MINISTERUL EDUCATIEI UNIVERSITATEA VALAHIA DIN TÂROVIȘTE IOSUD-ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE INGINEREȘTI DOMENIUL FUNDAMENTAL ȘTIINTE INGINEREȘTI DOMENIUL ȘTIINȚA MATERIALEOR

Rezumatul Tezei de Doctorat cu titlul:

Caracterizarea microstructurală a unor sisteme oxidice compozite utilizate pentru materialele de construcții sau alte aplicații speciale

Conducător de doctorat: Prof. Univ.Dr.Chim Rodica Mariana Ion

Doctorand: Ing.Fiz.Virgil Emanuel Marinescu

Targoviste

2023

	CAPITOLUL I	
1.1	Noțiuni introductive	
1.2	Stadiul actual în domeniul materialelor de construcții	
1.2.1	Pe plan internațional	
1.2.2	Pe plan național	
1.3	Microsfere cu cavitate utilizate în materialele de construcție	
1.3.1	Clasificarea microsferelor	
1.3.2	Metode și tehnici de obținere a microsferele ceramice	
1.3.3.	Metode și tehnici de de prelucrare a cenușii de termocentrală	
1.3.4.	Performanțele microsferelor cu cavitate	
1.3.5	Modele și tipuri de materiale ce prezintă proprietăți hidrofugante	
	cazul particular al nano-microsferelor hidrofobe	
1.3.5.1	<i>Tehnici de sinteză a nanoparticulelor de SiO</i> ₂	
1.3.5.2	Chimia si tehnologia sol-gel a micro-nanosferelor de SiO ₂	
1.3.6	Identificarea metodelor de preparare a materialelor cu efect	
	lotus (cu suprafete ultrahidrofobe) si a nanoparticulelor	
	precursoare de SiO ₂	
1.4	Tehnici și metode utilizate în caracterizarea complexă a	
	materialelor oxidice nano-microsferice utilizate în cadrul tezei	
1.4.1	Difracția de raze X (DRX)	
1.4.2	Spectrometria cu fluorescență de raze X	
1.4.3	Analiza termică (TG/DTG/DTA) cuplată cu spectroscopia în	
	infraroşu	
1.4.4	Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	
1.4.5	Determinarea distributiei granulometrice si a diametrului mediu	
	al nanoparticulelor.	
	CAPITOLUL II	
2.1	Obtinerea materialelor de adaos (diferitele clase de microsfere)	
	si caracterizarea lor din punct de vedere fizico-chimic.	
2.1.1	Obiectivele prezentei lucrări	
2.1.2	Studii experimentale de obținere a microsferelor anorganice	
	utilizate ca adaosuri în sisteme oxidice compozite	
2.1.2.1	Introducere	
2.1.2.2	Lucrări experimentale de obținere a microsferelor ceramice	
2.1.2.3	Modul de lucru	
2.1.2.4	Etapele tehnologice de obținere a microsferelor ceramice	
2.1.3	Lucrări experimentale de prelucrare a cenușii de termocentrală	
2.1.3.1	Mod de lucru	
2.2	Caracterizarea microsferelor anorganice utilizate ca adaosuri în	
	sisteme oxidice compozite	
<i>2.2.1</i> .	Caracterizarea microsferelor ceramice	

2.2.1.1	Compoziția mineralogică	
2.2.1.2	Microstructură	
2.2.1.3	Densitatea pulberii de microsfere ceramice	
2.2.2	Caracterizarea cenușii volante	
2.2.2.1	Caracterizarea fizico-chimică	
2.2.2.2	Compoziția mineralogică	
2.2.2.3	Spectroscopie IR	
2.2.2.4	Caracterizarea microstructurală - SEM	
2.2.2.5	Investigații de analiza termică	
2.3	<i>Experimentari privind sinteza de nanoparticule de SiO</i> ₂ prin	
	metoda sol-gel	
2.3.1	Prepararea de nanoparticule de SiO2 prin metoda Stöber	
2.3.1.1	Mod de lucru	
2.3.2	Prepararea de nanoparticule de SiO ₂ prin metoda sol-gel	
2.3.2.1	Sinteza nanoparticulelor de SiO2 prin metoda sol-gel varianta de	
	sinteza III(a)	
2.3.2.2	Sinteza nanoparticulelor de SiO2 prin metoda sol-gel varianta de	
	sinteza III (b)	
2.3.2.3	Sinteza nanoparticulelor de SiO ₂ prin metoda sol-gel varianta de	
	sinteză III (c)	
2.3.3	Prepararea de nanoparticule de SiO ₂ prin metoda Stöber cu	
	funcționalizarea acestor particule fine	
2.3.4	Experimentări privind activarea gruparilor hidroxil (OH) de pe	
	suprafața nanoparticulelor de SiO2 în vederea funcționalizării cu	
	silani	
2.3.5	Hidroliza nanoparticulelor de SiO ₂	
2.3.6	Eliminarea urmelor de apă adsorbită pe suprafața prin uscarea	
	nanoparticulelor de SiO ₂ în vid la temperatură	
2.4	<i>Caracterizare avansată a nanoparticulelor de SiO</i> ² <i>cu proprietăți</i>	
	adecvate pentru modificarea hidrofobă a suprafeței	
2.4.1.	Caracterizarea structurala prin difractie de raze X (XRD)	
2.4.2	Caracterizarea compoziționala a nanopulberilor SiO ₂ preparate	
2.4.3.	Caracterizarea morfologica prin microscopie electronica de	
	baleiaj (SEM)	
2.4.4.	Caracterizarea prin spectroscopie in infrarosu cu transformata	
	Fourier	
2.4.5	Analiza mărimii particulelor prin difuzia dinamică a luminii	
	DLS	
	CAPITOLUL III	
3.1	Consideratii generale:	
3.2	Cercetări experimentale privind obținerea sistemelor oxidice	
	compozite utilizate pentru materialele de construcții sau alte	

	aplicații speciale	
3.2.1.	Introducere	
3.2.2	Realizarea probelor de mortar pentru zidărie cu microsfere din	
	cenuşă	
3.2.2.1	Materiale utilizate și mod de lucru	
3.2.3.	Caracterizarea probelor obținute de mortar compozit de zidărie	
	cu adaosuri de microsfere din cenuşă	
3.2.3.1	Conductivitatea termică	
3.2.3.2	Caracteristicile fizice și mecanice	
3.2.3.3	Caracterizare microstructurală a mortarelor compozite cu	
	microsfere de cenuși	
3.2.4	Realizarea probelor de mortare de zidărie cu adaosuri de pansil	
	(PS) și perlit (PR)	
3.2.4.1	Materiale și mod de lucru	
3.2.4.2	Caracterizare material - pansil și perlit	
3.2.5	Caracterizarea probelor de mortar compozit pentru zidărie cu	
	pansil (PS) și perlit (PR)	
3.2.5.1	Conductivitatea termică	
3.2.5.2	Caracterizarea microstructurală	
3.2.5.3	Concluzii privind caracterizarea probelor de mortare de zidărie	
	cu adaosuri de pansil și perlit	
3.2.6	Realizarea probelor de mortar pentru tencuială cu adaosuri de	
	microsfere tip perlit (P) și microsfere din cenușă (MC)	
3.2.6.1	Materiale și mod de lucru	
3.2.6.2	Caracterizarea din punct de vedere fizic și mecanic	
3.2.6.3	Concluzii privind caracterizarea probelor de mortare pentru	
	tencuială cu adaosuri de microsfere tip MC și P	
3.3	Experimente și analize de atenuare fonică și de impedanță	
	pentru mortarele compozite	
3.3.1	Introducere	
3.3.2	Lucrări experimentale de testare a probelor de mortar la	
	atenuare electromagnetică de mortar cu adaosuri de microsfere	
	anorganice	
3.3.2.1	Materiale și mod de lucru	
3.3.2.2	Porozitatea și densitatea aparentă	
3.3.3	Comportarea sistemelor de mortare cu microsfere anorganice la	
	atenuare electromagnetică	
3.3.4	Proprietățile fonoabsorbante - capacitatea de absorbție la sunet a	
	probelor de mortar cu adaos de microsfere anorganice	

3.3.4.1	Mod de lucru	
3.3.4.2	Măsurători de fonoabsorbanță	
3.3.5	Concluzii privind experimentarea probelor de mortare compozite	
	cu adaosuri de microsfere anorganice	
	CAPITOLUL IV	
4.1	Caracterizarea și testarea hidrofobicității structurilor hibride	
	compozite cu proprietăți de autocurățare, preparate pornind de	
	la nanoparticule precursoare de SiO2 și funcționalizate	
<i>4.1.1</i> .	Protocol de experimentare referitor la testarea umectabilității	
	prin măsurarea unghiului de contact	
4.2	Mod de lucru	
4.3	Funcționalizarea nanoparticulelor de SiO2 obținute prin metoda	
	Stöber cu silan de tipul 1H, 1H, 2H, 2H-	
	Perfluorooctiltrietoxisilan (PFOTS)	
4.4	Funcționalizarea nanoparticulelor de SiO2 obținute prin metoda	
	Stöber cu silan de tipul hexametidisilazan (HMDS)	
4.4.1	Activarea grupărilor hidroxil (-OH) de pe suprafața	
112	nanoparticulelor de SiO ₂ prin procesul de hidroliza acida	
4.4.2	r uncționalizarea nanoparticulelor ae SiO2 cu grupari -OH activate prin hidroliză acidă cu silan hovametildisilazan	
	(HMDS)	
4.5	Demonstratorul privind procedeul de obtinerea particulelor fine	
	(FP) de SIO ₂ functionalizate cu proprietăti hidrofobe si super	
	hidrofugante	
4.5.1	Sinteza chimică a silicei funcționalizate	
4.5.2	Sinteza nanoparticulelor de SiO ₂	
4.5.3	Funcționalizarea particulelor fine de SiO2 cu silan de tip HMDS	
4.5.4	Funcționalizarea particulelor fine de SiO2 cu silan de tip PFOTS	
4.5.5	Caracterizarea particulelor fine de SiO ₂ și SiO ₂ funcționalizat	
4.5.6	Concluzii	
	CAPITOLUL V	
5.1	Concluzii Generale:	
5.2	Principalele contribuții originale:	
5.3	Listă lucrări personale publicate	
5.4	Bibliografie selectiva	
	1	

Caracterizarea microstructurală a unor sisteme oxidice compozite utilizate pentru materialele de construcții sau alte aplicații speciale

Mulţumiri

În primul rând mulțumesc familiei pentru răbdare, ințelegere și ajutor, în mod special mamei mele Dr.Chim Ana Brăileanu.

Mulțumesc, cu respect și considerație, doamnei Prof. Dr. Rodica Mariana Ion, în calitate de conducător științific pentru îndrumare de-a lungul întregii perioade de realizare a tezei de doctorat precum si d-lui Dr.Prof Gheorghe.G Ioniță

Doresc să mulțumesc domnului Dr.Ing. Nicolaie Sergiu, Directorul Institutului INCDIE ICPE-CA București precum și domnului Dr.Fiz Eros Pătroi Directorul Științific al aceluiași institut pentru înțelegere si sprijin, pentru aprofundarea și finalizarea studiilor de doctorat.

Multumesc colegilor de echipa din departamentul 1.4 începând cu șefa mea de departament Dr.Ing.Fiz. CS I Delia Pătroi, colegilor mei Dr.Fiz Gabriela-Beatrice Sbarcea si Dr.Chim Andrei Cucoș.

Doresc să mulțumesc în mod special doamnei . Dr. Ing.Chim CSI Georgeta Velciu si doamnei Dr.Ing. Mirela Codescu care cu o deosebită perseverență m-au ghidat și ajutat la obținerea materialelor ce fac obiectul prezentei teze precum și doamnei Dr.Ing.Chim Elena Chițanu pentru ajutorul și sfaturile acordate la efectuarea sintezelor chimice , doamnei Dr.Chim CS I Teodora Mălăeru, doamnei CS I Gabriela Georgescu ,doamnei Dr.Ing.Chim Cristina Banciu și domnului Dr.Chim CS I Traian Zaharescu. pentru corecturi și sfaturile utile mai ales în privinta redactării articolelor științifice.

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al Contractului subsidiar nr 133 D4 ROSEAL/2018 "Structuri hibride compozite cu proprietăți de autocurățare".

CAPITOLUL 1

1.1 NOȚIUNI INTRODUCTIVE

În acest context, în prezenta teză de doctorat se propune realizarea și caracterizarea unor *mortare compozite pe bază de microsfere* utilizate în lucrări de zidărie, *(tencuieli)*, în anveloparea și protecția clădirilor. Aceste materiale vor asigura o *termoizolare ridicată*, prin prorietăți de reflexie a căldurii și în același timp o bună *izolare fonică* a construcției.De asemenea se va dori găsirea de materiale cu proprietăți hidrofobe si superhidrofobe pentru protecția la intemperii în condiția schimbărilor climatice aflate în continua schimbare. Astfel, se va dori să se realizeze mortare și materiale pentru tencuieli cu adaos de microsfere anorganice cu/fară cavitate de dimensiuni micronice și chiar nanometrice. În acest scop teza va fi axată pe caracterizarea structurală și microstructurală a microsferelor anorganice precum și a mortarelor realizate, pentru evidențierea fenomenelor ce au loc în structura acestor materiale.

Microsferele anorganice cu cavitate vor fi obținute din cenușă de termocentrală sau vor obținute pe căi chimice neconvenționale.

Principalele obiective ale tezei vor fi axate pe următoarele direcții de cercetare:

- realizarea de micro și nanosfere anorganice cu cavitate interioară, cu porii închiși și vidați (pentru asigurarea unei izolații termice sporite prin efect "termos") și care generează în materiale multiple proprietăți fizico-chimice: reduce transferul de energie, având o conductivitate termică redusă sub un 1 W/m/K°, reduce acțiunea razelor UV cu 85% și protejează împotriva vibrațiilor sonare;

- obținerea de mortare pentru zidărie (tencuială, glet) cu adaos de microsfere și nanosfere anorganice, utilizate în anveloparea construcțiilor în vederea îmbunătățirii microclimatului interior și reducerea consumul de energie.

-realizarea de micro-nano sfere hidrofugante și cu proprietăți de autocurățare

1.2 STADIUL ACTUAL ÎN DOMENIUL MATERIALELOR DE CONSTRUCȚII

1.2.1 Pe plan Internațional

În acest context, prin studierea și realizarea a unor *materiale* de construcție *cu nano și microsfere* anorganice utilizare în lucrările de zidărie și de protecție a clădirilor se vor realiza un confort sport precum și o economie de energie, aceasta datorită noilor propietăți ale acestor materiale de construcții.

Prezenta teză de doctorat aduce îmbinarea între diferite domenii de activitate, prezentând un domeniu de expertiză combinat dintre disciplinele: știinta materialelor, științe inginerești, fizică-chimie, construcții, implicându-se într-un domeniu prioritar cel al energiei, "Creșterea eficienței energetice pe întreg lanțul energetic, cu accent deosebit pe reducerea pierderilor energetice, găsirea de materiale de anvelopare și protecție la intemperii în general la clădirile publice și rezidențiale, de patrimoniu și la consumatorii industriali". dar și într-un domeniu de mediu și anume cel al recuperării deșeurilor rezultate în urma activităților antropice umane- cenușile de termocentrale care se acumulează de la an la an în halde de steril.

Materialele de construcții au un rol important în reducerea pierderilor energetice a clădirilor și în creșterea durabilității lor. *Eficiența energetică* a construcțiilor *este determinată* în primul rând *de conductivitatea termică a materialelor* din care sunt realizați pereții și *straturile de finisaj* aplicate pe aceștia.

Acoperirile cu "microsfere" ceramice sunt utilizate cu succes ca acoperiri ceramice sau ca vopsele și reprezintă soluții noi în reducerea și economisirea consumului de energie termică. Ele pot fi utilizate la protecția prefabricatelor, a acoperișurilor și pereților clădirilor industriale sau rezidențiale, în același timp se pot utiliza și la protecția unor echipamente industriale (țevi, conducte termice, rezervoare, etc.).



Fig.1.1. Exemplificarea efectuării unei izolări termice cu straturi/materiale ceramice – diferența de temperatură în ambele cazuri izolat/ne-izolat.

Utilizarea unor astfel de materiale termoizolante în compoziția mortarelor conduce la conservarea energiei, ceea ce ar îmbunatăți confortul termic în clădiri reducând totodată costurile cu energia necesară pentru încălzire.

Recent pe plan mondial, una din posibilitățile, de creștere a performanțelor materialelor utilizate pentru izolare termică și protecție este obținerea de noi materiale cu "microsfere" sau "nanosfere" anorganice (microsfere ceramice, de sticlă, cenuși de la termocentrale, etc.).

Microsferele sunt particule sferice cu o cavitate interioară, ele au dimensiuni micronice și submicronice, peretele cavității este de ordinul 10% din diametrul particulei. Cavitatea microsferelor este vidată, realizându-se o cavitate tip "termos", care va creea o barieră termică și acustică în structura materialului de acoperire

Aceste microsfere au conductivitate termică mică, mult mai mică decât a materialelor oxidice din care s-au realizat. Se constată că, conductivitatea termică a microsferelor este determinată de raportul volumul golului/volumul microsferei, respectiv densitatea microsferei/densitatea materialului pereților care trebuie să fie cât mai mică. Din punct de vedere a termoizolației, eficiența maximă se obține, cu microsfere de "mică densitate".

1.2.2 Pe plan national

Microsferele și nanosferele anorganice cu cavitate utilizate ca adaosuri în cimenturi, mortare, lianți deschid posibilitatea obținerii unor materiale cu proprietăți noi (termoizolante, rezistente la intemperii, cu proprietăți absorbante a radiațiilor sonore.

Printre obiectivele strategice de bază în domeniul lucrărilor publice și construcțiilor din Romania, întreținerea, reabilitarea și modernizarea locuințelor existente și îmbunătățirea condițiilor de locuit, constituie o acțiune de mari proporții care trebuie să se adreseze, sub diferite forme, întregului fond de lociunțe de peste 8 milioane locuințe .

Principalele metode de creștere a confortului cetățeanului constau în îmbunătățirea izolației termice, fonice, hidrofuge și protecției la foc a construțiilor. Trebuie menționat și faptul că acțiunile de creștere a confortului a fondului construit deschid un câmp larg activităților de construcții și producției de materiale și echipamente.

