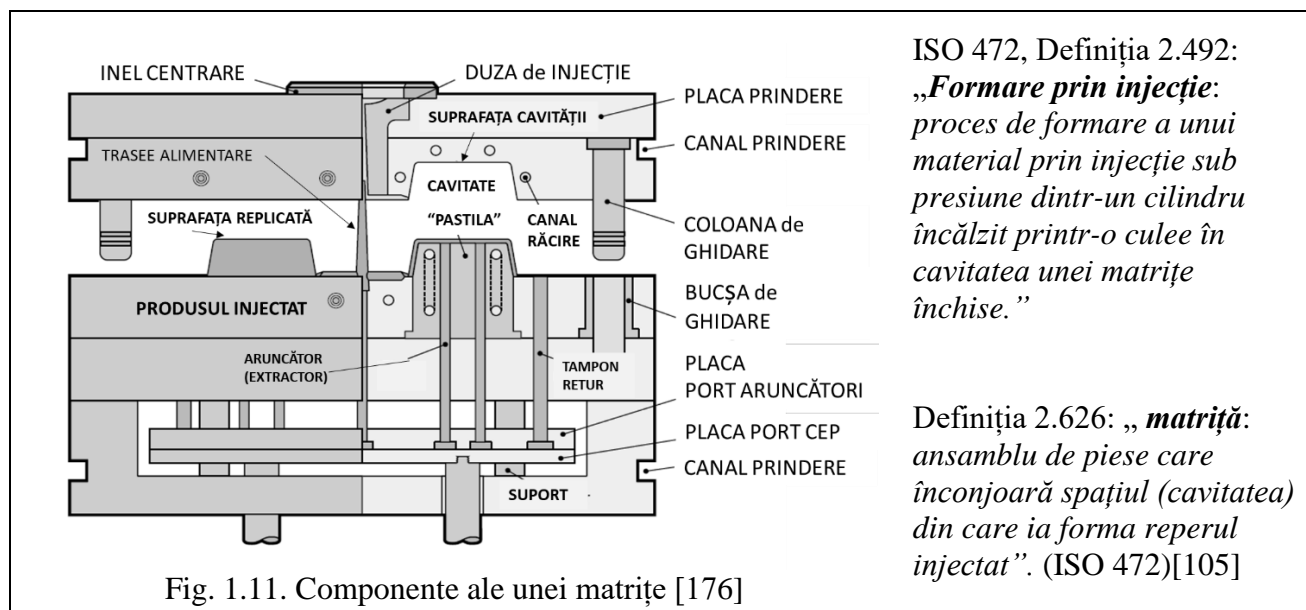
1.7. Formarea prin injecție a compozitelor termoplastice

Injecția produselor din compozite polimerice este una din cele mai folosite metode de fabricație, fiind caracterizată de productivitate mare, un grad ridicat de finisare a reperului și costuri reduse. Investiția inițială în proiectarea și fabricarea matriței de injecție recomandă utilizarea acestui procedeu pentru serii mari de fabricație. SR EN ISO/ASTM 52900-2022 precizează că procesele de fabricație pentru modelarea produselor au la baza trei principii sau combinații ale acestora:

- **Modelarea prin formare:** forma dorită e obținută prin aplicarea unei presiuni asupra materiei prime (exemple: forjarea, turnarea, formarea prin injecție, compresia, etc);
- **Modelarea substractivă:** forma produsului e dobândită prin îndepărtarea selectivă a materialului (exemple: prelucrările prin așchiere, eroziunea, etc);
- **Modelarea aditivă:** forma dorită e obținută prin adăugarea succesivă de material.

„Reperele sau părți ale acestora, cu formele dobândite (prin metodele de mai sus) pot fi **combinat** în produse complexe prin îmbinarea diferitelor părți prin procese fizice, chimice sau mecanice, cum ar fi sudarea, lipirea, îmbinarea cu elemente de fixare, etc.” [160]

Suprafețele cavităților matrițelor au rol funcțional și estetic. În Fig. 1.11 este prezentată o secțiune a unei matrițe de injecție cu indicarea principalelor componente, adaptare după [176]



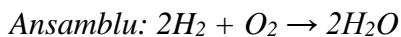
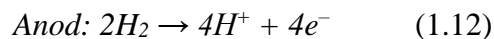
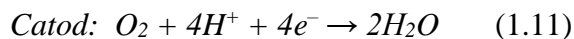
1.7.10. Aplicații în industria energetică: plăci bipolare pentru pile de combustie

Domeniul energetic este de primă importanță pentru societate. Decarbonizarea producției, reciclarea și dezvoltarea de produse și tehnologii bazate pe concepte sustenabile sunt ținte ale societății de astăzi. Pilele de combustie cu hidrogen au fost identificate printre noile tehnologii de energie regenerabilă necesare pentru a obține o reducere cu 60% până la 80% a gazelor cu efect de seră până în 2050 [188].

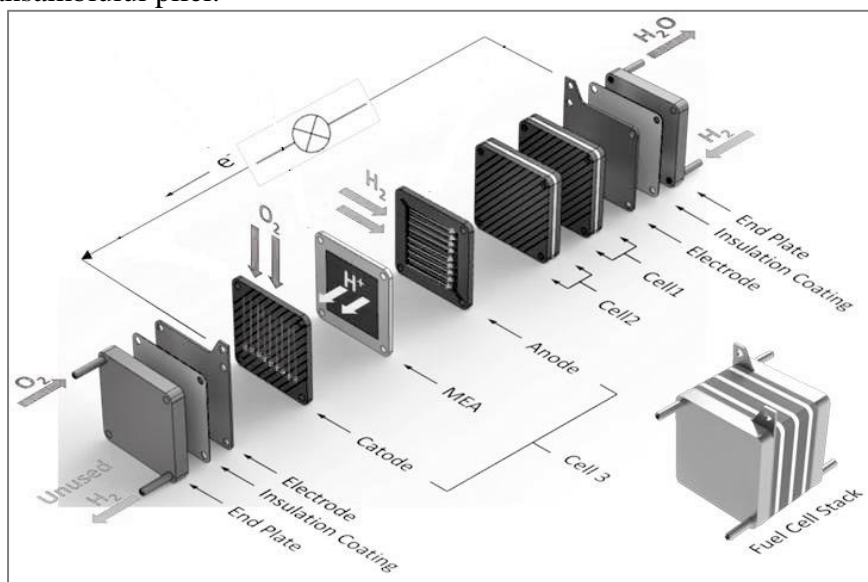
“PILĂ, pile, s. f. 1. Generator de curent electric continuu, fără piese în mișcare, care transformă energia dezvoltată de un agent chimic, termic sau luminos în energie electrică.” [186].

Pilele de combustie cu hidrogen sunt dispozitive electrochimice care convertesc hidrogenul și oxigenul în energie termică, electrică și apă. [187] Pila de combustie PEM constă dintr-un electrod încărcat negativ (anod), unul încărcat pozitiv (catod) și o membrană protonică. Hidrogenul este oxidat

la anod, iar oxigenul este redus la catod. Electronii sunt transportați în circuitul extern, iar protonii sunt transportați de la anod la catod prin membrana protonică. Transportul combustibilului din canalele de curgere ale BP se realizează printr-un strat poros de carbon conductiv electric [189]. Reacțiile în pila de combustie sunt descrise de ecuația (1.11) - catod, ecuația (1.12) – anod și ecuația generală (1.13) [189], [190]:



Plăcile Bipolare (BP) conectează mai multe celule în serie pentru a obține puterea dorită [189]. Plăcile bipolare sunt în mod tradițional fabricate din grafit, titan, oțel inoxidabil și compozite conductoare electric. Trebuie să aibă foarte bune conductivități, electrice și termice și trebuie să îndeplinească următoarele funcții [189]: distribuția omogenă a gazelor pe întreaga suprafață a plăcilor; să separe gazul de ardere de cel oxidant și să prevină scurgerile; să colecteze tensiunea produsă în urma reacțiilor electrochimice; evacuarea apei produsă în urma reacției chimice; să asigure rezistența mecanică ansamblului pilei.

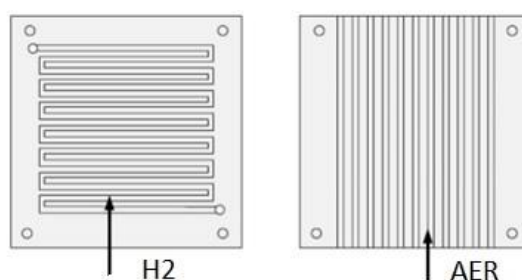


Au fost întreprinse cercetări privind proprietățile electrice și de permeabilitate, influența dimensiunii canalelor de descărcare a gazului din plăcile bipolare și optimizarea acestora pentru o eficiență optimă a pilei de combustie (Carcada și colab. [194] și [195], [196].)

Fig. 1.15 Pila de combustie extinsă, din Chen și colab. [190]

Fig. 1.18 prezintă un canal de curgere serpentină simplă la anod. În tabelul 1.7 sunt prezentate specificații tehnice ale plăcilor bipolare.

Fig. 1.18 PEMFC Placă bipolară la anod (serpentină simplă) și catod (paralel), [198]



Tabel 1.7 Specificații conform Ruge și Büchi [192] și Departamentul de Energie al SUA – Ținte pentru parametrii tehnici ai plăcilor bipolare [197]

Caracteristica	Unități	2001 [192]	2015 Status [197]	Ținta 2020 [197]
Cost	\$/kW	redus	7	3
Masa	Kg/kW		<0.4	0.4
H ₂ permeabilitate	mBar L s ⁻¹ cm ⁻²	10 ⁻⁷	0 ^{a)}	<1.3 x 10 ^{-14 a)}
Rezistența la coroziune	μA/cm ²	redusa	<0.1	<1
Conductivitate Termică	Wm ⁻¹ K ⁻¹	20 ^{b)} , 100 ^{c)}		
Conductivitate Electrică	S cm ⁻¹	> 10	>100	>100
Rezistența specifică	Ohm cm ²		0.006	<0.01
Rezistența la încovoiere	MPa	25	>34 ^{d)}	>25 ^{d)}

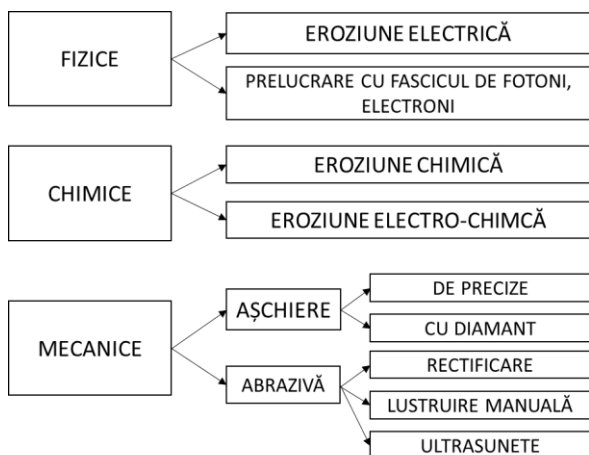
a) Std cm³/(s cm² Pa) @ 80 °C, 3 atm 100% RH; b) circuite de răcire integrate; c) la vârfuri; d) plăci din grafit

Capitolul 2. Stadiul actual al cercetărilor privind microprelucrarea suprafețelor cavităților matrițelor de injecție

Calitatea suprafețelor cavității matriței influențează caracteristicile estetice și funcționale ulterioare, capacitatea de extragere a produsului. În lucrarea de față vom direcționa studiul în special către metodele de fabricație industriale și influența texturii suprafețelor asupra unor proprietăți ale produsului format prin injecție. O finisare specială a suprafeței, la care se adaugă proprietățile specifice ale compozitului polimeric și adaptarea acestuia la procedeele de finisare, pot contribui la comportamentul diferit al produsului în ansamblu. Totodată, calitatea suprafeței cavității are efect și asupra costurilor produsului injectat. Brinksmeier și colab. consideră ca microfabricarea se referă la toate procesele mecanice, fizice, chimice, tradiționale sau netradiționale, *subtractive* sau *aditive* (n.n.) utilizate la obținerea produselor cu precizie, detalii sau dimensiuni în domeniul micrometric. [201]. Uzual, texturarea suprafețelor matrițelor se obține prin sablare, prelucrare prin electroeroziune, gravare chimică și prelucrările bazate pe ablația cu laser. Proiectanții de produse indică modelele de textură, fișierele CAD sau de tip imagine, sau modelele disponibile la furnizorii de servicii de texturare. Strălucirea texturii poate fi menționată conform SAE J361, o procedură de evaluare vizuală.

Tabelul 2.1 Comparație între procesele de prelucrare convenționale și neconvenționale [202],[205]

Metode	Convenționale (Tradiționale)	Neconvenționale
Scule	Fizice	Nu toate sunt fizice
Uzura sculei	Da	Nu (sau foarte redusă)
Contact	Direct cu piesa de prelucrat	Nu necesită obligatoriu contact
Acuratețe	Redusă [205] (<i>Bună și Foarte bună, n.n.</i>)	Foarte bună [205] (<i>Bună și Foarte bună, n.n.</i>)
Exemple Tehnologii	Strunjire, Frezare, Găurire, Alezare, Broșare, Rectificare	Prelucrarea cu Jet Abraziv, Prelucrarea cu Ultrasunete, Eroziunea electrică, Eroziunea chimică, LIGA, EBM, LBM, IOM, Fabricație aditivă



Groover definește termenul de prelucrări neconvenționale astfel: „adaosul de material este îndepărtat prin metode mecanice, termice, electrice, chimice sau combinații ale acestora și care nu folosesc o sculă așchietoare în sensul convențional”. Acesta propune o clasificare a proceselor de prelucrare non tradiționale, după cum urmează: mecanice (ultrasunete, abrazive cu jet de apă), electrochimice (prelucrare electrochimică, rectificare și debavurare electrochimică), procese termice (electroeroziune, prelucrare cu fascicul electroni – EBM, fotoni -LBM, tăierea cu arc electric, „oxyfuel-cutting processes”), chimice (gravare chimică) [202, p.628].

Fig. 2.1 Metode de microprelucrare a suprafețelor, după Brinksmeier și Preuss [201]

2.1. Descrierea suprafețelor cavităților matrițelor

Berglund și colab. [216] au sugerat combinarea diferitelor abordări dezvoltate de experți într-un sistem care să fie combinat și cu descrierea parametrilor specifici texturii suprafeței, conform ISO 25178 [210]. Această necesitate de clarificare și unificare a termenilor, de definire a parametrilor, a fost confirmată prin apariția noilor ediții ale standardelor ISO 21920-2:2021 [213] și ISO 25178-2:2021 [214]. Ambele standarde au fost adoptate de ASRO, în 2022.

2.1.1 Textura suprafețelor

ISO 21920-2:2021 (*Profil*) [213] anulează și înlocuiește ISO 4287:1997, ISO 12085:1996, ISO 13565-2:1996 și ISO 13565-3:1998, care au fost tehnic revizuite, iar noi definiții și clarificări au fost introduse pentru o corelație cu ISO 25178 (*Zonal*) [214].

Tabelul 2.2 Definiții referitoare la descrierea geometrică a suprafețelor

Termen	Definiție
<i>Textura suprafeței</i>	<i>Deviații repetitive și/sau aleatoare de la suprafața nominală a unui obiect</i> ". [202]
<i>Textura Suprafeței</i>	<i>O abatere complexă care rezultă din combinația: rugozitate (nano și microrugozitate), ondulație (macrorugozitate), strat superficial și defecte.</i> " [217]
<i>Textura suprafeței</i>	<i>O abatere locală a suprafeței de la un plan perfect</i> " [218], (2012)
<i>Textura Suprafeței (Profil)</i>	<i>Neregularități geometrice conținute într-o porțiune limitată și filtrată a curbei profilului</i> " (conform unor specificații) def. 3.1 ISO 21920-2:2021 [213]
<i>Textura Suprafeței (Zonal)</i>	<i>Neregularități geometrice conținute într-o porțiune limitată și filtrată a suprafeței</i> " (conform unor specificații). (def. 3.1.2 ISO 25178-2:2021) [214] <i>Nota 1: Textura suprafeței nu conține acele neregularități geometrice care contribuie la forma suprafeței (2D sau 3D)</i>

În tabelul 2.2 se prezintă câțiva termeni și definițiile acestora referitoare la textura suprafețelor.

În Fig. 2.2 este prezentată schematic textura suprafețelor. Când se analizează calitatea suprafețelor se efectuează caracterizări microstructurale, se observă textura și integritatea zonală, se stabilesc relații între procesele de fabricație și caracteristicile suprafeței obținute [202].

2.1.2. Specificații geometrice ale suprafețelor

ISO (the *International Organization for Standardization*) a elaborat standardul ISO 25178 [214] în care specifică termenii, definițiile și parametrii pentru determinarea texturii suprafeței prin metode aplicate local. Standardul ISO 25178 oferă o redefinire a teoriilor texturii suprafeței, pe baza principiului că **în natură obiectele sunt definite în 3 dimensiuni**. (Fig. 2.3 și Tabelul 2.4) În acest sens au fost definiți anumiți termeni noi. A fost introdus conceptul general de "*porțiunea filtrată a suprafeței*" (eng. *scale-limited surface*), similar conceptului de „*porțiune a profilului filtrat*” (eng. *scale-limited profile*) din ISO 29120 [213]. S-a stabilit faptul că texturile de suprafață pot fi izotrope sau anizotrope, deoarece în timpul alunecării pot fi observate fenomene de frecare *stick-slip*, în funcție de textura suprafeței (fig. 2.3) [217], [218], [219].

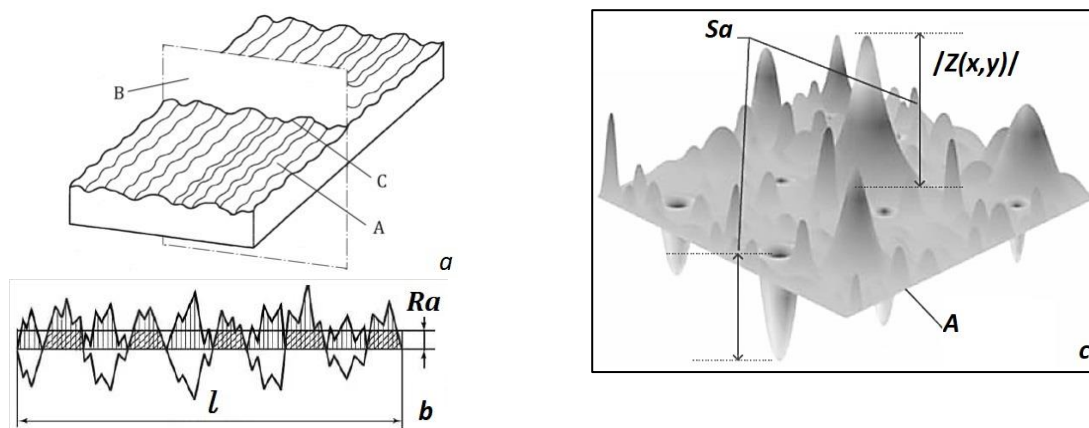


Fig. 2.3 a) Model non-ideal al suprafeței; B. Planul de intersecție; C. Curba Profilului (cf. ISO 21920-2 [213]); b) R_a c) Reprezentarea S_a , valoarea medie aritmetică absolută a înălțimii suprafeței limitate la scară (eng. *arithmetical mean height of the scale limited surface*) după [220].

Tabel 2.4 Definiții conform ISO 17450-1:2011(eng & fr) [221] (traducere și adaptare ale autorului)

Definiție	Descriere
Suprafață reală	Ansamblu al elementelor geometrice care exista fizic și care separă în totalitate piesa de mediul său înconjurător (def. 3.1)
Model al suprafeței	Model reprezentând limitele fizice ale piesei, virtuale sau reale Nota 1: se aplică suprafețelor închise (def.3.2) Nota 2: Modelul suprafeței permite definirea unor caracteristici geometrice singulare, părți sau seturi ale acestora. Întregul produs este modelat cu ajutorul unui set de modele ale suprafețelor corespunzătoare fiecărei piese.
Model Nominal	Model al formei perfecte definite de proiectant (def. 3.2.1)
Model Non-Ideal al suprafeței (model „skin”)	Model al intersecției fizice între piesa prelucrată și mediul înconjurător (def.3.2.2)

ISO 25178 introduce parametrul Sa - valoarea mediei aritmetice a înălțimii porțiunii suprafeței filtrate, (în trei dimensiuni) care este o extindere a rugozității Ra pe o suprafață dată (abaterea medie aritmetică de la un profil, în două dimensiuni). Sa exprimă, în valoare absolută, diferența de înălțime a fiecărui punct în comparație cu media aritmetică a suprafeței. Acest parametru este utilizat în general pentru a evalua rugozitatea suprafeței și se poate calcula cu formula (2.1), conf. Fig. 2.3 b):

$$Sa = \frac{1}{A} \int_A \int Z(x, y) dx dy \tag{2.1}$$

Unde, Sa este valoarea medie aritmetica a înălțimii unei porțiuni a suprafeței filtrata (*scale-limited surface*), $Z(x,y)$ înălțimea în valoare absolută la suprafața limitata corespunzătoare poziției (x,y) , A este suprafața pentru care se definește Sa (Fig. 2.3c) [214]. În sistem bidimensional, Ra este abaterea medie aritmetică a profilului evaluat și reprezintă media aritmetică a valorilor absolute ale ordonatelor profilului, în limitele unei lungimi de bază (cf. standard SR EN ISO 4287:2003, *Specificații geometrice pentru produse. Starea suprafeței. Metoda profilului*) [212]). Relația de calcul este (2.2):

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l Z(x) d(x) \tag{2.2}$$

Unde, Ra este abaterea medie aritmetica a profilului evaluat, $Z(x)$ este valoarea absolută a ordonatei profilului, l este lungimea profilului. Cu aceeași formulă se calculează Pa – abaterea medie aritmetică a profilului primar pe lungimea lp , respectiv Wa , abaterea medie aritmetică a undulațiilor suprafeței pe lungimea lw [47].

2.1.3 Corelații Ra – VDI 3400

Când finisarea suprafeței cavității trebuie realizată prin electroeroziune, atunci VDI 3400 – 75 *Prelucrarea cu descărcare electrică (EDM), Definiții, producție, aplicare* [215] (original, ger. *Elektroerosive Bearbeitung; Begriffe, Verfahren, Anwendung*), este baza pentru indicarea gradului texturii suprafeței obținută la prelucrarea prin electroeroziune, tipic pentru producătorii de matrițe. În Fig. 2.6 se prezintă un etalon pentru aprecierea vizuală a texturii suprafeței, conform VDI 3400-75.

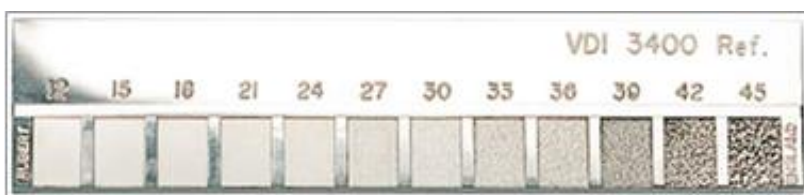


Fig. 2.6 Scala comparativă conform VDI 3400. [215]
Imagini ale modelelor fizice



Fig. 2.7 SPE/SPI a) A1 b) D3
Cu amabilitatea LS INTEH

2.1.4. Specificații ale SPE/SPI

Society of Plastics Industry specifică 12 grade de finisare pentru suprafețele matriței corelate cu diverse valori ale rugozității Ra . Fiecare nivel de finisare implică cerințe diferite pentru abaterea permisă de la calitatea suprafeței considerată "perfectă", numerele mai mici făcând referire la valorile cele mai scăzute ale abaterilor, în timp ce numerele mai mari permit valori crescute ale abaterilor. Fig. 2.7 prezintă aspectul suprafețelor în cazul a două mostre etalon, respectiv gradele A1 și D3 [224].

2.1.5. Finisarea suprafețelor cavităților matrițelor de injecție

Lustruirea manuală sau cu ultrasunete, sablarea, prelucrarea prin electroeroziune, gravarea chimică și cu laser sunt tehnici de texturare a suprafețelor utilizate frecvent. Pentru o calitate înaltă, în mod tradițional, finisarea selectivă a cavităților matriței se realiza prin gravare chimică. În zilele noastre, texturarea cu laser este preferată. Laserul este folosit și pentru execuția măștilor de înaltă precizie, destinate expunerii directe la prelucrarea foto-chimică. În domeniul execuției matrițelor de injecție, este folosit frecvent termenul de texturare a suprafețelor [208], [235]. Producătorii de automobile francezi folosesc termenul „*gravage chimique*” sau „*grainage*”, iar pentru modelul texturat rezultat pe suprafața matriței se utilizează termenul "*grain*". Brinksmeier și Preuss folosesc termenul „*microprelucrare*” pentru „*o metodă de prelucrare prin care bucăți mici de material sunt îndepărtate pentru a avea o mare precizie geometrică care altfel nu ar putea fi obținută*” și clasifică domeniile conform Tabelului 2.6 [201].

2.2. Microprelucrări substructive ale suprafețelor cavităților matrițelor

În aceasta secțiune vom aminti câteva tehnologii substructive utilizate frecvent pentru finisarea selectivă a cavităților matriței: **Prelucrări mecanice** (Fig.2.12), **tehnologii abrazive** (rectificarea, lepuirea, honuirea, prelucrarea cu energie ultrasonică – eng. *Ultrasonic Machining – USM*), **eroziunea chimică** (sau texturarea chimică, eng. „*foto-etching*”, Fig. 2.8ab [209]), **electroeroziunea** (sau eroziunea electrică, eng. *Electrical Discharge Machining – EDM*, Fig.2.9, 2.10), **Prelucrarea electrochimică**, **microprelucrarea cu fascicul laser LBM** (eng. *Laser Beam Machining* – Fig. 2.8cd [210], Fig. 2.22, 2.23). **Microprelucrarea cu fascicul de ioni, IBM** (eng. *Ion Beam Machining*) și **Microprelucrarea cu fascicul de electroni EBM** (eng. *Electron Beam Machining*) sunt metode utilizate în special în domeniul fabricației microdispozitivelor electronice, senzori, etc.