O preocupare mai deosebită la nivel național a fost investigarea ca folosință a deșeurilor rezultate in urma proceselor de producere a energiei in speță producerea de energie electrică sau termică, sau alte procese industriale complexe prin arderea combustibililor fosili precum cărbunii sau derivatele de produse petroliere. În principal identificarea și caracterizarea morfologică si structurală a acestora pentru a se stabili îm urma acestor investigații posibilitatea folosirii lor ca materiale de adaos in diferitele de mortare, cimenturi sau chiar vopseluri. În prezenta teză de doctorat se vor investiga sorturile de cenuşă de la Govora pentru încadrarea lor in tipul de clasificare precum si morfologia si compoziția lor chimică aferentă.

1.3 Microsfere cu cavitate utilizate în materialele de construcție

În momentul de față există o preocupare mondială în dezvoltarea și utilizarea "microsferelor ceramice" în materialele de acoperire și utilizarea lor în industrie, multe companii utilzează astfel de acoperiri realizându-se avantaje economice. Utilizarea materialelor de acoperire cu "microsfere", au drept scop realizarea unei barierei termice și implicit economisirea energie termice.

Microsferele sunt particule sferice cu o cavitate interioară, ele au dimensiuni micronice și submicronice, peretele cavității este de ordinul 10% din diametrul particulei (fig. 1.7). Cavitatea microsferelor este vidată, realizându-se o cavitate tip "termos", care va creea o barieră termică și acustică în structura materialului de acoperire .





Fig.1.7. Microsfere de silice

1.3.1. Clasificarea microsferelor

Există diferite clase de microsfere și anume:

a) de sinteză, obținute prin diverese metode și tehnologii – microsfere ceramice, de sticlă, polimerice, etc

b) naturale, din roci vulcanice –zeoliți, diatomit, piatră ponce și zgură vulcanică
c) din deșeuri industriale - cenuşa de la termocentrale, cenuşa volantă.

Un exemplu de compoziție chimică a microsferelor ceramice, este prezentat în tabelul 1.2: **Tabel 1.2** Caracteristici microsfere cu cavitate

Caracteristici	Microsfere sticlă	Microsfere ceramică
Compoziție chimică	% grav.	% grav.
SiO ₂	72	50-58
Al ₂ O ₃	-	25-30

Na ₂ O	14	-
CaO	10	6-10
MgO	3	-
Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Li ₂ O	1	-
Na2O, K2O	-	1-4
Alți oxizi		1-5
Proprietăți fizice		
Densitatea reală particule	$2,5 \text{ g/cm}^3$	2,4 g/cm ³
Densitate pulbere	$1,3 \text{ g/cm}^3$	1,3 g/cm ³
Rază particulă	10-1000µm	5-60µm
Diametru particulă	30-50µm	10-30µm

Microsferele obținute din *cenușa de termocentrală* sunt în majoritatea cazurilor microsfere alumino-silicatice care mai conțin în compoziție oxizi și hidroxizi de Ti, Cr, Mg, Y, Zr, Fe, ș.a., sau combinații ale acestora. Din punct de vedere morfologic ele pot fi clasificate în sferoide, cenosfere, plerosferes, poliedre, etc. Microsferele din cenușă sunt aproape de formă sferică cu cavitate.

Cenuşa volantă este, în general, capturat de electrofiltre sau alte echipamente de filtrare a particulelor înainte ca, gazele de ardere să ajungă la coşurile centralelor electrice pe bază de cărbune.

În funcție de sursa și modul în care este ars cărbunele, componentele cenușii variază, dar toate cenușile conțin dioxid de siliciu (SiO₂) (amorf și cristalin) și oxid de calciu (CaO). Cenușa poate reprezenta 40 % lignit, cărbune brun, turbă sau chiar peste 80% șisturi bituminoase.

Cenuşa de termocentrală se definește ca un material silicios sau silicios – aluminos, care în prezența umidității, reacționează cu hidroxidul de calciu la temperaturi obișnuite cu formarea de compuși care posedă proprietăți de ciment (caracter puzzolanic).

Conform Societății Americane pentru Testare și Materiale (ASTM 618-03) cenușile se clasifică în :

- Clasa F care conține sub 15 % CaO și mai mult de 70% SiO₂, Al₂O₃ și Fe₂O₃, sunt cenuși ce rezultă în urma arderii cărbunelui de tip huilă;

- Clasa C conține mai mult de 15%, chiar până 30% CaO. Creșterea CaO poate da caracteristici de auto-întărire a materialului, sunt cenuși ce rezultă în urma arderii cărbunelui de tip lignit.

Conform standardului SR EN 197-1/2011, cenușile utilizate ca adaos la măcinarea cimentului sunt clasificate în :

- Clasa V cenuși de natura silicioasa (similară cu clasa F);

- Clasa W cenuși de natura calcica (similară cu clasa C).

În Tabelul 4 este prezentată compoziția chimică a unor cenuși conform ASTM C 618-03.

Compoziție	Tip cenușă					
chimică	Clasa F (V)	Clasa C (W)				
SiO ₂	55	40				
Al_2O_3	26	17				
Fe ₂ O ₃	7	6				
CaO	9	24				
MgO	2	5				
SO_3	1	3				

Tabelul 1.4 Caracteristici ale cenușilor de termocentrală

1.3.2. Metode și tehnici de obținere a microsferele ceramice

Există diferite tehnici și tehnologii de producere a microsferelor ceramice goale, și anume:

- metoda sol-gel
- tehnica extracţiei din emulsii apoase
- tehnica extracției ionice din emulsie
- metoda glicotermală
- generarea de picături cu cavități prin duze
- ➢ piroliza prin pulverizare
- metoda centrifugală de uscare prin pulverizare
- tehnici de evaporarea emulsiilor
- pulverizare în plasmă
- granulare prin scăderea temperaturii

În fig.1.9, este prezentată schema de obținere a microsferelor de alumină prin metoda sol-gel.



Fig.1.9 Schema metodei sol-gel

a) Metoda extracției ionice din emulsie

Tehnica de extracția ionică din emulsie este o tehnologie care are la bază mai multe etape:

- prima etapă este de obținere a unui sol, prin metoda sol-gel
- obținerea de emulsii de tip apă-ulei (A/U)
- extracția, prin utilizarea unei amine ca agent de extracție sau gelifiere

b) Metoda de granulare prin scăderea temperaturii (freeze granulation)

Tehnica de obținere a pulberilor granulate prin scăderea temperaturii se poate aplica atât pentru pulberi metalice cât și pentru pulberi ceramice. Această metodă prezintă o serie de avantje și anume, se obțin pulberi submicronice și omogene, cantitatea de material utilizată este foarte mică (50-100ml). În fig.1.10 este prezentat schematic procesul de obținere a granulelor prin metoda freeze granulation.







Fig. 1.11 Procesul de formare a granulelor prin metoda de granulare prin înghețare

1.3.3. Metode și tehnici de de prelucrare a cenușii de termocentrală

Cenuşa de termocentrală este un produs secundar rezultat în urma arderii cărbunelui în termocentrale și are un preț foarte scăzut, ea conține între 1-3% microsfere cu cavitate. Pentru a putea fi utilizată ca adaosuri în diferite materiale de construcții ea trebuie prelucrată.

Sunt folosite diverse tehnici și metode pentru obținerea de microsfere :

- activare mecanică urmată de activare chimică;
- tratament chimic urmat de tratament termic;
- metoda combustie urmată de separare magnetică;
- metoda combustie urmată de separare triboelectrică;
- tehnica flotației urmată de centrifugare.

- Principalele tipuri de cenuși de termocentrală

Deșeurile rezultate din arderea cărbunelui în termocentrale se pot separa în patru tipuri principale de cenușă de cărbune astfel (Fig. 1.11) :

- zgura de cazan
- cenuşa zburătoare
- cenușa de fund
- deșeuri de desulfurare ale gazelor de ardere sau sub produse ale gazelor deardere.



Fig. 1.11 Principalele tipuri de deșeuri rezultate în procesul de ardere într-o termocentrală

Cantitatea produsă din fiecare tip de deșeu depinde, în principal, de sursa de cărbune utilizată și de procesul de ardere. Astfel, particulele grosiere (Fig. 1.12) (cenușa de fund/de jos și zgura cazanului) se depun pe fundul camerei de ardere, iar partea fină (cenușa zburătoare) este îndepărtată din gazele de ardere prin precipitatoare electrostatice sau alte sisteme de epurare cu gaz.







Fig. 1.13. Reciclarea cenușilor de jos sau cenușa de fund, 1.3.4. Performanțele microsferelor cu cavitate

Conductivitatea termică a microsferelor este determinată de raportul volumul golului/volumul microsferei, respectiv densitatea microsferei/densitatea materialului pereților care trebuie să fie cât mai mică. Din punct de vedere a termoizolației, eficiența maximă se obține, cu microsfere de "mică densitate".

Performanțele tehnice ale microsferelor cu cavitate:

- reduce densitatea și prin urmare scade greutatea produsului finit;
- reduce transferul de energie, având o conductivitate termică redusă 0,1W/m/⁰C;
- reduce acțiunea razelor UV cu 85%;
- crește rezistența la coroziune;
- crește rezistența la acțiunea apei.
- diametrul microsferelor, $\emptyset_{sfera} < 200 \,\mu m$;
- grosime perete < 10% din diametrul microsferelor;
- densitatea microsferelor de sinteză, $\rho < 3.5$ g/cm³;
- densitate microsfere anorganice, $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$;
- conductivitate termica < 1 W/mK;
- rezistență la apă, la medii corozive.

1.3.5 Modele și tipuri de materiale ce prezintă proprietăți hidrofugante cazul particular al nano-microsferelor hidrofobe

În conformitate cu efectul lotus si cu proprietatea de autocurățare datorată superhidrofobiei, picăturile de apă aflate pe suprafata frunzei de lotus se rostogolesc usor fara a fi adsorbite de suprafata. În 1907, Ollivier a raportat pentru prima dată existența unui unghi de contact extrem de ridicat al apei, de aproape 180°. Această proprietate unică, cunoscută sub numele de *efect lotus*, a fost descrisă in 1997. În anii care au urmat, datorită avansului tehnologic, au fost aprofundate studiile care explică mecanismul si proprietățile superhidrofobicității suprafeței frunzelor de lotus.

Udabilitatea unei suprafețe solide este o proprietate de material importantă, proprietate controlata prin compozitia chimica si prin geometria suprafetei . Materialele cu o energie superficială scazută au un unghi de contact al apei de aproximativ 120°. Un substrat cu un unghi de contact al apei mai mare de 150° este cunoscut sub numele de *suprafata superhidrofobă*. Suprafețele superhidrofobe atrag un interes crescut pentru domeniul academic si pentru industrie, datorită proprietătțlor lor de a se autocurăța, de a respinge apa, de antiaderență, de antipoluare .

Yang își propune o abordare directă pentru producerea unei acoperiri superhidrofobe identică cu efectul frunzei de lotus ca particule Janus. Latura emisferică hidrofobă este grosieră la scara nanometrică (fig. 1.15).



Fig. 1.15 Fabricarea stratului de acoperire superhidrofobă robustă identic cu efectul frunzei de lotus

1.3.5.1 Tehnici de sinteză a nanoparticulelor de SiO2

În ultimii ani, a crescut interesul și cererea pentru nanoparticulele de silice nu numai în domeniul științific, ci și în domenii industriale, cum ar fi cataliza, stabilizatori, pigmenți și polisharea chimico-mecanică. Dimensiunea și uniformitatea particulelor de silice au o mare

influență asupra calității acestor produse. Cererea de nanoparticule de silice cu distribuție îngustă a dimensiunilor si monodispersitatea a crescut. Calitatea unora dintre aceste produse depinde în mare măsură de distribuția dimensiunilor și dimensiunile particulelor de silice . Cel mai obișnuit proces de sinteză a nanoparticulelor de silice este tehnica sol-gel care implică reacția simultană de hidroliză și condensare a alcoxidului metalic. Prin utilizarea metodei sol-gel, particule de SiO₂ de 1 µm au fost raportate pentru prima oară de către Stöber și colab. , cu toate acestea, nanoparticule cu dimensiune de la câteva sute de nanometri până la câtiva micrometri au fost raportate cu respectarea controlului hidrolizei TEOS în etanol . Tehnica sol-gel in principal oferă multe avantaje față de alte metode, cum sunt:controlul microstructurii (suprafețe specifice mari), pori de dimensiuni mici, omogenitate mai bună a materiilor prime, puritate ridicată a materiilor prime, temperatură joasă de obținere a materialelor, consum energetic mai redus,diminuarea pierderilor datorate proceselor de evaporare, diminuarea poluării mediului înconjurător, lipsa formării de faze secundare, lipsa unor procese de cristalizare nedorite.

1.3.5.2 Chimia si tehnologia sol-gel micro-nanosferelor de SiO2

Multilateralitatea chimică a rutelor sol-gel permit utilizarea lor pentru sintetizarea virtuală a oricărui tip de material ceramic solicitat. Chimia proceselor sol-gel se bazează pe reacții de polimerizare anorganică și este o metodă mult utilizată pentru obținerea de materiale oxidice. Principalii precursori folosiți în chimia sol-gel sunt alcoxizii metalici. Prin reacții de hidroliză și condensare se formează rețele macromoleculare oxo-metalice.

Parametrii experimentali importanți și testați în procesele sol-gel sunt: tipul de precursor, solventul organic, temperatura.

Prin metoda sol-gel se pot obține filme, fibre, pulberi cu dimensiunea particulelor uniformă, materiale ceramice diverse. Procesul sol-gel implica evolutia retelelor anorganice prin formarea unei suspensii coloidale (sol) si gelifierea sol-ului pentru a forma o retea intr-o faza lichida continua (gel). Precursorii pentru sintetizarea acestor coloizi constau dintr-un metal sau element metaloid inconjurat de diferiti liganzi reactivi. Alcoxizii metalici sunt cei mai populari deoarece reactioneaza usor cu apa. Cei mai larg utilizati alcoxizi metalici sint alcoxisilanii, cum sunt tetrametoxisilanul (TMOS) si tetraetoxisilanul (TEOS). Totusi, si alti alcoxizi ca aluminatii, titanatii si boratii sunt utilizati in mod obisnuit in procesele sol-gel, adesea in amestec cu TEOS.

1.3.6 Identificarea metodelor de preparare a materialelor cu efect lotus (cu suprafete ultrahidrofobe) si a nanoparticulelor precursoare de SiO₂

1.3.6.1 Unul dintre scopurile prezentei teze de doctorat este de a demonstra fezabilitatea si exploatarea noilor materiale cu hidrofobicitate ridicată si proprietați de auto-curățare pentru îmbunătațirea comportării suprafețelor in condiții de mediu și crearea unor materiale cu aplicații speciale și/sau de mediu, si, de asemenea, de a stabili o tehnologie producere reproductila acestora

1.3.6.2. Hidrofobia unei suprafețe poate fi cuantificată ca și unghiul de contact (figura 1.18), acesta fiind o mărime cantitativă a udării unui solid de către un lichid. Este definit ca fiind unghiul format la intersecția interfeței lichid-solid cu interfața lichid-vapori (geometric se obține prin trasarea unei tangente din punctul de contact pana la interfața lichid-vapori în profilul picăturii).





Fig. 1.18 Unghiul de contact θ al unei picături de apă pe o suprafata

Fig. 1.19 Picături de lichid pe o suprafață, care demonstreaza nivelurile diferite de hidrofobie

Interfața unde solidul, lichidul si vaporii coexistă se numșste *linia de contact* a celor 3 faze. Udarea completă a unei suprafețe apare la valoare 0 a unghiului de contact θ dintre suprafața si picătura de apă. Suprafețele cu un unghi de contact θ mai mic de 90° sunt hidrofile, iar cele cu un unghi de contact θ mai mare de 90°, sunt hidrofobe. Unele plante, care sunt cunoscute ca superhidrofobe, ating unghiuri de contact de 160°, cu doar 2-3% din suprafața picaturii in contact cu suprafața frunzei (suprafața si picătura sunt aproape făra punct de contact) – exemplu efectul lotus.

O suprafața superhidrofobă este o suprafață pe care o picătură de apă formează o sferă aproape perfectă (figura 1.20) și chiar o înclinare foarte ușoară este suficientă pentru a face ca picatura de apă să se rostogolească, in loc sa alunece. Superhidrofobicitatea este de fapt un efect în care rugozitatea suprafeței și compoziția chimică se combină pentru a genera o suprafață neobișnuită de respingere a apei.

1.4 Tehnici și metode utilizate în caracterizarea complexă a materialelor oxidice nano-microsferice utilizate în cadrul tezei.

1.4.1 Difracția de raze X (DRX)

1.4.2 Spectrometria cu fluorescență de raze X

1.4.3 Analiza termică TG/DTG/DTA cuplată cu spectroscopia în infraroșu

1.4.4. Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

1.4.5 Determinarea distributiei granulometrice si a diametrului mediu al nanoparticulelor.

CAPITOLUL II

2.1 Obtinerea materialelor de adaos (diferitele clase de microsfere) si caracterizarea lor din punct de vedere fizico-chimic.

Conform Directivei 2010/31/CE privind energetica clădirilor, se prevede ca după 31 decembrie 2020 "toate clădirile noi ocupate și deținute de autoritățile publice trebuie să fie clădiri cu pierderi energetice aproape de zero". Printre măsurile de creștere a eficienței energetice în sectorul rezidențial și public se numără: economisirea utilizării energiei în clădiri, promovarea utilizării aparatelor cu consum redus de energie, îmbunătățirea sistemelor de încălzire și ventilație și nu în ultimul rând izolarea termică a clădirilor.

Printre obiectivele strategice de bază în domeniul lucrărilor publice și construcțiilor din Romania, întreținerea, reabilitarea și modernizarea locuințelor existente și îmbunătățirea condițiilor de locuit, constituie o acțiune de mari proporții care trebuie să se adreseze sub diferite forme întregului fond de lociunțe de peste 8 milioane locuințe.

O soluție de reabilitare o constituie și utilizarea mortarelor pentru lucrări de zidărie, tencuieli și protecție cu diverse adosuri .

La nivel internațional pentru obținerea mortarelor termo și fonoizolante pe lângă materiile prime uzuale (ciment, var, agregat) se mai folosesc în general, materiale de natură vegetală (deșeuri de lemn, cenuşă de știulete, stuf etc).

Multiple studii s-au concentrat pe folosirea unor microsfere anorganice, cum ar fi microsferele ceramice sau microsferele din cenuşiile de termocentrală introduse într-o matrice de beton/mortar sau matrice de ciment și argilă.