Tabel 2.6 Domeniile de încadrare a prelucrărilor, după Brinksmeier și colab [201]

	Nano	Micro	Macro
Suprafața prelucrată	$1 \div 100.000 \mu\text{m}^2$	$1 \div 100.000 \text{mm}^2$	$1 \div 100.000 \text{cm}^2$
Volumul prelucrat	$10^{-3} \div 10^2 \mu\text{m}^3$	$10^{-3} \div 10^2 \text{mm}^3$	$10^{-3} \div 10^2 \text{cm}^3$
Productivitatea	$< 1 \mu\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	$< 1 \text{mm}^3 \text{s}^{-1}$	$< 1 \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
Rugozitatea Sa^*	$1 \div 10^2 \text{Å}$	$1 \div 10^2 \text{nm}$	$10^{-1} \div 10^2 \mu\text{m}$

(*)Conform ISO 25781

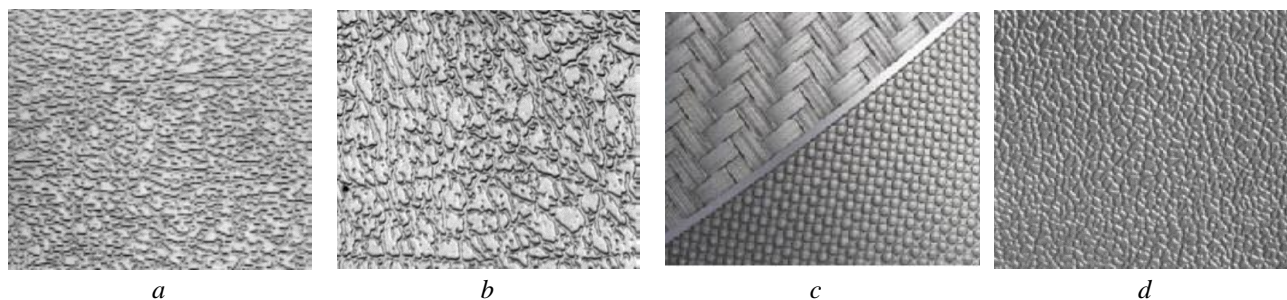


Fig. 2.8 Etaloane de calitate a suprafețelor prelucrate cu diferite procedee. a) b) suprafețe texturate chimic [225]; suprafețe texturate cu laser c) [209] d) [210]

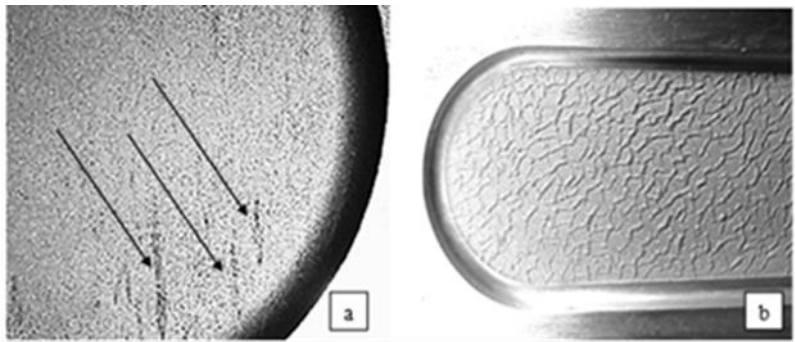


Fig. 2.9 a) Suprafața cavității prelucrată în oțel DIN 1.2312 prin frezare urmată de finisare prin EDM VDI 3400 #30 cu electrod din cupru, care prezintă defecte (urme verticale) datorate conținutului mare de sulf; b) textură pe aliaj de aluminiu EN 7075 prelucrată cu EDM VDI 3400 #24 utilizând electrod de cupru (LS INTEH).

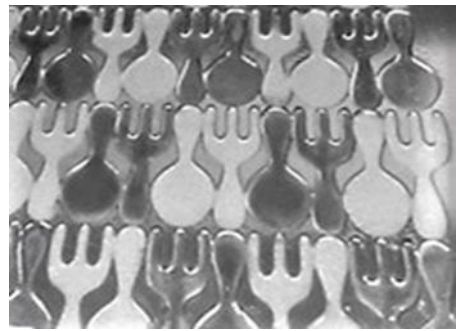


Fig. 2.10 Prelucrare prin electroeroziune (EDM) selectivă VDI 3400 #30 respectiv #09, pe oțel DIN 1.2085 la 30-33 HRC (cu amabilitatea LS Inteh SRL).

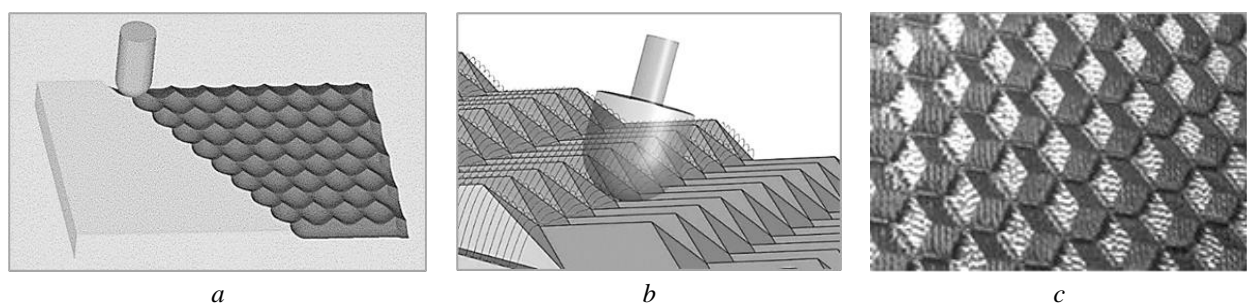


Fig. 2.12. Exemple de generare a suprafețelor prin microprelucrare. a) simulare de microfrezare cu o strategie „paralel”; b) detaliu la schema din fig. 2.12.a; c) aspectul suprafeței cavității prelucrate pe oțel DIN 1.2311 la 30-33 HRC (imagine oferită cu amabilitate de LS Inteh SRL).

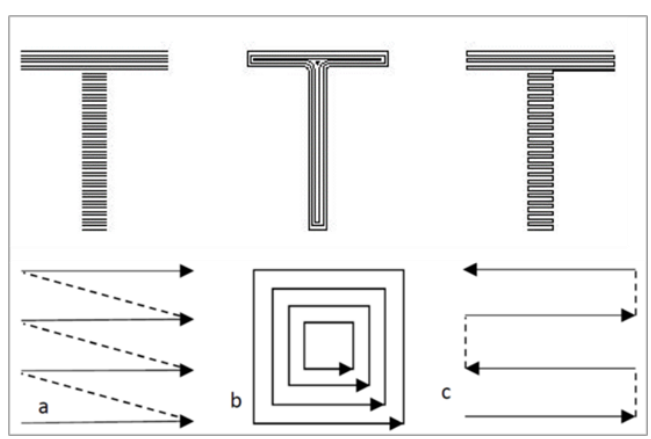


Fig.2.22 Strategii pentru deplasarea fascicului de laser: a) unidirecțional; b) dinspre exterior spre interior „ring-like”; c) bidirecțional [245].

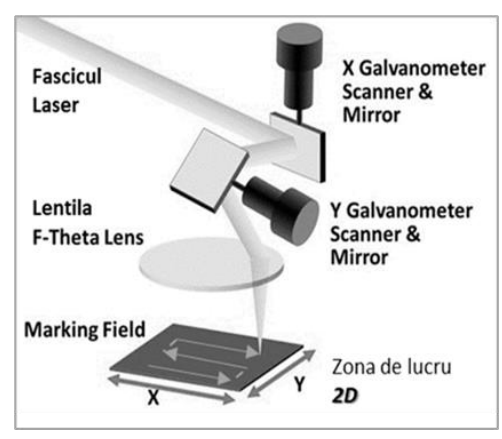


Fig. 2.23 Principiul de lucru al unui fiber laser pentru marcarea/gravarea/texturarea

2.3 Metode aditive de fabricație a cavităților matrițelor

SR EN ISO/ASTM 52900-2022 definește astfel „Modelarea aditivă: forma dorită este obținută prin adăugarea succesivă de material.” Standardul clasifică metodele aditive de fabricație (AM) în șapte subclase [207]. Pentru modelarea aditivă a metalelor menționăm subclasele : **TOPIREA ÎN STRAT DE PULBERE (POWDER BED FUSION - PBF)**, **DEPUNEREA CU ENERGIE DIRECȚIONATĂ, (DIRECTED ENERGY DEPOSITION - DED)**, **ADITIVAREA STRATURILOR (SHEET LAMINATION - SHL)**, subclase prezentate în Fig. 2.27, **FORMAREA CU JET DE LIANT (BINDER JETTING – BJT)**. Metoda **BJT** a fost utilizată în experimentele prezentate în capitolul 5.

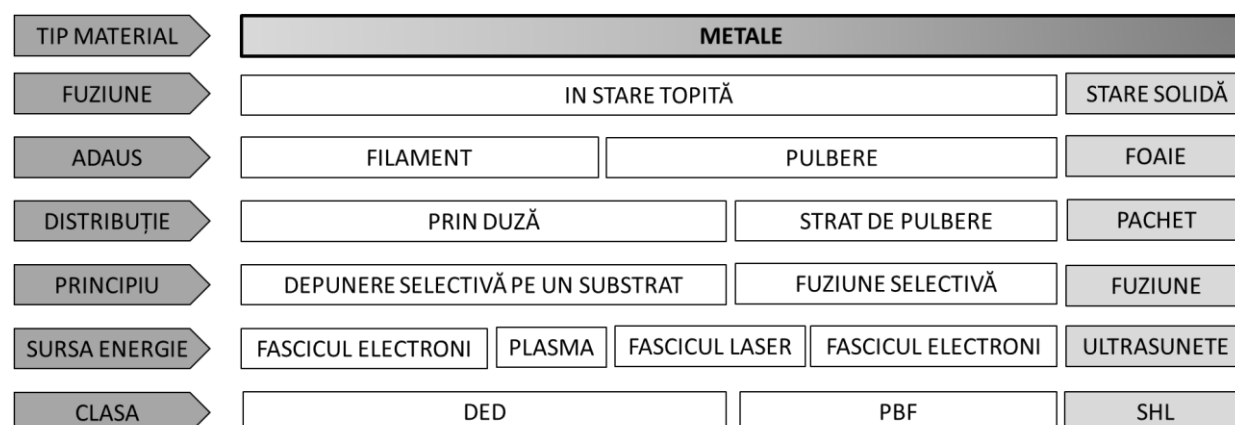


Fig. 2.27 Fabricația aditivă a metalelor, într-un singur proces, după ISO 52900, Figure B.2 [160]

2.8 Cercetări și noi perspective în domeniul microprelucrărilor suprafețelor cavităților matrițelor de injecție

În acest capitol au fost prezentate unele dintre rezultatele și direcțiile pe care s-au orientat cercetările în domeniul microprelucrărilor și texturării aplicate suprafețelor matrițelor de injecție. Interesul cercetătorilor este direcționat și către diverse alte metode, denumite hibride și /sau secvențiale, asistate, precum microtexturarea electrochimică (*ECM_{tex}*) cu mască sau fără mască, microprelucrarea prin eroziune electrochimică (*ECSMM*) ca proces hibrid *ECM + EDM* [204], „*Micro chiselling*” – prelucrarea cu diamant a matrițelor pentru componente optice pe substrat de nichel [201], sau al prelucrărilor în domeniul *micro* sau *nanometric* (*micro-EDM*, *micro-ECM*, etc), sau prelucrarea prin electroeroziune asistată ultrasonic *EDM+US*. [280]. Mai amintim:

Laser-assisted machining (LAM) – se referă la prelucrarea mecanică prin așchiere asistată cu un flux de energie concentrată localizată. Este o metodă în care materialul este iradiat cu fasciculul laser, încălzit cu plasmă sau alte surse termice înainte de prelucrare, pentru a reduce rezistența mecanică și a uzurii sculelor [281]. Un experiment efectuat cu un astfel de sistem de prelucrare prin frezare asistată cu un laser cu fibre de Ytterbium, utilizat pentru realizarea unor canale în oțelul DIN 1.2344, a demonstrat că se poate obține îmbunătățirea acurateței adâncimii canelurilor [282].

LiGA – este un acronim din limba germană pentru *Lithographie, Galvanoformung, Abformung* (Eng. *Lithography, Electroplating, and Molding*). Litografia cu fascicul de electroni și litografia cu raze X combinate cu gravarea chimică, electroformarea și turnarea sunt tehnologii de fabricare utilizate la prelucrarea dispozitivelor din microelectronică și microsisteme mecanice, fiind aplicabile pentru diverse materiale (polimeri, metale, aliaje, ceramică) [283].

Fabrication of biomimetic surfaces- PDMS, Embedded Elastomeric Stamping (PEES) – este un proces utilizat la execuția circuitelor microfluidice, sau la execuția unor replici inspirate din natură. Procedul a fost utilizat cu succes la replicarea unei structuri din piele de rechin. Aceste experimente au demonstrat o aderență redusă a bacteriilor pe suprafața cu structura tip „*piele de rechin*”, comparativ cu o suprafață netedă [284]. Se mai pot menționa diverse alte studii dedicate acestui domeniu, printre care: microstructurarea prin nitrurare asistată cu plasmă a cavităților din oțel inoxidabil [285], microprelucrarea cu laser a matrițelor pentru repere din materiale plastice cu suprafețe hidrofobice [286], analiza replicării suprafețelor nano și microtexturate cu laser la formarea prin injecție [287], realizarea *MEMS* [288].

Un amplu proiect de cercetare *eVerest*, finanțat de Ministerul Federal al Educației și Cercetării din Germania, a fost dedicat dezvoltării unui sistem de prelucrare și proiectare a texturilor în 3 dimensiuni ale suprafețelor matrițelor de injecție de mari dimensiuni, cu obiective cum ar fi: dezvoltarea unui laser cu pulsuri ultrascurte de 1 ps, tehnici CAD de evaluare a texturii, dezvoltarea unui sistem de poziționare dinamică a focarului laser), investigarea preciziei ablației cu laser cu durata ultrascurtă a pulsului, obținerea modificării focarului pe axa Z cu oglinzi deformabile [289]

Capitolul 3. Concluzii privind stadiul actual al metodelor de prelucrare și rolul suprafețelor matrițelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice

3.1.1. Proprietățile compozitelor termoplastice

Un material compozit termoplastic constă dintr-o matrice a unui polimer care poate fi retopit la care se adaugă materiale de armare/umplutură, sub diferite forme și în anumite procente volumice/masice.

- Materialele de armare/umplutură utilizate pentru materialele polimerice nu interacționează chimic substanțial cu matricea, dar pot prelua o serie de sarcini din timpul solicitării mecanice.
- Pentru a obține o bună rezistivitate electrică, este necesar un conținut de particule de grafit de peste 70% în cazul produselor fabricate din compozite cu matrice polimerice.
- Conținutul anorganic influențează comportarea la curgere în timpul injecției, prin creșterea viscozității compozitului, fapt pentru care sunt necesare valori ale temperaturii și presiunii de procesare mai mari.

Ca urmare, activitatea din prezenta teză de doctorat s-a axat pe dezvoltarea unei tehnologii de formare prin injecție mai puțin explorată, utilizând ca materie primă materiale disponibile pe piața de profil, la prețuri accesibile (polipropilenă, polietilenă, grafit, grafit expandat, negru de fum).

3.1.2. Metodele de testare a performanțelor materialelor compozite termoplastice

Până în prezent, majoritatea cercetărilor la nivel global s-au direcționat către caracterizarea compozitelor obținute prin metode de laborator, utilizând materiale de armare ca *GNP*, *CNT* sau *graphene*, iar modelele de predicție a conductivității electrice și termice, stabilirea pragului de „*percolare*”, au luat în considerare orientarea, forma și dimensiunea particulelor, pe baza unor modele de calcul probabilistic, teoria *percolării*, a compozitelor.

3.2 Concluzii privind calitatea suprafețelor, metodele de prelucrare și generare

Unii cercetători consideră că este utilă o combinație a sistemelor de descriere a suprafețelor. Astfel, discutarea calității suprafețelor în directă conexiune cu rolul funcțional permite o evaluare corectă, ce nu depinde de validitatea metodei și de abaterile de măsurare ale echipamentelor. Calitatea suprafețelor influențează rezistența electrică de contact.

3.3 Tehnologii de microprelucrare a suprafețelor matrițelor

Procesele de fabricație se bazează pe analiza unor procese fizice, chimice sau mecanice și au la bază trei principii sau combinații ale acestora conform ISO 52900: *Modelarea prin formare*, *Modelarea substractivă*, *Modelarea aditivă și de îmbinare demontabilă sau nedemontabilă*. *Texturarea* este termenul potrivit pentru a descrie finisarea suprafețelor, utilizat de proiectanții de produse din materiale termoplastice și producătorii de matrițe. *Structurarea suprafeței* descrie un tip de prelucrare care afectează structura materialului la nivelul unui strat superficial. Termenul de *microprelucrare* e folosit atunci când detaliile structurii suprafețelor sunt în domeniul micrometric. În aceeași abordare, termenul *microinjecție* poate indica un detaliu sau o precizie în domeniul micrometric. Termenul *microprofilare* poate fi adecvat atunci când textura rezultă din „*urmele*” lăuate de scula așchietoare pe traseele de deplasare programate. La nivel industrial, finisarea suprafețelor matrițelor se poate realiza prin diferite procese, cele mai utilizate fiind: așchiere, rectificare, sablare, lustruire manuală, cu ultrasunete; prin electroeroziune, eroziune chimică, cu laser. Pentru prelucrarea aditivă a metalelor sunt recomandate surse laser cu puteri mai mari de tipul „*continuous wave*” *CW fiber laser* iar pentru prelucrarea substractivă sisteme „*quasi continuous wave*” *QCW fiber laser* (rezultate mulțumitoare sunt obținute și cu sistemele economice *Q-Switch fiber laser*.)

Partea a II - a. Contribuții

Capitolul 4. Motivația, obiectivele, metodologia de cercetare și structura tezei de doctorat, lucrări publicate

4.1. Sinteza stadiului actual al cercetărilor privind metodele de prelucrare și rolul funcțional al suprafețelor la formarea prin injecție a produselor din compozite termoplastice

Din analiza lucrărilor notabile și al stadiului actual al cercetărilor privind metodele de prelucrare a suprafețelor matrițelor am constatat următoarele direcții:

- Studiul teoretic și experimental al microprelucrărilor, cu aplicații în domenii în care miniaturizarea dispozitivelor este o cerință importantă;
- Cercetări teoretice și experimentale dedicate microprelucrărilor cu ablație laser;
- Modele de corelație între parametri de proces și calitatea suprafețelor prelucrate;
- Texturarea suprafețelor matrițelor cu rol estetic și/sau funcțional.

Iar în ceea ce privește formarea prin injecție:

- Analiza influenței texturii suprafețelor matrițelor asupra proprietăților produsului injectat;
- Studii privind corelarea parametrilor de proces cu proprietățile produsului injectat;
- Optimizarea proceselor cu îmbunătățirea unor proprietăți și integrarea metodelor în industrie

Și în domeniul aplicațiilor în industria energetică:

- Dezvoltarea unor compozite polimerice conductive pentru formarea prin injecție a plăcilor bipolare pentru pile de combustie cu hidrogen.

4.2. Obiectivele tezei de doctorat

*Având în vedere datele și concluziile desprinse din analiza stadiului actual, precum și direcțiile de cercetare-dezvoltare privind: METODELE DE PRELUCRARE ȘI ROLUL SUPRAFEȚELOR MATRIȚELOR LA FORMAREA PRIN INJEȚIE A PRODUSELOR DIN COMPOZITE TERMOPLASTICE, a fost stabilit ca **obiectiv principal** al activității de cercetare în cadrul activității de perfecționare doctorală:*

- Studiul tehnologiilor de fabricație avansată a suprafețelor cavităților matrițelor de injecție și a replicării acestora la formarea prin injecție a compozitelor termoplastice, cu o aplicație în domeniul energetic – plăci bipolare hibrid grafitice pentru pile de combustie.

Obiectivele specifice au fost stabilite după cum urmează:

- Studiul experimental al tehnologiilor: microfrezare, ablație cu laser, fabricare aditivă, prelucrare chimică, prelucrare prin electroeroziune;
- Dezvoltarea unui sistem secvențial de prelucrare complexă prin aşchiere și ablație laser;
- Analiza influenței calității suprafețelor și a parametrilor de proces asupra unor proprietăți fizice ale produselor obținute (studiul topografiei suprafețelor prin microscopie optică și electronică de baleiaj, măsurarea rugozității, testarea caracteristicilor fizice ale materialelor injectate în matriță, testarea mecanică);
- Analiza unor corelații între parametri de proces și calitatea suprafețelor obținute la texturarea cu laser;
- Realizarea unor noi tipuri materiale economice, compozite cu matrice polimerice prin introducerea de pulberi din grafit și testarea performanțelor acestora;
- Dezvoltarea tehnologiei de formare prin injecție a plăcilor bipolare pentru pile de combustie din materiale compozite funcționale cu posibilitatea de transfer tehnologic pentru implementare în producție la scară industrială.

4.3. Direcțiile de cercetare

Au fost considerate *de actualitate următoarele direcții de cercetare-dezvoltare pentru a fi studiate în cadrul tezei de doctorat intitulate "METODE DE PRELUCRARE ȘI ROLUL SUPRAFETELOR MATRIȚELOR LA FORMAREA PRIN INJEȚIE A PRODUSELOR DIN COMPOZITE TERMOPLASTICE"*:

- *Metode de fabricație avansată*, aplicate pentru microprelucrarea suprafețelor (tehnologie de ablație cu laser, metoda aditivă de obținere a matrițelor), în care a fost studiată influența calității suprafețelor matrițelor metalice astfel prelucrate asupra unor proprietăți ale produselor obținute prin injecție;
- *Materiale compozite funcționale inteligente*, proiectate pentru aplicații specifice din industria energetică, cu valorificarea posibilităților de producere a *hidrogenului* prin utilizarea de plăci bipolare pentru pile de combustie;

4.4. Metodologia de cercetare-dezvoltare

Studiile și experimentele prezentate în capitolul 5 urmează conceptul „*metodei științifice*”, experimentele fiind proiectate pentru analiza unor tehnologii avansate de fabricație, iar pe baza rezultatelor obținute au fost identificate domeniile de aplicabilitate (exemple de validare și implementarea industrială a acestora au fost incluse în secțiunile 5.5 și 6.7). Cu aceeași metodă, adaptată, într-o abordare „*de jos în sus*”, specifică ingineriei industriale, Capitolele 6, 7, 8 prezintă studii și experimente direcționate prioritar către dezvoltarea, inovarea sau îmbunătățirea unui produs sau a unui sistem de fabricație bine definit, reducerea costurilor și validarea prin testarea într-un ansamblu funcțional. În cadrul tezei de doctorat au fost aplicate concepte teoretice și practice privind metodologia de studiu teoretic și experimental, menționăm principalele metode utilizate:

- documentarea din literatura de specialitate pe problematica abordată în cadrul programului de cercetare (au fost studiate peste 250 articole/cărți/rapoarte de cercetare de specialitate din domeniul materialelor compozite polimerice publicate în țară sau în străinătate);
- proiectarea programelor de cercetare aplicativă;
- obținerea unor noi tipuri de materiale compozite cu matrice polimerică
- optimizarea parametrilor regimurilor de injecție în matriță a noilor materiale compozite pentru creșterea performanțelor de utilizare a acestora pentru aplicații practice (PEMFC).

Lucrările realizate în perioada studiilor doctorale sunt prezentate în secțiunea Bibliografie [401-409] și ANEXA A, iar recenziile în ANEXA B. (Daniil Serban, Web of Science Researcher ID: AAE-6269-2021, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8361-212X>)

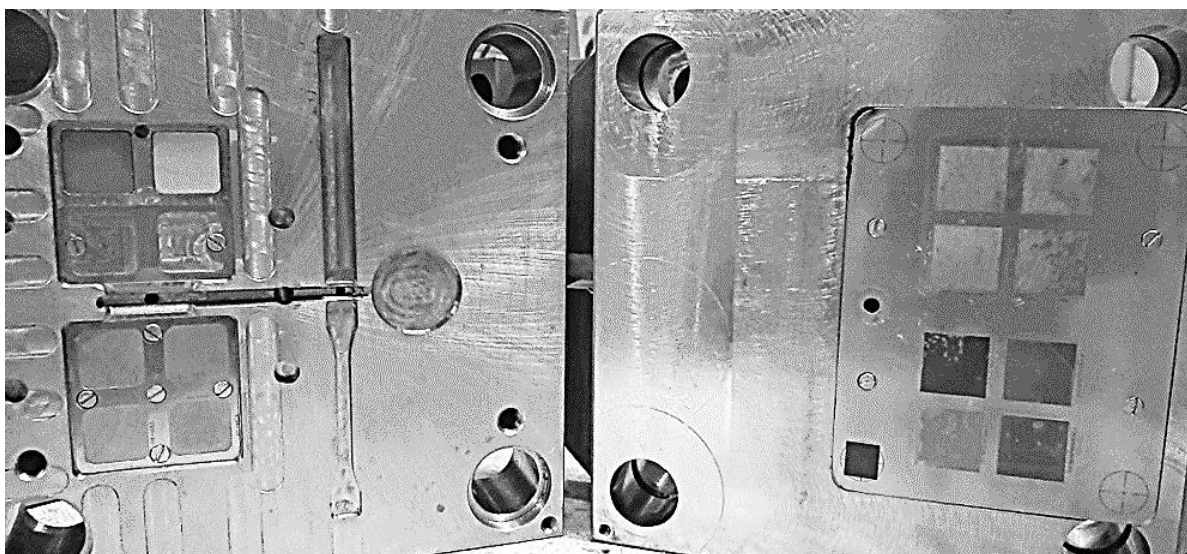


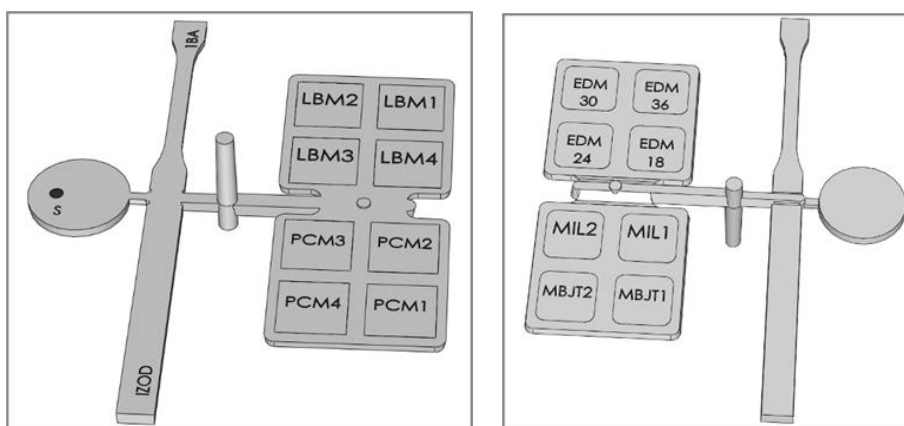
Fig. 4.7 Matrița de injecție. Partea mobilă cu epruvetele ISO 527 și ISO 178, cu prelucrările prin electroeroziune, frezare și BJT; partea fixă cu prelucrările cu laser și gravare chimică [cap.5].

Capitolul 5. Evaluarea tehnologiilor de fabricație avansată a suprafețelor cavităților matrițelor și a gradului de replicare al acestora la formarea prin injecție

5.2 Programul experimental

5.2.1 Modelul experimental

S-a ales un model complex, alcătuit din două plăci cu dimensiuni de 50 mm x 50 mm, pe fețele cărora s-au realizat patru amprente prin eroziune chimică (eng. Photochemical machining *PCM 1, 2, 3, 4*), patru amprente prin prelucrare substractivă cu laser (*LBM 1, 2, 3, 4*), patru amprente prin eroziune electrică (*EDM 18, 24, 30, 33*), două amprente prin aşchiere (*MIL1, 2*) și două amprente reprezentate de niște „pastile” metalice realizate prin tehnologii aditive din clasa *BJT* (*MBJT1,2* v. cap.2.3).



Acestora le-au fost adăugate o epruvetă model IBA ISO 527 [142], o epruvetă de 80 mm x 10 mm x 4 mm, conf. ISO 178 [143] și un disc cu diametru de 30 mm și grosime de 3 mm (Fig.5.3).