La nivel național se obțin astfel de mortare cu caracteristici speciale, în care pe langă materiile prime curente (ciment, var, agregat) se utilizează perlitul expandat. Perlitul expandat este un material natural, anorganic, granular. Materia primă este rocă perlitică naturală (rocă vulcanică solidificată în apă). Aceasta se concasează, se macină și se sortează pe fracții granulometrice. Perlitul expandat este obținut prin tratarea termică a rocii perlitice la aprox. 1000°C, în cuptoare speciale. În timpul procesului de fabricație, roca macinată curge sub forma unui fir într-o flacară de gaz. La temperatura de aproximativ 1000°C se produce instantaneu, fenomenul de expandare care constă în creșterea bruscă între 5 și 27 de ori a volumului granulelor. În timpul procesului de expandare umflarea granulelor este însoțită și de spargerea parțială a acestora, rezultând o distribuție granulometrică cuprinsă între 0 - 10 mm.

La nivel național și ținând cont de reglementările de mediu din Uniunea Europenă se pune în discuție utilizarea cenușilor de termocentrală în domeniul materialelor de construcții (fig. 2.1).





(Asociația Europeană a produșilor din arderea cărbunilor)

Din rapoartele ECOBA rezultă că în UE în domeniul construcțiilor se utilizează peste 44% cenușă.

2.1.1 Obiectivele prezentei lucrări

Obiectivul prezentei lucrării de doctorat constă în realizarea unor "sisteme oxidicecompozite utilizate pentru materialele de construcții sau alte aplicații speciale" precum mortare de zidărie și tencuieli, materiale de protecție, în special acoperiri (vopsele, lacuri etc) pentru suprafețe hidrofugante sau chiar superhidrofugante, utilizate în anveloparea și protecția clădirilor, pentru creșterea eficienței energetice cât și a durabilității construcțiilor. Principale caracteristici urmărite ale materialului sunt:

- conductivitate termică scăzută
- stabilitate termică și rezistență la acțiunea radiațiilor IR și UV
- rezistențe în medii agresive industriale
- aderență la suportul pe care se aplică
- aplicabilitate ușoară
- reducător al poluării sonore.

- proprietati hidrofobe si superhidrofobe

Tema abordată în cadrul prezentei lucrări de doctorat presupune mai multe provocări tehnico științifice, cea mai mare provocare constă în *concepția și realizarea unor adaosuri de microsfere anorganice,* pentru sistemul oxidic compozit (SOC.

Selecția și obținerea adaosurilor utilizate în sistemul compozit (mortar de zidărie), presupune obținerea de microsfere anorganice, care să fie compatibile cu compoziția cimentului pentru mortar, să formeze paste stabile, rezistențe mecanice și contracții mici. Mortarul va avea o compoziție special realizată în care vor fi înglobate microsfere anorganice. Alegerea proporției optime de adaosuri va permite realizarea proprietăților impuse *sistemul oxidic compozit (SOC)* - stabilitate termică ridicată, rezistență la radiațiile IR, UV și de absorbție a poluării sonore.

Cercetarea s-a concentrat asupra următoarelor direcții:

- caracterizarea fizico-chimică a microsferelor utilizate ca adaosuri în mortare;

- caracterizarea structurală și microstructurală a microsferelor; corelarea microstructurii (structura porilor) cu propritățile termice ale mortarelor

- caracterizarea termică a mortarelor cu adaos de microasfere; corelarea microstructurii și a cantității de adaos de microsfere.

2.1.2 Studii experimentale de obținere a microsferelor anorganice utilizate ca adaosuri în sisteme oxidice compozite

2.1.2.1 Introducere

03

Microsferele anorganice sunt particule sferice cu cavitate interioară, ele au dimensiuni micronice și submicronice, iar peretele cavității este de ordinul 10% din diametrul particulei. Cavitatea microsferelor este vidată, realizându-se o cavitate tip "termos", cu posibilitatea realizării unei bariere termice și acustice în matricea de beton/mortar sau matrice de ciment.

Cenuşa de termocentrală prezintă o compoziție chimică asemănătoare cu a cimentului Portland. Aceasta se definește ca un material silicios sau silicios – aluminos, care în prezența umidității, reacționează cu hidroxidul de calciu la temperaturi obișnuite cu formarea de compuși care posedă proprietăți de ciment (caracter puzzolanic).

Conform Societății Americane pentru Testare și Materiale (ASTM 618-03) cenușile se clasifică în :

- Clasa F care conține sub 15 % CaO și mai mult de 70% SiO₂, Al₂O₃ și Fe₂O₃, sunt cenuși ce rezultă în urma arderii cărbunelui de tip huilă;

- Clasa C conține mai mult de 15%, chiar până 30% CaO. Creșterea CaO poate da caracteristici de auto-întărire a materialului, sunt cenuși ce rezultă în urma arderii cărbunelui de tip lignit.

Conform standardului SR EN 197-1/2011, cenușile utilizate ca adaos la măcinarea cimentului sunt clasificate în :

 Clasa V cenuşi de natură silicioasă este similară cu clasa F; această cenuşă este considerată un material ideal pentru betoane şi mortare, deoarece are activitate puzzolană mai mare decât cenuşa din clasa C.

Clasa W cenuși de natură calcică este similară cu clasa C.

În Tabelul 1 este prezentată compoziția chimică a unor cenuși conform ASTM C 618-

2.1.2.2 Lucrări experimentale de obținere a microsferelor ceramice

Există diferite tehnici și metode de sinteză a microsferelor ceramice cu cavitate și anume:

- metoda sol-gel;
- tehnica extracției din emulsii apoase;
- tehnica extracției ionice din emulsie;

- metoda glicotermală;
- generarea de picături cu cavități prin duze;
- piroliza prin pulverizare;
- metoda centrifugală de uscare prin pulverizare;
- tehnici de evaporarea emulsiilor;
- pulverizare în plasmă;
- granulare prin scăderea temperaturii.

2.1.2.3 Mod de lucru

Materiile prime utilizate sunt: Al(NO₃)₃× 9H₂O (Merck, puritate 98,5%), NH₃ 25%, n-heptan, surfactant, trietilamină, solvenți (acetonă, alcool etilic).

pH-ul soluților se măsuară cu pH-metrul CONSORT (model P 901) iar vîscozitatea s-a determinat folosind un vâscozimetru Brookfield (model LVTD III).

2.1.2.4 Etapele tehnologice de obținere a microsferelor ceramice

I. Preparare sol de alumină

II. Prepararea emulsiilor de tip apă-ulei (A/U)

III. Prepararea gelului de microsfere oxidice

Fluxul tehnologic de preparare al microsferelor ceramice este redat în figura următoare 2.2.

I. Preparare sol de alumină



1vol : 4 vol, pH ~4

III. Prepararea gelului de microsfere oxidice



Fig. 2.2 – Fluxul tehnologic de preparare microsfere ceramice

2.1.3 Lucrări experimentale de prelucrare a cenușii de termocentrală

Cenuşa de termocentrală este un produs secundar rezultat în urma arderii cărbunelui în termocentrale și are un preț foarte scăzut, ea conține între 1-3% microsfere cu cavitate. Pentru a putea fi utilizată ca adaosuri în materialele de construcții cenușa se prelucrează tehnologic.

2.1.3.1 Mod de lucru

S-au utilizat două sorturi de cenuși de la termocentrala Turceni (notată cu T) și respectiv cenușă de la termocentrala Govora (notată cuT G).

În vederea eliminării impurităților grosiere din cenușă s-a utilizat un sistem de site, marca Retsch. Prelucrarea cenușilor s-a realizat prin metoda activării chimice și termice, conform etapelor următoare:

Etapă I. Prelucrarea prealabilă a cenușilor a constat în sitarea acestora pe sita de 250 μm.

Etapa II. Etapa următoare a fost activarea chimică, aceasta s-a realizat cu HCl 30%. **Etapa III**. Sorturile granulometrice obținute au fost tratate termic într-un cuptor electric la 600°C și 1000°C, timp de o oră. Probele s-au răcit o dată cu cuptorul.

Etapa IV. În final, cenușile s-au transferat în creuzete și s-au uscat în etuvă la 105°C, timp de 12 ore.

În figura 2.3 sunt prezentate etapele metodei de activare chimico-termică a celor două sorturi de cenusă:



2.2 Caracterizarea microsferelor anorganice utilizate ca adaosuri în sisteme oxidice compozite

Compoziția mineralogică a pulberilor de microsfere ceramice și a cenușii s-a fost determinată utilizând difracția de raze X.

Morfologia precum și topografia probelor a fost examinată la un microscop electronic de tip FESEM-FIB, Auriga Workstation cu ajutorul detectorilor de electroni secundari cel din camera de tip Everhart Thornley cu cupa Faraday – SESI precum si cel din coloană de tip anular – InLens cu o tensiune de accelerare între 2-5 kV.

2.2.1. Caracterizarea microsferelor ceramice

2.2.1.1. Compoziția mineralogică

În figurile 2.4 si 2.5 sunt prezentate difractogramele probelor sintetizate la temperatura de 1170-125 0 C :



Fig.2.4 Spectrul de difracție al probei probei AS 9, sinterizată la temperatura de 1170^oC timp de 2h palier



Fig.2.5 Spectrul de difractie al probei MA 6.1, sinterizată la temperatura de 1250^oC timp de 2h palier

Fazele cristaline identificate prin XRD în microsferele calcinate la temperaturi ridicate sunt prezentate în tabelul 2.2 .

Cod proba	Temperatura de calcinare (ºC)	Timp de palier (h)	Faze cristaline prin analiză RDX	Dimensiunea de cristalit [nm]	Rezultate microscopie optică
AS 9	1170	2	$\begin{array}{l} Al_2O_3 \ predominant \\ Al(Al_{0.83}Si_{1.08}O_{4.85}) - \\ urme \ ortorombic \\ SiO_2 \ - \ urme \ tetragonal \end{array}$	-	Particule neregulate, aciculare
MA 6.1	1250	1	α Al ₂ O ₃ -romboedric	56,8	Sfere aglomerate (10- 500µm)

 Tabelul 2.2 Caracteristici structurale microsfere ceramice

2.2.1.2 Microstructură

În figurile următoare sunt prezentate micrografiile pentru probele de microsfere ceramice, notate M8, M9 și M15.











(c) Micrografie de electroni secundari morfologia (d) Micrografie de electroni secundari morfologia pulberii de microsfere ceramice-detectorul SESI, la pulberii de microsfere ceramice-detectorul SESI, la magnificația de 1000X-imagine de ansamblu magnificația de 1000X-cu determinareaq de dimensiuni Fig.2.9 Imagini de microscopie electronică a microsferelor anorganice: (a), (b) de tip PS și (c), (d) de tip PR

Imaginile SEM ale probelor de Al₂O₃ cu determinarea grosimii de perete al microsferelor de ceramica precum si determinarea dimensiunilor acestor microsfere.

2.2.1.3 Densitatea pulberii de microsfere ceramice

Densitatea pulberii de microsfere ceramice arsă la 1200°C, este de 3,46 g /cm³ și reprezintă 87,15% din densitatea teoretică, fapt ce demonstreză că aceste particule sunt cu cavitate interioară.

2.2.2. Caracterizarea cenușii volante

2.2.2.1 Caracterizarea fizico-chimică

Caracterizările fizice efectuate pe cele două cenuși de la termocentrala Turceni (T) și de la termocentrala Govora (G) sunt: determinarea umidității, distribuție granulometrică și pierderea la calcinare .

2.2.2.1.1. Caracterizări fizice

Distribuțiea granulometrică

Pentru a urmării eficiența clasării s-a determinat distribuția granulometrică a cenușii brute și a fracției trecute pe sita de 32 μ m. Distribuția granulometrică a celor două cenuși este prezentată prin curba granulometrică din fig. 2.10.



Fig.2.10. Distribuția granulometrică corespunzătoare problor de cenușă a-cenușă brută, b-cenușă clasată

De asemenea, s-a determinat și diametrul median D_{50} care reprezintă dimensiunea particulelor pentru care 50% din volumul probei are particule cu diametrul mai mare decât această valoare și 50% din volumul probei are particule cu diametrul mai mic decât această valoare.

În cazul cenușii clasate această valoare este de 13,802 μ m comparativ cu valoarea determinată pentru cenușa brută care a fost de 35,199 μ m. Se observă o scădere de cca. 3 ori a diametrului median al particulelor de cenușă fină.

➡ Conținutul de substanțe volatile din cenuşă s-a determinat prin pierdere la calcinare (P.C.) la 800°C. P.C. este una dintre proprietățile importante pentru utilizarea unei cenuşi, ea trebuie să fie mai mică de 7% pentru a putea fii utilizată ca adaos într-un ciment sau mortar.

Culoarea cenuşilor este una dintre caracteristicile fizice calitative, care ne dă informații despre cantitatea de carbon conținut. În funcție de natura și cantitatea de cărbune nears culoarea cenuşilor variază de la gri la negru. Culoarea deschisă a unei cenuşi ne prezintă o cenuşă cu o cantitate mai mare de CaO, iar culoarea mai închisă este pentru o cenuşă cu un conținut mai mare de carbon. Culoarea maron a cenuşii ne indică o cantităte mare de oxizi de fier (Tabelul 2.3).

Cod	Caracteristici fizice								
probă analizată	Umiditate (%)	Densitate vrac (kg/m ³)	R 70 (%)	R 50 (%)	P.C. (%)	Culoare			
Т	0,12	676	10,5	36,6	1,89	Gri închis			
G	0,08	418	9,85	71,5	2,31	Gri deschis			

 Tabelul 2.3.
 Caracteristici fizice ale cenușilor de la CET Turceni și CET Govora

2.2.2.1.2. Caracterizări chimice

Rezultatele analizei chimice sunt prezentate în tabelul 2.4.

Tabelul 2.4.	Caracteristici	chimice	ale cenus	silor activate	e termic s	i chimic
1 abciul 2.4.	Curacteristici	chinice	are conta	inor activate	/ terme ş	

				Compoziția oxidică (%)							$\Sigma =$ SiO ₂
Cod proba	Activar e	· Finețe (μm)	ρ (kg/m ³)	SiO2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O 3	CaO	MgO	SO ₃	K2O	+ Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O
											3
T-4	-	< 50 µm	167,3	40,29	14,37	19,52	16,06	2,02	3,30	2,90	74,18
Tt-2	600°C	>70 μm	166,6	41,67	14,29	19,39	15,15	2,31	2,45	2,89	75,35
Tt-3	600°C	< 70 µm	-	44,72	19,53	12,67	11,96	4,79	2,65	2,04	76,92
Tt-4	600°C	< 50 µm	169,2	41,15	14,33	19,62	15,19	2,21	2,33	2,91	75,10
Tat-4	600°C+ HCl	< 50 µm	137,4	65,71	16,95	7,14	3,38	2,79	-	2,40	89,80

Tat- 2	1000°C +HCl	< 50 µm	-	55,19	14,74	13,54	8,19	1,66	1,43	3,51	83,47
GI3	-	< 50 μm	139,7	49,49	21,18	11,78	8,37	3,59	1,56	2,27	82,45
GI3-t	600°C	< 50 μm	137,7	43,66	15,42	19,78	11,88	1,77	1,81	3,07	78,86
GI3-at	600°C+ HCl	< 50 µm	135,2	67,84	14,85	7,61	3,07	1,20	0,17	3,18	90,03
GI3-at	1000°C +HCl	< 50 µm	-	49,14	17,82	12,66	11,32	2,25	1,12	3,11	79,62

Legendă: T = cenușă Turceni

G = cenușă Govora

a = activare chimică

t = activare termică

Rezultatele obținute ne arată că după activarea termică și chimică cenușile se încadrează în clasa V (similar clasa F) cenuși de natura silicioasă. Conform SR EN 197-1/2011, suma oxizilor $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ este mai mare de 70%. Se observă că, probele tratate termic și chimic au un conținut mai mare de SiO_2 .

Probele din ambele sorturi de cenuşă au densități ce variază între 135,2-169,2 kg/m³, iar probele tratate chimic și termic la 600°C au cele mai mici densități. Cenuşa de Turceni cu finețea de < 50 µm are densitatea 137,4 kg/m³, iar cenuşa Govora cu finețea de < 50 µm are densități mici ale acestor cenuși obținute în urma activării termice și chimice ne evidențiază prezența micro si nanosferelor . Astfel, aceste cenuși pot fi utilizate ca adaos în realizarea sistemelor de mortare compozite SMCM .

2.2.2.2 Compoziția mineralogică

Difractogramele probelor de cenuşă Turceni activate termic la 600° C cu granulometrii diferite sunt prezentate în figurile 2.11-2.13. Din analiza difractogramelor rezultă ca faze predominant cristaline, α cuarț hexagonal și tetragonal, sau combinații ale SiO₂ cu Al₂O₃, CaO. Alți compuși sunt oxidul de fier, sau combinații de Mg și SiO₂.



cristalografice



Fig.2.13. Difractograma probei Tt - 3 (> 50 μm) cu determinarea fazelor cristalografice

În figura 2.14, este prezentată difractograma probei activate termic la 600°C și chimic, se observă prezența majoritară a fazei de cuarț cu urme de silicat de calciu (anortit) și hematit.



Fig.2.14. Difractograma probei Tat -4 (< 50 μm) cu determinarea fazelor cristalografice

În cazul probelor activate chimic și termic la o temperatură ridicată (1000 °C), se observă formarea majoritară a SiO₂ sub formă hexagonală și formarea de silicați de calciu și alumină sub formă de anortit, mulit, conform difractogramei din figura 2.15.



Fig.2.15. Difractograma probei Tat - 2 (> 50 μm) cu determinarea fazelor cristalografice

Din analiza difractogramelor din figurile 2.15, 2.16 și 2.17 arată că o dată cu activarea termică și chimică a probelor se observă prezența unor faze cristaline, predominant SiO_2 cuarț și SiO_2 în combinație cu Al_2O_3 și CaO sub forma de anortit .



Fig.2.16. Difractograma probei GI3-t (< 50 μm) cu determinarea fazelor cristalografice



Fig.2.17. Difractograma probei GI3-at (< 50 μm) cu determinarea fazelor cristalografice

Se poate concluziona că, nu există diferențe semnificative între probele de cenușă, în toate probele majoritară este faza de cuarț, insoțită de alte faze cristaline specifice compușilor mulit, anortit, hematit.

2.2.2.3 Spectroscopie Raman

Spectroscopia Raman este o tehnică spectroscopică, care este utilizată pentru a studia modurile de vibrație și de rotație ale moleculelor excitate ale unui material. Vibrațiile moleculelor pot să aibă loc în domeniul vizibil, infraroșu apropiat sau în apropierea radiațiilor ultraviolete. Undele laser interacționează cu vibrațiile moleculare din materialul analizat și are ca rezultat o schimbare a energiei fotonilor. Schimbare de energie sau modificare este o funcție caracteristică a modurilor de vibrație ale unei molecule și datorită acestor fenomene se realizează caracterizarea materialului studiat.

Valorile lungimilor de undă (cm ⁻¹)	Corespondență spectrală
199, 257, 464	Quartz (α - SiO ₂)
216, 325, 645	Oxizi de Fe (Fe ² -Fe ³ - ₂ O ₄)
234, 292, 406, 498, 620	Hematită
213, 289, 343, 531, 658	Magnetită
492, 1011, 1107	$Fe_2(SO_4)_3$
145, 289, 715, 1080	Calcit (CaCO ₃)
688	Al ₂ O ₃
726	Vibrație Al-O
1329-1350 (banda D), 1582-1603 (banda	Material carbonic
G)	
1500	C-0
3330	Vibrație OH [Al (OH)3]
3636	Vibrație OH [Ca (OH) ₂]

Tabelul 2.5. Principale vîrfuri ale benzilor spectrale ale componentelor găsite în spectrele Raman ale microsferelor din cenușa de termocentrală

2.2.2.4 Caracterizarea microstructurală

S-a determinat morfologia și pe probe de cenușă neprelucrată termic sau chimic, rezultatele sunt prezentate în următoarele figuri.



Fig. 2.24. (a) Micrografie de electroni secundaridetectorul SE, la magnificația de 4000X imagine de ansamblu a particulelor din cenușă grosieră cu determinare de dimensiuni

Fig. 2.25. Micrografie de electroni secundari– detectorul SE, la magnificația de 4000X imagine de ansamblu a particulelor din cenușă fracția 32 µm cu determinare de dimensiuni





Imaginile SEM ce arata o morfologie de tip sferic cu cavitate cu pereti foarte subtiri.

Analizele EDS ce pun in evidenta elemntele ce constituie cenusile analizate cu distributia elementala de suprafata –cartografierea elemntelor constituent.



Fig.2.28. Micrografiile particulelor din cenușă fracția 50 µm



(a) Micrografie de electroni secundari morfologia	(b) Micrografie de electroni secundari morfologia
pulberii de microsfere de cenușă-detectorul SESI,	pulberii de microsfere de cenușă-detectorul SESI,
la magnificația de 100X imagine de ansamblu	la magnificația de 5000X imagine de detaliu
Fig. 2.29 Micrografiile probei de cenusă Tt-4	







 (a) Micrografie de electroni secundari morfologia pulberii de microsfere de cenuşă– detectorul SESI, la magnificația de 100X imagine de ansamblu (b) Micrografie de electroni secundari morfologia pulberii de microsfere de cenuşă-detectorul SESI, la magnificatia de 1000X imagine de ansamblu

Fig 2.31. Micrografiile probei Tat-3







Imaginile SEM ce arata morfologia probelor analizate ce indeplinesc sunt in general de tip sferoidic cu cavitate (goale pe interior)

2.2.2.5 Investigații de analiza termică



Fig. 2.35. Curbele TG, DTG și DTA pentru proba de cenușă de Govora 2.2.5.2 Analiză termică a cenușii din halda de la CET Turceni



Fig. 2.35. Curbele TG, DTG și DTA pentru proba de cenușă de Turceni Cele doua termograme arata comportarea termica a cenusilor de Govora si Turceni cu descompunerea compusilor constituenti.

2.3 Experimentări privind sinteza de nanoparticule de SiO2 prin metoda sol-gel

2.3.1 Prepararea inițialăde nanoparticule de SiO2 (particule fine) prin metoda Stöber

2.3.1.1 MOD DE LUCRU

2.3.2 Prepararea de nanoparticule de SiO₂ prin metoda sol-gel

2.3.2.1 Sinteza nanoparticulelor de SiO₂ prin metoda sol-gel varianta de sinteza III(a)



prin metoda sol-gel varianta III(a)

2.3.2.2 Sinteza nanoparticulelor de SiO₂ prin metoda sol-gel varianta de sinteza III (b)



2.3.2.3 Sinteza nanoparticulelor de SiO₂ prin metoda sol-gel varianta de sinteză III (c)

2.3.3 Prepararea de nanoparticule de SiO₂ prin metoda Stöber cu funcționalizarea acestor particule fine

2.3.4 Experimentări privind activarea gruparilor hidroxil (OH) de pe suprafața nanoparticulelor de SiO₂ în vederea funcționalizării cu silani

2.3.5 Hidroliza nanoparticulelor de SiO₂

2.3.6 Eliminarea urmelor de apă adsorbită pe suprafața prin uscarea nanoparticulelor de SiO₂ în vid la temperatură

2.4 Caracterizare avansată a nanoparticulelor de SiO₂ cu proprietăți adecvate pentru modificarea hidrofobă a suprafeței

2.4.1. Caracterizarea structurala prin difractie de raze X (XRD)








Difractogramele XRD ce arata caracterul amorf al matricii de SiO2 al probelor analizate

2.4.2 Caracterizarea compoziționala a nanopulberilor SiO₂ preparate



Fig. 2.72 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂ preparate prin metoda Stöber (cod proba SO)

Tabel 2.6. Compoziția chimică a probei de nanopulberi SiO₂ (cod proba SO), exprimată în oxizi

Formula	Ζ	Concentratia	Linia spectrala	Intensitatea	Eroarea statistică	Limita
			cea mai intensa	netă	de masura	minimă de
						detecție
SiO ₂	14	99,86 %	Si KA1-HR-Tr	73,41	0,661 %	104,1 PPM
$Fe_2O_3^*$	26	0,13 %	Fe KA1-HR-Tr	1,512	5,91 %	24,9 PPM

*) prezenta Fe se datoreaza faptului ca fiind putina pulbere in nacela pentru analiza, analizorul echipamentului sesizeaza Fe din recipient.



Fig. 2.73 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda Stöber (cod proba S12)

Tabel 2.7 Compoziția chimică a probei de nanopulberi SiO₂ (cod proba S12), exprimată în oxizi

Formula	Z	Concentratia	Linia spectrala	Intensitatea	Eroarea	Limita
			cea mai intensa	neta	statistica de	minima de
					masura	detectie
SiO ₂	14	99,91 %	Si KA1-HR-Tr	130,7	0,495 %	114,2 PPM

Tabel 2.8. Compoziția chimică a probei de nanopulberi SiO₂ (cod proba S13), exprimată în oxizi

Formula	Z	Concentratia	Linia spectrala cea mai intensa	Intensitatea neta	Eroarea statistica de	Limita minima de
					masura	detectie
SiO ₂	14	99,91 %	Si KA1-HR-Tr	128,9	0,498 %	117,9 PPM



Fig. 2.74 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda Stöber (cod proba S13)



Fig. 2.75 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda Stöber (cod proba S21)

Tabel 2.9 Compozitia chimica a probei de nanopulberi SiO₂ (cod proba S21), exprimata in oxizi

Formula	Z	Concentratia	Linia spectrala cea mai intensa	Intensitatea neta	Eroarea statistica de	Limita minima de
					masura	detectie
SiO ₂	14	99,98 %	Si KA1-HR-Tr	110,3	0,539 %	128,6 PPM

Tabel 2.10. Compoziția chimică a probei de nanopulberi SiO₂ (cod proba S22), exprimata in oxizi

Formula	Z	Concentratia	Linia spectrala cea mai intensa	Intensitatea neta	Eroarea statistica de masura	Limita minima de detectie
SiO ₂	14	99,86 %	Si KA1-HR-Tr	99,22	0,568 %	124,1 PPM



Fig. 2.76 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda Stöber (cod proba S22)



Fig. 2.77 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda sol-gel (cod proba SiO₂ IIIa)

Tabel 2.11 Compozitia chimica a probei de nanopulberi SiO_2 (cod proba SiO_2 IIIa), exprimata in oxizi

Formula	Nr.atomic	Concentratia	Linia spectrala cea mai intensa	Eroarea statistica	Limita minima de detectie
SiO ₂	14	100,00 %	Si KA1-HR-Tr	0,600 %	



Fig. 2.78 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda sol-gel (cod proba SiO₂ IIIa-600°C)

Tabel 2.12	. Compozitia	chimica a	a probei	de na	anopulberi	SiO ₂	(cod	proba	SiO ₂	IIIa-600	°С),
exprimata i	n oxizi										

Formula	Nr.atomic	Concentratia	Linia spectrala cea mai intensa	Eroarea statistica	Limita minima de detectie
SiO ₂	14	99,99 %	Si KA1-HR-Tr	0,566 %	106,1 PPM
Tabel 2.13. Compozitia chimica a probei de nanopulberi SiO ₂ (cod proba SiO ₂ IIIb),					

exprimata in oxizi Limita minima de Linia spectrala cea Eroarea Formula Nr.atomic Concentratia mai intensa statistica detectie 14 99,92 % Si KA1-HR-Tr SiO_2 0,569 % 128,9 PPM



Fig. 2.79 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda sol-gel (cod proba SiO₂ IIIb)

Tabel 2.14. Compozitia chimica a probei de nanopulberi SiO₂ (cod proba SiO₂ IIIb-600°C), exprimata in oxizi

Formula	Nr. atomic	Concentratia	Linia spectrala cea mai intensa	Eroarea statistica	Limita minima de detectie
SiO ₂	14	99,81 %	Si KA1-HR-Tr	0,917%	105,2 PPM



Fig. 2.80 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda sol-gel (cod proba SiO₂ IIIb-600°C)



Fig. 2.81 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda sol-gel (cod proba SiO₂ IIIc)

Tabel 2.15. Compozitia chimica a probei de nanopulberi SiO_2 (cod proba SiO_2 IIIc), exprimata in oxizi



Fig. 2.82 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂, preparate prin metoda sol-gel (cod proba SiO₂ IIIc-600°C)

Tabel 2.16. Compozitia chimica a probei de nanopulberi SiO₂ (cod proba SiO₂ IIIc-600°C), exprimata in oxizi

Formula Nr.atomic	Concentratio	Linia spectrala cea	Eroarea	Limita minima de	
	INF.atomic	Concentratia	mai intensa	statistica	detectie
SiO ₂	14	99,88 %	Si KA1-HR-Tr	0,607 %	127,4 PPM

Nota: Liniile spectrale marcate cu rosu si neetichetate sunt specifice radiatiei X caracteristica elementului Rhodiu (utilizat ca anod in tubul de raze X folosit ca sursa de radiatii).

Spectrele si compozitiile probelor analizate prin tehnica XRF ce arata o compozitie de concentratie de puritate peste 99,5 de SiO₂.

2.4.3. Caracterizarea morfologica prin microscopie electronica de baleiaj (SEM):









spectrul de compoziție semicantitativă achiziționate pe aceeasi microarie 2, evidențiată in micrografia SEM b) (x 100000)













Mg = 20.00 KX 1 µm WD + 4.6 mm EHT = 10.00 kV Signal A = 8ESi Date 39 May 300 Time :123H3 Operator = MV Fill Imaging = SEM Noise Reduction = Pixel Arg. System Vacuum = 6.07# 003 mbar	Mag = 0.00 KX 200 nm W0 = 4.6 mm EHT = 10.00 kV Signal A = SEII Data :29 May 3202 Time :13.28:29 Mag = 0.00 KX 200 nm W0 = 4.6 mm EHT = 10.00 kV Signal A = SEII Data :29 May 3202 Time :13.28:29 Operator = MV Hill Imaging = SEM Notise Reduction = Pixel Avg. System Vacuum = 5.07±0.03 mbar
Fig. 2.129 Proba R SiO2-sol gel - 8 -	Fig. 2.130 Proba R SiO2-sol gel - 8 -
Imagine SEIM a nanoparticuleior (X 20000) Mag=10012 KX 200 mm W0 + 48 mm Erff + 1000 SV Signal A + SEEI Der 20 May 200 Time :1034:27 Moles Reduction = Pixel Arg. System Vacuum = 507+003 mbail	Imagine SEM a nanoparticuleior (X 50000) Record in the second in the se
Fig. 2.131 Proba R SiO2-sol gel – 8 -	Fig. 2.132 Proba R SiO2-sol gel – 8 -
Imagine SEM a nanoparticulelor (x 100000)	Imagine SEM a nanoparticulelor (x 100000)
Mag = 20.00 KX 1 µm W0 = 4.7 mm ErfT = 10.00 kV Signal A = SESI Date 39 May 200 Time :14.00.34 Time Operator = MV FB Imaging = SEM Noise Reduction = Pixel Arg. System Vacuum = 4.32e.403 mbar Time	Mag = 50.00 K X 200 rm WD = 4.7 mm EHT = 10.00 kV Signal A = 9.551 Date 29 May 200 Time :14.00.64 Operator = NV PB Imaging = SM EHT = 10.00 kV Signal A = 9.551 Date 29 May 200 Time :14.00.64 Time :14.00.64 Operator = NV PB Imaging = SM EHT = 10.00 kV Signal A = 9.551 Date 29 May 200 Time :14.00.64 Time :14.00.64
Fig. 2.133 Proba R SiO2-sol gel - 9 -	Fig. 2.134 Proba R SiO2-sol gel - 9 -
Imagine SEM a nanoparticulelor (x 20000)	Imagine SEM a nanoparticulelor (x 50000)



Imaginile SEM care arata morfologia de tip sferic si domeniul dimensional de ordinul sutelor de nm precum si spectrele EDS aferente.

2.4.4. Caracterizarea prin spectroscopie in infrarosu cu transformata Fourier

Cod proba	Lungimea de unda	Atribuire
Cod proba	(cm^{-1})	Autoune
	473	δ_{Si-O} out of plane
	800	δ _{Si-O}
SOL	952	ν _{si-OH}
501	1105	V Si-O-Si
	1636	δ с-о
	3440	ν -οΗ
	473	δ_{Si-O} out of plane
	802	δ _{Si-O}
502	954	ν _{si-OH}
502	1104	V Si-O-Si
	1636	δ _{C-O}
	3422	ν -οΗ
	470	δ_{si-O} out of plane
	797	δ _{Si-O}
III(a)	962	V Si-OH
III(a)	1094	v si-o-si
	1638	δ _{C-O}
	3453	ν -он
	469	δ_{Si-O} out of plane
III(b)	789	δ _{Si-O}
	1078	v si-o-si
	1644	δ _{C-O}
	473	δ_{Si-O} out of plane
III(c)	808	$\delta_{ m Si-O}$
	1107	v _{Si-O-Si}

Tabelul 2.16. Rezultatele analizei FT-IR pe probele de SiO₂ investigate

		3447	ν _{-OH}
--	--	------	------------------

2.4.5 Analiza mărimii particulelor prin difuzia dinamică a luminii DLS Tabelul 2.17. Valorile diametrului hidrodinamic mediu și a deviației standard, raportate la număr (distribuție de mărime multimodală – MSD) pentru nanoparticulele de SiO₂ preparate prin metoda Stöber (lotul 3), funcționalizate cu PFOTS (cod probă: SiO₂ nr. 3 – PFOTS)

1	,, ,	
Cod probă	Număr	D_{MSD} -mediu \pm deviația standard, raportate la număr,
	probă	(nm)
	1	$284,3 \pm 0,027$
SiO ₂ nr. 3 – PFOTS	2	$245,9 \pm 0,027$
	3	$155,6 \pm 0,027$

Tabelul 2.18 Valorile diametrului hidrodinamic mediu și a deviației standard, raportate la număr (distribuție de mărime multimodală – MSD) pentru nanoparticulele de SiO₂ preparate prin metoda Stöber (lotul 7), funcționalizate cu PFOTS (cod probă: SiO₂ nr. 7 – PFOTS)

Cod probă	Număr probă	D _{MSD} -mediu ± deviația standard, raportate la număr, (nm)
SiO ₂ nr. 7 – PFOTS	1	$292,5 \pm 0,027$
	2	$282,9 \pm 0,027$
	3	$275,8 \pm 0,027$

Tabelul 2.19. Valorile diametrului hidrodinamic mediu și a deviației standard, raportate la număr (distribuție de mărime multimodală – MSD) pentru pentru nanoparticulele de SiO₂ preparate de R prin metoda Stöber, funcționalizate cu HMDS (cod probă SiO2 HMDS R)

Cod probă	Număr probă	D_{MSD} -mediu ± deviația standard, raportate la număr,
		(nm)
SiO ₂ HMDS R	1	$148,6 \pm 0,027$
	2	$136,3 \pm 0,027$
	3	$203,1 \pm 0,027$

CAPITOLUL 3

3.1 Consideratii generale:

Astfel, conform cercetărilor efectuate, rezultatele obținute în urma caracterizărilor sunt următoarele:

- 1. Microsfere ceramice (M)
 - compoziție majoritară de α Al₂O₃
 - microsfere cu cavitate cu diametrului exterior între 19,2 39,9 μm şi microsfere cu diametre între 7,6 - 10,9 μm
 - grosimea peretelui microsferelor < 10% din diametrul microsferelor (1,30 μm)
 - densitatea microsferelor de sinteză, $\rho < 3.5 \text{ g/cm}^3$

2. Microsfere din cenușă de termocentrală de la CET Govora (MC)

- compoziție majoritară alumino-silicatică;
- predomină microsferele cu cavitate cu diametrul între 8-17µm sau chiar submicronice (913nm) numite cenosfere;

- grosimea peretelui este aproximativ 1% din diametrul microsferelor
- 3. Microsfere anorganice tip perlit (PR) și pansil (PS)
 - compoziție majoritară silicatică
 - microsfere cu cavitate cu diametre între 1 -3 µm şi microsfere (cenosfere) cu diametre submicronice 550 - 800 nm

Din analiza datelor obținute se observă că:

- microsferele din cenuşă de termocentrală sunt cu cavitate și prezintă dimensiuni mai mici decât microsferele ceramice, cu cât o cenuşă are dimensiuni mici de granule cu atât este mai mai reactivă. Este o cenuşă din clasa F care prezintă capacitatea de a reacționa cu CaO sau Ca(OH) în prezența apei și formarea de produși secundari și se poate utiliza ca adaosuri în betoane, mortare, etc.; Rezultatele de densitate ne demonstrează prezența unor microsfere cu cavitate.

- microsferele anorganice de tip perlit prezintă cele mai mici dimensiuni dintre toate cele patru tipuri de microsfere; față de celelate tipuri de microsfere

În concluzie, în lucrările experimentale de obținere a probelor de mortare pentru zidărie și tencuială am utilizat microsfere din cenușa de termocentrală de la CET Govora (MC) precum și microsfere anorganice de tip perlit (*PR*) și pansil (*PS*).