Fig. 5.3 Modelul 3D al reperelor de injectat

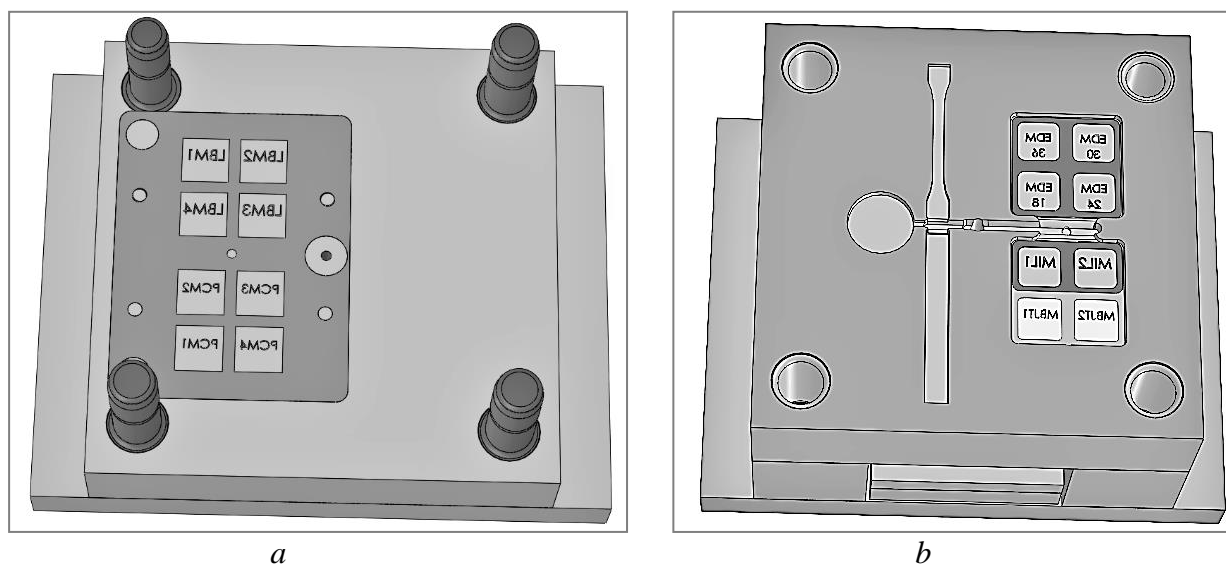


Fig. 5.4 Matrița de injecție a) partea fixă cu prelucrările laser (*LBM*) și eroziune chimică (*PCM*); b) partea mobilă a matriței cu prelucrările *EDM*, prin frezare (*MIL*) și pastilele *MBJT*

5.2.2 Materiale compozite utilizate pentru formarea prin injecție

Pentru programul experimental proiectat s-au utilizat materiale compozite cu matrice din polipropilenă și cu umplură din negru de fum, având dimensiunea particulelor de 20 nm, rezultând rețetele de produs: C5, C6, C7, dar și fulgi de polipropilena PP, conform Tabel 5.1 și fig. 5.3

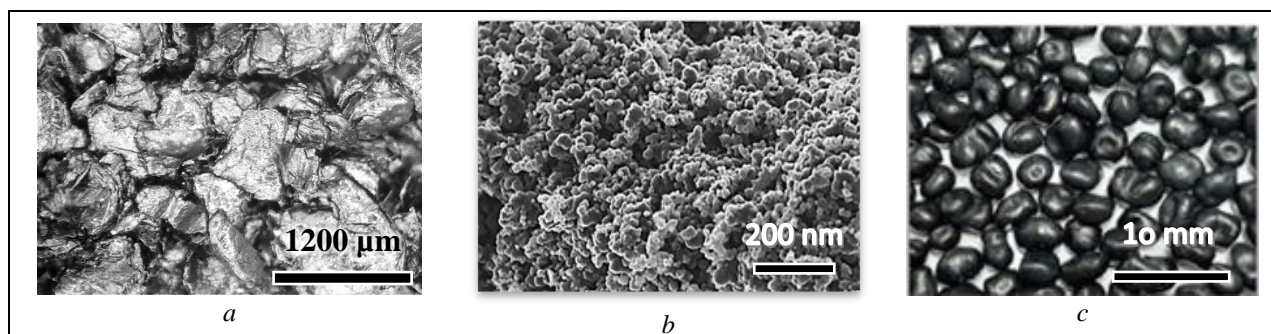


Fig. 5.5 Imagini ale produselor de umplere. a) „fulgii” grafitului expandat SIGRATHERM® GFG 1200; b) imagine SEM a agregatelor și aglomeratelor care construiesc structura Negrului de fum [501]; c) imagine a unor granule din PP942P

Tabel 5.1 Caracteristici ale Compozitului PP – CB, PP942P, utilizat în Cap. 5

Componente	Material	Proprietăți	Metoda
Matrice	PP-homopolimer	MFR=25 g/10 min@190°C	ISO 1133-1
Umplutura/Particule	Negru de fum	Dimensiuni = 20÷25 nm	
Conținut anorganic	-	40,00 ± 1.20	OEE-8.2.4-01-06
Compozit	PP - CB	MFR=6,4 g/10 min 10kg@230°C(*)	ISO 1133-1

Informații producător Plastika Kritis SA, Grecia, excepție (*) evaluare la Cardinal srl, București

Rețetele au fost preparate pe baza unui concentrat de culoare PP942P (specificații în tabel 5.1) achiziționat de la PLASTIKA KRITIS SA Grecia la care s-a adăugat grafit expandat SIGRATHERM® GFG 1200 (furnizat cu amabilitate de SGL Carbon GmbH, specificații în tabel 5.3) și pulbere de grafit rezultată din procesul de prelucrare prin frezare a unor electrozi pentru electroeroziune, fabricați din Grafit pentru uz general RINGSDORFF® R8500 achiziționat de la furnizorii locali (specificații conform Tabel 5.4), aspectul granulelor din acest material fiind prezentat în Fig. 5.6.

Tabel 5.2. Rețete de produs compozit injectat de tip PP-CB (Fig. 5.1 a, c)

Compozite	Granule PP942P		Fulgi* PP942P		Umplutura 3 EG GFG 1200	Umplutura 4 Pulbere GR
	Matrice PP	Umplutura 1 CB d 20 nm	Matrice PP	Umplutura 1 CB d 20 nm		
C5	30%	20%	30%	20%	-	-
C6	28,5%	19%	28,5%	19%	5%	-
C7	27%	18%	27%	18%	5%	5%
PP fulgi*	-	-	100%	-	-	-

(*) ISO 427-2013 definiția 2.1707 material remăcinat și definiția 2.1691 „fulg – material măcinat sub formă aplatizată”

Tabel 5.3 Proprietăți ale grafitului expandat SIGRATHERM® GFG 1200

Proprietăți /(Norma)	Unități	GFG 1200
Dimensiuni D ₅₀ (DIN51938)	μm	1200
Densitate pulbere (DIN 51705)	g/l	200
Conținut Carbon (DIN 51903; 800°C; 20h)	%	≥95
Umiditate (DIN51901; 110°C; 8h)	%	≤5

(*)-Informații furnizor SGL Carbon GmbH

Tabel 5.4 Proprietăți ale grafitului de uz general RINGSDORFF® R8500

Caracteristica	Unități	Grafit R8500
Densitatea	g/cm ³	1.77
Mărimea medie a granulației	μm	10
Momentul de încovoiere	MPa	50
Rezistivitatea electrică	μΩm	14
Conductivitatea termica	Wm ⁻¹ K ⁻¹	80

5.2.3. Materiale utilizate pentru fabricarea cavităților matriței de injecție

Plăcile active ale matriței au fost construite din oțel îmbunătățit DIN 1.2312 la 30-33 HRC; Pastilele din oțel SS 316 L (DIN 1.4404) au fost executate prin tehnologii aditive *BJT*, iar plăcile utilizate pentru evaluarea celorlalte procedee au fost realizate din oțel aliat călit și revenit la 27HRC.

5.2.5 Utilaje pentru fabricarea prin injecție a probelor din materiale compozite

Utilajul care s-a utilizat pentru realizarea probelor din materiale compozite termoplastice a fost mașina Battenfeld Plus 35, Austria (350 kN forța de închidere, echipată cu o unitate de injecție cu un melc de 30 mm diametru, capacitate 60 cm³, la o presiune maximă generată în material de 110 MPa, Matrița a fost încălzită electric. Regimurile de lucru sunt prezentate în Tabelul 5.18.

5.2.6 Echipamentele de cercetare utilizate pentru analiza metalografică

Analizele microstructurilor suprafețelor metalice sau nemetalice s-au efectuat în cadrul laboratorului LAMET, din UPB și au fost furnizate cu amabilitate de Prof. Dr. ing. Ionelia Voiculescu. Aparatele utilizate pentru efectuarea cercetărilor în cadrul tezei de doctorat sunt prezentate în Cap. 4, tabelul 4.10.

5.3 Rezultate și discuții

5.3.1 Analiza compozițiilor chimice ale plăcilor din oțel aliat și ale pastilelor *BJT*

Analiza metalografică a suprafețelor matrițelor metalice a fost realizată la laboratorul LAMET, UPB, rezultatele de compoziție chimică EDS fiind prezentate în Tabelele 5.5 și 5.6, iar spectrul elementelor prezente în aliaje sunt redată în Fig. 5.6 și 5.7.

Tabel 5.5 Compoziția chimică (EDS) a oțelului utilizat pentru confecționarea plăcilor matriță

Element	C	Si	Mn	Fe	Co
% wt	0,62	0,89	0,59	97,34	0,56

Tabel 5.6 Compoziția chimică (EDS) a oțelului 316 L – DIN 1.4404 (pe mostra *BJT*)

Element	Al	Si	Mo	Cr	Mn	Fe	Ni
% wt	4,66	1,19	1,60	18,05	1,43	63,07	10,01

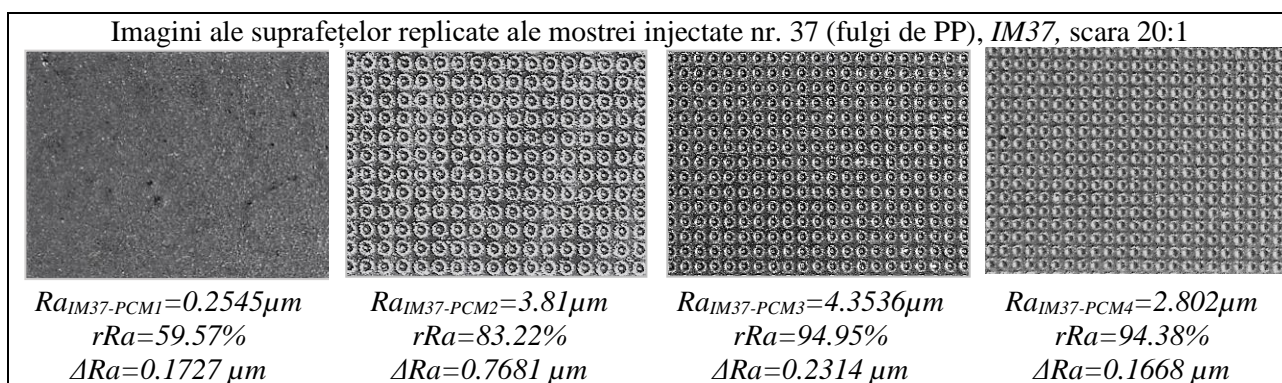
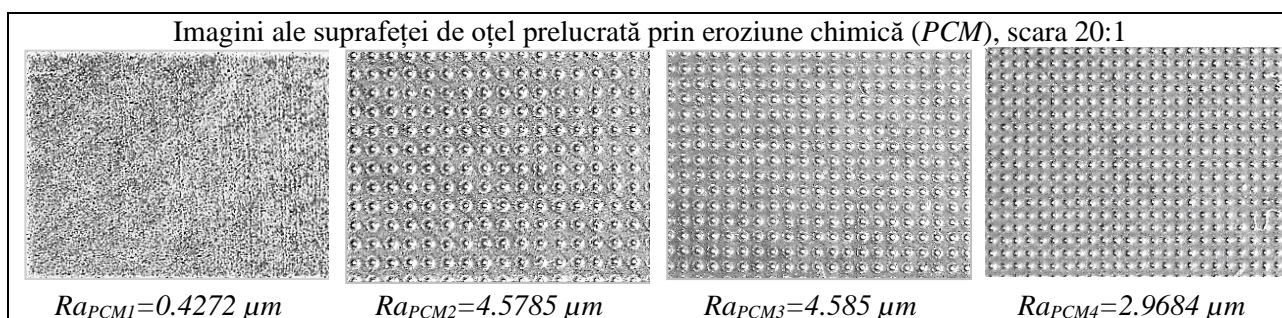
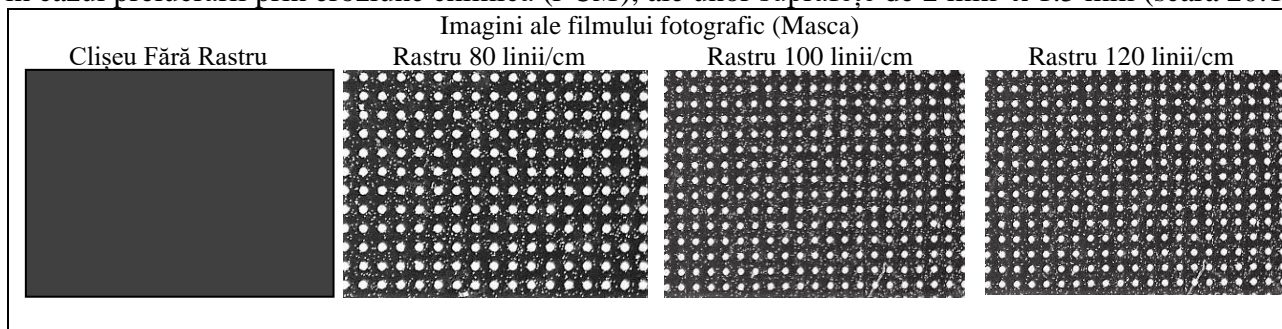
5.3.2 Prelucrarea foto-chimică

Prelucrarea foto-chimică (eng. Photochemical machining, *PCM*) a fost executată prin subcontractare la EDG București. Pentru acest procedeu s-au ales 4 tipuri de prelucrări: *PCM1* fără rastru, *PCM2* cu rastru 80 linii/cm - 90% grad umplere, *PCM3* cu 100 linii/cm - 90% grad umplere și *PCM4* cu 120 linii/cm - 90% grad umplere. Metoda de expunere este prezentată în Cap.2 (Fig. 2.5). În tabelul 5.7 sunt prezentate detalii privind scara de mărire (20:1). Rugozitatea *Ra* este indicată Ra_{PCM_i} respectiv $Ra_{IM37-PCM_i}$ și reprezintă media aritmetică a cinci măsurări pe o direcție și respectiv cinci măsurări pe o a doua direcție perpendiculară, pentru fiecare suprafață analizată (Fig. 5.8). Rugozitatea suprafețelor s-a determinat cu aparatul Vogel, Germania, prezentat la Cap. 4 al tezei de doctorat. Pentru aprecierea replicării suprafețelor mostrelor injectate ale compozitului polimeric, s-a calculat rata de replicare rRa ca raport al *Ra* aparținând mostrei injectate nr. 37 (*IM37*) și *Ra* a suprafeței matriței utilizate la injecție, cu formula (5.1a) și respectiv diferența ΔRa , cu formula (5.1b):

$$rRa = Ra_{IM37}/Ra_{matrița} [\%] \quad (5.1a)$$

$$\Delta Ra = Ra_{matrița} - Ra_{IM37} [\mu m] \quad (5.1b)$$

Tabel 5.7 Rate ale replicării și imagini reprezentative ale mostrelor obținute prin microscopie optică în cazul prelucrării prin eroziune chimică (*PCM*), ale unor suprafețe de 2 mm x 1.5 mm (scara 20:1)



În urma analizei rezultatelor au rezultat valori bune ale ratelor de replicare ale suprafețelor corpurilor de probă în cazul prelucrărilor chimice *PCM3*, *PCM4*, o rată redusă în cazul prelucrării probei *PCM1*, care este în bună concordanță cu valorile rugozității înregistrate la suprafața obținută prin prelucrarea cu procedeul *BJT*. Din analiza imaginilor de microscopie electronică SEM, ale suprafețelor plăcuțelor metalice utilizate pentru realizarea mostrelor de materiale compozite, rezultă că prelucrarea prin dizolvare chimică produce o textură cu geometrie regulată, cea mai mică rugozitate fiind înregistrată pentru proba *PCM1*.

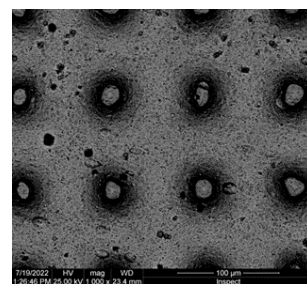
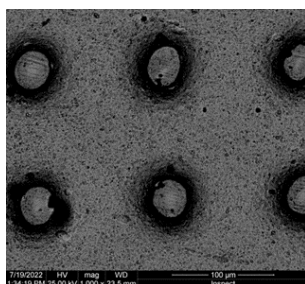
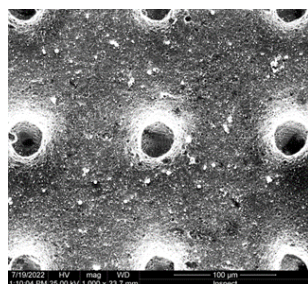
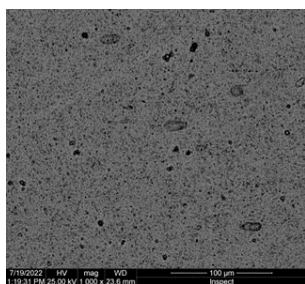


Fig. 5.11 proba *PCM1* Fig. 5.12 proba *PCM2* Fig. 5.14 Proba *PCM3* Fig. 5.15 Proba *PCM4*
Imagini SEM ale suprafețelor probelor prelucrate foto-chimic

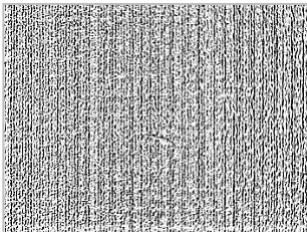
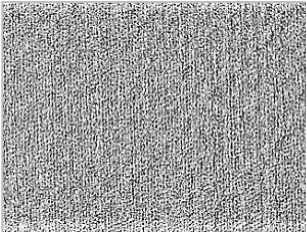

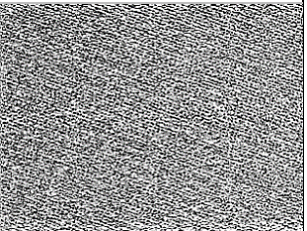
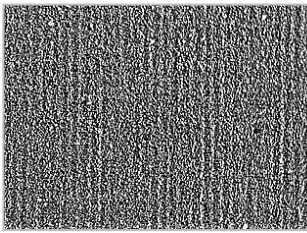
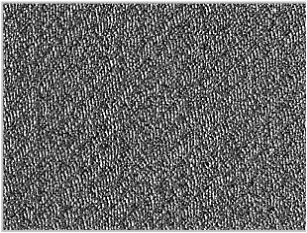
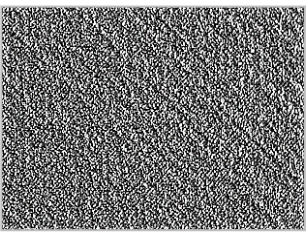
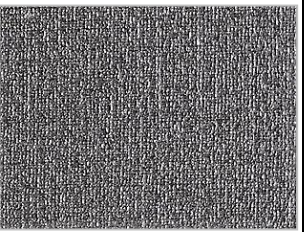
Din fig. 5.11-5.15 și datele prezentate în Tabelul 5.7 se poate observa că cea mai mică rată de replicare s-a obținut în cazul probei *PCM1*, în timp ce toate celelalte probe prelucrate cu acest procedeu

au înregistrat valori ale replicării de peste 83%. Câteva imagini SEM ale suprafețelor plăcilor matrițelor de formare prin injecție sunt prezentate în fig. 5.11-5.15.

5.3.3 Prelucrarea substractivă cu laser

Prelucrarea cu fascicol laser, *LBM* a fost executată pe plăci din același oțel aliat care s-a utilizat pentru prelucrările foto chimice, utilizând un echipament laser cu fibră cu putere maximă de 20W (*Q-Switch fiber laser*, lungimea de undă 1064 nm, durata pulsului 120÷150ns, energia maximă a pulsului 0.66 mJ). Am ales un plan al experimentelor cu variația puterii, a vitezei și a frecvenței fascicolului.

Tabelul 5.9 Rate ale replicării, parametrii și aspectul suprafețelor prelucrate cu fascicol laser (*LBM*) imagini ale unor arii de 2 mm x 1.5 mm (scara 20:1)

<i>LBM 1</i>	<i>LBM 2</i>	<i>LBM 3</i>	<i>LBM 4</i>
P = 60% [din 20W] V = 500 [mm/s] Frecvența = 20 [kHz]	P = 60% [din 20W] V = 800 [mm/s] Frecvența = 30 [kHz]	P = 90% [din 20W] V = 500 [mm/s] Frecvența = 30 [kHz]	P = 90% [din 20W] V = 800 [mm/s] Frecvența = 20 [kHz]
Imagini ale prelucrării substructive cu LASER a plăcii din oțel, arii 2 mm x 1.5 mm, scara 20:1			
<i>LBM 1</i>	<i>LBM 2</i>	<i>LBM 3</i>	<i>LBM 4</i>
			
$Ra_{LBM1} = 1.058 \mu m$	$Ra_{LBM2} = 0.876 \mu m$	$Ra_{LBM3} = 1.142 \mu m$	$Ra_{LBM4} = 0.977 \mu m$
Imagini ale suprafețelor replicate ale mostrei injectate nr. 37 (fulgi de PP), arii 2 mm x 1.5 mm, scara 20:1			
			
$Ra_{IM37-LBM1} = 0.817 \mu m$ $rRa = 77.2\%$ $\Delta = 0.241 \mu m$	$Ra_{IM37-LBM2} = 0.586 \mu m$ $rRa = 66.8\%$ $\Delta = 0.291 \mu m$	$Ra_{IM37-LBM3} = 0.750 \mu m$ $rRa = 65.7\%$ $\Delta = 0.392 \mu m$	$Ra_{IM37-LBM4} = 0.517 \mu m$ $rRa = 52.9\%$ $\Delta = 0.459 \mu m$

Au fost alese 4 regimuri de prelucrare cu laser, codificate *LBM 1..4*, valorile parametrilor utilizați și imagini reprezentative ale suprafețelor prelucrate fiind prezentate în Tabelul 5.9. Controlul prelucrării s-a realizat cu ajutorul aplicației *EZCAD2*, pe trasee de tip vector, cu *dublă hașurare* cu un pas de 0,02 mm (conform Fig. 2.22a, Cap.2)

Tabel 5.10 Evaluarea valorilor rugozității *Ra* pentru cele 4 experimente de prelucrare cu laser

No	Putere [%]	Viteza [mm/s]	Frecvența [kHz]	$(y_i) = (Ra_{D1} + Ra_{D2})/2$ [μm]					<i>MSD</i>	<i>SN Ratio</i>
				1	2	3	4	5		
1	60	500	20	1.0	1.012	1.038	1.089	1.062	0.89563548	0.4787
2	60	800	30	0.8	0.892	0.876	0.948	0.847	1.31323478	-1.1834
3	90	500	30	1.1	1.138	1.124	1.128	1.160	0.76718060	1.1510
4	90	800	20	0.9	1.006	0.993	0.987	0.992	1.05312131	-0.2248

Pentru experimente s-a ales o matrice ortogonală *L4*, 3 factori, puterea, viteza și frecvență, cu 2 nivele (Tabelul 5.4 și Tabelul 5.5). Analizele Taguchi și ANOVA au evidențiat efectul dominant al vitezei de deplasare a fasciculului și al puterii acestuia asupra rugozității (*Ra*) – interpretată aici ca *productivitate*.

Tabel 5.12 Evaluarea efectului factorilor cu ANOVA

Factori	Nivel 1	Nivel 2	Grade de Libertate	Abaterea Standard	Variația MS	Efect Factor
Putere	-0.3524	0.4631	2	0.6650	0.3325	22.2
Viteza	0.8149	-0.7041	2	2.3072	1.1536	77.1
Frecvența	0.1270	-0.0162	2	0.02050	0.01025	0.7

Am prezentat în capitolul 2.2.7 experimentele realizate de Piccolo și colab. [255] de replicare prin injecție a unor suprafețe ale unei matrițe texturate cu laser (lungimea de undă 1030 μm, durata pulsului (ultrascurtă) 310 fs, energia pulsului 2.51 μJ, viteza 1500 mm/s, frecvența 250 kHz). Deși valorile temperaturilor *Tm* 90 °C și *Tm* 120°C utilizate în experimentele amintite sunt mult în afara domeniului recomandat pentru PP (30÷50 °C), se observă valori apropiate ale replicării probelor PP/*Tm* 90°C [255] față de cele ale replicării probelor injectate în experimentul nostru, proba *IM37-LBM1*.

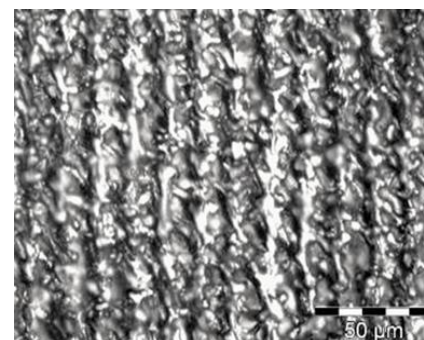


Fig. 5.16 Imagine microscopică 500x a prelucrării *LBM1*

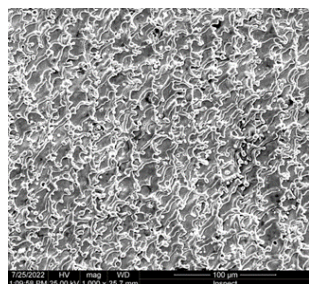


Fig. 5.17 *LBM1*

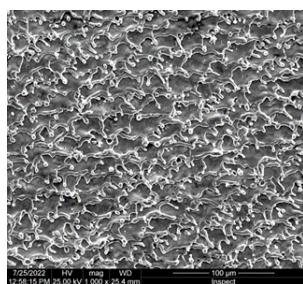


Fig. 5.18 *LBM2*.

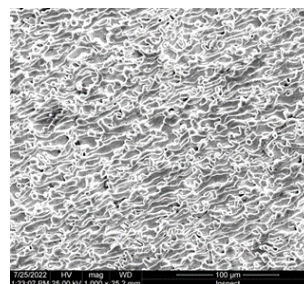


Fig. 5.19 *LBM3*

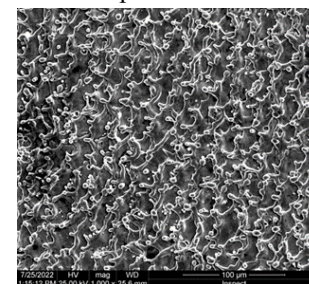
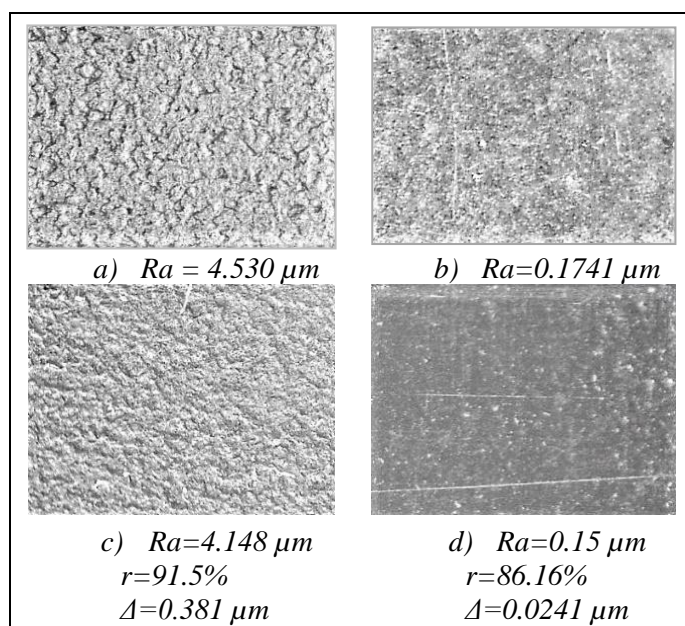


Fig. 5.20 *LBM4*

Aspectul suprafețelor prelucrate cu laser. Imagini SEM

5.3.4 Prelucrarea aditivă



S-a utilizat metoda de sinterizare din clasa *BJT* (*BINDER JETTING – FORMAREA CU JET DE LIANT*, ISO 52900 [257]). În teză s-a folosit abrevierea *MBJT*. Procesul de formare aditivă a constat în depunerea unui strat de pulbere metalică 316L, urmată de nivelarea acestuia, și apoi „*tipărire*”, imprimarea selectivă cu jet a liantului, consolidarea cu energie termică și reluarea procedurii de depunere strat cu strat, până la realizarea obiectului complet. După eliminarea pulberii în exces, produsul „*tipărit*” este consolidat prin sinterizare în cuptoare speciale, la temperaturi corespunzătoare materialelor de bază.

Fig. 5.21 Aspectul suprafețelor (2mmx1.5mm) prelucrate cu procedeul *BJT*. a) *MBJT2*; b) *MBJT1*; c) *IM37-MBJT2*; d) *IM37-MBJT1*

Prelucrarea aditivă a fost realizată prin subcontractare la firma *Materialize* din Belgia. Din analiza imaginilor suprafețelor plăcilor matriței realizate cu procedeul *BJT* se poate observa o textură fină a probei *M-BJT1*, care are și rugozitatea de circa $0,17\mu\text{m}$, comparativ cu suprafața neregulată a probei *M-BJT2*, care prezintă și o rugozitate de circa $4,5\mu\text{m}$. (vezi Fig. 5.21, 5.22, 5.23)

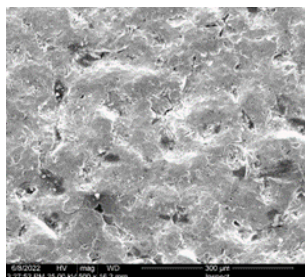


Fig. 5.22 Proba MBJT2

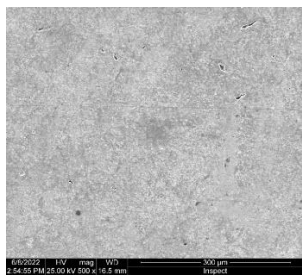


Fig. 5.23 Proba MBJT1

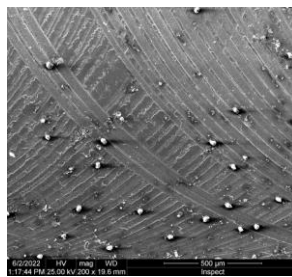


Fig. 5.25 Proba MIL1

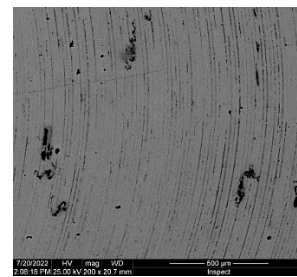
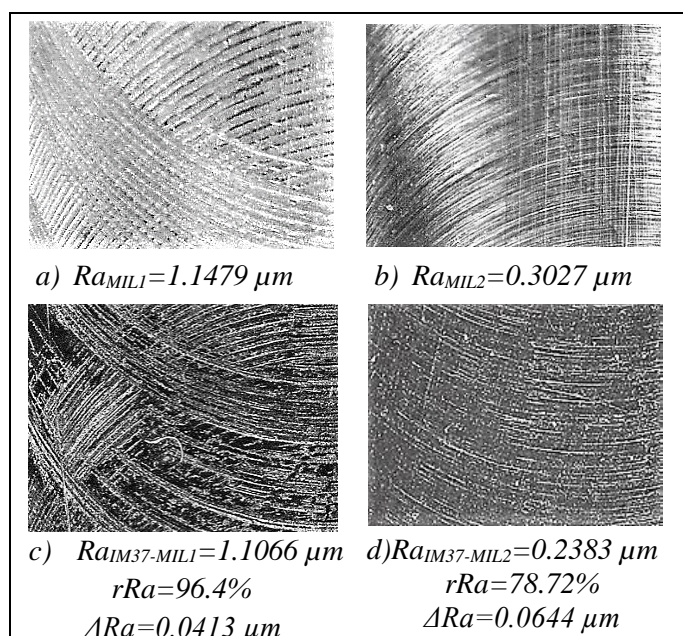


Fig. 5.26 Proba MIL2

Aspectul suprafețelor prelucrate aditiv și prin frezare. Imagini SEM

5.3.5 Prelucrarea prin așchiere



La prelucrarea prin așchiere s-au ales două regimuri: frezare cu o sculă cilindro-frontală din carbură de W, cu acoperire de TiAlN, având diametrul de 5 mm, prevăzută cu patru dinți, cu o turație 10.000 min^{-1} , și viteza de avans 200 mm/min (*MIL2*), respectiv 7200 min^{-1} și viteza de avans 500 mm/min (*MIL1*) (fig. 5.24, 5.25 și 5.26). Pentru ambele regimuri adâncimea de așchiere a fost de 0.01 mm . A fost anticipată finisarea superioară a suprafeței pentru prelucrarea cu un avans pe dinte redus (*MIL2*), rezultatele confirmând acest lucru.

Fig. 5.24 Aspectul suprafețelor prelucrate prin frezare, detalii ale unor arii $2\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$, scara $20:1$ a) *MIL1*; b) *MIL2*; c) *IM37-MIL1*; d) *IM37-MIL2*

Pentru frezarea plană, cu o freza cilindro-frontală cu raza R [mm] și avansul pe dinte f_d [mm], se poate evalua înălțimea maximă a asperităților, a (Rz) cu relațiile 5.4, astfel:

$$a = R - \sqrt{R^2 - f_d^2} \text{ [mm]} \quad (5.4a) \quad Rz = a \cdot 1000 \text{ [}\mu\text{m]} \quad (5.4b) \quad \text{pentru } a < a_p \quad (5.4c)$$

Considerând $Ra = Rz/5.5$, cu $R = 0.0027\text{ mm}$, $f_d = 0.005\text{ mm}$ (*MIL2*) cu formula (5.3) se obține $Ra = 0.297\mu\text{m}$ iar cu formula (5.4a și 5.4b), $Ra = 0.3054\mu\text{m}$, rezultate apropiate de cele experimentale.

Pentru regimul *MIL1*, formula (5.3) predicționează $Ra = 3.58\mu\text{m}$ iar cu formula (5.4a) și (5.4b) s-ar obține $Ra = 1.068\mu\text{m}$. Aceste evaluări sunt aproximative, cuplul de material de prelucrat – materialul sculei, geometria și uzura acesteia având o influență deosebită asupra rugozității.

-Este necesară stabilirea corectă a definițiilor privind textura suprafețelor (conf. ISO, așa cum s-a arătat în Cap 2), deoarece se poate înregistra aceeași valoare Ra pentru configurații diferite; Se pot obține valori diferite ale Ra , în funcție de direcția de măsurare și de lungimea profilului măsurat;

-Suprafața piesei injectate este negativul suprafeței cavitații, dar evaluarea rugozității Ra nu este afectată de acest aspect, ci de contracția produsului injectat (pentru PP de circa 1.7%) și de metoda de măsurare cu palpator (mărima razei la vârful acestuia și forța de apăsare pot produce o deformare

complexă, plastică și elastică, în funcție de configurația asperităților) care ar putea înregistra diferența dintre profile. Această deformare complexă poate explica rata de replicare $rRa=78.72\%$ pentru *MIL2* (asperități reduse, $Ra=0.3027 \mu m$) comparativ cu rata $rRa=96.4\%$ pentru *MIL1*.

5.3.6 Prelucrarea prin electroeroziune

Pentru prelucrarea prin electroeroziune s-a ales utilajul Charmilles Roboform 100, care dispune de funcții speciale pentru selectarea regimurilor de lucru, din tabele tehnologice specifice combinației de materiale: reper de prelucrat – electrod sculă și rugozitatea de obținut, în concordanță cu VDI 3400 [215]. S-au realizat patru amprente cu o suprafață de circa 19 mm x 19 mm cu regimuri „predefinite” pentru obținerea rugozităților $Ra 4.5$, $Ra 3.15$, $Ra 1.6$ și $Ra 0.8$ și s-a analizat corespondența Ra predicțiune / Ra realizat pe suprafețele replicate la formarea prin injecție. În general, la măsurarea suprafețelor sunt acceptate valori ale toleranțelor de plus două unități *CH*, cu precizarea că se impun următoarele corelații:

$$CH Nr. = 20 \log(10 Ra) \tag{5.5} [509]$$

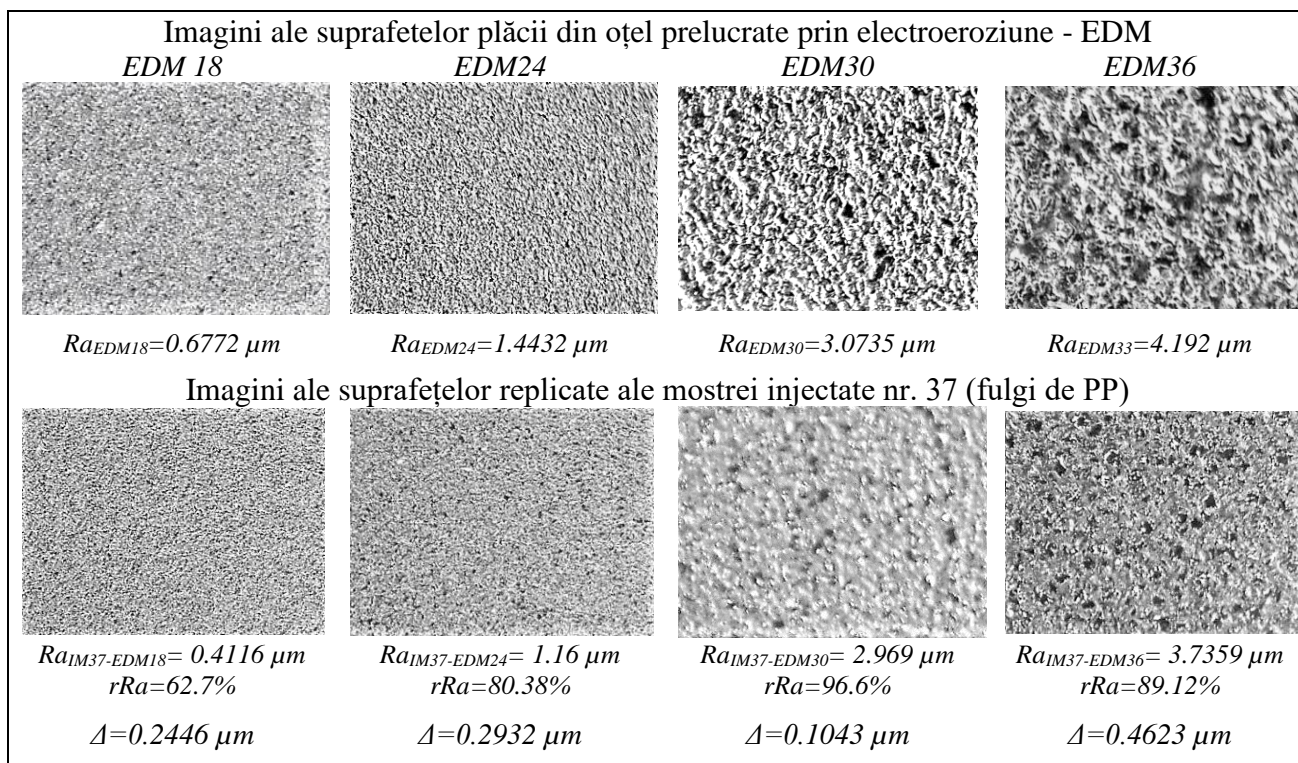
Tabel 5.14 Parametrii principali ai prelucrării prin electroeroziune și rugozitățile predicționate ale suprafețelor în funcție de regim.

Regim <i>E</i>	<i>M</i>	<i>V</i> [V]	<i>P</i> [A]	<i>A</i> [μs]	Grad Finisare*	<i>Ra</i> [μm] predicționat
363	1	+160	16	50	CH 33	4,5
303	1	+200	6	50	CH 31	3,2
243	1	+200	4	3,2	CH 24	1,62
183	4	-200	1	3,2	CH 18	0,8

(*) Gradul de Finisare *CH* indicat de producătorul utilajului Roboform 100 - Charmilles Technologies

M- tipul prelucrării; *V*- tensiunea în Volt, *P* – Curentul Maxim în Amper, *A*- durata descărcării în μs, *Ra* – abaterea medie aritmetică a rugozității în μm.

Tabel 5.15 Rate ale replicării, aspectul suprafețelor matriței prelucrate prin electroeroziune cu electrod din grafit și imagini ale mostrei injectate nr. 37, arii 2 mm x 1,5 mm, scara 20:1



Cu ocazia experimentelor efectuate s-a observat o rată de replicare foarte bună în cazul prelucrărilor EDM30 ($rRa=96.60\%$) și EDM36 ($rRa=89.12\%$), în timp ce pentru EDM18 ($rRa=60.78\%$) și EDM24 ($rRa=80.38\%$), valorile ratelor de replicare au fost mai mici. S-a observat obținerea unei tendințe de replicare similare, cu reducerea detaliului topografic (Tabel 5.15). Au fost obținute valori ale Ra inferioare celor predicționate corespunzător regimurilor predefinite (v. Fig. 5.30 Ra). O explicație este aceea că regimurile utilizate au diferit de cele predefinite (pe baza cărora valorile Ra au fost estimate), de exemplu, Regim E363: $V_{utilizat} 160 V$ vs. $V_{predefinit} 80 V$, $P_{utilizat} 16 Amper$ vs. $P_{predefinit} 48 Amper$. (Fig. 5.30, 5.33-5.36 și Tabel 5.15).

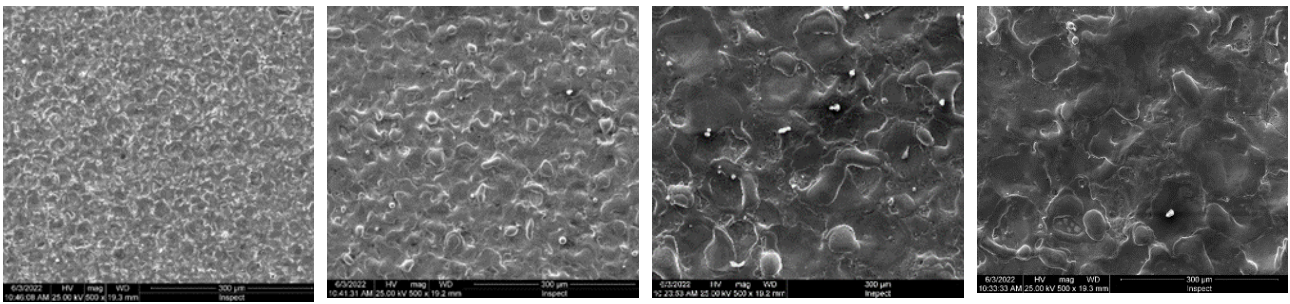


Fig. 5.33 EDM18 Fig. 5.34 EDM24 Fig. 5.35 EDM30 Fig.5.36 EDM36
Imagini SEM ale suprafețelor prelucrate prin electroeroziune

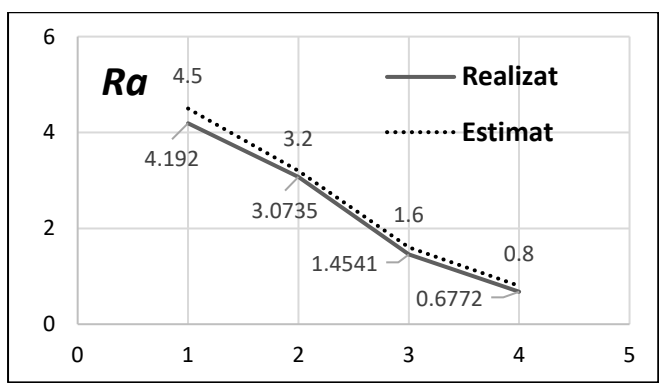


Fig. 5.30 Ra realizat și estimat (predicționat)

În experimentele efectuate în cadrul tezei de doctorat, rezultatele de la prelucrarea prin electroeroziune au confirmat rezultate ale cercetărilor anterioare, respectiv influența importantă a intensității curentului asupra productivității și al gradului de finisare a suprafeței. Analiza valorilor de rugozitate înregistrate în urma experimentelor a confirmat apropierea foarte bună a rezultatelor previzionate de cele estimate (fig. 5.30).

5.3.7 Analiza microdunității stratului prelucrat prin electroeroziune

Valorile de microdunitate s-au determinat cu aparatul Shimadzu HMV 2T din laboratorul LAMET (vezi Cap.4), pentru valoarea forței de amprentare de 980,7mN și timpul de apăsare de 10 secunde. Condițiile de măsurare au fost: temperatura mediului 28°C, umiditatea, 40%.

Tabel 5.16 Microdunitatea HV0,1 în zona stratului alb și a materialului de bază (MB)

P18 – EDM18	P24 – EDM24	P30- EDM30	P36 – EDM36
272	347	300	293

Duritatea materialului de bază a avut valori foarte apropiate pentru cele 4 probe analizate, diferențe fiind identificate doar pe zonele din stratul „alb” – SA (vezi imagini SEM ale secțiunilor în Tabelul 5.16) și Fig. 2.33, Cap. 2.6), unde s-au produs transformări de fază ca urmare a răcirii rapide din timpul

operației de prelucrare prin electroeroziune. Valoarea duriității a fost maximă în cazul probei P24 (347 HV0,1) și minimă pentru proba P18 (272 HV0,1). S-a remarcat o tendință de scădere a duriității în zona stratului „alb” (recălit) la probele P30 și P36, comparativ cu proba P24. La probele P30 și P36 s-a remarcat o dispersie mai mare a rezultatelor, stratul topit fiind discontinuu iar zona stratului „alb” fiind mai neomogenă.

5.3.8 Replicarea suprafețelor la formarea prin injecție

Pentru reperetele injectate în cavitățile matriței finisate (texturate) cu cele cinci metode de prelucrare s-a utilizat relația ratei de replicare rRa (evaluarea Ra , ca parametru de comparație a replicării (Tabel 5.17, în care datele sunt prezentate după poziționarea prelucrărilor pe cele două fețe ale plăcii injectate, Fig. 5.3). După analizarea rezultatelor și confruntarea cu experimente similare au rezultat următoarele observații:

- a) Presiunea și temperatura variază în cavitatea matriței, în funcție de poziția față de zona de alimentare (Fig. 5.31 și 5.1), atât în timpul umplerii cât și al compactării. Cu toate acestea, valorile rRa pentru perechile corespondente ca poziție ($LBM1-EDM30$), ($LBM4-EDM24$), ($PCM1-BJT1$), ($LBM2-EDM36$) nu confirmă o astfel de influență.
- b) S-a constatat o tendință de replicare mai bună cu creșterea valorii Ra . Am remarcat similaritatea percepției detaliilor aferente prelucrării $LBM3$ sau $LBM1$ – imagine microscopică 500x (Fig.5.16) cu cele realizate de Piccolo și colab. (Fig. 2.25a) [255] imagine SEM 24000x, deși experimentele noastre indică o dimensiune a detaliului de 10 μm , adică de zece ori mai mare față de cea a experimentelor realizate de [255]. Experimentele noastre au înregistrat rate mai bune ale replicării prelucrării cu laser pentru același domeniu de temperatură a matriței și presiune de menținere, astfel putem formula observația unei corelații între dimensiunea detaliului topografiei matriței și replicarea acestuia. Afirmatia este validată de rezultatele obținute pentru prelucrările $MIL2$ vs. $MIL1$, $EDM 18$ vs. $EDM30$, $EDM36$. (Tabel 5.17 și Fig. 5.37, la aceeași rază r , pentru $\alpha_1 > \alpha_2$ rezultă $h_1 < h_2$).
- c) Metoda de evaluare poate influența rezultatele. În cazul echipamentelor cu palpator, raza acestuia și forța de apăsare ar putea conduce la deformări complexe plastice și elastice ale microneregularităților, mai ales în cazul materialelor polimerice, cu plasticitate mare.

Tabel 5. 17 Ra , Ra IM37, Rata Replicării rRa , ΔRa , grupate după poziția suprafețelor aferente în matriță

	LBM1	LBM4	PCM2	PCM1	LBM2	LBM3	PCM3	PCM4
Ra [μm]	1.0579	0.9767	4.5785	0.4272	0.876	1.142	4.585	2.9684
Ra IM37 [μm]	0.8167	0.5173	3.81	0.2545	0.586	0.75	4.3536	2.802
rRa	77.20%	52.96%	83.22%	59.57%	66.80%	65.70%	94.95%	94.38%
ΔRa	0.2412	0.4594	0.7681	0.1727	0.291	0.392	0.2314	0.1688
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	EDM 30	EDM 24	MIL2	BJT 1	EDM36	EDM18	MIL1	BJT2
Ra [μm]	3.0735	1.4432	0.3027	0.1741	4.192	0.6772	1.1479	4.53
Ra IM37 [μm]	2.969	1.16	0.2383	0.15	3.7359	0.4116	1.1066	4.148
rRa	96.60%	80.38%	78.72%	86.16%	89.12%	60.78%	96.40%	91.57%
ΔRa	0.1043	0.2932	0.0644	0.0241	0.4623	0.246	0.0413	0.381

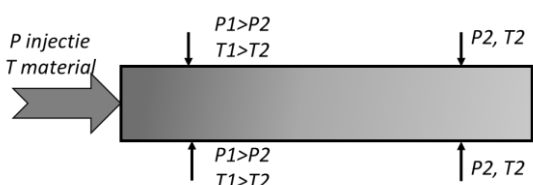


Fig. 5.36 Presiunea și temperatura în cavitate

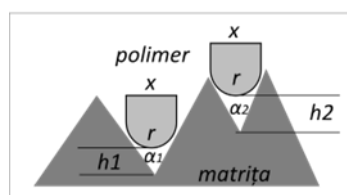


Fig. 5.37 Influența dimensiunii detaliului

5.3.10 Conductivitatea electrică

Conductivitatea electrică a fost evaluată de autor cu o metoda „în patru puncte” cu ajutorul unui dispozitiv simplu construit pe baza unui conector cu patru pini, a unei surse de 30 V DCC, a unui monitor și unui aparat de măsură comercial. Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în tabelul 5.18 (Convenție: Conductivitatea Medie Relativă a Mostrelor realizate cu rețeta C5 este 1);

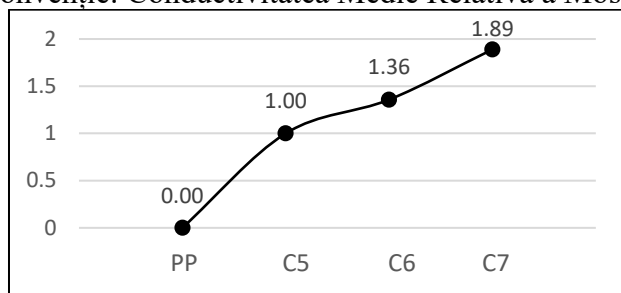


Fig. 5.38 Conductivitatea electrică relativă

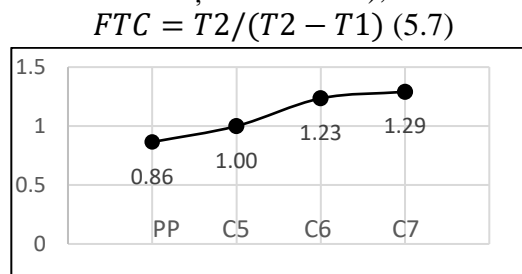


Fig. 5.41 Factorul de conductivitate termică

5.3.11 Conductivitatea termică

Cu ocazia experimentelor desfășurate a fost analizată influența diferiților parametri de proces și a conținutului anorganic asupra proprietăților plăcilor bipolare injectate și a fost interpretat comportamentul acestora. Pentru evaluarea relativă a conductivității termice s-a considerat o metodă simplă de determinare a „factorului de conductivitate termică” *FTC*, așa cum se arată în Fig. 5.40, pentru $T_2 > T_1$. S-a folosit un ansamblu format dintr-o placă de aluminiu încălzită controlat – mostra injectată cu diametru de 30 mm și grosime de 3 mm – termocuplu – placa din Poliamidă. Rezultatele factorilor conductivității termice sunt prezentate în tabelul 5.18. (Convenție: Factor *FTC* C₅=1).

Tabel 5.18 Media valorilor rezultatelor experimentelor

Compozit	C5	C6	C7	PP “Fulgi”
Mostre, numerotate *	0÷8	19÷30	31÷36	37÷42
Matrice PP [%]	60%	57%	54%	100%
Umplutura 1 – CB [%]	40%	38%	36%	-
Umplutura 2 – EG [%]	-	5%	5%	-
Umplutura 3 – GR [%]	-	-	5%	-
Presiunea de injecție [MPa]	87	65	65	55
Viteza de injecție [cm ³ /s]	50	50	50	50
Presiunea de menținere [MPa]	44	44	44	44
Timp menținere [s]	8.5	8.5	8.5	8.5
Presiunea măsurată în cavitate [MPa]	23.9	26.1	27.3	12.53
Temperatura Material, setată la duza [°C]	240	220	220	190
Temperatura măsurată a cavității [°C]	45	46	48	45
Timp răcire [s]	60	60	60	60
Masa Medie [g]	24.41	26.39	27.14	19.17
Indice de curgere MFR ISO 1133 [g/10 min]	6.4 g/10 min			28.4 g/10 min
**	10kg @230°C			2.16kg@230°C
Conductivitatea electrică relativă (σ C ₅ =1)	1	1.3577	1.889	-
Conductivitatea electrică (metoda de măsurare în 4 puncte) [S/cm]	1.081	1.468	2.043	-
Factorul conductivității termice (<i>FTC</i> C ₅ =1)	1	1.235	1.2905	0.8645

(*) în acest capitol s-au folosit detaliile replicării produsului injectat, mostra nr. 37, codificat IM37 (**) Măsurări la Cardinal srl

5.4 Concluzii privind prelucrarea avansată a suprafețelor matrițelor de injecție

Microprelucrarea (texturarea) cu laser a suprafețelor cavităților matrițelor de injecție este o metoda accesibilă, economică și care oferă noi posibilități de proiectare și execuție a produselor injectate. **Texturarea chimică** este o tehnologie potrivită execuției unor detalii de precizie, dar limitată sub aspectul adâncimii de prelucrare. Poate fi utilizată cu succes, atât la texturarea estetică a produselor

formate prin injecție dar și la realizarea platformelor microfluidice, sau a altor dispozitive miniaturizate. **Prelucrarea prin electroeroziune** este o metodă standard aplicabilă pentru fabricarea de matrițe destinate industriei constructoare de mașini. În practică, finisarea suprafețelor cavităților poate fi descrisă de proiectant și se execută în conformitate cu VDI 3400 [215]. **Prelucrarea prin așchiere**, beneficiază în prezent de dezvoltarea sculelor universale sau personalizate, a tehnologiilor de așchiere cu mare viteză și de sistemele de măsurare directă. Prezintă avantajul obținerii unei productivități foarte bune, cu precizie și calitate deosebită a suprafețelor. **Metodele de fabricație aditive** devin populare nu numai în domeniul realizării de prototipuri. În cazul matrițelor de injecție se pot realiza componente cu configurații complexe, la costuri rezonabile. „Pastilele” *BJT1* și *BJT2* ($19 \times 19 \times 1.5$ mm³, oțel inoxidabil 316L) utilizate în experimentele noastre au costat 11 Euro/bucată. **Metoda de texturare** a suprafeței influențează replicarea acesteia la formarea prin injecție a produselor din compozite polimerice. **Dimensiunea detaliului** topografiei depinde de metoda de texturare și de parametrii de proces. Influența contracției produsului injectat asupra replicării suprafețelor matriței este relativ redusă, de exemplu pentru polipropilenă am putea considera că este de 2,89% (1.7^2 , 1.7 pe axa Z la care adăugăm efectul contracției de 1.7% la aceeași lungime de evaluare a *Ra*).