3.2. Cercetări experimentale privind obținerea sistemelor oxidice compozite utilizate pentru materialele de construcții sau alte aplicații speciale

3.2.1. Introducere

3.2.2. Realizarea probelor de mortar pentru zidărie cu microsfere din cenușă

3.2.2.1. Materiale utilizate și mod de lucru

Materiile prime utilizate pentru obținerea de mortare pentru zidărie cu adaosuri de microsfere au fost:

- Ciment (clincher + gips);
- Nisip;
- Micro –sefere anorganice.

Tabelul 3.3Rețetele de mortare de zidărie

1 ub ciui		le de Liddile
Mortar	Raport liant : agregat	Proportie microsfere
E 1	1:2	-
E 2	1:4	-
M 1-1	1:2	10
M 1-2	1:4	10
M 2-1	1:2	20
M 2-2	1:4	20
M 3-1	1:2	30
M 3-2	1:4	30

3.2.3. Caracterizarea probelor obținute de mortar compozit de zidărie cu adaosuri de microsfere din cenușă

3.2.3.1. Conductivitatea termică

Din analiza rezultatelor din tabelul 3.2 se observă că, proba cu cea mai bună de conductivitate termică este M 1-2, sub 1 W/mK

Tabelul 3.4.Conductivitatea termică a probelor de mortar

Nr. crt.	Proba	Conductivitate termica, λ (W/m x K)
1.	Mortar etalon E 1	1,4329

2.	Mortar etalon E 2	1,1769
3.	Mortar M 1-1	1,1157
4.	Mortar M 1-2	0,9536
5.	Mortar M 2-1	1,3353
6.	Mortar M 2-2	1,2327
7.	Mortar M 3-1	1,2221
8.	Mortar M 3-2	1,1126

Valorile corespunzătoare conductivităților termice au variat în intervalul 0,9536 - 1,4329 W/m x K.

Mortarul cu 10% adaos de microsfere și raport liant : agregat 1 : 4 a prezentat cea mai mică valoare a conductivității termice.



Fig. 3.1. Reprezentarea grafică a comportării din punct de vedere al conductivității termice

3.2.3.2. Caracteristicilor fizice și mecanice

 Tabelul 3.5
 Caracteristicile mortarelor în stare proaspată și întărită

Caracteristicile mortarelor compozite	Mortar E 2	Mortar M 1-2
pentru zidarie		
În stare proaspată		
I. Durata de lucrabilitate, min	205	220
II. Conținut de aer, % vol	13,5	10
III. Conținut cloruri, %	0,00	0,00
În stare întarită		
IV. Rezistența mecanică		
IV1. Rezistența mecanică 28 zile (viteza:		
200N/s)		
Incovoiere, N/mm ²	3,3	3,8
Compresiune, N/mm ²	15,1	18,6
IV2. Rezistența mecanică 28 zile (viteza:		
400N/s)		
Incovoiere, N/mm ²	3,3	3,9
Compresiune, N/mm ²	14,6	17,2
IV3. Rezistența mecanică 56 zile (viteza:		
200N/s)		
Incovoiere, N/mm ²	3,4	4,3
Compresiune, N/mm ²	15,4	19,7
IV4. Rezistența mecanică 56 zile (viteza:		
400N/s)		

Incovoiere, N/mm ²	3,6	4,3	
Compresiune, N/mm ²	15,3	17,9	
Clasa de rezistență	M 15	M 15	
V. Densitatea aparentăa mortarului			
întărit, kg/m ³	1950	2000	
VI. Coeficient absorbție de apă,			
kg/(m ² *min0.5)	0,00	0,00	
VII. Aderența la suport , N/mm ²			
Pentru viteza 0,011-0,025 N/mm ²	0,315- Rupere în	0,696 - Rupere în	
	mortar	mortar	
Pentru viteza 0,026-0,050 N/mm ²	0,597- Rupere în	0,521- Rupere în	
	mortar	mortar	

- Caracterizarea mortarelor în stare proaspată

- Caracterizarea mortarelor în stare întărită

Din punct de vedere al rezistențelor mecanice atât la încovoiere cât și la compresiune valorile mortarului de zidărie compozit sunt superioare celui etalon. Clasa de rezistența a ambelor mortare este M 15 conform SR EN 998-2:2011.



Fig. 3.2. Variația rezistenței la compresiune în funcție de viteza de încercare

3.2.3.3. Caracterizare microstructurală a mortarelor compozite cu microsfere de cenuși Imaginile SEM pentru probele de mortar scot în evidență existența unui material bifazic constând din particule fine de nisip dispersate în matricea liantă care constă în pasta de ciment hidratată.



SESI, la magnificația de 5000 X imagine de
detaliuSESI, la magnificația de 50000 X imagine de
detaliu

Fig.3.3 Micrografiile mostrelor etalon de mortar: (a) imagine de detaliu magnificație de (\times 5000) și (b) de (\times 50 000)



3.2.4 . Realizarea probelor de mortare de zidărie cu adaosuri de pansil (PS) și perlit (PR)

3.2.4.1 Materiale și mod de lucru

Pentru toate mortarele preparate s-a determinat conductivitatea termică. Mortarele cu microsfere P respectiv M a căror valoare a conductivității termice a fost cea mai scăzută au fost caracterizate și din punct de vedere al caracteristicilor fizice și mecanice (stare proaspată și întărită). Rețetele loturilor de mortare compozite cu pansil (P) și respectiv perlit (M) precum și a mortarului etalon sunt prezentate în tabelul 5.

xberur et et morare pentra zitarite				
Mortar	Raport liant : agregat	Proporție microsfere		
		PS	PR	
E	1:4	-	-	
M1PS		10	-	
M2PS	1:4	20	-	
M3PS		30	-	
M1PR		-	10	
M2PR	1:4	-	20	
M3PR		-	30	

Tabelul 3.6Rețetele de mortare pentru zidărie

3.2.4.2. Caracterizare material - pansil și perlit

Pansilul (PS) din punct de vedere mineralogic, după cum se poate observa din spectrul de difracție (figura 3.6), este este constituit din cuarț și mulit. Din punct de vedere al densității aparente aceasta este de $2,19 \text{ g/cm}^3$.



Fig. 3.6. Difractograma pentru microsfere de tip pansil (PS)

Perlitul (PR) este un material anorganic care, din spectrul de difracție (fig 3.7), se poate observa că este complet amorf. Din punct de vedere al densității aparente aceasta este de 2,49 g/cm³.



Fig. 3.7. Difractograma pentru microsfere de tip perlit (PR)

Distribuția granulometrică laser a celor doua materiale este prezentată prin curbele granulometrice din figura 7.



Fig 3.8. Distribuția granulometrică: (a) pansil (proba 88) și (b) perlit (proba 87)

b)

Comparând curbele granulometrice se poate observa finetea mai avansală a pansilului față de perlit.

De asemenea s-a determinat și diametrul median D50 care reprezintă dimensiunea particulelor pentru care 50% din volumul probei are particule cu diametrul mai mare decât această valoare și 50% din volumul probei are particule cu diametrul mai mic decât această valoare. In cazul pansilului această valoare este de 5,418 um in timp ce D50 corespunzător perlitului a fost de 70,286 µm.

3.2.5 Caracterizarea probelor de mortar compozit pentru zidărie cu pansil (PS) și perlit (\mathbf{PR})

Pentru a urmări influența microsferelor asupra caracteristicilor mortarelor compozite și corelarea caracteristici microsfere - mortar s-a avut în vedere compararea caracteristicilor acestora față de caracteristicile unui mortar preparat fără microsfere, mortar considerat etalon.

Mortarele au fost caracterizate din punct de vedere al condutivității termice și al caracteristicilor fizico-mecanice.

3.2.5.1. Conductivitatea termică

Variatia conductivității termice, funcție de tipul și proporția de microsfere, pentru cele 7 rețete de mortar de zidărie sunt reprezentate grafic în figura 3.9.



Fig 3.9. Variația conductivității termice, funcție de tipul și proporția de microsfere Din figura 3.9 se observă că valoarea conductivității este inflențată de proporția și tipul de microsfere. Cele mai bune valori ale conductivității se obțin în cazul mortarelor cu 30% microsfere. Cresterea proportiei de microsfere conduce la scăderea conductivității termice ceea ce conferă materialului o capacitate de izolare mai bună. Analizând valorile conductivitătiilor mortarelor realizate cu pansil (MP) comparativ cu cele ale mortarelor realizate cu perlit (P) se poate observa, pentru toate procentele utilizate, o eficiență termică mai bună a microsferelor de tip P (perlit).

3.2.5.1. Caracterizarea din punct de vedere fizic și mecanic

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.7 comparativ cu cele ale mortarului etalon (fără microsfere).

Tabelul 3. 7 Caracteristicile mortarelor in stare proaspata și intarită				
Caracteristicile mortarelor	Proba	Proba	Proba mortar	
compozite pentru zidărie	etalon (E)	mortar (M3P)	(M3MP)	
In stare proaspătă				
I. Durata de lucrabilitate, min	200	100	100	
II. Conținut de aer, % vol	13,5	8,5	3,0	
III. Conținut cloruri, %	0,00	0,011	0,005	
In stare intarita				
IV. Rezistența mecanică				

IV1. Rezistența mecanică 28 zile (viteza: 200N/s)					
Incovoiere, N/mm ²	3,2	3,9		4,4	
Compresiune, N/mm ²	15,2	14,8	18,0		
IV2. Rezistenta r	necanica 28 zile	(viteza: 400N/s)			
Incovoiere, N/mm ²	3,3	3,9		4,1	
Compresiune, N/mm ²	14,6	14,2		17,8	
IV3. Rezistenta r	necanica 56 zile	(viteza: 200N/s)			
Incovoiere, N/mm ²	3,5	4,2		4,5	
Compresiune, N/mm ²	15,4	15,8	18,4		
IV4. Rezistenta mecanica 56 zile (viteza: 400N/s)					
Incovoiere, N/mm ²	3,7	4,1	4,3		
Compresiune, N/mm ²	15,3	15,6	17,9		
Clasa de rezistenta	M 15	M 15	M 15		
V. Densitatea aparenta a	1980	1610	2090		
mortarului intarit, kg/m ³					
VI. Coeficient de absorbție a apei	e absorbție a apei				
datorată acțiunii capilare,			0,10		
kg/(m ² ·min ^{0,5})	0,00	0,06			
VII. Aderenta la suport, N/mm ²					
Pentru viteza 0,011-0,025 N/mm ²	0,320	0,400	ntar 0,436		
	Rupere in	Rupere in mor			
	mortar		mortar		
Pentru viteza 0,026-0,050 N/mm ²	0,605	0.200	0,25		
	Rupere in	Bupere in mor	tor	Rupere in	
	mortar	Rupere in mortar		mortar	

Rezistențele mecanice la compresiune, după cum se observa din tabelul 3.7, scad odată cu creșterea vitezei de încercare atât în cazul mortarului etalon cât și în cazul mortarelor cu microsfere. Mortarele se incadreaza in clasa de rezistență M15.

3.2.5.2. Caracterizarea microstructurală

În figurile următoare sunt prezentate imaginile de microscopie electronică efectuate pe probele de mortare cu adaous de microsfere anorganice (pansil, perlit și cenușă).



detectorul SESI, la magnificația de 1000 X imagine de ansamblu



(c) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlit– detectorul SESI, la magnificația de 5000 X imagine de detaliu detectorul SESI, la magnificația de 1000 X imagine de ansamblu



(d) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlitdetectorul SESI, la magnificația de 5000 X imagine de detaliu





(e) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlit– detectorul SESI, la magnificația de 20000 X imagine de detaliu cu determinare de dimensiuni perete (f) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlit– detectorul SESI, la magnificația de 20000 X imagine de detaliu cu determinare dimensiuni perete

Fig.3.10. Micrografiile probe de mortar M1PR cu adaos de perlit: (a), (b) imagine de ansamblu x 1000; (c), (d) imagine de ansamblu x 5000; (e), (d) imagine detaliu x 20 000









(c) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlit– detectorul SESI, la magnificația de 5000 X imagine de detaliu

(d) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlit– detectorul SESI, la magnificația de 5000 X imagine de detaliu



(e) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlit– detectorul SESI, la magnificația de 20000 X imagine de detaliu (f) Micrografie de electroni secundari morfologia mortarului cu adaos de perlit– detectorul SESI, la magnificația de 5000 X imagine de detaliu

Fig.3.12. Imagini de microscopie electronică mostre de mortar **M2PR cu** adaos de perlit: (a), (b) imagine de ansamblu x 1000; (c), (d) imagine de detaliu x 5000; (e), (d) imagine detaliu x 20 000





imagine de ansamblu	SESI, la magnificația de 20000 X imagine				
	perete				

Fig.3.14. Microgarfiile probelor de mortar **M3PR cu** adaos de perlit: (a), (b), (c) imagine de ansamblu x 1000; (d) imagine detaliu x 20 000









Imaginile de microscopie electronică (figurile 3.10-3.15) pe probele șlefuite din seria M1PS,M2PS si M3PS, respectiv M1PR, M2PR si M3PR arată o distributie a microsferelor relativ uniformă, ce prezintă cavitate, cu grosimi de pereți între 0,5 microni și maxim 3 microni clar definite și identificate pe suprafața de material studiată care în marea majoritate și-au păstrat forma sferică/sferoidică, agregate mari (nisip cuarț) peste zeci de microni precum și prezența de cristalite hexagonale ce reprezintă portlandit (CH). De asemenea imaginile SEM mai arată o structură fară crăpături sau pori comunicanți

3.2.5.3. Concluzii privind caracterizarea probelor de mortare de zidărie cu adaosuri de pansil și perlit

Principalele concluzii desprinse din lucrările întreprinse sunt:

- Valorile corespunzătoare conductivităților termice a mortarelor cu microsfere au variat în intervalul 0,2766 – 1,0776 W/m K;
- În cazul mortarelor cu microsfere de tip MP (pansil) și P (perlit), creșterea proporției de microsfere conduce la scăderea conductivității termice;
- Mortarul cu 30% adaos de microsfere de tip P (perlit) a prezentat cea mai mică valoare a conductivității termice (0,2766 W/m·K);
- Prezența microsferelor în rețeta mortarelor determină scăderea conținutului de aer;
- Clasa de rezistență a mortarelor cu microsfere este M 15;
- Din punct de vedere al aderenței, toate ruperile au fost coezive.

După stabilirea caracteristicilor de mortar de tencuială cu microsfere anorganice au

fost efectuate încercări pentru optimizarea compoziției și caracterizarea materialului rezultat. În efectuarea lucrărilor experimentale au fost considerate următoarele aspecte:

in electuarea incrarnor experimentale au tost considerate urmatoarere aspecte

- mortarele preparate cu microsfere să aibă o conductivitate termică redusă;

- adaosul de microsfere sa nu duca la diminuarea proprietatilor de lucrabilitate ale mortarului proaspat;

- sa fie îndeplinite cerințele specifice mortarelor de tencuială obișnuite.

3.2.6. Realizarea probelor de mortar pentru *tencuială cu adaosuri de microsfere tip perlit (P) și microsfere din cenușă (MC)*

3.2.6.1. Materiale și mod de lucru

S-au efectuat lucrări experimentale pentru obținerea de mortare de tencuială cu microsfere anorganice, perlit (P) și microsfere din cenușă (MC).

Materiale:

🄶 Ciment

Cimentul utilizat este de tip CEM I 42.5R, identic cu cel folosit la mortarul de zidărie.

🔶 Aditiv- Domolit

Aditivul DOMOLIT este un aditiv folosit pentru întârzierea realizării prizei și pentru creșterea plastifierii mortarelor. Lucrabilitatea mortarului este asigurată prin generarea unor bule mici de aer; dozajul utilizat este de ~1L aditiv la un metru cub de mortar.

Microsfere - Au fost utilizate microsfere din cenuşă (MC) în procent de 10%
 Tabelul 3.8. Caracteristicile microsferelor utilizate

Caracteristica	Microsfere tip MC			
Densitate absolută (mg/m ³)	2,31			
Densitate aparentă în stare uscată	2,18			
(mg/m^3)				
Densitatea în vrac (mg/m^3)	275			
Volum intergranular+ pori deschisi (%)	36,3			

În experimentările de optimizare a compoziției s-a utilizat și *microsfere de tip perlit* (P) pentru înlocuirea nisipului și diminuarea densității și în consecință a conductivității termice.

Au fost utilizat sortimentul P40 (din rațiuni de scădere a densității totale) și un perlit foarte fin. Caracterizările microsferelor de tip perlit (P) sunt prezentate în tabelul 3.9.

Tabelul 3.9. Caracteristicile microsferelor de tip P folosite

Caracteristica	Perlit 40	Perlit fin	
Densitate absolută (Mg/m ³)	2,11	2,11	
Densitate aparenta în stare uscată (Mg/m ³)	0,56	-	
Densitatea în vrac (Mg/m ³)	0,080	0,057	
Volum intergranular+ pori deschiși (%)	71,7	78,2	

în probele de mortare

Mod de lucru

În elaborarea rețetelor s-a pornit de la constatarea experimentală că adaosul optim de microsfere tip MC este în jurul a 10%. Au fost elaborate mai multe rețete din care a fost eliminat perlitul grosier, mai dens, fiind înlocuit cu perlit mai fin P40. Dozajul de ciment a fost micșorat în trepte pentru selectarea unei compoziții cu caracteristici optime. S-a pornit de la un dozaj de ciment de 450kg/m³ care a fost redus treptat până la 250kg/m³.

Pentru îmbunătățirea lucrabilității mortarului a fost adaugat un aditiv pentru mortar al cărui rol a fost în general cel de generator de pori de aer.

Rețelele de mortar compozit pentru zidărie realizate sunt prezentate in tabelul 3.10.

S-a urmarit obținerea unei consisțente în domeniul 200±35mm, determinate cu masa de răspândire. Apa a fost adaugată pînă la obținerea consistenței dorite.

Tabelul 3.10	Compoziția reală a mortarului						
Component	MC45	MC40	MC35	MC30	MC25		
Ciment (kg/m ³)	450	400	350	300	250		
Apa (kg/m ³)	405	400	395	385	380		
Aditiv (kg/m ³)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1		
Perlit P40 (kg/m ³)	50	50	50	50	50		
Perlit fin (kg/m ³)	50	50	50	50	50		
Microsfere din cenusă - MC (kg/m ³)	30	30	30	30	30		

3.2.6.2. Caracterizarea din punct de vedere fizic și mecanic

- În stare proaspătă :

Proprietățile de interes ale mortarului proaspăt sunt :

- Densitatea, conform SR EN 1015-6;
- Continutul de aer, conform SR EN 1015-7;
- Consistența, conform SR EN 1015-3.