5.5 Validarea tehnologiilor de fabricație a suprafețelor matrițelor

Tehnologiile de prelucrare a suprafețelor matrițelor au fost validate cu ocazia experimentelor prezentate în lucrarea [401] și a execuției unor componente de matrițe din diverse materiale, de către autorul prezentei teze. În Fig. 5.42 este prezentată suprafața 290 mm x 120 mm a unei plăci de sudură la cald a unui ambalaj de tip „blister” din industria medicală, prelucrată pe un centru de prelucrare CNC prin microfrezare cu o sculă cu un dinte, raza de 0.1 mm și 45° la vârful.

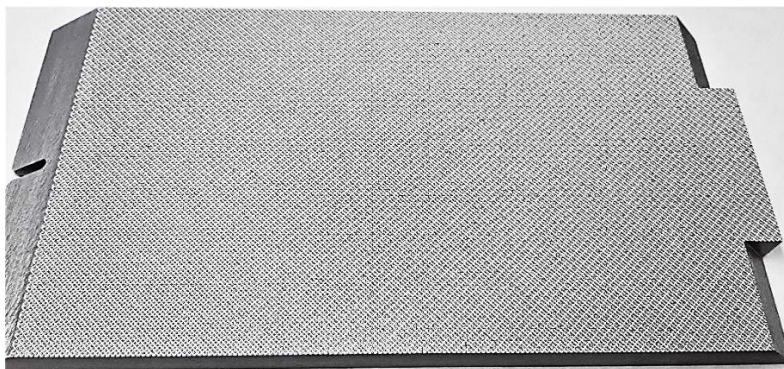


Fig. 5.42 Placa de sudură la cald cu prelucrarea prin microfrezare a suprafeței, cu amabilitatea LS INTEH srl

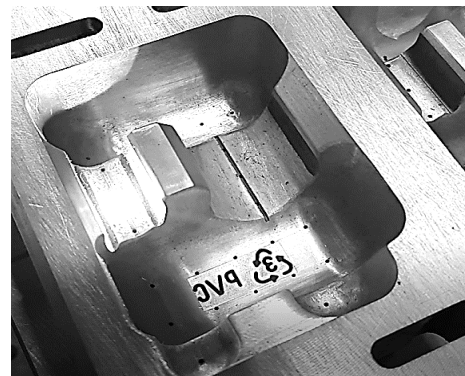


Fig. 5.43 Prelucrări laser: gravură, nervuri, găurire;

În Fig. 5.43 este prezentată o cavitate a unei matrițe de termoformare, pentru industria medicală, cu gravarea semnelor de reciclare, din imagine, „frezarea” nervurilor 0,6 x 0,6 x 25 mm, cu rolul de întărire a structurii și găurirea Ø0,5 mm pe o adâncime de 0.8 mm pentru accesul vacuum-ului, pe trasee vectoriale; material aliaj de Aluminiu EN 6068, regim de lucru *LBM1*.



Fig. 5.44 Texturare cu regimul *LBM1*, oțel DIN 1.2311

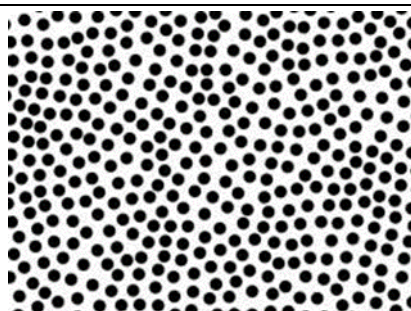


Fig. 5.45 Modelul *JPEG* care a fost gravat în a doua trecere

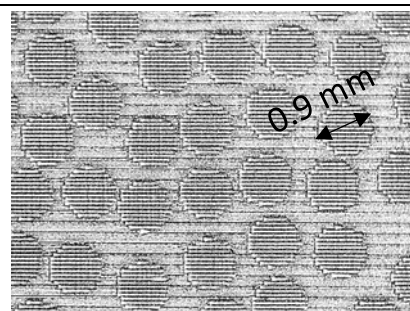


Fig. 5.46 Detaliu al texturării cu fascicul laser

În Fig. 5.44 sunt prezentate suprafețele unei matrițe de injecție din oțel DIN 1.2311 la 30-33 HRC, texturate în plan ($2 \frac{1}{2} D$) cu laserul cu fibra de 20W cu regimul Laser 1 (detaliu - vezi Fig. 5.46) cu o strategie conform Fig. 2.22 și 2.23 – Cap.2. Suprafața de texturat a fost mai întâi prelucrată prin frezare și apoi pregătită prin lustruire manuală, gradual, cu hârtie abrazivă granulația 180 până la granulația 600. Apoi, a fost realizată o prelucrare a întregii suprafețe cu regimul *LBM 1* într-o trecere iar modelul a fost generat din imagine (Fig. 5.45) în doua treceri suplimentare cu același regim Laser 1 și cu o strategie „*dithering*” pe o adâncime de de 50 μm.



Fig. 5.46 Texturare VDI 3400 #22 prin electroeroziune, cu amabilitatea LS INTEH srl

În Fig. 5.47 sunt prezentate suprafețele cavității unei matrițe de injecție prelucrate prin electroeroziune gradul VDI3400#22, în oțel DIN 1.2714 la 40-42 HRC. Prelucrările au fost realizate de autorul tezei, cu un utilaj Charmilles Roboform 100 cu un generator de 64A, cu electrod sculă din grafit, prelucrat prin frezare și lustruit manual cu hârtie abrazivă granulația 1000.

Capitolul 6. Dezvoltarea și experimentarea unui sistem complex de prelucrare cu fascicul laser

6.2 Descrierea sistemului complex de prelucrare cu laser adaptat pe un centru de prelucrare

În noua tehnologie dezvoltată de autor și prezentată în tabelul 6.1, numai fasciculul laser este generat în modul continuu ca un cerc cu un diametru potrivit aplicației și hașurat cu un pas de 0,01 mm (control cu aplicația *EZCAD2*), iar mișcările fasciculului laser sunt calculate ca trasee cu o strategie de tip paralel cu pasul de 0,02 până la 0,03 mm înclinate la $45^\circ/135^\circ$ față de axa X și conduse de controlerul NC al centrului de prelucrare. (fig. 4.2, fasciculul laser funcționând ca vârful unei scule cilindro-frontale pentru frezare de diametru redus și egal pasului de 0,02 până la 0,03 mm). În 2019 am realizat o primă evaluare a sistemului complex de prelucrare secvențial, microfrezare + prelucrare cu laser.

Tabel. 6.1 Descrierea sistemului complex de prelucrare frezare - laser

Echipament	Specificații tehnice	Schema sistemului
Centru de Prelucrare Vertical	Curse x= 1000 mm, y=700 mm, z=700 mm Sistem absolut de măsurare directă Controler: SELCA 3045P (pentru toate traseele NC ale sculei de frezat și ale fasciculului laser)	
Motor Electric cu rulmenți ceramici	24.000 min ⁻¹ , Răcit cu aer	
Fiber Laser	<i>Pulsed Q-Switched 20 Watt Galvanometer Scanner Head</i> Diametrul minim al fasciculului 0.02 mm Controler: PC / software EZCAD2 (numai pentru generarea fasciculului laser la un anumit diametru și o anumită putere)	

6.4. Experimentele MM+LBM 2019, Rezultate și discuții

Sistemul complex a fost construit pe un centru de prelucrare verticală cu 3 axe, la care a fost adăugat laser cu fibră *Q-Switch* de 20 W pe arborele principal (axa Z) cu ajutorul unui dispozitiv de fixare adaptat la conul SK40 al arborelui principal (așa cum este descris în tabelul 6.1 și Fig. 6.1).

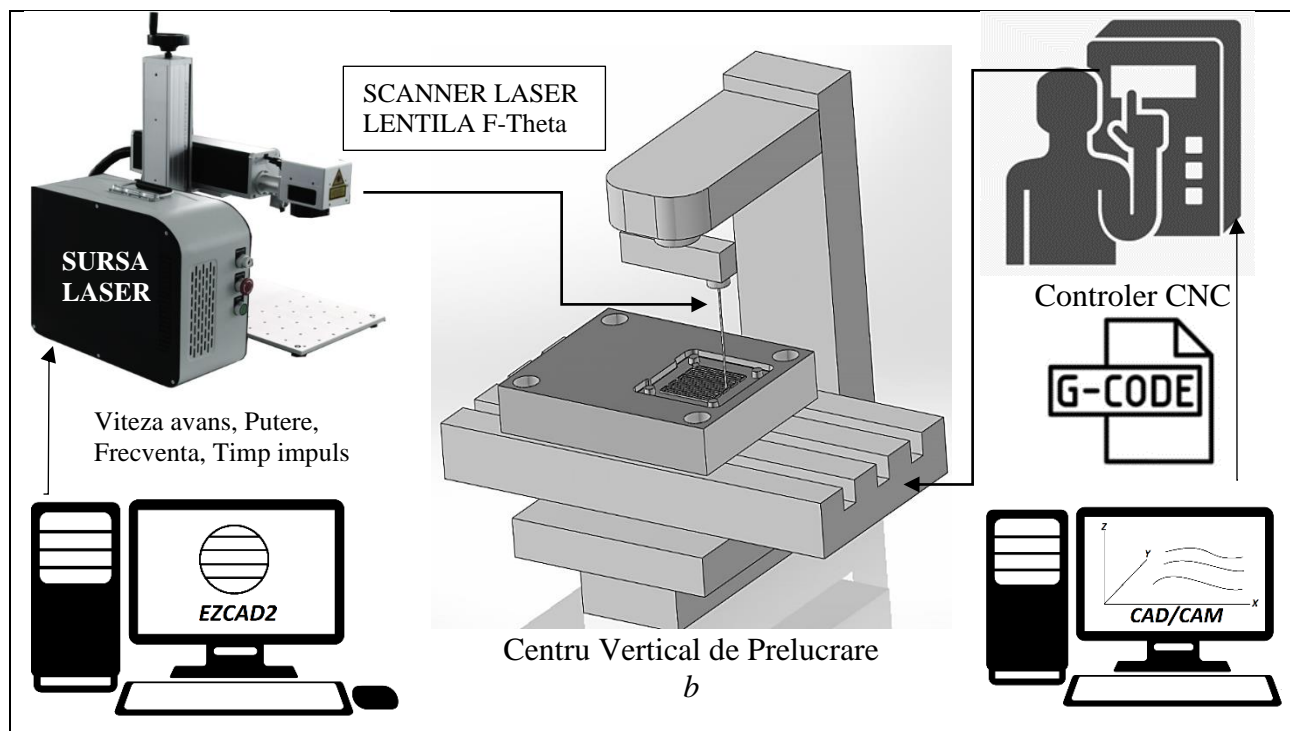

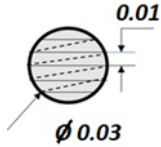
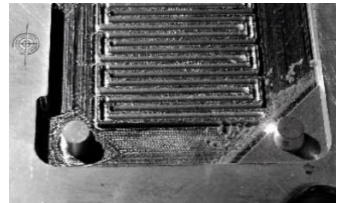


Fig. 6.1 Schema sistemului complex a) microprelucrare prin așchiere b) prelucrare laser

Noutatea soluției constă în faptul că prelucrarea laser s-a realizat prin generarea unui fascicul laser ca vârf al unei scule așchietoare cu ajutorul controlerului laser și deplasarea acestuia cu ajutorul controlerului centrului de prelucrare pe care a fost amplasat scanner-ul. Spre deosebire de metodele prezentate în subcapitolele 6.2.3, 6.2.4 [611],[612],[613] laserul a lucrat ca o sculă așchietoare de dimensiuni micrometrice pe trasee generate cu o strategie de frezare de tip paralel și controlate numeric (vezi Tabelul 6.2 și Fig. 6.2c).

Tabel 6.2 Experimentul MM+LBM 2019 – extras microfrezare și laser

Operația	Scule/Parametri	Controler/Program	Imagine din timpul prelucrării
Poziționare	Comparator 3D	SELCA 3045P	
MicroFrezare Finisare	Strategie <i>Contour</i> , freza cil. frontala $\varnothing 0.8\text{mm}$, turatia= 22.000 min^{-1} , avans= 400 mm/min	SELCA 3045P ISO 6983 (G-Code)	
Prelucrare Laser	Strategie <i>Parallel</i> , pasi 0.03mm / 45° Putere= 18 Watt Frecvența = 30Hz	SELCA 3045P ISO 6983 (G-Code)  PC-EZCAD2 pt. laser $\varnothing 0.03\text{mm}$	

Pe baza analizei unor simulări, a fost aleasă următoarea ordine a operațiilor: frezare de degroșare, microfrezare, microfrezare de finisare, poziționare a fasciculului laser și prelucrare laser, așa cum se arată un extras în tabelul 6.2 Cavitatarea matriței din aliaj de aluminiu EN7075 a fost microprelucrată printr-o tehnologie secvențială, micro-frezare urmată de prelucrare cu laser, pe același utilaj. Sistemul complex de prelucrare secvențială a fost realizat prin adaptarea pe un centru de prelucrare vertical a unui motor de mare turație care să poată asigura viteza de așchiere pentru scule cu diametrul redus și apoi cu ajutorul unui dispozitiv special construit pe baza unui con ISO SK40, adaptarea scanner-ului laser. Fasciculul laser a fost generat ca un cerc de diametru 30 μm și hașurat la un pas de 10 μm și a fost deplasat pe trasee controlate CNC. (vezi Fig. 6.1)

6.4.1. Rugozitatea R_a funcție de parametrii de proces

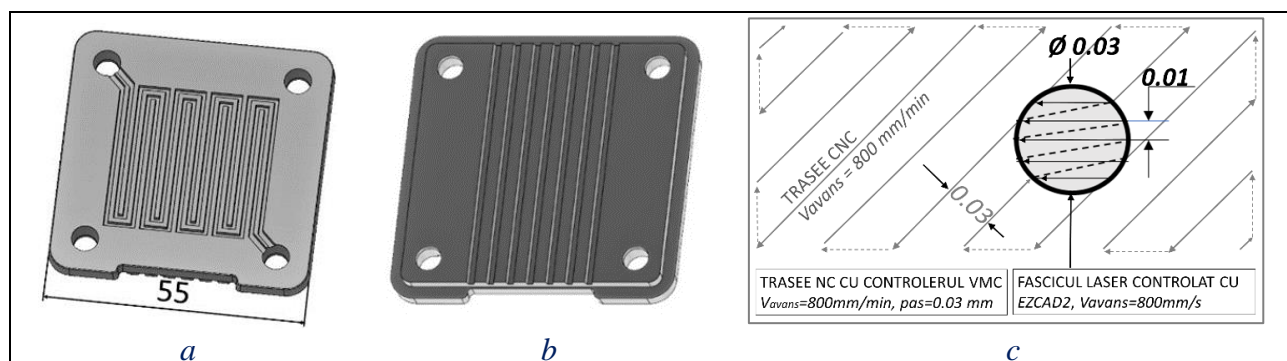
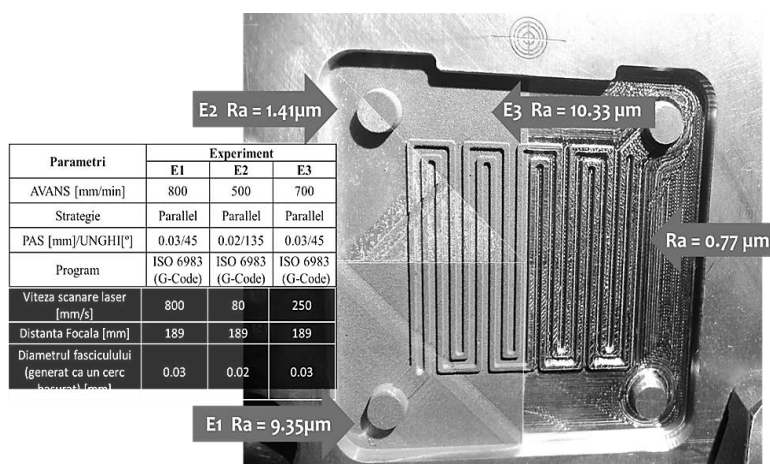


Fig. 6.2 Model placă bipolară din compozit polimeric conductiv 55 x 55 - 4 mm, a) anod b) catod c) schema deplasării „sculei” laser pe trasee NC



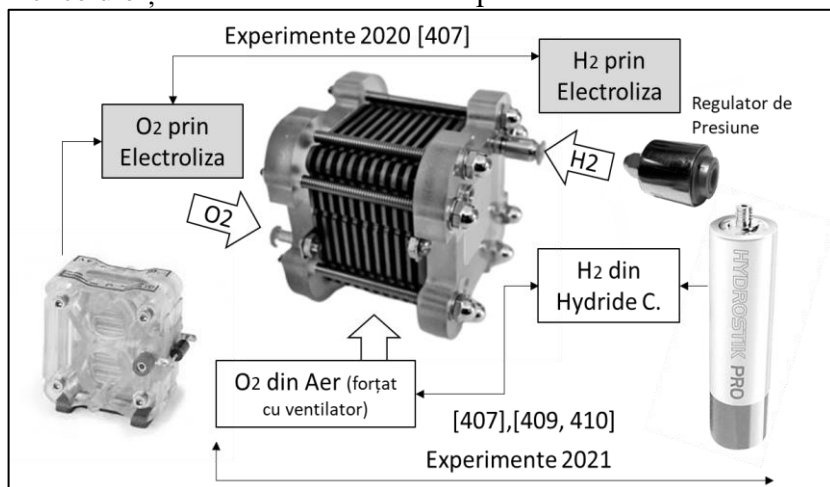
Evaluarea rugozității a fost realizată pe mostrele injectate în PP87GR la ICSI Vâlcea, iar în Fig. 6.3 sunt prezentate valorile R_a corespunzătoare suprafețelor matriței prelucrate cu regimurile E1, E2, E3 și prin microfrezare [406]. Putem remarca influența combinației vitezelor de scanare a fasciculului laser și de avans asupra rugozității suprafeței care crește cu mărirea acestora.

Fig. 6.3. Suprafețele cavității matriței finisate cu sistemul secvențial complex cu evidențierea rugozităților măsurate pentru fiecare experiment.[404]

6.4.2 Evaluarea plăcilor bipolare injectate în ansamblul funcțional - pila de combustie

Primele teste pentru evaluarea plăcilor bipolare injectate în compozit termoplastice conductiv le-am realizat într-un ansamblu standard de la *Flex-Stak* achiziționat de la Fuel Cell Store, USA (v. Fig. 6.4) în care am înlocuit plăcile bipolare realizate prin frezare dintr-un compozit termorigid CM-BP cu plăcile bipolare injectate IM-BP. S-a alimentat cu hidrogen și oxigen provenind din electroliză. O parte a rezultatelor au fost prezentate cu ocazia conferinței Modtech 2020 și publicate în [407]. Pilele de combustie sunt dispozitive electrochimice care convertesc energia chimică direct în electricitate și căldură cu eficiență ridicată. Pilele de combustie cu membrană de schimb de protoni (sau membrană electrolytică polimerică, PEM) sunt cele mai comune pile de combustie. În această secțiune prezentăm

rezultatele obținute cu plăcile bipolare injectate în compozitul termoplastic PP87GR cu matrice de polipropilenă și conținut de grafit 87% (vezi Fig. 4.1a) asamblate într-o pilă de combustie PEM cu cinci celule și testată ca un încărcător pentru acumulatorul unui telefon mobil.



La interiorul pilei de combustie cu convecție (oxigen din aer) s-a plasat ansamblul MEA (Fig. 6.6, incluzând membrana polimerică garnitura G și stratul prin care se produce difuzia gazului – GDL), suprafețele laterale fiind flancate de plăcile bipolare, una cu rol de anod și cealaltă cu rol de catod.

Fig. 6.4 Pila de combustie, furnizare hidrogen și oxigen în testele din 2020 și 2021 [614]

În timpul testelor, am observat că un flux mai bun de oxigen (sau aer) ar putea îmbunătăți semnificativ puterea. Ansamblul pilei de combustie utilizat la experimente a fost format din plăci de capăt fabricate din PMMA frezat, contacte electrice realizate din oțel cromat, garnituri din PTFE, stratul de difuzie GDL fabricat din pânză de grafit, MEA cu membrana *Nafion 212* (marca a firmei DuPont) acoperită 0,4% Pt, și plăcile bipolare CM-BP respectiv IM-BP (conf. Fig. 4.22, 4.23, cap.4). Rezultatele au demonstrat că pila de combustie construită cu plăci bipolare din compozite polimerice formate prin injecție IM-BP cu ocazia experimentelor noastre a permis încărcarea unei baterii de telefon mobil până la 3,5 volți. S-a confirmat că un conținut mai mare de grafit introdus în matricea termoplastică influențează pozitiv performanța pilei de combustie și s-au constatat rezultate similare pentru ambele plăci bipolare, deși acestea nu au prezentat aceleași valori ale conductivității electrice. Măsurătorile au indicat o putere furnizată de 375mW, la o tensiune 3,92V în circuit deschis, respectiv 3,45V în sarcină, la un curent de 0,1A și au confirmat puterea estimată de 375mW, la tensiunea de 3,75V și curent de 0,1A (Tab. 6.3 și 6.4).

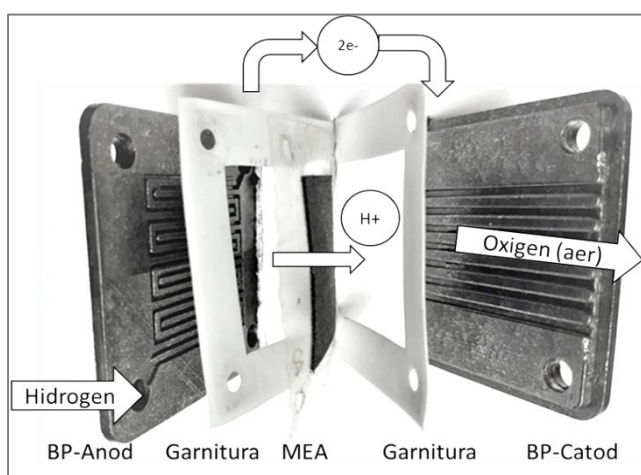


Fig.6.6. PEMFC - Principiul conversiei energiei chimice în energie electrică

În Fig. 6.6 este prezentat modul de circulație a gazelor în ansamblul celei pilei de combustie care conține: BP-Anod Placă bipolară formată prin injecție, Garnitura fabricată din teflon, Ansamblul MEA - Membrana Polimerică – Electrode, Garnitura, BP-Catod - Placă bipolară formată prin injecție. În celula pilei de combustie, oxigenul din aer este introdus la catod, iar hidrogenul la anod. Între cei doi electrozi (anod și catod) este intercalată membrana protonică din material polimeric. La trecerea prin membrană, moleculele de hidrogen se descompun în protoni și electroni, ca urmare a reacției electrochimice asistate de catalizatori.

În 2021 s-au efectuat noi experimente pentru evaluarea performanței pilei de combustie echipate cu IM-BP în compozitul termoplastic PP87GR (polipropilenă cu 87 % particule din grafit). Hidrogenul a fost alimentat dintr-un recipient achiziționat de la firma Horizon cu o capacitate de 10 NL, stocat în aliajul metalic AB_5 ($La_{10.5}Ce_{4.3}Pr_{0.5}Nd_{1.4}Ni_{60.0}Co_{1.2}Mn_{5.9}Al_{4.7}$) la 0,03 MPa (încărcat cu H₂ prin electroliză) iar oxigenul a provenit din aer, trimis forțat cu un ventilator.

Tabelul 6.3 Performanța pilei de combustie cu hidrogen furnizat prin electroliză [407]

	Placi Bipolare Injectate <i>IM-BP</i>	Placi Bipolare Frezate <i>CM-BP</i>
Tensiune în circuit deschis [V]	3.92	4.20
Tensiune în operare [V]	3.45	3.44
Intensitate în operare [A]	0.100	0.089
Tensiunea baterie /10 min. [V]	3.45	3.44
Putere [W]	0.345	0.306
Presiune Hidrogen [MPa]	0	0
Rezistența prin plan [Ω]	1.5	1.5

Tabelul 6.4 Performanța pilei de combustie cu hidrogen furnizat din cartuș cu aliaj *AB₅*

Model BP	Intensitate [A]	Densitate curent [mA/cm^2]	Tensiune [V]	Putere [W]	Debit Hidrogen cc/min
<i>CM-BP^a</i>	0.9	90	2.96	2.664	63
<i>IM-BP</i>	1.003	100	2.639	2.644	N/A

a. Date furnizate cu amabilitate de Dr. Matthew Mehmet Crawford, Fuel Cell Store, Texas, USA

Încărcarea cu hidrogen s-a realizat prin electroliză cu ajutorul unui dispozitiv PEM achiziționat de la Horizon, Korea [614]. Hidrogenul este un gaz cu mare capacitate de penetrare și difuzie prin diverse materiale metalice, iar aliajul *AB₅* este conceput special pentru de a stoca hidrogen în condiții de siguranță [615].

Pila astfel obținută a furnizat o putere maximă de 2600 mW la o densitate de curent de 100 mA/cm^2 . Rezultatele obținute cu *IM-BP* au fost promițătoare, deoarece furnizorul a indicat pentru pila echipată cu *CM-BP* o putere de 2664 mW la o densitate de curent de 90 mA/cm^2 și un debit de hidrogen de 63 cc/min (vezi Tabelul 6.4 și Fig. 6.8). Mai mult, comparativ cu valoarea puterii obținute în 2020, rezultatele recente confirmă importanța condițiilor de alimentare cu hidrogen. Deși conductivitatea evaluată cu un dispozitiv simplu (conform Fig. 4.20, cap. 4) a confirmat valori superioare obținute pentru plăcile bipolare din compozitul fabricat din rășina și grafit (87S/cm) față de conductivitatea electrică a plăcilor bipolare injectate (41S/cm), performanța pilei de combustie a fost similară.

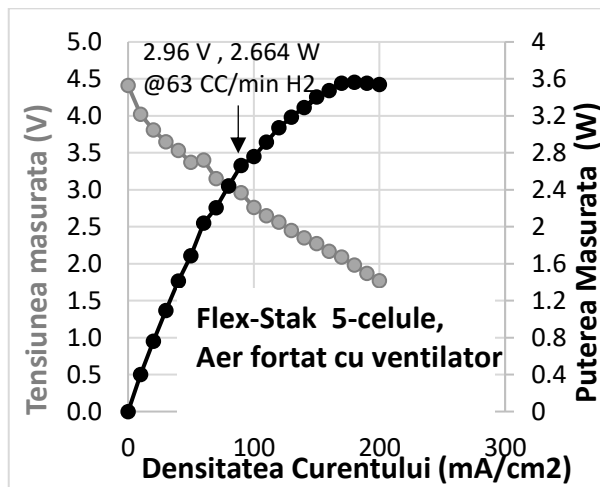


Fig. 6.8 Performanța Pilei de combustie cu 5 celule funcție de alimentarea cu hidrogen (conform datelor furnizorului, Fuel Cell -nota (a) Tabel 6.4)

6.5. Experimentele MM+LBM 2020, Rezultate și discuții

Sistemul complex secvențial microfrezare – prelucrare cu laser *MM+LBM* a fost testat de autorul tezei de doctorat cu ocazia unor prelucrări de tip „pocket” sau de conturare; în continuare prezentăm rezultate obținute la texturarea suprafeței la anod cu un grad de finisare diferit, EXPERIMENTUL *MM+LBM 2020*. Interfața de contact dintre plăcile bipolare și straturile de difuzie a gazului poate influența pierderile de tensiune. Se apreciază, de obicei, că suprafața reală de contact a două suprafețe metalice este determinată de deformarea plastică a asperităților cu cea mai mare înălțime. Deformarea de contact rezultată prin aplicarea presiunii între plăcile bipolare compozite polimerice și stratul de difuzie a gazului (fabricat din hârtie de grafit sau pânză de grafit) depinde de topografia complexă a

suprafețelor, tensiunile mecanice la interfață fiind în domeniul elastic și/sau plastic, în funcție de valoarea forței de strângere a ansamblului. Pentru acest experiment a fost construită o matriță din aliaj de aluminiu EN 7075 (vezi Fig. 4.11b, cap.4) cu două cavități, pentru obținerea unei plăci bipolare cu un singur circuit la anod (vezi Fig. 6.9). Pentru același model de plăci bipolare realizate prin injecție într-un compozit conductiv cu matrice din polipropilenă – PP87GR, s-a realizat microstructura suprafeței cavităților matriței aferente circuitelor pentru gaz, prin microfrezare la o rugozitate Ra de $0,71\mu\text{m}$ (primul tip) și apoi prelucrare cu fascicul laser la Ra de $9,9\mu\text{m}$ (al doilea tip). Prelucrarea cu fascicul laser s-a realizat cu sistemul complex descris în secțiunea 6.3.1. Strategia de prelucrare cu laser și valorile parametrilor de lucru se prezintă în fig. 6.10.

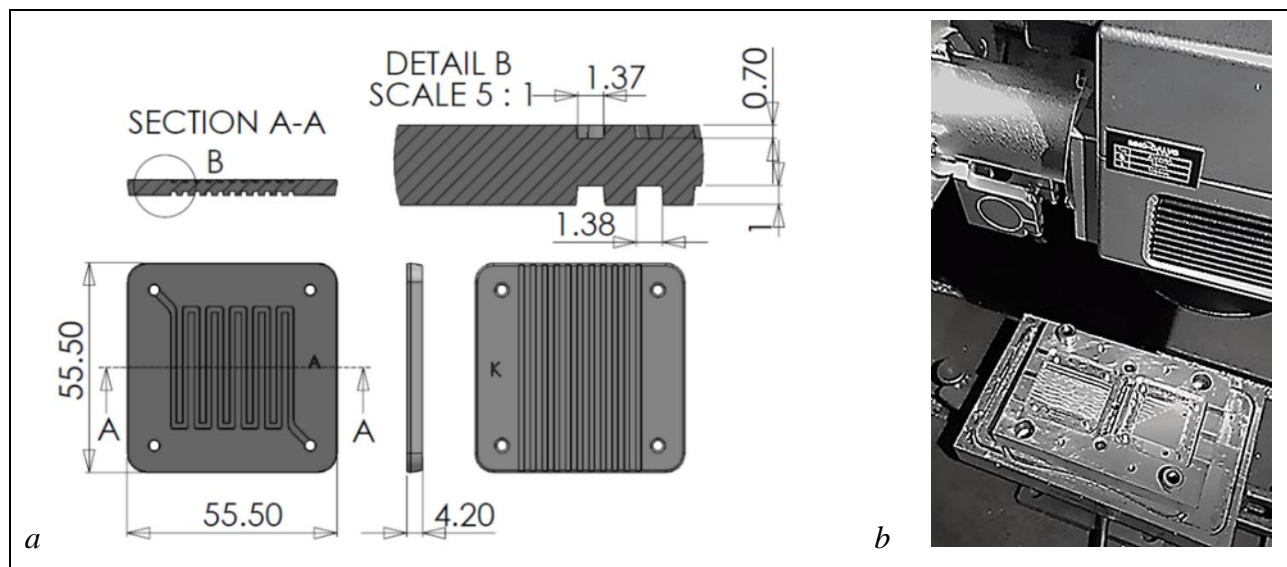
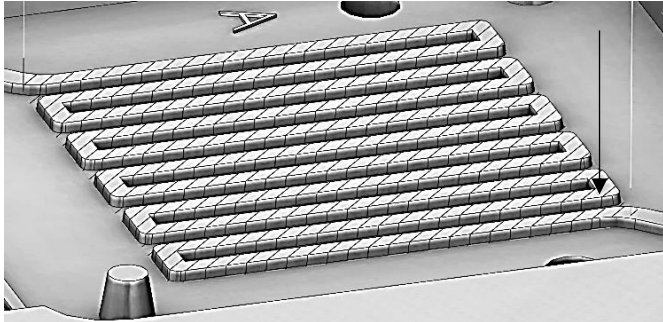


Fig. 6.9 Schema plăcii bipolare obținute prin prelucrare cu laser. a) Modelul plăcii bipolare, la nivelul anului 2020; b) Sistemul complex utilizat în timpul prelucrării laser [408]

LBM 2020:

Parametrii prelucrării:
 Strategie: Paralel
 Viteza avans 700 mm/min
 Pasul $30\mu\text{m}$
 Trasee calculate pentru un diametru al sculei de $50\mu\text{m}$
 Hașurat cu pasul de $10\mu\text{m}$



Laser: Putere 90%,
 Viteza 700mm/s,
 Frecventa 30 kHz

Fig. 6.10 Prelucrarea LBM, Experimentul 2020

6.5.1. Influența cuplului de suprafețe asupra rezistenței electrice de contact

În teză, Fig. 6.11 și Fig. 6.12, sunt prezentate principiile de măsurare a rezistenței electrice în ansamblul simulat al pilei de combustie. Pentru combinația placă cu suprafața finisată la o rugozitate Ra de $9,9\mu\text{m}$ – colector $0.8\mu\text{m}$ s-a obținut rezistența electrică de circa 50% din cea a cuplului placă cu rugozitate Ra de $0,71\mu\text{m}$, – colector $0.8\mu\text{m}$, fiind confirmată teoria conductivității electrice ca funcție de gradul de finisare al suprafețelor de contact (vezi cap. 3 Fig. 3.2). Pentru cazul particular al plăcilor bipolare injectate în contact cu colectorii din oțel, putem considera și efectul dat de exercitarea presiunii la rece, prin care unele spații cu aer sunt comprimate până la realizarea de noi circuite electrice, prin contactul dintre particulele conductive izolate în stare liberă. (Fig. 6.14). Rezultatele măsurărilor sunt prezentate în Fig. 6.13. Se observă că presiunea aplicată pe suprafețe influențează valoarea rezistenței contactului electric

O combinație de suprafețe mai aspre, cu rugozitate mai mare, contribuie la reducerea rezistenței electrice. Experimentele efectuate în teza de doctorat au confirmat efectele fenomenului de deformare plastică și elastică a suprafețelor în contact asupra valorilor rezistenței electrice, care se diminuează prin creșterea presiunii aplicate. (Fig. 6.13)

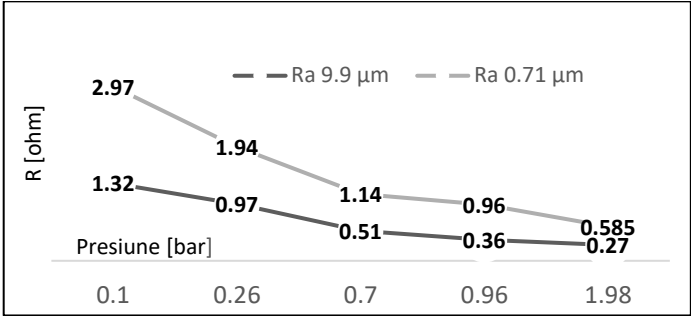


Fig. 6.13 Rezistența electrică CC-BP-CC [408]

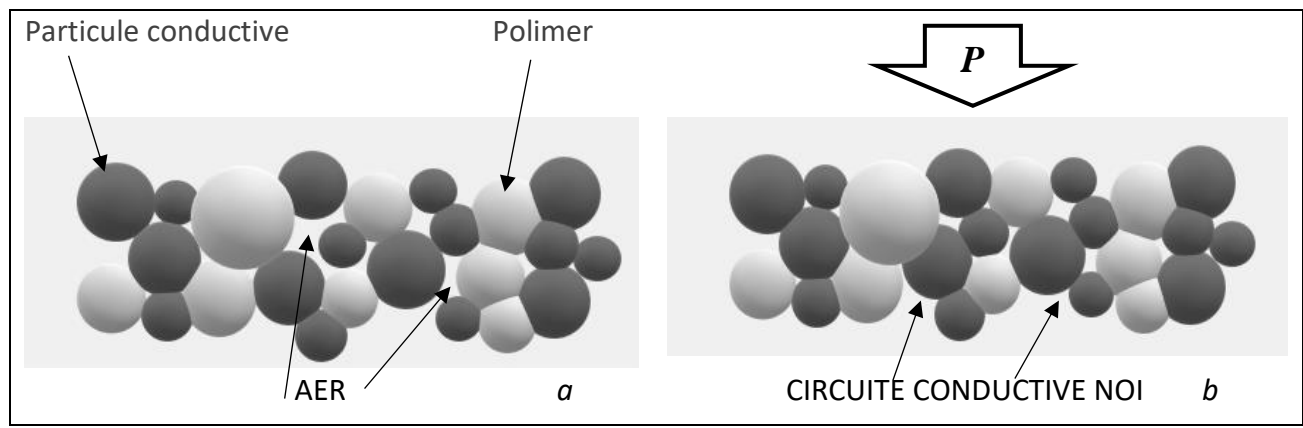


Fig. 6.14. Efectul complex al presiunii asupra rezistenței electrice (utilizând o magnitudine amplificată a particulelor)

6.5.2 Studiul rezistenței electrice a unui ansamblu placă bipolară - strat de difuzie a gazului

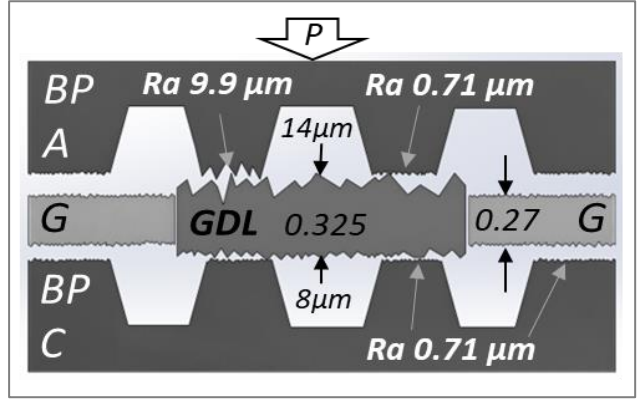


Fig. 6.15 Metoda de măsurare a rezistenței electrice: BP-A, Placa Bipolară la anod cu Ra 9,9μm și Ra 0,71μm; GDL – stratul de difuzie a gazului; G , garnitura de PTFE; BP-C, BP la catod Ra 0,71μm

S-a ales o metodă de măsurare, a cărei noutate o revendicăm aici, prin care evaluarea rezistenței de contact s-a realizat în ansamblul funcțional CP-CC-BP-(GDL+G)-CC-CP (vezi Fig. 6.12. 6.15) cu includerea straturilor de difuzie a gazului și garnituri), la diferite sarcini, precum și un ansamblu CP-CC-5x(BP-(GDL+G))-CC-CP la cupluri de strângere a șuruburilor de fixare de la 0.4 la 1 Nm. Noutatea metodei constă în măsurarea rezistenței electrice cu simularea ansamblului unei pile de combustie: plăci bipolare, stratul de difuzie *GDL* și garniturile *G*, cu limitarea domeniului de comprimare a *GDL*. Stratul de difuzie a gazului are o grosime de 0.325 mm la o presiune de 0.0034 MPa și de 0.28 mm la o presiune de 1MPa.

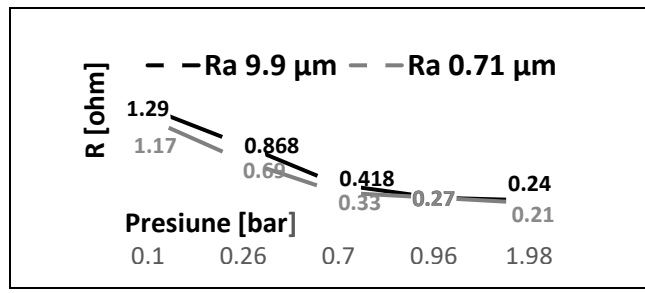


Fig. 6.16 Rezistența electrică pentru 1 celulă

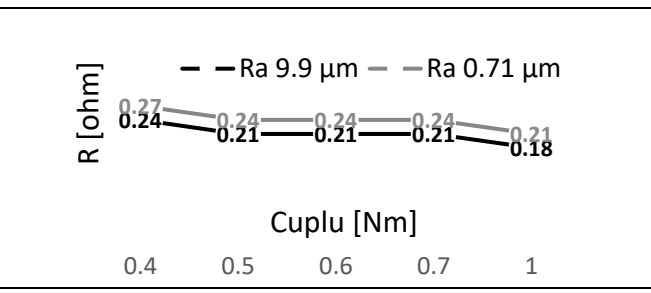


Fig. 6.17 Rezistența electrică pentru 1 celulă (măsurată în ansamblu de 5 celule)

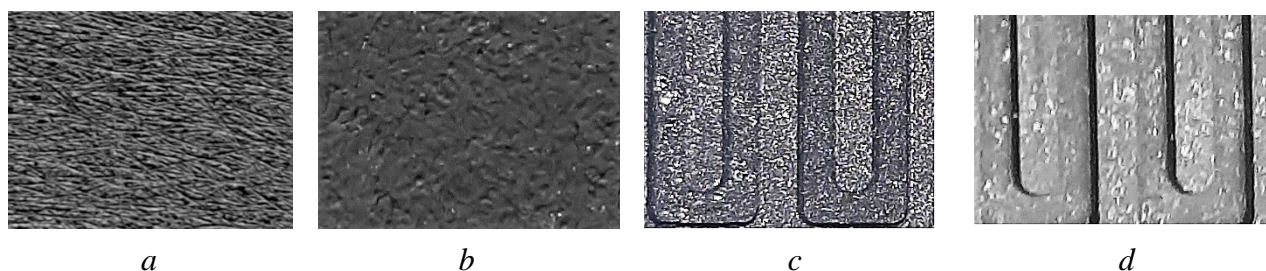


Fig. 6.18 Detalii ale suprafețelor a) GDL hârtie de fibre carbon b) GDL- față acoperită cu PTFE; BP la anod Ra 9,9 μ m d) BP la anod Ra 0,71 μ m

În Fig. 6.26 este prezentată schema formării microcontactelor între suprafețe. Se remarcă anizotropia rugozității în cazul suprafețelor finisate cu laser (Ra 8.75 μ m /11.075 μ m) și a rugozității suprafeței colectorului realizată prin rectificare/șlefuire (Ra 0.155 μ m /0.21 μ m). Pentru combinația BP Ra 9.9 μ m putem explica scăderea rezistenței prin creșterea suprafeței reale de contact (Fig. 6.26).

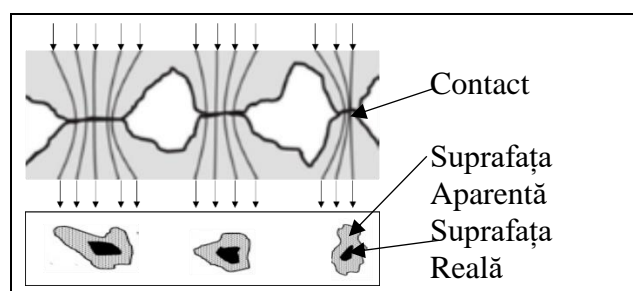


Fig. 6.26 Formarea microcontactelor între suprafețe și liniile de curent care le străbat.

6.5.3 Efectul calității suprafeței BP injectate asupra performanței pilei de combustie

Cu ocazia extinderii resurselor de furnizare a hidrogenului am testat performanța pilei de combustie asamblată cu placi bipolare având rugozitatea Ra pe suprafața anodului de 9,9 μ m și respectiv de 0,71 μ m. Rezultatele după zece înregistrări la un interval de cinci secunde sunt prezentate în tabelele 6.5 și 6. 6. Randamentul superior obținut cu IM-BP cu suprafața Ra 9,9 μ m (2.7567 W) față de IM-BP cu Ra de 0,71 μ m (2.639 W) poate fi explicat prin rezistența electrică inferioară (vezi Fig. 6.14) dar și prin faptul ca suprafața rugoasă la Ra 9,9 μ m în combinație cu stratul poros al electrodului (GDL acoperit cu teflon) contribuie la realizarea de trasee suplimentare de circulație a hidrogenului și permite astfel mărirea suprafeței de descărcare a gazului.

6.6. Concluzii privind sistemul complex de prelucrare cu laser adaptat pe un centru de prelucrare

Pe baza observațiilor despre cum funcționează un laser cu fibră pentru marcare/gravură, am proiectat un sistem combinat și adaptat pe un centru de prelucrare vertical (Fig. 6.1). Controlat cu aplicația EZCAD2, sursa laser prin *scanner- ul* 2D și lentila *f-theta* transmite fasciculul pulsat ca un cerc de diametru 0.03 mm hașurat la un pas de 0.02 mm, baleiat cu o viteză de deplasare de 800mm/s. Fasciculul laser acționează ca o sculă, pe trasee G-code comandate de controlerul centrului vertical de prelucrare, cu o viteză de avans de 800 mm/min, cu o strategie „*parallel*”, pas 0.03 mm (Experimentul E1, vezi Fig. 6.2c). Funcție de parametri de proces pot fi obținute diferite calități ale suprafeței. Nouă metodă de microprelucrare utilizând ca „*sculă*” un fascicul LASER poate fi implementată la nivel industrial în condiții rezonabile, costurile pentru un laser cu fibră de 20 Watt pentru marcare/gravare fiind în prezent de circa 4000 Euro (soluțiile economice).

- În urma cercetărilor efectuate prin combinarea prelucrării prin frezare CNC cu LBM s-au obținut rezultate care confirmă viabilitatea soluției utilizate, pentru suprafețe metalice;
- Efectuarea prelucrării de microfrezare având ca „*sculă*” un fascicul LASER reprezintă un element de noutate în acest domeniu;

- Pila de combustie cu hidrogen echipată cu IM-BP fabricată cu noul sistem de prelucrare poate fi utilizată în aplicații portabile, didactice;
- Performanțele unei celule de combustie depind de alimentarea cu hidrogen, presiune, debit, etanșare, conductanță electrică a plăcilor bipolare și calitatea ansamblului MEA (membrana polimerică -electrod). În timpul testelor, s-a observat că un flux mai bun de oxigen (sau aer) ar putea îmbunătăți semnificativ puterea furnizată de pilele de combustie.
- Evaluarea rezistenței electrice de contact cu noul concept de măsurare a plăcilor bipolare cu diferite rugozități asamblate într-un pachet sub presiune și restricționat la domeniul în care GDL poate fi comprimat a confirmat performanța superioară a suprafețelor rugoase.

6.7. Validarea sistemului complex de prelucrare cu laser

Sistemul de prelucrare cu fascicul laser ca „*scula așchietoare*”, dezvoltat de autorul acestei teze a fost testat și validat la realizarea unor prelucrări în trei dimensiuni și diverse materiale. În Fig. 6.27 și Fig.6.28 – un detaliu, este prezentată prelucrarea cu fascicul laser ca „*sculă așchietoare*” a unui canal cu secțiunea trapezoidală, baza mare 1 mm, baza mică 0.8 mm, înălțimea 1 mm, pe un contur complex. Prelucrarea a fost executată în anul 2020 cu ocazia execuției unei matrițe de injecție cu o strategie de frezare în 2 ½ axe, de tip „*pocket*” (vezi Fig. 4.2a), cu adâncimea de prelucrare a_p de 0,02 mm – stabilită experimental și cu o viteză de avans de 250 mm/min pe trasee generate pentru o sculă cu diametrul de 0,1 mm, în cazul nostru – fasciculul laser deplasându-se pe un cerc hașurat cu un pas de 0,01 mm cu o viteză de 800 mm/s.

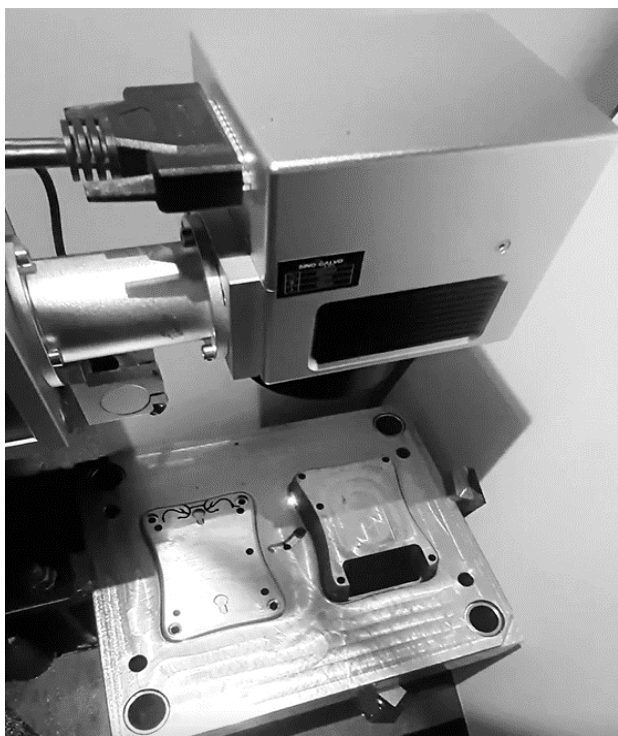


Fig. 6.27 Sistemul complex la prelucrarea laser a unui canal în oțel DIN 1.2714

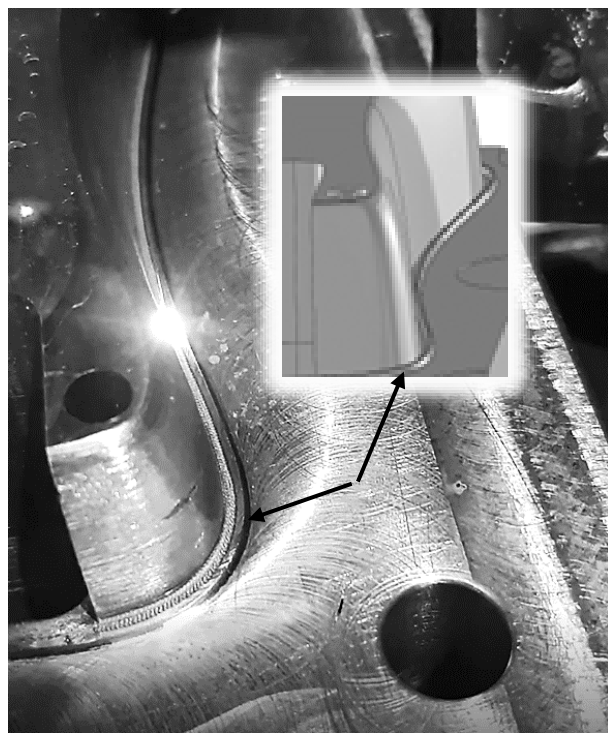


Fig. 6.28 Microprelucrarea cu o strategie „*pocket*” in 2 ½ axe cu fascicul laser

Parametrii de lucru au fost stabiliți cu ocazia unui experiment anterior cu prelucrarea aceluiași canal într-o placă din oțel. Tradițional, realizarea unui canal cu această configurație, presupunea adoptarea unei soluții prin „*pastilare*”, fie prelucrarea prin electroeroziune, ambele variante, mari consumatoare de manopera. Prelucrarea cu laser a necesitat 5 ore, pentru „*degroșare*” (Fig.6.27) cu un regim 90% din puterea maximă (20 W), durata pulsului 120÷150 ns @30kHz cu o energie maximă a unui puls de 0,67mJ la 30kHz și două ore finisare cu o strategie de conturare iar fasciculul laser la o putere de 20% (din 20W). Sistemul a demonstrat posibilitățile reale de prelucrare și implementare în industrie, iar

îmbunătățirea determinării referinței fasciculului laser față de piesa de lucru este o provocare pentru activitățile viitoare de cercetare.

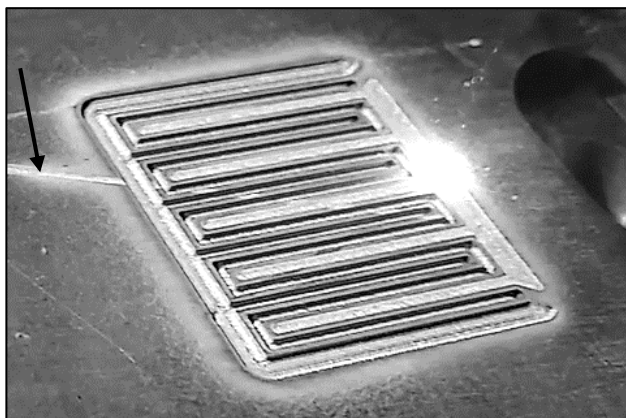


Fig. 6.29 Prelucrarea cu laser a microcanalelor

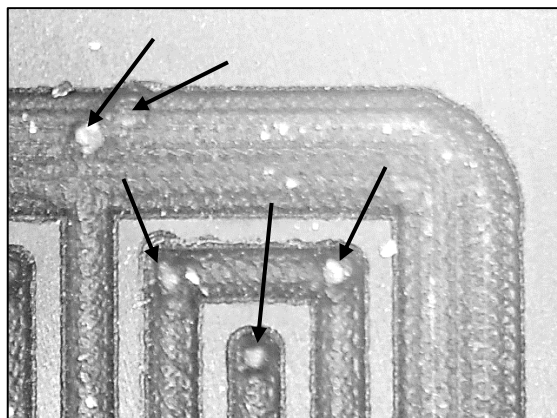


Fig. 6.30 Detaliu al prelucrării laser

În Fig. 6.29 și detaliul Fig. 6.30 este prezentată prelucrarea cu sistemul complex a canalelor unei platforme microfluidice. Canalele au secțiunea 0,38 mm x 0,3 mm (adâncimea de prelucrat); strategia de degroșare („pocket” – vezi Fig. 4.2a) a generat trasee cu retragerea sculei și respectiv angajarea acesteia, corespunzător, indicate cu săgeți în Fig. 6.28, 6.29, zone prelucrate suplimentar și care nu sunt necesare. Aceasta este o direcție de cercetare viitoare - corelarea între generarea fasciculului laser și deplasarea cu ocazia angajării sculei (similar imprimării 3D, fasciculul trebuie să se oprească la deplasări rapide G0, sau la funcții de retragere/angajare, repoziționare a sculei).

În Fig. 6.31 este prezentată prelucrarea unui electrod din grafit cu sistemul de prelucrare laser cu o strategie de frezare pe trasee vectori în plan proiectați pe suprafață („projection”). Anterior, electrodul a fost prelucrat prin frezare CNC.