Rețetele realizate au fost testate, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11. Proprietățile mortarelor realizate

Caracteristica	MC45	MC40	MC35	MC30	MC25
Densitate (kg/m ³)	990	930	880	820	760
Consistență (mm)	185	190	180	190	185

- În stare întărită:

Au fost determinate proprietățile de interes pentru mortarele întărite, prezentate în tabelul 3.12.

Tabelul 3.12. Proprietățile mortarelor întărite

Caracteristica	MC45	MC40	MC35	MC30	MC25
Densitatea in stare uscata (kg/m ³) SR EN 1015-	620	570			
10			530	470	430
Rezistenta la compresiune (N/mm ²) SR EN	2,8	2,0	1,3	1,0	0,8
1015-11					
Coeficient de capilaritate $(kg/(m^2xmin^{0.5}) SR)$	0,32	0,35	0,39	0,58	0,85
EN 1015-18					
Conductivitatea termica (W/mK) SR EN 12664	0,2567	0,2043	0,1874	0,1645	0,1536

Variația densității cu dozajul de ciment este prezentată în figura 3.20. Densitățile sunt în domeniul de densitate specific BCA și sensibil mai mici decât ale zidăriei de căramidă.



Fig. 3.20. Variația densității cu dozajul de ciment

Variația rezistenței la compresiune cu dozajul de ciment este prezentată în figura 3.21. Rezistențele la compresiune scad semnificativ pentru dozaje mai mici de ciment, încadrânduse în clasa CS I de rezistență (0,4-2,5MPa).






În figura 3.22 este prezentată variația coeficientului de capilaritate cu dozajul de ciment. Coeficientul de capilaritate crește spre dozaje mai mici de ciment, unele dintre valori încadrându-se în clasa W1 ($<0,4kg/m^2min^{1/2}$).

Variația coeficientului de conductivitate termică cu dozajul de ciment este prezentată în figura 3.23. Din analiza fig. 3.23 se observă că, coeficientul de conductivitate termică scade odată cu densitatea și cu dozajul de ciment, valorile pentru unele compoziții încadrându-se în clasa T2 (<0,2W/mK).



Fig. 3.23. Variația coeficientului de conductivitate termică cu dozajul de ciment 3.2.6.3. Concluzii privind caracterizarea probelor de mortare pentru tencuială cu adaosuri de microsfere tip MC și P

Principalele concluzii desprinse din lucrările întreprinse sunt:

- prin diminuarea dozajului de ciment și utilizarea microsferelor de tip MC s-a coborat cu conductivitatea termică a mortarului în domeniul materialelor cu funcțiuni de izolare termică;
- au fost obținute mortare de tencuială a căror valori de rezinstență mecanică le încadrează în clasa CS I -CSII conform SR EN 934-1, clasa maximă pentru mortarele ușoare fiind CS III; aceasta permite alegerea dozajului de ciment pentru obținerea proprietăților dorite;
- absorbția de apă prin capilaritate conduce la o încadrare a unor compoziții de mortare în clasa W1.

3.3 Experimente și analize de atenuare fonică și de impedanță pentru mortarele compozite

3.3.1 Introducere

Poluarea electromagnetică a mediului

Poluarea fonică a mediului

Ca urmare a *poluării electromagnetice și fonice* asupra mediului înconjurător a crescut interesul pentru **dezvoltarea de noi** *materiale de construcții* care trebuie pe lângă o *rezistență mecanică* și *durabilitate crescută* să asigure simultan și o *izolare termică* sporită , *izolare fonică* corespunzătoare și *atenuarea (absorbția) undelor electromagnetice și fonice perturbatoare.*

În urma realizării în faza anterioară a modelelor funcționale de mortar de zidărie cu microsfere anorganice în această etapă s-au realizat demonstratoare de model funcțional de mortare.

Lucrările experimentale de testare a probelor de mortar cu adaosuri de microsfere anorganice la atenuare electromagnetică a constat în:

- determinarea densității și porozității aparente a demonstratorului de mortar cu adaos de microsfere anorganice cu structură cavitară;

- studiul experimental al caracteristicilor de atenuare electromagnetică al demonstratorului de mortar cu adaos de microsfere anorganice cu structură cavitară;

- determinarea proprietăților fonoabsorbante a demonstratorului de mortar cu adaos de microsfere anorganice.

3.3.2 Lucrări experimentale de testare a probelor de mortar la atenuare electromagnetică de mortar cu adaosuri de microsfere anorganice

3.3.2.1 Materiale și mod de lucru

Materiale

Pentru realizarea modelului experimental de mortar au fost dozate următoarele componente, ciment, nisip și microsfere anorganice.

Materiile prime utilizate la realizarea mortarelor au fost:

✓ Ciment CEM I 42,5R

✓ Nisip de râu – fracție < 2,5 mm

✓ Microsfere anorganice (ceramice, cenuşă de termocentrală, pansil și perlit).

Caracteristicile materiilor prime, ciment și nisip de râu au fost prezentate în etapele anterioare iar, cele ale microsferelor anorganice au fost prezentate în primul capitol.

După introducerea cantității de apă corespunzătoare materialelor solide cântărite în malaxor, cu malaxorul pornit au fost adăugate treptat componentele solide. După cca. două minute de malaxare pasta formată a fost turnată în forme de lemn. Compactarea s-a realizat prin 25-30 lovituri. După întărire probele au fost scoase din matrițe și lăsate să se matureze la 20±3 °C timp de 28 zile. Compoziția probele de mortare ce au fost testate sunt prezenate în tabelul 3.13.

Tabel 3.13	Compozițiile mortarelor investigate			
Probă mortar	Raport liant : agregat	Proporție microsfere		
MCm		-		
MC1		10% PR (Perlit [31])		
MC2		10% PS (Pansil [31])		
MC3	1:4	10% MC (cenuşă		
		<32µm)		
MC4]	10% MC (cenușă <1mm)		
MC5		10% C (α Al ₂ O ₃ [26])		

3.3.2.2 Porozitatea și densitatea aparentă

Pentru realizarea unor mortare cu prozități ridicate dar care să prezinte și rezistență mecanică corspunzătoare este necesar să se realizeze un raport optim între cantitățile de liant, agregat și microsphere. Pe probele de mortar cu compoziția prezentată în tabelul 3.14 s-a determinat porozitatea și densitatea aparentă prin metoda hidrostatică. Rezultatele măsurorilor efectuate sunt prezentate în tabelul 3.14.

			0
Proba mortar	Densitate aparentă (g/cm ³)	Porozitate aparentă (%)	Procente microsfere (%)
MCm	2,14	11,95	-
MC1	2,23	14,74	10 PR (Perlit [31])
MC2	2,04	16,35	10 PS (Pansil [31])
MC3	1,97	20,18	10 MC (cenuşă <32μm)
MC4	2,15	13,86	10 MC (cenușă <1mm)
MC5	2,07	23,66	10 C (α Al ₂ O ₃ [26])

Tabelul 3.14.	Porozitatea și densitatea aparentă a probelor de mortar
	cu microsfere anorganice

Din analiza rezultatelor obținute se observă că proba etalon fără adaos de microsfere are cea mai mică porozitate aparentă. Proba cu microafere ceramice și cea cu microsfere din fracția de $<32\mu$ m cenușă prezintă cele mai ridicate porozități și anume 23,66 respectiv 20,18%.

Aceste porozități imprimă mortarelor proprietăți de absorbție fonică. Materialele cu structură poroasă prezintă proprietăți fonoabsorbante, cu cât microsferele utilizate sunt mai poroase cu atât acestea imprimă materialului o porozitate mai mare .

Porozitatea mortarelor obținute reprezintă proprietatea de bază în ceea ce privește o absorbție cât mai bună a undelor sonore.

3.3.3 Comportarea sistemelor de mortare cu microsfere anorganice la atenuare electromagnetică

Rezultatele determinărilor de spectroscopie dielectrică (în domeniul de frecvențe cuprinsă între 40 Hz și 10 MHz) pe proba martor de mortar ciment (MCm) și pe mortarele cu adaos de diverse microsfere anorganice (MC 1 ÷ MC 5) sunt prezentate sintetic și comparativ în figura 20 (evoluția pierderilor dielectrice $tg \delta$ funcție de frecvență), respectiv figura 3.25 (evoluția conductivității electrice σ funcție de frecvență).

\mathfrak{G} Pierderile dielectrice tg δ

În figura 20 este reprezentă variația pierderilor dielectrice $tg \delta$ funcție de frecvență.



Fig.3.25. Evoluția tg δ funcție de frecvență

Din figura 3.25 se constată că în domeniul 8 kHz -300 kHz la toate probele investigate valorile $tg \delta$ prezintă un trend ușor crescător (liniar). În acest domeniu, deși influența conținutului total în Fe este mai puțin pronunțată, valorile $tg \delta$ înregistrate sunt în directă legătură cu conținutul total în Fe al probei. Se observă că la conținut mai mare de Fe sunt înregistrate valori mai mari ale $tg \delta$ și anume valori mai mari ale $tg \delta$ cu până la 80 % la proba MC 3 față de etalon (MCm). Este important de remarcat faptul că la frecvențe mai mari 300 kHz influența conținutului total în Fe devine din nou pronuțată, ajungând ca la 10 MHz $tg\delta$ probei martor MCm să fie de cca. 3,5 ori mai mică decât a probei cu conținut maxim de Fe – MC 3.

🏷 Conductivitatea electrică 🛛

În figura 3.26 este reprezentă variația conductivității electrice σ funcție de frecvență.

Din analiza figurii 3.26 se constată că la toate probele investigate, conductivitatea electrică a probei mortar (MCm) investigată crește sistematic cu creșterea frecvenței de măsură. De asemenea, se constată că la frecvențe de peste 100 Hz conductivitatea probelor cu conținut preponderent de componente "inerte electric" MC 5 (100% α Al₂O₃) respectiv MC 1 (73,86% SiO₂ și 11,41% Al₂O₃) este sistematic mai mică decât la proba "martor" MCm.



Fig. 3.26. Evoluția σ funcție de frecvență

Având în vedere aceste evoluții funcție de frecvența pierderilor dielectrice $tg \delta$ și ale conductivității electrice σ ale probelor investigate se consideră că materialele investigate se pot considera ca fiind "medii aproape dielectrice" având *conductivitatea electrică* σ – *mică* și *permitivitatea dielectrică* ε – *mare*, situație în care $\sigma/\epsilon\omega <<1$, efectul pelicular este practic nul însă absorbția și dispersia undelor electromagnetice poate fi semnificativă.

Creșterile σ cele mai pronunțate fiind înregistrate în domeniile:

- 40 - 8000 Hz - care cuprinde domeniul frecvenței industriale de 50 Hz precum și tot spectrul armonicilor sale de până la ordinul 160 și

- 300 kHz – 10 MHz (maxim investigat) - care cuprinde benzile de unde lungi, medii și scurte (cu numeroase emițătoare radio – în special de radiodifuziune (broadcast) - de mare putere).

În aceste condiții se constată că prin **adaos de cenușă de termocentrală** (în special al fracției fine de sub 32 μ m) la prepararea mortarelor se **poate diminua substanțial impactul negativ asupra radiațiilor electromagnetice** în spațiile de locuit – atât în domeniul ELF (40 Hz – 10 kHz) cât și în domeniul frecvențelor uzuale ale emițătoarelor radio de mare putere.

3.3.4 Proprietățile fonoabsorbante - capacitatea de absorbție la sunet a probelor de mortar cu adaos de microsfere anorganice

3.3.4.1 Mod de lucru

În figura 3.27 este prezentată schema bloc a sistemului de măsurare și în figura 3.28 traspunerea schemei bloc în sistemul de testare a probelor de mortar.



Fig. 3.27. Schema bloc a sistemului de măsurare



Fig. 3.28. Sistemul de testare la zgomot 1- oscilocop; 2-microfon; 3-proba de testat

3.3.4.2 Măsurători de fonoabsorbanță

Testele s-au realizat pe probele prezentate în Tabelul 14, domeniul de frecvență la care s-au efectuat măsurătorile a fost de la 50Hz până la 20 kHz.

Reprezentarea atenuării fonice funcție de frecvența sunetului este prezentată grafic în figura 3.29. Din analiza rezulatelor, se observă că pentru proba MCm (etalon) care prezintă cea mai mică porozitate (11,95%), în domeniul undelor de frecvență industrial 50-1000Hz **atenuare fonică scade aproximativ linear** până la 15kHz, după care începe să crească o dată cu creșterea frecvenței undelor sonore.



sonore

În comparație cu proba etalon se observă că probele MC4, MC1, MC2 care au prozitățiile aparente cuprinse între 13,86 - 16,35%, prezintă valori mai ridicate pentru atenuarea fonică în domeniul de frecvență de 50-1000Hz (fig.3.29).

Din fig.24 se observă că proba MC5 care prezintă o porozitate aparentă de 23,66% prezintă asemănător cu celelalte probe o scădere a atenuării fonice în domeniul de frecvență de 50-1000Hz, dar mult mai mare compartiv cu proba etalon. Pentru toate probele analizate se observă o creștere a atenuării fonice o dată cu creșterea frecvenței undelor sonore.

În concluzie se poate afirma că absorbția undelor sonore este cu atât mai redusă cu cât porozitatea materialului este mai mică și invers.

3.3.5 Concluzii privind experimentarea probelor de mortare compozite cu adaosuri de microsfere anorganice

Lucrările experimentale au constat în:

- determinarea densității și porozității aparente a probelor de mortar cu adaos de microsfere anorganice cu structură cavitară;

- studiul experimental al caracteristicilor de atenuare electromagnetică pe probele de mortar cu adaos de microsfere anorganice cu structură cavitară;

- determinarea proprietăților fonoabsorbante a probelor de mortar cu adaos de microsfere anorganice cu structură cavitară;

Au fost obținute următoarele rezultate:

- proba de mortar MC 5 cu 10% microsfere de tip α Al₂O₃ cu cea mai mare porozitate aparentă (23,66%) prezintă cele mai bune proprietăți fonoabsorbante; la toate probele analizate se observă o creștere a atenuării fonice o dată cu creșterea frecvenței undelor sonore.

- proba de mortar MC 4 cu 10% microsfere de tip cenușă $<32\mu$ m, cel cu conținut ridicat de oxizi de fier asigură o ecranare ridicată față de undele electromagnetice perturbatoare la care sunt supuse construcțiilor.

Capitolul IV

4.1 Caracterizarea și testarea hidrofobicității structurilor hibride compozite cu proprietăți de autocurățare, preparate pornind de la nanoparticule precursoare de SiO₂ și funcționalizate

4.1.1.Protocol de experimentare referitor la testarea umectabilității prin măsurarea unghiului de contact

Aparatura necesară

- montaj experimental, constituit dintr-o masă de microscop, ce permite translatarea probei pe două coordonate, Ox și Oy;

- microscop optic DinoLite Pro prevăzut cu o cameră pentru achiziția imaginilor pe calculator;

- soft Image J, funcția Drop Analysis-Drop Snake;

- laptop sau calculator.

Consumabile

- apă distilată;

- lamele de sticlă;

- microseringă cu un ac din oțel inoxidabil.

Documente de referință ce stau la baza testărilor

- ASTM D7334-08 (2013) "Practică standard pentru umectabilitatea suprafețelor straturilor, substraturilor și pigmenților prin măsurarea unghiului de contact" ("Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement")

- ASTM D7490-13 "Metodă standard de test pentru măsurarea tensiunii superficiale a acoperirilor solide, substraturilor și pigmenților utilizând măsurătorile unghiului de contact".

4.2 MOD DE LUCRU

. Dintre nanopulberile precursoare de SiO_2 preparate și caracterizate din punct de vedere morfo-structural în etapele anterioare s-au selectat două loturi, diferite din punct de vedere dimensional, loturi cu care s-a lucrat mai departe: lotul 3 si lotul 7.



În cazul lotului 3, dimensiunile medii ale nanoparticulelor de SiO_2 s-au situat în domeniul 148 - 190 de nm, fracția cu cea mai mare pondere fiind situată in jurul valorii de 160 nm, în timp ce în cazul lotului 7, fracția cu cea mai mare pondere s-a situat în jurul valorii de 220 nm (a se vedea figurile 4.1 și 4.2).