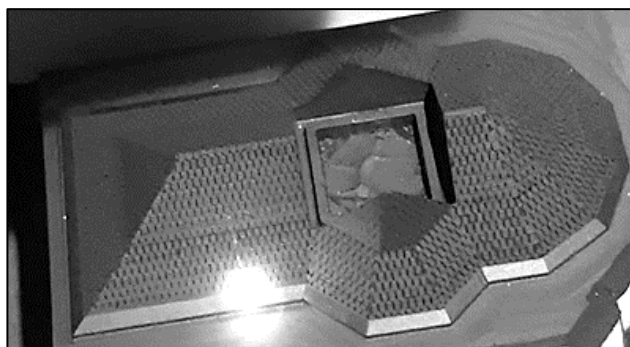


Fig. 6.31 Prelucrarea laser a unui electrod din grafit

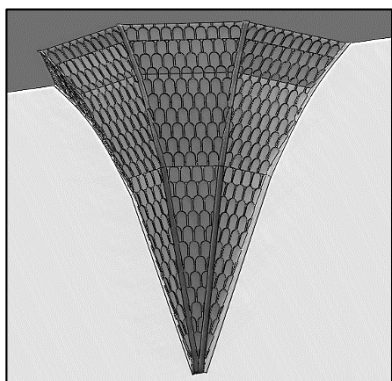


Fig. 6.32 Secțiune prin modelul 3D al cavității



Fig. 6.33 Prelucrarea laser de tip contur în aliaj Aluminiu EN7075

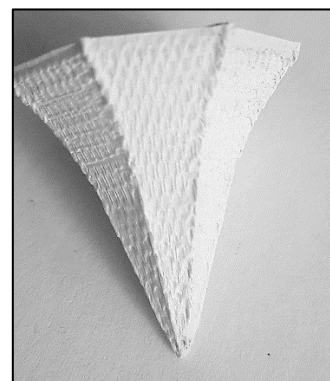


Fig. 6.34 Produsul injectat în PS reciclat

În Fig. 6.33 este prezentată imaginea prelucrării cavității unei matrițe din aliaj de Aluminiu EN 7075 (Fig. 6.32 -o secțiune prin modelul 3D), cu sistemul complex cu o strategie de prelucrare cu laser prin conturare („contour”). Replicarea foarte bună (Fig. 6.34) a produsului injectat în PS reciclat și regranulat a demonstrat buna comportare a sistemului într-o aplicație industrială.

Capitolul 7. Influența parametrilor de proces asupra conductivității electrice a produselor injectate din compozit polipropilenă-grafit

7.2 Materiale, echipamente, metode de măsurare

7.2.1 Materiale

În cadrul testelor inițiale, placa bipolară a fost formată prin injecție într-un material termoplastic de tip Polipropilenă grad J1100, achiziționată de la Rompetrol (MFR de 26,0-30,0 g/10 min, 230°C; masa de 2,16 kg/ISO 1133 B).



Fig. 7.1 Plăci bipolare injectate din PP87GR (model realizat conf. Fig. 6.9a)

Au fost analizați mai întâi parametrii de injecție, efectuându-se mai multe teste preliminare, fiind determinate valorile optime pentru: temperatura pe cilindrul unității de injecție, temperatura la duza, temperatura cavității matriței, presiunea de injecție și presiunea din cavitate. În următoarea etapă, s-a trecut la formarea prin injecție a plăcilor bipolare dintr-un compozit hibrid polipropilenă – grafit (PP87GR), cu un conținut anorganic de 87% în greutate, achiziționat de la ZBT GmbH Duisburg.

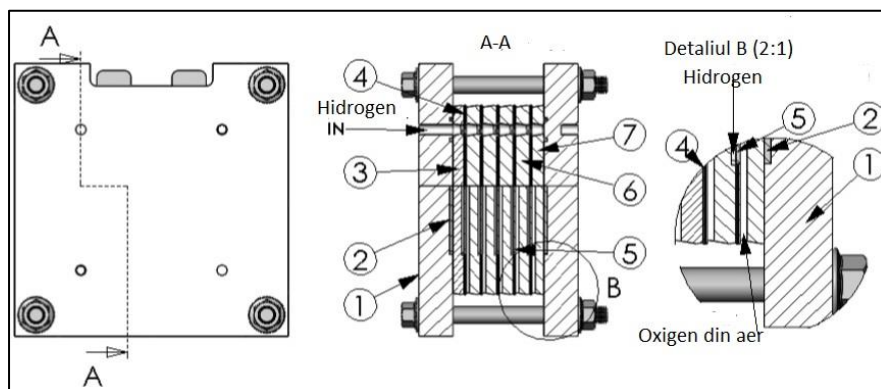


Fig. 7.2. Ansamblul de testare a celulei de combustie PEM: 1) Placa de capăt; 2) Colector din cupru; 3) Placă monopolară - anod; 4) Garnitură; 5) Ansamblu electrod cu membrană polimerică; 6) Placă bipolară; 7) Placă monopolară - catod

Pila de combustie a fost testată la temperatura camerei și hidrogenul a fost furnizat dintr-un cartuș de aluminiu cu conținut de tip AB₅ la o presiune de 0,3 bar (vezi cap. 6 Fig. 6.4). Pozițiile 3 și 7 (plăcile CM-BP monopolare) din Fig. 7.2 au fost păstrate, pila fiind asamblată și testată pentru fiecare dintre cele 4 seturi de IM-BP realizate în experimentele noastre cu parametri de proces diferiți. Grosimea plăcilor bipolare a fost măsurată cu un șubler digital, iar masa, cu un cântar digital.

7.3 Metoda de estimare a presiunii de injecție

Având în vedere că există o corelație între presiunea de injecție și viscozitatea compozitului, pe baza ecuației Dobrescu și colab. (7.1) a fost adaptată o formulă cu introducerea unui factor de corecție dat de influența temperaturilor de procesare (7.3):

$$p_{hk} = p_{hp}(1 + ac^b/d^f) \quad (7.3)$$

unde: p_{hk} este presiunea hidraulică (din instalație) pentru compozit, p_{hp} este presiunea hidraulică determinată pentru polymerul de bază (matricea compozitului), $a = 0.297$ și $b = 1.3$, sunt coeficienții

determinați experimental de Dobrescu și colab. [709], $f=2.5$, coeficient evaluat și în acord cu experimentele noastre, iar d , este un factor care reprezintă raportul temperaturilor de proces aferente compozitului și polimerului de bază, calculat cu formula (7.4):

$$d = (T_{Duza\ k} + T_{Cav\ k}) / (T_{Duza\ p} + T_{Cav\ p}) \tag{7.4}$$

unde: $T_{Duza\ k}$ este temperatura setată la duza unității de injecție pentru compozit, $T_{Duza\ p}$ pentru polimerul de baza, $T_{Cav\ k}$ temperatura cavității matriței pentru compozit și $T_{Cav\ p}$ pentru polimerul de bază.

Tabel 7.4. Procedura de alegere a nivelurilor factorilor (temperatură și presiune)

Factor	Recomandarea furnizorului	Observații
Temperatura la duza (T_{Duza})	$T_{Duza} = 300 \div 360^\circ\text{C}$ Medie $T_{Duza} = 330^\circ\text{C}$	Temperatura pentru PP este circa 220°C ;
Temperatura cavității matriței (T_{Cav})	$T_C = 70 \div 80^\circ\text{C}$ MEDIE $T_{Cav} = 75^\circ\text{C}$	Temperatura cavității matriței pentru PP este circa 30°C ;
Presiunea de injecție (hidraulică) (p_{hk}) [bar]	A fost aleasă Presiunea în domeniul, $p_{hk} \pm 15 \text{ bar}$, 100 și 130 bar	Aplicând formula (7.7) $p_{hk} = p_{hp} (1 + \frac{ac^b}{df})$ Pentru $a = 0.0295$ și $b = 1.3$ [710], $d = (330 + 75) / (220 + 30)$, $f = 2.5$, $p_{hp} = 30 \text{ bar}$ obținem $p_{hk} = 115 \text{ bar}$.

7.5 Rezultate și discuții

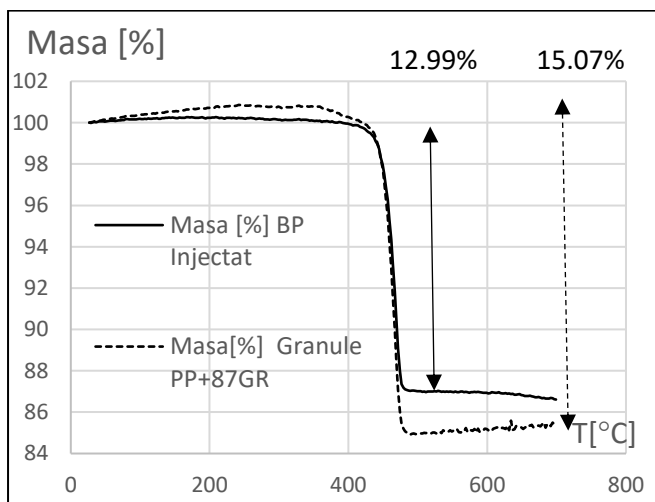


Fig. 7.10 Analiza TGA pentru compozitul PP87GR, injectat și granule

Niciun polimer nu este infinit stabil la temperaturile de procesare, astfel încât să se poată estima cu precizie schimbarea proprietăților și degradarea [714]. Analiza termogravimetrică (TGA) a compozitului PP87GR prezentată în Fig. 7.10 a fost efectuată pe un instrument NETZSCH TG 209F1 Libra® [423], la Advanced Polymer Materials Group, Universitatea Politehnica București. Analizele TGA au fost realizate pentru probe ale compozitului PP+87GR prelevate din BP injectată și din granule și au indicat o rată ridicată de degradare a compozitului PP87GR la peste 430°C .

Tabel 7.10. Analiza Taguchi pentru mai mare – cu atât mai bine, Conductanța ($G=1/R$)

Factori		Temperaturi [°C]		p_h Presiune [Bar]		t_m Timp menținere [s]	
Nivele		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 2
Experiment	$S/N_{ec.}(7.10)$	320	70	340	80	100	130
I	8,293	8,293		8,293		8,293	8
II	10,022	10,022			10,022		10,022
III	12,369		12,369	12,369			12,369
IV	13,294		13,294		13,294	13,294	
$S/N_{nivel\ 1} + S/N_{nivel\ 2}$		18,315	25,663	20,662	23,316	21,587	22,391
$(S/N_{nivel\ 1} + S/N_{nivel\ 2})/2$		9,1575	12,831	10,331	11,658	10,794	11,195
Influența factorului		3,674		1,327		0,402	
Locul		1		2		3	

S-a constatat că temperatura favorizează contactul dintre particulele conductoare de grafit care sunt înglobate în matricea de polimer, fiind astfel realizate mai multe circuite conductoare ce îmbunătățesc conductanța electrică. După cum se arată în Tabelul 7.15, Fig. 7.14 și Fig. 7.15, măsurările eficienței energetice au confirmat influența temperaturilor unității de injecție (la nivelul materialului) și ale matriței asupra performanței plăcilor bipolare și a pilei de combustie.

Tabel 7.15 Eficiența energetică a celulei de combustie echipată cu plăci bipolare injectate cu cele patru regimuri

Exp.	Compozit	Presiuni [bar]			Temperaturi [°C]		Putere [W]	Eficiență
		p_c^*	p_h^*	p^{***}	T_{Duza}	T_{Cav}		
I	PP87GR	99	100	807	320	70	2,235	100%
II	PP87GR	189	130	1050	320	70	2,69	115%
III	PP87GR	188	100	807	340	80	2,86	122%
IV	PP87GR	300	130	1050	340	80	3,14	134%

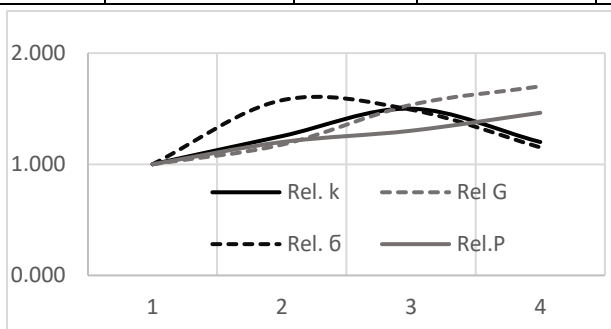


Fig. 7.14 Valori Relative k , G , σ , P

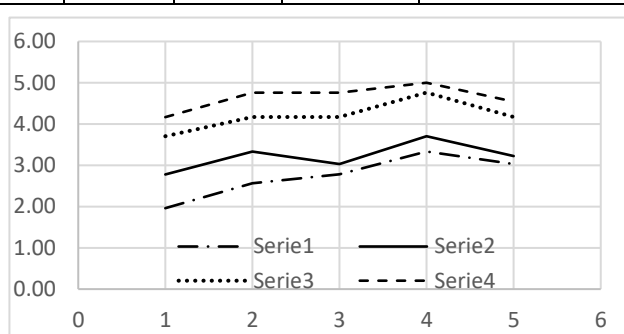


Fig. 7.15 Grosimea BP

7.6 Concluzii privind influența parametrilor de proces asupra conductivității electrice a produselor injectate în compozite polimerice

Plăcile bipolare realizate în cadrul programului experimental au fost testate într-o pilă de combustie cu hidrogen. Analizele Taguchi și ANOVA pe o matrice ortogonală L4 au demonstrat o influență dominantă a presiunii de injecție asupra masei și grosimii BP și contribuția importantă a temperaturilor de proces asupra conductanței electrice.

În cazul experimentelor efectuate în acest capitol, variația conductanței și a performanței pilei de combustie în funcție de valorile temperaturilor de proces poate fi explicată astfel:

- Compactarea mai bună permite reducerea interstițiilor și ocuparea spațiilor cu aer de către particulele conductive, fiind astfel create rețele suplimentare de conducție;
- Analiza termogravimetrică a confirmat conținutul anorganic și temperaturile de degradare;
- Creșterea presiunii a determinat obținerea unui contact mai bun al particulelor conductoare electric prin stratul de polipropilenă topit.
- Proprietățile materialului nu reprezintă o garanție că produsul fabricat va corespunde cerințelor, proprietățile materialelor constituente nu se transfera automat și garantat materialului compozit rezultat și produsului fabricat cu acesta;
- În lipsa unor date reologice, am optat pentru estimarea presiunii de injecție cu ajutorul unei formule Dobrescu adaptate termodinamic. Presiunea măsurată în cavitate a confirmat noua metodologie, care poate fi aplicată cu succes și cu costuri minime.
- Pentru estimarea conductivității electrice, o abordare pe baza principiilor echilibrului de stare a fazelor ar putea contribui la obținerea unor rezultate rezonabile.

Capitolul 8. Model termodinamic pentru analiza conductivității compozitelor hibride polietilenă-negru de fum-grafit expandat

În acest capitol se prezintă studiul privind abordarea termodinamică a influenței valorilor parametrilor de formare prin injecție și a conținutului de elemente anorganice asupra conductivității electrice a unui produs din compozite cu matrice termoplastică. (Tabel 8.3)

Tabel 8.3 Rețete ale compozitelor, concentrații în volum recalculat pe probe

Compozit	LDPE wt[%]	LDPE Vol[%]	CB wt [%]	CB vol[%]	EG wt[%]	EG vol[%]
C1	51,00	68,82	49,00	31,18	-	
C2	43,15	62,33	41,45	28,25	15,4	9,42
C3	38,10	57,70	36,60	26,10	25,30	16,20
C4	30,60	53,60	29,40	24,30	40,00	22,10

Pentru simplitate, deoarece placa bipolară are rolul de transport electric în cadrul ansamblului pilei de combustie, a fost ales acest model al lui Bueche [148] pentru analiza corelației dintre parametrii procesului și conductivitatea electrică, prin estimarea efectului transformărilor de stare, termodinamice, asupra fracției de volum a particulelor conductoare care participă în lanțurile rețelei conductoare. În situația analizată în teza de doctorat, grafitul expandat a fost adăugat unui compozit conductiv (cu matrice de polietilenă de joasă densitate + negru de fum), modelul Bueche (cap. 1 și ecuațiile 8.8a,b,c) fiind completat cu un termen care ține cont de fracția volumului particulelor care participă la formarea rețelelor ω_g , respectiv un coeficient corelat cu temperaturile procesului, în acord acceptabil cu comportamentul observat în cadrul experimentelor efectuate în acest studiu. Prin urmare, propunem următoarea variantă a ecuației Bueche, cu o fracțiune modificată ω_{gf} :

$$\rho/\rho_m = 1/[1 - V_p + V_p \omega_{gf} (\rho_m/\rho_p)] \quad (8.9)$$

$$\omega_{gf} = \omega_g \cdot f \quad (8.10)$$

Pe baza analizei Taguchi, la injectarea unui compozit PP87GR (conform cap.7, Tabelul 7.10), contribuția temperaturilor este de 68%, presiunea de injecție 25%, iar timpul de menținere 7%.

Ca urmare, se poate considera un factor de corecție f , estimat cu relația

$$f = 1 + 0.68 \cdot \frac{TM_{ci} + TC_{ci}}{TM_m + TC_m} + 0.25 \cdot \frac{P_{ck}}{P_{cm}} + 0.07 \cdot \frac{t_{Hci}}{t_{Hcm}} \quad (8.11)$$

Ecuația 8.12 poate fi rescrisă pentru calcularea rezistenței electrice, astfel:

$$R/R_m = 1/[1 - V_p + V_p \omega_{gf} (R_m/R_p)] \quad (8.12)$$

8.3 Rezultate și discuții

Plăcile bipolare realizate din cele patru rețete de compozit (C1-C4, conform Tabelului 8.1) au fost formate prin injecție, iar presiunea dezvoltată în cavitatea de formare, temperaturile matriței și ale materialului au fost monitorizate. S-a demonstrat că *metoda de fabricație are o influență majoră asupra combinării și transferului proprietăților materialelor constituate la produsul final*. Considerăm că *abordarea termodinamică a influenței parametrilor de proces asupra proprietăților produsului este oportună și poate indica direcțiile de urmat pentru atingerea obiectivelor de calitate și funcționalitate*. *Particulele conductive adăugate unei matrice care are o anumită conductivitate proprie contribuie la crearea de rețele conductive suplimentare celor predicționate (cu modele de percolare, sau modele bazate pe estimarea suprafeței de contact), prin combinarea cu unele din particulele izolate din matricea de bază și sub influența parametrilor de proces (Fig. 8.7).*

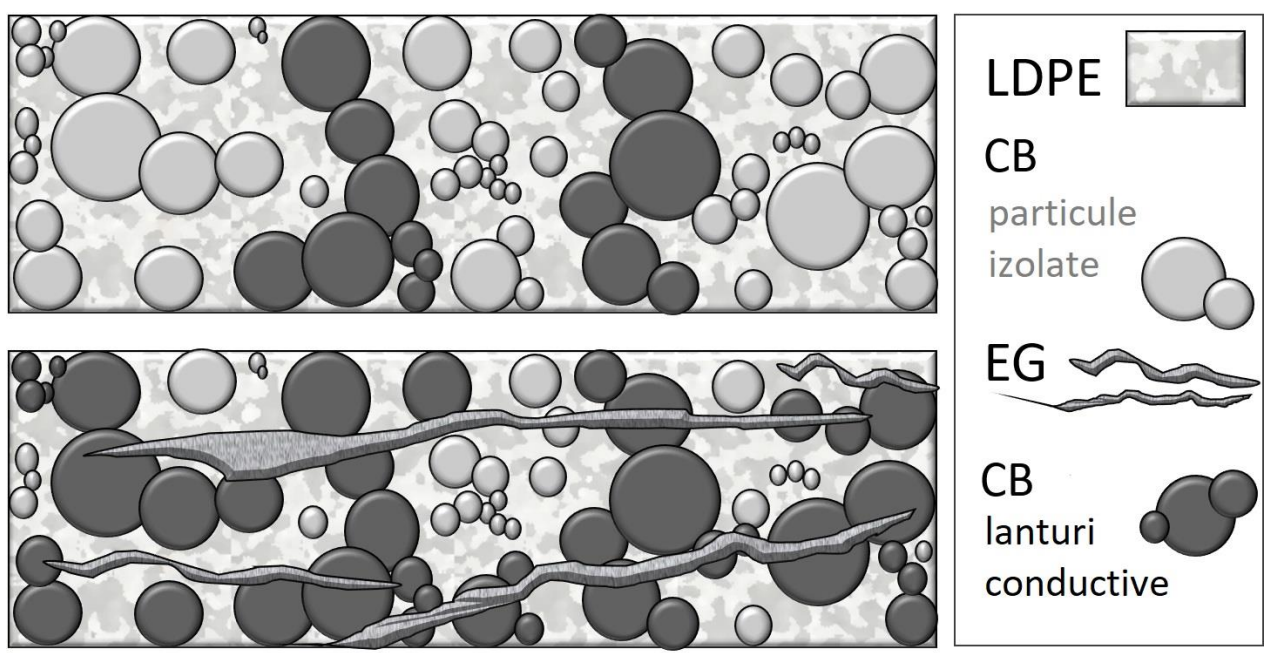


Fig. 8.7 Formarea de noi rețele conductive cu participarea particulelor izolate

Situația diferă însă în cazul aplicării unei presiuni pe ansamblul compozit supus testului de determinare a rezistenței electrice. Această explicație are la bază un posibil mecanism de realizare a unor rețele conductive noi, deoarece *matricea termoplastică este compresibilă și forțele suplimentare aplicate permit distribuția diferită a tensiunilor mecanice la nivelul particulelor constitutive ale compozitului, cu efecte de compactare localizată*. Evaluarea valorii coeficientului f s-a realizat în concordanță cu temperaturile de proces, cu presiunea din cavitate și cu timpul de menținere. Am observat ca temperaturile de proces influențează major presiunea din cavitate și implicit compactarea pulberilor din matricea polimerică, contribuind la creșterea conductivității electrice, în bun acord și cu observațiile care au confirmat reducerea rezistivității pulberilor cu aplicarea presiunii mecanice ($\omega_{gf} > 1$ semnifică și o conductivitate mai bună) pentru $\omega=0.64$ și $R_{09C1}=1.494 \Omega$ fiind obținute rezistențe electrice mai mici, respectiv $R_{EGC3}=0.0869 \Omega$ și $R_{EGC4}=0.0889 \Omega$ (Fig. 8.8. și 8.9).

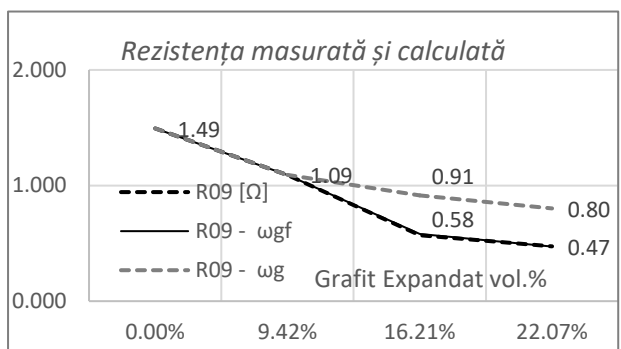


Fig. 8.8 Evoluția valorilor rezistenței electrice (măsurate și predicționate).



Fig. 8.10 Plăci bipolare formate prin injecție (C3), proba nr. 27 catod, nr. 26 anod.

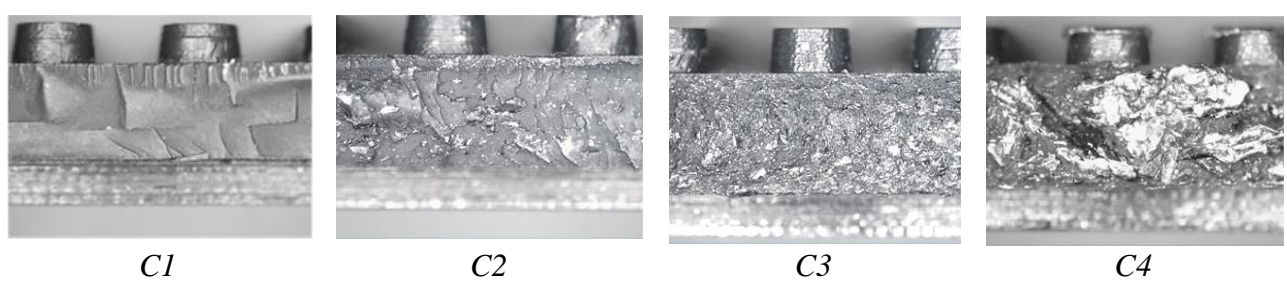


Fig. 8.13 Imagini ale unor suprafețe de rupere pentru compozitele C1, C2, C3 și C4.

S-a observat că cea mai bună performanță a prezentat-o compozitul din rețeta C4, care este comparabilă cu cea a rețetei PP87GR (Cap.6, Cap.7.). Eficiența pilei echipată cu BP-C4 față de cea BP-C1, indică o contribuție importantă a grafitului expandat la diminuarea pierderilor ohmice (Cap. 1, formula 1.15). Evoluția puterii pilei de combustie are un comportament similar cu cel al conductanței BP (I/R09) și al conductivității termice. S-a calculat rezistivitatea electrică a CB, $\rho_{CB}=0.324 \Omega\text{cm}$ pentru $\rho_{CI}=2.08 \Omega\text{cm}$ (Fig. 8.14).

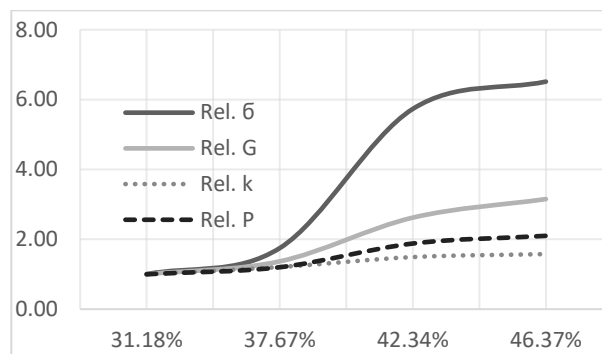


Fig. 8.14 Evoluția conductivității, conductanței și puterii relative pentru cele 4 rețete de compozite polimerice experimentale.

8.4. Aspecte economice

Un sistem PEMFC care furnizează o densitate a curentului de 1 A/cm^2 și o tensiune (per celulă) de $0,65 \text{ V}$ poate fi construit cu 20 de plăci bipolare având o suprafață de descărcare a gazului de 50 cm^2 și o suprafață totală de 100 cm^2 . La o grosime minimă de 3 mm și o densitate de $1,5 \text{ g/cm}^3$ (de exemplu, compozitul PP87GR, Capitolele 6, 7 și [409]), se poate obține o masă totală de $100 \cdot 0,3 \cdot 1,5 \cdot 20 = 600 \text{ g}$. La o grosime de 2 mm (care este dificil de realizat prin injecție), s-ar putea obține masa mai mică, de $0,4 \text{ kg}$. Prețul pentru 1 kg PP87GR a fost de 25 Euro în 2018. Costurile de fabricare a materialelor compozite sunt $0,4 \text{ kg} \cdot 25 \text{ Euro/kg} = 10 \text{ Euro}$, adică de patru ori ținta DoE. Asta dovedește că utilizarea CNT-urilor sau a structurilor *graphene* sunt de ajutor, dar ar trebui ca proporția lor să fie limitată la câteva procente, ca urmare a costurilor lor de achiziție foarte mari (de exemplu, MWCNT de grad industrial $10\text{-}30\text{nm}$, $>95\%$ la 95 USD/kg și costurile cu *graphene* industrial 32 USD/gram [822]) (Tabelul 8.12). Pentru 1 kW IM-BP în PP87GR, costurile de producție sunt $10+1+2,77=13,77 \text{ Euro}$; Pentru 1 kW IM-BP în LDPE-CB-EG și PP-CB-EG costurile de producție sunt $1+1+2,77=4,77 \text{ Euro}$; În concluzie, pe baza costurilor mai reduse de fabricare, soluțiile LDPE-CB-EG și PP-CB-EG sunt promițătoare și mult mai economice.