4.3 Funcționalizarea nanoparticulelor de SiO₂ obținute prin metoda Stöber cu silan de tipul 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctiltrietoxisilan (PFOTS)

Funcționalizarea suprafeței nanoparticulelor de SiO₂ cu silan PFOTS are loc conform reacției prezentate în figura 3.

$$O - CH_2 - CH_3$$

$$I$$

$$NPSi - OH + F_3C - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CH_2 - CH_2 - Si - O - CH_2 - CH_3 \rightarrow$$

$$I$$

O - CH₂ - CH₃

$$\begin{array}{c} O-CH_2-CH_3 \\ I \\ NPSi-O-Si-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3+CH_3-CH_2-OH \\ I \\ O-CH_2-CH_3 \end{array}$$



Eșantioanele de probe de nanoparticule SiO_2 codificate SiO_2 nr. 3 și respectiv SiO_2 nr. 7 au fost funcționalizate cu silan (PFTOS), conform etapelor tehnologice descrise în continuare: *a. Dispersia nanoparticulelor de SiO₂ prin ultrasonare*

b. Activarea grupărilor hidroxil de pe suprafața nanoparticulelor de SiO₂ prin hidroliză c. Funcționalizarea cu silan prin procesul de refluxare la temperatura de fierbere a solventului

d. Separare/spălare prin centrifugare

e. Uscarea

4.4 Funcționalizarea nanoparticulelor de SiO₂ obținute prin metoda Stöber cu silan de tipul hexametidisilazan (HMDS)

Funcționalizarea nanoparticulelor de SiO₂ cu hexametildisilazan (HMDS) decurge conform reacției prezentate în figura 4.4

Fig. 4.4 Reacția de funcționalizare a nanoparticulelor de SiO₂ cu hexametildisilazan (HMDS)

Procesul tehnologic de funcționalizare a nanoparticulelor de SiO₂ cu hexametildisilazan (HMDS) a realizat fost realizat în două etape distincte, prezentate după cum urmează: **4.4.1.** Activarea grupărilor hidroxil (-OH) de pe suprafața nanoparticulelor de SiO₂

prin procesul de hidroliză acidă

- a. Dispersia prin ultrasonare
- b. Acidifiere cu HCl

c. Agitare magnetică

d. Separare/spălare prin centrifugare

e. Uscarea

4.4.2. Funcționalizarea nanoparticulelor de SiO₂ cu grupări -OH activate prin hidroliză acidă cu silan hexametildisilazan (HMDS), conform următoarelor etape:

a. Dispersia nanoparticulelor de SiO₂ cu grupări –OH active

b. Dispersia silanului HMDS în toluen

c. Funcționalizarea cu silan prin procesul de refluxare la temperatura de fierbere a solventului

d. Separare/spălare prin centrifugare.

e. Uscarea

Măsurătorile unghiului de contact s-au realizat pe baza a două documentații de standardizare: Rezultatele obținute la determinarea unghiului de contact pentru probele investigate sunt prezentate în tabelul 4.1



Fig. 4.5 Imagine prelucrată pentru determinarea unghiului de contact pentru nanoparticulele de SiO₂ preparate de R prin metoda Stöber, funcționalizate de ICPE-CA cu HMDS (cod probă SiO₂ HMDS R)



Fig. 4.6 Imagine prelucrată pentru determinarea unghiului de contact pentru nanoparticulele de SiO₂ preparate de ROSEAL prin metoda Stöber, funcționalizate cu HMDS (cod probă ROSEAL SiO₂-7 HMDS-1)

Tabelul 4.1.	Unghiul	de contac	t determinat	pentru	nanopulberile	de Si	iO ₂ func	ționalizate	e cu
silani de tip l	HMDS								

Cod probă	L I	Unghi de contac	t	Tip suprafață
	stânga	dreapta	media	
SiO ₂ HMDS	139,808	139,057	139,433	hidrofobă
ROSEAL	141,577	141,502	141,539	hidrofobă
	138,551	138,282	138,417	hidrofobă
	150,240	150,778	150,509	superhidrofobă
	149,667	149,254	149,461	hidrofobă
	153,852	153,574	153,713	superhidrofobă
	Media măs	surătorilor	145,512	

ROSEAL SiO ₂ -	145,924	145,283	145,603	hidrofobă
7HMDS-1	144,003	143,550	143,776	hidrofobă
	145,117	145,821	145,469	hidrofobă
	144,797	144,010	144,403	hidrofobă
	146,811	146,957	146,884	hidrofobă
	149,610	149,907	149,758	hidrofobă
	Media măs	surătorilor	145,982	

Analizând rezultatele prezentate în tabelul 4.1 se poate concluziona că ambele probe analizate au un caracter hidrofob.

În cazul probei SiO₂ HMDS ROSEAL, toate măsurătorile prezintă unghiuri de contact >138°, ceea ce confirmă acest caracter hidrofob al probei. Mai mult, pentru două măsurători s-a obținut un unghi de contact >150°, la această valoare considerându-se că proba are un caracter superhidrofob.

În cazul probei SiO₂-R-7HMDS-1 toate măsurătorile prezintă unghiuri de contact >143°, ceea ce confirmă în mod asemănător, un caracterul hidrofob al probei.

În continuare s-au efectuat și alte teste folosind- ASTM D7334-08/2013 "Practică standard pentru umectabilitatea suprafețelor straturilor, substraturilor și pigmenților prin măsurarea unghiului de contact" și ASTM D7490-13;

- "Metodă standard de test pentru măsurarea tensiunii superficiale a acoperirilor solide, substraturilor și pigmenților utilizând măsurătorile unghiului de contact".

Rezultatele obținute la determinarea unghiului de contact pentru probele investigate sunt prezentate în tabelul 4.2.







Analizând rezultatele prezentate în tabelul 4.1 se poate concluziona că ambele probe analizate au un caracter hidrofob.

Tabelul 4.2. Unghiul de contact determinat pentru nanopulberile de SiO_2 (loturile nr. 3 și nr. 7), funcționalizate cu silani de tip PFOTS

Cod probă	Û	nghi de contact,	0	Tip suprafață
	stânga	dreapta	media	
SiO ₂ nr. 3	145,799	145,491	145,645	hidrofobă
PFOTS	141,198	141,790	141,494	hidrofobă
	144,580	144,961	144,770	hidrofobă
	141,155	141,630	141,392	hidrofobă
	148,425	148,507	148,466	hidrofobă
	146,529	146,245	146,387	hidrofobă
	143,017	143,435	143,226	hidrofobă
	Media măs	surătorilor	144,482	
SiO ₂ nr. 7	139,632	139,504	139,568	hidrofobă
PFOTS	137,012	137,452	137,232	hidrofobă
	138,986	138,602	138,794	hidrofobă
	138,766	138,314	138,540	hidrofobă
	140,151	140,254	140,202	hidrofobă
	137,069	137,578	137,323	hidrofobă
	137,337	137,452	137,394	hidrofobă
	Media măs	surătorilor	138,436	

În cazul probei codificate SiO₂ nr. 3 PFOTS, toate măsurătorile prezintă unghiuri de contact >141°, ceea ce confirmă acest caracter hidrofob al probei. Media unghiului de contact pe cele 7 măsurători efectuate este de cca. 144,48°.

În cazul probei SiO₂ nr. 7 PFOTS toate măsurătorile prezintă unghiuri de contact >137°, ceea ce confirmă în mod asemănător, un caracterul hidrofob al probei. Media unghiului de contact pe cele 7 măsurători efectuate a fost de cca. 138,44°.

Pentru ambele probe analizate, s-au constatat mici diferențe între măsurători datorită volumului diferit al picăturii, deoarece metoda de măsură nu dispune de un control automat al livrării picăturilor de apă distilată.

1				
Cod probă	U	nghi de contact	, ^o	Tip suprafață
	stânga	dreapta	media	
SO1 HMDS 1h	139,014	139,098	139,056	hidrofobă
	147,390	147,526	147,458	hidrofobă
	138,765	138,783	138,774	hidrofobă
	150,456	150,604	150,530	superhidrofobă
	Media măsurătorilor		143,954	
SO1 HMDS 2h	131,390	131,368	131,379	hidrofobă
	140,536	140,255	140,395	hidrofobă
	150,639	150,661	150,650	superhidrofobă
	Media măsurătorilor		140,808	
SO2 HMDS	138,447	138,471	138,459	hidrofobă
	136,715	136,516	136,615	hidrofobă
	Media măs	surătorilor	137,537	

Tabelul 4.3. Unghiul de contact determinat pentru nanopulberile de SiO, funcționalizate cu silani de tip HMDS

4.5 Demonstratorul privind procedeul de obținerea particulelor fine (FP) de SIO₂ funcționalizate cu proprietăți hidrofobe și super hidrofugante 4.5.1 Sinteza chimică a silicei functionalizate

Pentru sinteza nanoparticulelor de SiO₂ s-au utilizat următoarele substanțe: ortosilicat de tetraetil (Si(OC₂H₅)₄ – TEOS), furnizor: Sigma-Aldrich, etanol 96% (C₂H₅OH) și amoniac 25% (NH₃OH), furnizor pentru ambele: Chemical Company). Pentru funcționalizarea nanoparticulelor de SiO₂ cu HMDS au fost utilizate următoarele substanțe: nanoparticule fine de silice, sintetizate anterior prin metoda Stöber, 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazan (99%) achiziționat de la Electronic Grade, toluen (98%) și 0,1 N acid clorhidric, achiziționat de la firma Chimopar, etanol (96%) achiziționat de la Chimreactiv SRL și apă deionizată. Pentru funcționalizarea nanoparticulelor de SiO₂ cu PFOTS au fost utilizate următoarele substanțe: nanoparticule fine de silice, preparate anterior prin tehnica Stöber, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxisilan (97%), achiziționat de la firma Alpha Aesar, acid clorhidric 0,1 N, achiziționat de la firma Chimopar, etanol (96%), achiziționat de la Chimreactiv SRL și apă deionizată.

4.5.2 Sinteza nanoparticulelor de SiO₂

4.5.3 Funcționalizarea particulelor fine de SiO2 cu silan de tip HMDS

4.5.5 Caracterizarea particulelor fine de SiO2 și SiO2 funcționalizat

Caracterizarea morfologică și dimensională a particulelor fine de SiO_2 și SiO_2 funcționalizat Figura 4.9 (a-f) redă imaginile SEM care evidențiază morfologia atât a particulelor fine de SiO_2 , cât și a particulelor fine de SiO_2 funcționalizate cu HMDS și PFOTS.

Figura 4.9 (a, b) redă în cazul pulberilor de silice o distribuție uniformă a mărimii nanoparticulelor pentru fiecare probă, cu valori medii de diametru de 173 ± 20 nm pentru proba cu concentrație scăzută de TEOS (SiO₂ FP-1) și, respectiv, 217 ± 20 nm, pentru proba cu concentrație TEOS mai mare (SiO₂ FP-2). De asemenea, toate particulele din probele preparate au o formă sferică bine definită și sunt clar separate individual.



Comparând valorile medii ale diametrului nanoparticulelor fine de SiO₂, constatăm că se obțin nanoparticule mai mari în cazul unei concentrații mai mari de TEOS. Figura 4.9 (c, d) ilustrează particulele de silice functionalizată cu HMDS. În cazul acestora,

Figura 4.9 (c, d) ilustreaza particulele de silice funcționalizată cu HMDS. În cazul acestora, regăsim particule cu valori medii ale diametrelor de 184 ± 20 nm pentru proba cu concentrație scăzută de TEOS (SiO₂ FP-1-HMDS) și respectiv 212 ± 20 nm pentru proba cu concentrație TEOS mai mare (SiO₂ FP-2-HMDS).

Figura 4.9 (e, f) prezintă particulele de silice funcționalizate cu PFOTS, cu valori medii de diametru de 183 \pm 20 nm pentru proba cu concentrație scăzută de TEOS (SiO₂ FP-1-PFOTS) și, respectiv, 258 \pm 20 nm pentru proba cu concentrația mai mare de TEOS (SiO₂ FP-2-PFOTS).

Diametrele medii ale particulelor de SiO_2 se explică prin existența stratului de agent de funcționalizare HMDS și PFOTS, prezent pe suprafața acestora.

Figura 4.10 (c, d) arată analiza EDS multipunct a particulelor de SiO₂ funcționalizate cu silan de tip HMDS și PFOTS. Apariția în spectrele EDS a elementelor chimice carbon, respectiv fluor, confirmă prezența agenților de funcționalizare pe suprafața particulelor de silice.







Determinarea unghiului de contact cu apa pentru particulele fine de SiO₂ funcționalizat



Fig. 4.11 Imagini procesate pentru măsurarea unghiului de contact cu apa pentru probele SiO₂ FP-1-HMDS (a), SiO₂ FP-2-HMDS (b), SiO₂ FP-1-PFOTS (c), SiO₂ FP-2-PFOTS (d) **Tabelul 4.4.** Valorile unghiului de contact cu apa măsurate pe particulele de silice funcționalizată cu HMDS și PFOTS

(°)	Proba	Unghiul de contact cu apa (°)
-----	-------	----------------------------------

	Stânga	Dreapta	Media
SiO ₂ FP-1-HMDS	155,422	155,279	155,350
SiO ₂ FP-2-HMDS	160,347	160,277	160,312
SiO ₂ FP-1-PFOTS	144,386	144,579	144,482
SiO ₂ FP-2-PFOTS	138,422	138,450	138,436

Din tabelul de mai sus s-a constatat că particulele de SiO_2 funcționalizate cu HMDS au un unghi de contact cu apa mai mare decât particulele de SiO_2 funcționalizate cu PFOTS. Suprafețele cu un unghi de contact mai mare de 150° au un caracter superhidrofob [1 - 3]. Astfel, putem concluziona că particulele de SiO_2 funcționalizate cu HMDS au un caracter superhidrofob, în timp ce cele funcționalizate cu PFOTS au un caracter hidrofob ridicat. Pe lângă faptul că unghiul de contact este influențat de tipul de silan utilizat pentru funcționalizare, constatăm și că dimensiunea particulelor de SiO_2 influențează și unghiul de contact.

În cazul particulelor de SiO₂ funcționalizate cu HMDS, s-a determinat un unghi de contact mai mare pentru particulele de SiO₂ cu o dimensiune mai mare a particulei. În schimb, în cazul nanoparticulelor funcționalizate cu PFOTS, s-a măsurat un unghi de contact mai mare pentru proba de SiO₂ cu o dimensiune mai mică a particulei.

4.5.6 Concluzii preliminare:

Cu o distribuție omogenă a mărimii nanoparticulelor pentru fiecare probă, analiza SEM a evidențiat particule fine de silice cu forme sferice bine definite și separări individuale clar distincte, precum și valori ale diametrului mediu de 173 și 217 nm pentru probele din cele două loturi de silice: SiO_2 FP-1 și respectiv SiO_2 FP-2.

De asemenea, în cazul particulelor de SiO₂ funcționalizate cu HMDS și PFOTS, s-au obținut diametre mai mari de nanoparticule datorită prezenței stratului de agent funcționalizant pe suprafața nanoparticulelor.

Proprietățile hidrofobe ale particulelor de SiO_2 au fost evaluate prin măsurarea unghiului de contact cu apa. Valorile rezultate ale unghiului de contact cu apa pentru toate probele analizate sunt mai mari de 138°, arătând schimbarea caracterului de suprafață al particulelor de SiO_2 de la hidrofile la hidrofobe. Particulele de SiO_2 funcționalizate cu HMDS prezintă un caracter superhidrofob, deoarece unghiul de contact cu apa măsurat este mai mare de 150°.

Particulele de SiO₂ funcționalizate obținute în acest studiu ar putea fi introduse ca aditivi în vopselele utilizate ca acoperiri de suprafață în aplicații care necesită proprietăți de autocurățare.

CAPITOLUL V

5.1 Concluzii Generale:

Lucrarea prezintă realizarea și caracterizarea unor materiale oxidice scu diverse adaosuri de microsfere anoganice ce pot fi utilizate în agregatele de construcții, mortare/betoane/acoperir de suprafață vopseluri precum și caracterizarea consecventă a noilor materiale obținute precum probe de mortare de zidărie și tencuială cu adaos de microsfere anorganice de tip, cenuși, pensil și perlit și materiale cu proprietțși hidrofugante si super-hidrofobe.

Principalele concluzii desprinse din lucrările întreprinse sunt:

- Valorile corespunzatoare conductivitatilor termice au variat in intervalul 0,9536 – 1,4329 W/m x K;

- Cresterea proportiei de microsfere conduce la cresterea conductivitatii termice;

- Mortarul cu 10% adaos de microsfere si raport liant : agregat 1 : 4 a prezentat cea mai mica valoare a conductivității termice (0,9536 W/mK);

- Prezenta microsferelor in reteta mortarelor determina cresterea duratei de lucrabilitate si scaderea continutului de aer;

- Clasa de rezistenta a ambelor mortare este M 15;

- Coeficientul de absorbtie de apa e zero pentru ambele mortare, iar durata de lucrabilitate este mai mare in cazul mortarului de zidarie compozit intarit;

- Densitatea aparenta a mortarului de zidarie compozit este usor mai mare decat a etalonului;

- Din punct de vedere al aderentei, toate ruperile au fost coezive;

- Din punct de vedere al rezistențelor mecanice mortarele de tencuială obținute sunt de clasă CS III și CS IV conform SR EN 934-1, clasa maximă pentru mortarele ușoare fiind CS III;

- Absorbția de apa prin capilaritate conduce la o încadrare a mortarului în clasa W2, cea mai bună, pentru toate mortarele ușoare obținute;

- Conductivitatea termică a mortarelor realizate (valori 0,2585-0,2846W/mxK) este apropiată de a materialelor de construcție cu proprietăți izolatoare. Prin diminuarea dozajului de ciment utilizat în etapa urmatoare se poate va încerca scaderea valorii de conductivitatea termică în domeniul materialelor cu funcțiuni de izolare;

- Utilizarea unui adaos de 10% microsfere poate conduce la scăderi ale coeficientului de conductivitate termică de pînă la 10% pentru un mortar ușor (tencuială, zidărie).

Microsferele folosite oferă protecție suplimentară față de încălzirea prin radiație.

- Pot fi folosite și amestecuri de microsfere din diferite materiale pentru a obșine proprietățile dorite, având în vedere proprietățile hidraulice ale microsferelor obținute prin prelucrarea cenușii de termocentrală.

- Pentru particulele fine de SiO_2 avem obținerea de particule fine sferice dar foarte unifom dimensional și din punct de vedere compozițional, cu dimensiuni de ordinul sutelor de nm care pot fi aduse și în domeniu micronic 1-2 microni

- Aceste nanosfere au fost funcționalizate cu cele doua tipuri de siloxani HMDS și PFOTS pentru obține materiale cu proprietăți hidrofobe sau superhidrofobe (materiale hidrofugante) care au proprietăți de autocurățare. Aceste materiale se pot aplica ca vopsele pe suprafețele care le dorim a fi protejate.

- Un factor foarte important este cel al costurilor unde cum s-a evidentiat costul HMDS precum si diluția la care se poate ajunge este din punct de vedere economic net superioară raportul fiind 1:3 față de funcționalizarea cu PFOTS

5.2 Principalele contribuții originale:

- *prelucrarea cenușii de la termocentrala* Govora pentru selectarea fracției cu conținut mare de mcirosfere anorganice; caracterizarea fizică, chimică și mictrostructurală a cenușii

- obținerea de *microsfere cu cavitate* prin metod sol- gel combinată cu tehnica extracției din emulsii apoase; caracterizarea fizică, chimică și mictrostructurală

- realizarea de probe de *mortare de zidărie cu microsfere anorganice* (ceramice, cenușă, perlit, pensil); caracterizarea fizică, chimică și microstructurală

- realizarea de probe *de mortare de tencuială* cu adaos de microsfere anorganice (ceramice, cenușă, perlit, pensil), caracterizarea fizică, chimică și mictrostructurală

- realizarea de testare de *atenuare electromagnetică* pe probe de mortare cu adaosuri de microsfere anorganice

- participarea la realizarea de particulelor fine de SiO₂, care apoi au fost funcționalizate cu HMDS și PFOTS, ca să prezinte proprietăți hidrofobe și superhidrofobe.