Tabel 8.12 Costuri estimative ale materialelor utilizate la fabricarea compozitelor, EX Works[822]

Poz.	Matrice	Compozit	Umplutură	Preț Euro/kg	Ref.
1	PP			2	
2	LDPE			2	
3			CB SFR	1.5	
4			EG	1.5	
5			GR	1.5	
6			MWCNT 20-30 nm $>95\%$	95	[831]
7			GRAPHENE	32000	[831]
8	LDPE	LDPE-CB	(50%CB)	3.5	
9	PP	PP- CB	(40%CB)	3.5	
10	PP	PP87GR	(82%GR+5%CB)	25	

8.5. Concluzii privind analiza termodinamică a conductivității compozitelor hibride polietilenă-negru de fum-grafit expandat

- Plăcile bipolare pentru pilele de combustie pot fi realizate din materiale compozite comune, la prețuri mult mai avantajoase față de rețelele care utilizează CNT și *graphene*;
- Compozitul fabricat din combinația de materiale polietilenă-negru de fum-grafit prezintă valori bune ale conductivității electrice;
- Un nou concept de model de predicție a rezistenței electrice a fost obținut prin corecția relațiilor și adăugarea efectelor parametrilor de proces (temperaturi și presiuni de lucru).

Capitolul 9. Concluzii finale și contribuții originale

9.1 Concluzii finale

În prezenta teză de doctorat sunt prezentate rezultatele, contribuțiile și concluziile referitoare la „*tehnologiile avansate*” de microprelucrare a suprafețelor, inclusiv procesele *aditive* (Capitolul 5), dezvoltarea unui sistem complex de *prelucrare cu laser* a suprafețelor cavităților matrițelor de injecție și evaluarea influenței calității suprafețelor asupra proprietăților unor *produse injectate* (Capitolul 6), optimizarea parametrilor de proces și influența acestora asupra proprietăților produsului în ansamblul funcțional, o aplicație în domeniul *energetic* (Capitolul 7), *plăci bipolare din compozite polimerice conductive*, pentru *pile de combustie cu hidrogen*, studiul corelațiilor performanțelor la injectarea unor produse din „*materiale compozite inteligente*” (Capitolul 8) sau *compozite termoplastice reciclate* (Capitolul 5).

- a) Cele mai relevante concluzii desprinse din derularea programului de cercetare și din experimentările originale efectuate în domeniul prelucrării cu laser sunt următoarele:
- Fascicul laser poate fi folosit ca un instrument de microprelucrare care lucrează pe trasee CNC, iar valorile parametrilor de lucru pot fi ajustate prin, experimentare, în funcție de calitatea dorită a suprafeței și de materialul de prelucrat. Stabilitatea sistemului în timpul prelucrării cu fascicul laser depinde de nivelul vibrațiilor din sistem și de optimizarea traseelor sculei.
 - Valorile parametrilor de prelucrare cu laser influențează semnificativ calitatea suprafețelor și adâncimea microasperităților. De aceea, programul de prelucrare poate fi compus din două etape, cuprinzând mai întâi prelucrarea dimensională urmată de o finisare a suprafeței efectuată cu valori mai reduse ale energiei pulsului.
- b) Experimentele de fabricare prin injecție a plăcilor bipolare din compozite termoplastice cu matrice poli olefine armate cu particule conductive au demonstrat necesitatea optimizării parametrilor de injecție pentru a obține cele mai bune performanțe ale rețetei compozitului, după cum urmează:
- Conținutul anorganic (negru de fum, grafit expandat) care se introduce în matricea polimerică influențează parametrii procesului de injecție și caracteristicile compozitului rezultat.
 - Creșterea conținutului de grafit expandat în compozitul cu matrice din polietilenă de joasă densitate (PE-LD)-CB sau polipropilena (PP) îmbunătățește conductivitatea electrică.
 - Temperatura matriței de injecție influențează semnificativ conductivitatea electrică a produsului.
 - Atunci când noi fracții de particule conductoare sunt adăugate la o matrice polimerică conductoare, fracția volumului de particule conductive poate fi corectată cu un factor care ia în considerare transformarea pVT , respectiv valorile temperaturilor și presiunilor din procesul de injecție.
- c) Cele mai relevante concluzii desprinse din studierea performanțelor pilelor de combustie echipate cu plăci bipolare formate prin injecție sunt:
- Rezistența electrică a plăcilor bipolare obținute prin injecție depinde de temperatura și presiunea de injecție și poate afecta eficiența pilei de combustie hidrogen-aer corespunzător.
 - Valoarea rezistenței de contact electric al plăcilor bipolare depinde semnificativ de rugozitatea suprafețelor plăcilor bipolare, comportamentul acestora implicând fenomene combinate de deformare plastică și elastică, greu de prezis sau modelat matematic.
 - Obținerea valorilor optime ale performanțelor pilelor de combustie depinde de echilibrul stabilit între forța de strângere și rugozitatea suprafețelor plăcilor bipolare fabricate din compozite polimerice.
 - Un nivel ridicat de netezire al suprafeței nu ajută neapărat la reducerea rezistenței electrice de contact în ansamblul pilelor de combustie. Astfel, în cazul unei pile de combustie cu hidrogen,

valoarea rugozității suprafețelor de contact ale plăcilor bipolare de $Ra = 9,9 \mu\text{m}$ a condus la o performanță mai bună cu aproximativ 7% față de cea obținută pentru BP cu $Ra = 0,71 \mu\text{m}$.

- Rugozitatea stratului poros pentru difuzia gazelor în pilele de combustie are o influență importantă asupra contactului real cu suprafața circuitelor de gaz.

9.2. Contribuții originale

Contribuțiile autorului, care sunt prezentate pe larg în cadrul tezei de doctorat, au fost de natură teoretică dar și practică. În prezenta teză de doctorat au fost incluse secțiuni special dedicate exemplificării aplicării industriale a metodelor studiate, dezvoltate, ce au permis validarea tehnologiilor proiectate.

Contribuții teoretice

- S-a constatat creșterea viscozității unui compozit cu adăugarea unui conținut anorganic matricei polimerice. Astfel, pentru estimarea presiunii și pentru optimizarea parametrilor de injecție a plăcilor bipolare din compozit polipropilenă-grafit-negru de fum s-a realizat o adaptare a formulei de evaluare a viscozității unui compozit polietilena – negru de fum dezvoltate de Dobrescu și colab. [709], prin introducerea unui coeficient de corecție ce ține cont de influența fracției conținutului anorganic și a temperaturilor efective ale procesului de injecție.
- S-a constatat că influența temperaturilor de proces este preponderentă asupra caracteristicilor de conductivitate electrică și termică a plăcilor bipolare injectate din compozite cu matrice din polipropilenă și particule conductive negru de fum, grafit expandat, grafit. Acest comportament se datorează faptului că, atunci când se adaugă noi particule conductoare la o matrice polimerică conductivă, creșterea temperaturilor de proces ajută la crearea circuitelor rețelei conductoare ale compozitului prin creșterea volumului real conductiv, la care se adaugă particulele rămase în afara rețelei.
- S-a observat că, atunci când noi fracții de particule conductoare sunt adăugate la o matrice polimerică cu o rezistivitate electrică specifică semiconductorilor, fracția volumului conductiv (așa cum este definită de Bueche) poate fi corectată cu un factor care ia în considerare temperaturile procesului de injecție (ale topiturii și ale suprafeței matriței) și valorile efective ale presiunii în cavitate, într-o abordare termodinamică. Fenomenele pot fi explicate prin combinarea efectelor determinate de orientarea particulelor conductoare, teoria “*tunelului*” și conductivitatea pulberilor. S-a stabilit că, în toate cazurile, presiunea și temperatura pot influența valorile conductivității electrice și termice.
- Pentru estimarea rezistenței electrice a produsului polimeric hibrid grafitic obținut prin injecție, s-a propus o variantă nouă a ecuației Bueche, prin adăugarea unui coeficient de corecție a fracției volumului de particule ale rețelei conductive și care a fost confirmată cu bună precizie de rezultatele obținute experimental.

Contribuții practice

Principalele activități de cercetare au fost direcționate către evaluarea *tehnologiilor de fabricație avansată* a suprafețelor cavităților matrițelor de injecție și influența calității suprafeței și a parametrilor de proces asupra unor proprietăți fizice și dezvoltarea tehnologiei de formare prin injecție a plăcilor bipolare pentru *pile de combustie din materiale compozite funcționale cu posibilitatea de integrare industrială*. Pentru realizarea **obiectivului principal** și ale **obiectivelor specifice** ale activității de cercetare-dezvoltare, această teză de doctorat aduce o serie de contribuții practice, dintre care cele mai importante sunt următoarele:

- Au fost realizate mai multe seturi de „plăci bipolare hibrid grafitice”, în conformitate cu obiectivele asumate de UPB în cadrul proiectului PN III/PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0194, “*Motorul revoluției energetice bazate pe hidrogen – Pilele de combustibil, pe drumul de la cercetare la producție prin minimizarea barierelor tehnologice*”(proiect la care autorul acestei teze a fost inclus la poziția 106), care apoi au fost supuse unor teste fizice și mecanice pentru

determinarea proprietăților specifice. Din studiul și programul de testare al plăcilor bipolare hibrid grafitice realizate de doctorand au rezultat mai multe articole de cercetare, la care autorul prezentei teze de doctorat și-a adus din plin contribuția (lucrările [404], [405] și [406]).

- Toate studiile și experimentele derulate pe perioada de pregătire doctorală au dus la creșterea competențelor profesionale și științifice ale autorului, demonstrate prin promovarea tuturor examenelor, a referatelor și publicarea rezultatelor sub formă de lucrări de specialitate în reviste și colecții de articole (*proceedings*) ale unor conferințe naționale sau internaționale. [401-409]
- S-au analizat comparativ tehnologii avansate de microprelucrare a suprafețelor matrițelor și s-a studiat modul de replicare a acestora în timpul formării prin injecție a produselor din compozite termoplastice. În acest sens, au fost formulate concluzii care pot sta la baza implementării respectivelor tehnologii în industrie. S-a studiat influența metodei de prelucrare prin electroeroziune asupra structurii stratului superficial al cavităților prelucrate prin examinarea SEM a suprafețelor și prin evaluarea microdurității.
- S-au efectuat studii privind rugozitatea Ra a suprafețelor cavităților matrițelor prelucrate cu diferite metode, și comparate cu valorile obținute pentru suprafețele corespondente ale produselor injectate. S-a analizat influența metodei de prelucrare asupra rugozității, verificarea unor modele de corelație între parametri de proces și rugozitate, analiza rezultatelor obținute cu seturile de parametri „predefiniți” la prelucrarea prin electroeroziune, analiza anizotropiei rugozității în funcție de direcție și de tipul procesului de prelucrare.
- S-a efectuat analiza gradului de replicare a suprafețelor la injectare, a influenței conținutului anorganic asupra proprietăților mecanice și a conductivității electrice și a celei termice, pe seturi de probe fabricate prin injecție din materiale compozite cu matrice polimerică armate cu particule de umplere având dimensiuni de 20 nm (negru de fum), de până la 100 μm (pulbere de grafit rezultată din procesul de frezare), și 1200 μm (grafit expandat), precum și studiul posibilității de utilizare a materialelor reciclate, „*recirculate*” (rețetele C5, C6, C7, PP fulgi).
- S-a studiat oportunitatea de utilizare a soluțiilor propuse, din punct de vedere economic și calitativ, prin perspectiva posibilității de integrare la scară industrială a metodelor și materialelor analizate, pentru aplicații din domeniul senzorilor, al platformelor microfluidice sau al plăcilor bipolare pentru pile de combustie.
- A fost proiectată și executată o matriță de injecție pentru realizarea unor componente (plăci de testare) destinate activității de cercetare, incluzând patru tipuri de microprelucrări (laser, electroeroziune, eroziune chimică, microfrezare și tehnologii aditive *BJT*). Au fost efectuate teste de măsurare a rezistenței de contact pentru pila de combustie.
- A fost dezvoltată și aplicată o metodă originală de măsurare, prin care evaluarea rezistenței de contact s-a realizat în cadrul unui ansamblu funcțional alcătuit dintr-o succesiune de plăci compozite hibride grafitice ”CP-CC-BP-(GDL+G)-CC-CP” cu includerea straturilor de difuzie a gazului și garnituri, care a fost supus la diferite sarcini, precum și al unui ansamblu CP-CC-5x(BP-(GDL+G))-CC-CP, supus la valori ale cuplului de strângere a șuruburilor de fixare cuprinse între 0,4 la 1 Nm. Noutatea metodei constă în măsurarea rezistenței electrice pe ansamblul funcțional al unei pile de combustie alcătuită din: plăci bipolare, stratul de difuzie *GDL* și garniturile *G*. Stratul de difuzie a gazului a avut o grosime de 0,325 mm fiind supus la o presiune de 0,0034 MPa și respectiv de 0,28 mm când a fost supus la o presiune de 1MPa. Metoda este un ghid practic util pentru evaluarea efectelor diferitelor valori ale rugozităților suprafețelor plăcilor ansamblului, ce permite optimizarea performanței pilelor de combustie. Spre deosebire de alte metode, măsurările rezistenței de contact care au fost efectuate direct pe ansamblul pilelor de combustie au considerat limitarea la domeniul în care stratul de difuzie a gazului poate fi comprimat.
- Au fost efectuate analize metalografice ale suprafețelor prelucrate (matriță metalică, piese injectate) utilizând aparatură de laborator specializată (microscop optic echipat cu software de prelucrare imagine AnalSYS și microscop electronic de baleiaj SEM, echipat cu analizor de microcompoziție chimică EDAX, AMETEC Z2e). Aceste analize au stabilit că deși suprafața piesei injectate este negativul suprafeței cavității, există o diferență a valorilor de rugozitate a

acestora, ca urmare a contracției produsului injectat și datorită metodei de măsurare cu palpator (mărirea razei la vârf a acestuia și forța de apăsare pot produce o deformare complexă, plastică și elastică, în funcție de configurația asperităților) care poate înregistra diferența dintre profile.

- Au fost proiectate și realizate practic 8 tipuri de rețete de materiale compozite hibrid grafitice cu matrice din polipropilena și particule conductive negru de fum sau grafit expandat, pentru care au fost evaluate valorile conductivităților electrice și termice.
- Au fost proiectate și realizate dispozitive simple pentru punerea în practică a metodelor de măsurare a parametrilor electrici.
- Au fost propuse îmbunătățiri ale tehnologiilor de microprelucrare a suprafețelor și de formare prin injecție, prin optimizarea parametrilor de proces cu ajutorul metodelor statistice. Evaluarea efectului parametrilor de proces asupra calității suprafeței la prelucrarea substractivă cu laser s-a realizat prin analiza Taguchi pe o matrice ortogonală simplă L4 cu 3 factori (putere, viteza fasciculului, frecvență), cu două nivele.
- S-a realizat un sistem secvențial de microfrezare cu laser, prin adaptarea unui cap de prelucrare cu laser la un sistem CNC existent, care a fost utilizat pentru efectuarea experimentelor de prelucrare a suprafețelor matrițelor metalice și a probelor din compozite polimerice. În varianta realizată, sistemul poate fi utilizat pentru texturarea și prelucrarea suprafețelor matrițelor metalice, putând fi implementat chiar și în mici ateliere, fiind accesibil ca preț de achiziție.
- S-a realizat validarea sistemului de prelucrare cu laser prin efectuarea unor operații de microprelucrare, găurire, gravare pentru diverse componente ale unor matrițe destinate fabricației în serie. Avantajele sistemului integrat pe un model solid 3D prin „frezare” cu laser având puterea de 20W au fost exprimate prin viteza mai redusă de texturare de circa 1 mm²/min, durata pulsului fiind de 140 ns, dar și reducerea costurilor de achiziție a sculelor de prelucrare prin frezare mecanică, a timpului de ascuțire sau înlocuire a sculelor, reducerea volumului de reziduuri, controlul precis al deplasării, repetitivitatea operațiilor, programate pe baza unei strategii de deplasare ajustabile în funcție de necesități.
- Experimentele injecție cu patru rețete preparate cu materiale standard, polietilenă de joasă densitate – negru de fum – grafit expandat (compozitele denumite C1, C2, C3, C4) au furnizat rezultate promițătoare pentru dezvoltarea unor materiale compozite hibrid grafitice cu potențial de utilizare pentru aplicații practice (pile de combustie). S-a demonstrat, prin experimente și măsurări, că proprietățile materialelor prime utilizate pentru formarea prin injecție a materialului compozit nu sunt transferate integral și în produsul polimeric termoplastic fabricat, ceea ce trebuie cunoscut la lansarea în fabricație a unor noi produse la scară industrială.

Dirrecții de cercetare ulterioare

Autorul tezei de doctorat își propune să continue cercetările în vederea optimizării rețetelor de compozite LDPE-CB-EG și PP-CB-EG, prin analizarea efectului diferitelor tipuri de adaosuri de negru de fum și aditivi speciali, în vederea obținerii unor valori mai ridicate ale conductivității electrice, la concentrații mai mici decât cele convenționale.

Totodată, se vor dezvolta noi modele de plăci bipolare cu dimensiuni și configurație specială, care să permită reducerea rezistenței electrice. Se va studia comparativ influența tipurilor de grafit expandat (de diferite densități) asupra conductivității compozitului.

Se va efectua perfecționarea sistemului complex de prelucrare cu fascicul laser, în vederea îmbunătățirii corelării deplasării și generării fasciculului laser cu controlerul CNC al utilajului. Se va continua activitatea de cercetare în colaborare cu mediul academic, în vederea participării la contracte de cercetare ce vizează tehnologiile avansate de fabricație prin injecție a plăcilor bipolare compozite polimer-carbon pentru pile de combustie cu hidrogen, precum și activitatea de prezentare a rezultatelor în cadrul unor conferințe sau de publicare în reviste de profil.

Bibliografie (extras)

- [101] Brydson JA. *Handbook for plastics processors*. ISBN 0 434 90200 4, Butterworth-Heinemann; **1990**.
- [102] *** https://www.bpf.co.uk/plastipedia/plastics_history/Default.aspx accessed **20220213**
- [103] *** <https://www.corvsport.com/the-c1-corvette-buyers-guide/> accesat **20220922**
- [104] *** https://ro.wikipedia.org/wiki/Dacia_500_Lăstun accesat **20220922**
- [105] ISO – the International Organization for Standardization, SR EN ISO 472-**2013** Materiale Plastice. Vocabular; SR EN ISO 472/A1(**2019**) Materiale Plastice. Vocabular. Amendament 1:Elemente suplimentare
- [106] Groover MP. *Modern manufacturing materials, processes, and systems*. Pennsylvania. **2010**.
- [148] Bueche F, J. Appl. Phys. **43**(11), **1972**, pp. 4837-4838
- [160] ISO – the International Organization for Standardization, SR EN ISO/ASTM 52900-**2022** Fabricație aditivă. Principii generale. Noțiuni de baza și terminologie
- [161] Schiller GF. *A practical approach to scientific molding*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG; **2018**.
- [186] DEX '16 Dicționarul explicativ al limbii române, ediția a III-a revăzută și adăugită, Academia Română, Institutul de Lingvistică „Iorgu Iordan”, Editura Univers Enciclopedic Gold, **2016**
- [187] Morgan T. The hydrogen economy: A non-technical review. (**2006**). United Nations Environment Program E.
- [188] *** Hydrogen and fuels cells for transport | Mobility and
https://ec.europa.eu/transport/themes/urban/vehicles/road/hydrogen_en (accessed **20210824**)
- [189] Spiegel, C. *Designing and building fuel cells*. Vol. 87. New York: Mcgraw-Hill, **2007**.
- [190] Chen Y, Enearu L, Montalvão D, Sutharssan T. A Review of Computational Fluid Dynamics Simulations on PEFC Performance. Journal of Applied Mechanical Engineering. 2016 Dec 10
- [191] Larminie J, Dicks A, McDonald MS. *Fuel cell systems explained*. Chichester, UK: J. Wiley; **2003** Apr.
- [192] Ruge M, Büchi FN. Bipolar elements for PE fuel cell stacks based on the mould to size process of carbon/polymer mixtures. In Proceedings of the first European PEFC Forum (EPCF) **2001** (pp. 299-308).
- [194] Carcadea E, Ismail MS, Ingham DB, Patularu L, Schitea D, Marinoiu A, Ion-Ebrasu D, Mocanu D, Varlam M. Effects of geometrical dimensions of flow channels of a large-active-area PEM fuel cell: A CFD study. International Journal of Hydrogen Energy. **2021** Apr 9;46(25):13572-82.
- [195] Wilberforce T, El-Hassan Z, Khatib FN, Al Makky A, Mooney J, Barouaji A, Carton JG, Olabi AG. Development of Bi-polar plate design of PEM fuel cell using CFD techniques. International journal of hydrogen energy. **2017** Oct 5;42(40):25663-85.
- [197] Kopasz JP, Benjamin TG, Schenck D. 2017 bipolar plate workshop summary report. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States); **2017** Aug 17
- [198] ***. Flow field design, <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/fuel-cell-materials-blog-articles/flow-field-design> (accessed **20210830**)
- [201] Brinksmeier E, Preuss W, Micromachining, Phil. Trans. R. Soc. A **370**, 3973–3992 doi:10.1098/(**2012**)
- [202] Groover MP. *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems*, Forth Edition, USA: Jhon Wiley & Sons, **2010**.
- [203] Piljek P, Keran Z, Math M. Micromachining–review of literature from 1980 to 2010. Interdisciplinary Description of Complex Systems: INDECS. **2014** Jan 31;12(1):1-27
- [204] Jain VK, Patel DS, Ramkumar J, et al. Micro-machining: An overview (Part II). Journal of Micromanufacturing. October **2021**. doi:10.1177/25165984211045244
- [205] *** <http://www.artn.ro/> accessed **20211123**
- [206] ISO – the International Organization for Standardization, ISO 23020:**2021**(en) Space systems — Determination of test methods to characterize material or component properties required for break-up models used for Earth re-entry
- [209] *** www.gfms.com/us/Laser_machining/GF_Machining_Solution, accesat **20220110**
- [210] *** <https://en.dmgmori.com/products/machines/lasertec/lasertec-shape/lasertec-75-shape> accesat **20220331**
- [211] *** <https://www.sciencedirect-com.am.e>
nformation.ro/search?q=microstructured%20surface accessed **20210820**
- [212] ISO – the International Organization for Standardization, EN ISO-4287:**1997** [201] Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – terms, definitions and surface texture parameters
- [213] ISO – the International Organization for Standardization, SR EN ISO 21920-2:**2021** *Specificații geometrice pentru produse (GPS). Starea suprafeței: Profil. Partea 2: Termeni, definiții și parametri pentru starea suprafeței*
- [214] ISO – the International Organization for Standardization, EN ISO 25178-2:**2021**, Geometrical product specifications (GPS) – Surface texture: Areal – Part 2: Terms, definitions and surfaces parameters
- [215] VDI 3400 – **75** Electrical Discharge Machining (EDM), Definitions, Production, Application
- [216] Berglund J, Söderberg R, Wärmefjord K, Leach R, Morse E. Functional tolerancing of surface texture—a review of existing methods. Procedia CIRP. **2020** Jan 1;92:230-5.
- [224] *** <https://www.moldmakingtechnology.com/articles/surface-finish-understanding-mold-surface-lingo> accesat **20221229**

- [255] Piccolo L, Puleo K, Sorgato M, Lucchetta G, Masato D. Modeling the replication of submicron-structured surfaces by micro injection molding. *Materials & Design*. **2021** Jan 15;198:109272
- [281] Wan-Sik Woo, Choon-Man Lee, A study of the machining characteristics of AISI 1045 steel and Inconel, 718 with a cylindrical shape in laser-assisted milling, *Applied Thermal Engineering* 91 (2015) 33-42 (**2015**)
- [282] Z.Z. Dhokia, V.G. Nassehi, A review of hybrid manufacturing processes - state of the art and future perspectives, *International Journal of Computer Integrated Manufacturing*, vol. 26, no. 7, pp. 596615. <https://doi.org/10.1080/0951192X.2012.749530> (**2013**)
- [283] *** <http://www.knmf.kit.edu> Karlsruhe Institute of Technology accesat 20220320
- [284] Pu X, Li G, Huang H. Preparation, anti-biofouling and drag-reduction properties of a biomimetic shark skin surface. *Biology Open*. **2016** Apr 15;5(4):389-96.
- [285] Aizawa T, Suga H, Yamaguchi T. Plasma-nitriding assisted micro-texturing into stainless steel molds. *InMATEC Web of Conferences* **2015** (Vol. 21, p. 09002). EDP Sciences.
- [286] Jiang T, Koch J, Unger C, Fadeeva E, Koroleva A, Zhao Q, Chichkov BN. Ultrashort picosecond laser processing of micro-molds for fabricating plastic parts with superhydrophobic surfaces. *Applied Physics A*. **2012** Sep;108(4):863-9.
- [287] Lutey AH, Lazzini G, Gemini L, Peter A, Onuseit V, Graus J, Fuso F, Kling R, Romoli L. Insight into replication effectiveness of laser-textured micro and nanoscale morphology by injection molding. *Journal of Manufacturing Processes*. **2021** May 1;65:445-54.
- [288] Marinescu MR, Avram M, Voitincu C, Savin M, Mihailescu C, Ghiculescu LD. Electrochemical sensors with interdigitated electrodes for counting T-cells. *SCIENCE AND TECHNOLOGY*. **2020** Jan 1;23(4):368-78.
- [289] Brenner A, Zecherle M, Verpoort S, Schuster K, Schnitzler C, Kogel-Hollacher M, Reisacher M, Nohn B. Efficient production of design textures on large-format 3D mold tools. *Journal of Laser Applications*. **2020** Feb 25;32(1):012018.

LISTA LUCRĂRILOR

- [401] **Serban D**, Opran CG. Researches regarding injection moulding of polymeric products in moulds with micro-profiled surfaces. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2018** August 1 (Vol. 400, No. 3, p. 032009). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/400/3/032009> WOS:000461147400070
- [402] **Șerban D**, Opran CG. Analysis of micro-profile machining of the non-planar surfaces of injection molds for polymeric composites. *Annals of the University of Petroșani*. **2018**;20:99-104. <https://scholar.google.com/scholar?oi=bibs&cluster=12761913127196367403&btnI=1&hl=en> Inlu
- [403] **Serban D**, Alexandrescu L, Opran CG. Research Regarding Molding of Fuel Cell Bipolar Plates Made of Polymeric-Carbon Composites. *MSF* **2019**;957:369–78. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.957.369>.
- [404] **Serban D**, Opran CG. Complex Micro Machining of an Injection Mold Surface for a Conductive Polymeric Composite Product. In *MATEC Web of Conferences* **2019** (Vol. 290, p. 03015). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201929003015> WOS:000569367700048
- [405] **Serban D**, Lamanna G, Opran CG. Mixing, Conveying and Injection Molding Hybrid System for Conductive Polymer Composites. *Procedia CIRP*. 2019 January 1;81:677-82. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2019.03.175> WOS:000566264700116
- [406] **Serban D**, Opran CG. Algorithm for Micro-Profiling from Image of the Injection Molds Complex Surfaces. In *Macromolecular Symposia* **2020** Feb (Vol. 389, No. 1, p. 1900097). <https://doi.org/10.1002/masy.201900097> WOS:000534200700035
- [407] **Serban D**, Opran CG. Injection moulded composite bipolar plates for a portable hydrogen fuel cell charger. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2020** September 1 (Vol. 916, No. 1, p. 012104). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/916/1/012104> WOS:000625330000104
- [408] **Serban D**, Opran CG. Influence of the Surface Microstructure of Conductive Polymer Composite Bipolar Plate on the Fuel Cell Performance. In *Macromolecular Symposia* **2021** Apr (Vol. 396, No. 1, p. 2000324). <https://doi.org/10.1002/masy.202000324> WOS:000641766900043
- [409] **Serban D**. Influence of Injection Moulding Parameters on Electrical Conductivity of Polypropylene-Graphite Composite Bipolar Plates for Hydrogen Fuel Cells. *Mater. Plast.[internet]*. **2021** Jul;58(3):160-173. Available from: <https://doi.org/10.37358/MP.21.3.5514> WOS:000756839200001