5.3 Listă lucări personale publicate

Lucrări publicate în reviste de specialitate și conferințe de specialitate:

1. Georgeta Velciu, Adriana Moanță, Gabriela Sbarcea, Virgil Marinescu, "Caracterizarea cenușilor de termocentrale în vederea valorificării lor în construcții", Electrotehnică, Electronică, Automatică, nr.4, 2016, pg 97-102

2. Virgil Marinescu, Georgeta Velciu, Gabriela Sbarcea, Adriana Moanța, Mirela Menicu, Constantin Dorinel Voinitchi, Gheorghe Ghe. Ioniță, "Caracteristicile mortarelor compozite termoizolante/Characteristics of thermal insulation composite mortars", CONSILOX XII, 16-20 septembrie 2016, Sinaia, Romania- lucrare științifică

3. Georgeta Velciu, Virgil Marinescu, Christu Țârdei, Gabriela Sbarcea, Adriana Moanta, Mirela Menicum, Constantin Dorinel Voinitchi, Gheorghe Ghe. Ioniță, "Morfologia și compoziția microsferelor anorganice utilizate în mortare", CONSILOX XII, 16-20 septembrie 2016, Sinaia, Romania- poster.

4. Virgil Marinescu, Georgeta Velciu, Adriana Moanță, Gabriela Sbarcea, M. Lungulescu, G. Sbarcea, A. Dumitru, Gheorghe Ghe. Ioniță, "Fly ash characterization from CET Govora used in masonry mortars", 10th International Conference on Materials Science & Engineering - BRAMAT 2017, 9-11 march 2017 Brașov, Romania

5. Georgeta VELCIU, Virgil MARINESCU, Adriana MOANȚĂ, Ladislau RADERMACHER, Adriana-Mariana BORS, The influences of the ash addition from thermal power plant on the mechanical, thermal and dielectric characteristics of mortars, (Influențele adaosului de cenușă de termocentrală asupra caracteristicilor mecanice, termice și dielectrice a mortarelor). Revista de Chimie 2018, vol 8, pg 2041-2044

6. Virgil Marinescu Georgeta Velciu , Adriana Moanta , Delia Patroi , Gabriela-Beatrice Sbarcea , Gheorghe Ghe. Ionita The Influence of the Microsphere Addition on the Mechanical, Thermal and Dielectric Characteristics of Mortars Conferința Internațională Advanced Structure, Materials and Electrical Systems, ASMES, 20- 22 Noiembrie 2019 , Predeal Romania poster.

7. E. Chiţanu, T. Mălăeru, M. M. Codescu, C. A. Banciu, V. E. Marinescu, G. Georgescu, I. Borbáth, Hydrophobic Protective Coatings Based on Functionalized SiO2 for Wind Devices Applications, IEEE Xplore Digital Library, 2021, 20634182, doi: 10.1109/ATEE52255.2021.9425214

8. T. Mălăeru, M. M. Codescu, E. Chițanu, G. Georgescu, C. A. Banciu, R. C. Dascălu, D. Pătroi, V. Marinescu, I. Borbáth, Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles with Hydrophobic Modified Surface, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2022, 24(1-2), 74-81

9. C. A. Banciu, E. Chițanu, T. Mălăeru, V. Marinescu, M. M. Codescu, G. Georgescu, I. Borbáth, Comparative Study of the Hydrophobic Properties of Silicon Dioxide Particles Functionalized with Different Agents, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2023, 25, 1-2, 89-95

10. Virgil Marinescu, Georgeta Velciu, Adriana Moanta, Delia Patroi, Gabriela Sbarcea, Andrei Cucos, Corina Babutanu, Rodica Mariana Ion "Study of influence for thermal ash addition on the structural, mechanical, and thermal characteristics of concrete and mortars" IBWAP 11-19 July 2023 Constance Romania book of abstract pp124 ISSN 2501-9058

11.Mirela Maria Codescu, Elena Chitanu, Teodora Malaeru, Virgil Marinescu, Cristina Antonela Banciu, Gabriela Georgescu ."Synthesis of nanostructured hybrid particles for superhydrophobic dirt repellent coatings" IBWAP 11-19 July 2023 Constance Romania book of abstract pp 42 ISSN 2501-9058

5.4 Bibilografie selectiva :

1.G. Velciu, C. Şeitan, F. Grigore, V. Marinescu, *Synthesis and characterization of alumina microspheres*, Romanian Journal of Materials, 2012; Vol.42 (3): pp. 69-75

2.Georgeta Velciu, Anna Kammer, Gabriela Sbarcea, Virgil Marinescu, Carmen Lingvay, Pulbere ceramică pentru acoperiri electro și termoizolante, cu rezistență anticorosivă ridicată, Electrotehnica, ElectronicA, Automatica, 60 (2012), nr. X, pp.9-10

www. microspheretechnology.com/microsphere technology

3.J. Berling, J. Blomer, R. Kummel, *Hollow Microspheres* Chem. Eng. Technol., no. 8, 27, 2004, pp. 829-837

4.M. K. Naskar, M. Chatterjee, A. Dey, K. Basu, *Effects of processing parameters on the fabrication of near-net-shape fibre reinforced oxide ceramic matrix composites via sol-gel route*, Ceramics International 30, 2004, pg. 257-265

5.H. Izutsu, F. Mizukami, P. K. Nair, Z. Kiyuzumi, K. Maeda, *Preparation and characterization of poros silica spheres by the sol-gel method in the presence of tartaric acid*, J. Mater. Chem, 7 (5),1997, pp. 767-771

6.Beatriz del Amo, C. Deya, P. Zalba, Zeolitic rock as new pigment for ceiling paints. Influence of the pigment volume concentration, Microporous and Mesoporous Materials 84, 2005, pp.353-356

7.Daniela STOICA – Creșterea confortului în construcții prin utilizarea de produse noi pe bază de resurse natural, Urbanism. Arhitectură. Construcții Vol. 2, nr. 2, pg 43, 2011.)

8.V. Kanchanason, M. Sarigaphuti, *Effect of Tapes of Cellular Materiale on Thermal Conductivity of Cerment Composite*, Journal of the Microscopy Societz of Thailand (1), 2010, pp. 29-32

10.European Construction Technology Platform. http://www.ectp.org./fa_materials.asp

11. Fly Ash Facts for Highway Engineers, http://www.fhwa.dot.gov/pavement

12.Arvind K. Suryavanshi, R. Naraxan Swamy, *Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers*, Cement and Concrete Research 32, 2002, pp. 1783-1789

13.M. K. Naskar, M. Chatterjee, *Sol-emulsion-gel synthesis of hollow mullite microspheres*, Journal of Materials Science 37, 2002, pg. 343 – 348

14.M. Chatterjee, M. K. Naskar, D. Ganguli, *Sol-Emulsion-Gel Synthesisof Alumina – Zirconia Composite Microspheres*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 28, 2003, pg. 217-225

15. D. Ganguli, Sol-emulsion-gel synthesis of ceramic particles, Bulletin Materials Science, Vol.22, nr.3, may 1999, pg. 221-226

16. M. K. Naskar, M. Chatterjee, Sol-emulsion-gel synthesis of hollow mullite microspheres, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 37, 2002, pg. 343 – 348

17. M. Chatterjee, D. Enkhtuvshin, B. Siladitya, D. Ganguli, Hollow alumina microspheres from boehmite sols, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 33, 1998, pg. 4937-4942

18. M. Chatterjee, M. K. Naskar, D. Ganguli, Sol-Emulsion-Gel Synthesisof Alumina – Zirconia Composite Microspheres, Journal of Sol-Gel Science and Technology 28, 2003, pg. 217-225

19.Sirarat Kongwudthiti, Piyasan Praserthdam, Peter Silveston, Masashi Inoue, Influence of synthesis conditions on the preparation of yirconia powder by glycothermal method, Ceramics International 29, 2003, pg. 807-814

20.M. Chatterjee, J. Ray, A. Chatterjee, Thermal barrier coatings from sol-gel-derived spray-grade Y2O3-ZrO2 microspheres, Journal of Materials Science 28, 1993, pg. 2803-2807

21.US patent nr. 5492870 - Hollow ceramic microspheres by sol-gel dehydration with improved control over size and morphology

23.Kayuhiro Saasahara, Takeo Hyodo, Yasuhiro Shimizu, Makoto Egashira, Macroporous and nanosized ceramic films prepared by modified sol-gel method with PMMA microsphere templates, Journal of the European Ceramic Society 24, 2004, pg. 1961-1967.

24.Cheng X., Liu P., Li X, Shui A., Yeng L., Preparation of Bauxite Ceramic Microsphere, Journal of Wuhan University of Technology Mater. Sci., Vol 22, no. 1, 2007, pg. 144-147

25.V.S. Bessmertnyi, V.P. Krokhin, A.A. Lyashko, N.A. Drizhd, and Zh. E. Shckhovtsova, Production of glass microspheres using the plasma spraying method, Glass and Ceramics, vol. 58, no.7-8, 2001, pp. 268-269

26.Vasana Maneeratana, Wolfgang M. Sigmund, Continuous hollow alumina gel fibers by direct electrospinning of an alkoxide-based precursor, Chemical Engineering Journal 137, 2008, pp.137-143

27.Huamin Kou, Zubai Pan, Jingkun Guo, Morphologies of Al2O3 shell prepared from Al/AlOOH·H2O core-shell particles, Ceramics International 33, 2007, pp. 305-308

29.T. Moritz and A. Nagy, Preparation of super soft granules from nanosized ceramic powders by spray freezing, Journal of Nanoparticle research 4, 2002, pp. 439-448

30.Kiyoshi Itatani, Tomhiro Umeda, Yoshiro Musha and Ian J. Davies, Microstructures of spherical calcium phosphate agglomerates prepared by spray pyrolysis and spray freezing techniques, Phosphorous Research bulletin, vol. 20,2006, pp. 47-60

31.www.ivf.se: Freeye Granulation, The Way to optimised Powder Processing, IVF Industrial Research and Development Corporation, Swedish Ceramic Institute

32.L. Yu. Novoselova, E. E. Sirotkina, N. I. Pogadaeva, and I. V. Russkikh, Aluminosilicate Microspheres in Fly Ashes from Thermal Power Plants and Their Use for the Removal of Petroleum and Phenol from Water, Solid Fuel Chemistry, 2008, Vol. 42, No. 3, pp. 177–182.

33.https://www.epa.gov/radiation/tenorm-coal-combustion-residuals, TENORM: Coal Combustion Residuals

34. https://pubs.usgs.gov/fs/fs076-01/fs076-01.html, Rustu S. Kalyoncu, Donald W. 35.H. Ollivier, Recherches sur la capillarité, J. Phys. Theor. Appl. 6 (1907) 757-782

36.W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, Planta 202 (1997) 1-8.

37. T.L. Sun, G.J. Wang, H. Liu, L. Feng, L. Jiang, D.B. Zhu, Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 14996–14997

38.X. Zhang, Y.G. Guo, Y. Liu, X. Yang, J.Q. Pan, P.Y. Zhang, Facile fabrication of superhydrophobic surface with nanowirestructures on nickel foil, Appl. Surf. Sci. 287 (2013) 299–303.

39. X.M. Li, D. Reinhoudt, M. Calama, What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1350–1368

40. T. Darmanin, E.T. Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes, Adv. Mater. 25 (2013) 1378–1394.

41 H. Yang, F. Liang, Y. Chen, Q. Wang, X. Qu, Zm Yang, Lotus leaf inspired robust superhydrophobic coating from strawberry-like Janus particles, NPG Asia Materials (2015) 7, Issue 76.

42. R. S. Dubeya, Y. B. R. D. Rajeshb, M. A. Morec, Synthesis and Characterization of SiO2 Nanoparticles via Sol-gelMethod for Industrial Applications, 4th International Conference on Materials Processing and Characterization Materials Today: Proceedings vol.2, 2015, 3575 – 3579.

43. M. M. Collinson, Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis", Crit. Rev. Anal. Chem., 29(4), 1999, 289-311

44. C. Zaharia, Tehnici moderne de caracterizare a suprafetelor diferitelor tipuri de materiale. Analiza unghiului de contact si a tensiunii superficiale, POSDRU/159/1.5/S/138963, UPB, Dept. Bioresurse si Stiinta Polimerilor UPB, 2015

Mădălina Anastasiu, Adrian Militaru, "Promovarea soluțiilor de creștere a eficienței energetice a clădirilor naționale și internaționale", Energy Investment day in Romania, 27 octombrie 2011, București

45.Daniela STOICA – "Creșterea confortului în construcții prin utilizarea de produse noi pe bază de resurse natural", Urbanism. Arhitectură. Construcții Vol. 2, nr. 2, 2011, pg 43

46.www.asro.ro, Rvista web STANDARDIZAREA, mai 2011, Case pasive-Eficiente din punct de vedere energetic, p.26

47.V. Corinaldesi, "Study of lihgtweight mortars made of wooden waste", Advanced Materials Research vol. 548, 2012, pg 34-41

48.D Taoukil, Thermal proprieties of concrete lightened by wood aggregates-Research Journal of Applied Sciences, Engineeting and Technology 3(2), 2011, pg.113-116,

49.Bogdan Andrei, Nicolae Popescu, Ludovic Zelici, "Considerații asupra utilizării cenușii de termocentrală captată uscat, provenind de la CET Govora, la realizarea betoanelor rutiere", revista Drumuri Poduri, anul XXI, nr.111(180), 2014, pg. 12-14



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE ȘI CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE UNIVERSITATEA "VALAHIA" din TÂRGOVIȘTE - IOSUD Str. Lt. Stancu Ion, Nr. 35 – 130105, Târgoviște, România Tel/Fax: +40-245-206104 <u>http://scoaladoctorala.valahia.ro/</u>



MINISTRY OF EDUCATION VALAHIA UNIVERSITY FROM TĀRGOVIŞTE IOSUD DOCTORAL SCHOOL OF ENGINEERING SCIENCES FUNDAMENTAL FIELD ENGINEERING SCIENCES THE FIELD OF MATERIALS SCIENCE

PhD Thesis Summary Title:

Microstructural characterization of some composite oxide systems used for construction materials or other special applications.

PhD supervisor: Univ. Prof. Dr Chim. Rodica Mariana Ion

PhD student: Phys. Eng. Virgil Emanuel Marinescu

Targoviste

	Chapter I	
1.1	Introductory information	
1.2	The current stage in the field of construction materials	
1.2.1	Internationally	
1.2.2	Nationally	
1.3	Cavity microspheres used in construction materials	
1.3.1.	Classification of microspheres	
1.3.2.	Methods and techniques for obtaining ceramic microspheres	
1.3.3.	Methods and techniques of thermal power plant ash processing	
1.3.4.	Performance of microspheres with cavity	
1.3.5	Models and types of materials that show hydrophobic properties,	
	the particular case of hydrophobic nano-microspheres	
1.3.5.1	Techniques for the synthesis of SiO ₂ nanoparticles	
1.3.5.2	Chemistry and sol-gel technology of SiO ₂ micro-nanospheres	
1.3.6	Identification of methods for the preparation of lotus effect	
	materials (with ultrahydrophobic surfaces) and SiO2 precursor	
	nanoparticles	
1.4	Techniques and methods used in the complex characterization of	
	nano-microspherical oxide materials used in the thesis.	
1.4.1	X-ray diffraction (XRD)	
1.4.2	X-ray fluorescence spectrometry	
1.4.3	Analiza termică (TG/DTG/DTA) cuplată cu spectroscopia în	
	infraroşu	
1.4.4	Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	
1.4.5	Determination of the particle size distribution and the average	
	diameter of the nanoparticles.	
	Chapter II	
2.1	Obtaining the additive materials (the different classes of	
	microspheres) and their characterization from a physico-	
	chemical point of view.	
2.1.1	The objectives of this thesis	
2.1.2	<i>Experimental studies to obtain inorganic microspheres used as</i>	
	additives in composite oxide systems	
2.1.2.1	Introduction	
2.1.2.2	Experimental works to obtain ceramic microspheres	
2.1.2.3	Way of working	
2.1.2.4	Technological stages of obtaining ceramic microspheres	
2.1.3	Experimental works of thermal power plant ash processing	
2.1.3.1	Procedure	
2.2	Characterization of inorganic microspheres used as additives in	

	composite oxide systems	
2.2.1.	Characterization of ceramic microspheres	
2.2.1.1	Mineralogical composition	
2.2.1.2	Microstructure	
2.2.1.3	Density of ceramic microspheres powder	
2.2.2	Characterization of fly ash	
2.2.2.1	Physico-chemical characterization	
2.2.2.2	Mineralogical composition	
2.2.2.3	IR spectroscopy	
2.2.2.4	Microstructural characterization - SEM	
2.2.2.5	Thermal analysis investigations	
2.3	<i>Experiments on the synthesis of SiO</i> ₂ <i>nanoparticles by the sol-gel method</i>	
2.3.1	Preparation of SiO₂ nanoparticles by the Stöber method	
2.3.1.1	Procedure	
2.3.2	Preparation of SiO₂ nanoparticles by the sol-gel method	
2.3.2.1	Synthesis of SiO ₂ nanoparticles by the sol-gel method, synthesis variant III(a)	
2.3.2.2	Synthesis of SiO ₂ nanoparticles by the sol-gel method synthesis variant III (b)	
2.3.2.3	Synthesis of SiO ₂ nanoparticles by the sol-gel method synthesis variant III (c)	
2.3.3	Preparation of SiO₂ nanoparticles by the Stöber method with the	
	functionalization of these fine particles	
2.3.4	Experiments on the activation of hydroxyl (OH) groups on the	
	surface of SiO ₂ nanoparticles in order to functionalize them with silanes	
2.3.5	Hydrolysis of SiO ₂ nanoparticles	
2.3.6	Removal of traces of adsorbed water on the surface by drying SiO2 nanoparticles in vacuum at temperature	
24	Advanced characterization of SiO, nanonarticles with properties	
2. 7	suitable for hydrophobic surface modification	
2.4.1	Structural characterization by X-ray diffraction (XRD)	
2.4.2	Compositional characterization of the prepared SiO_2	
22	nanopowders	
2.4.3.	Morphological characterization by scanning electron microscopy	
	(SEM)	
2.4.4.	Characterization by infrared spectroscopy with Fourier	
	transform	
2.4.5	Particle size analysis by dynamic light scattering DLS	
	CHAPTER III	
3.1	General considerations:	

used for construction materials or other special applications3.2.1.Introduction3.2.2.Making mortar samples for masonry with ash microspheres3.2.1.Materials used and method of work3.2.2.1Materials used and method of work3.2.3.Characterization of the samples obtained from composite masonry mortar with additions of ash microspheres3.2.3.1Thermal conductivity3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4.1Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.2Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.1.Introduction3.2.2Making mortar samples for masonry with ash microspheres3.2.1Materials used and method of work3.2.3.Characterization of the samples obtained from composite masonry mortar with additions of ash microspheres3.2.3.1Thermal conductivity3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4.1Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.2Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.2Making mortar samples for masonry with ash microspheres3.2.2.1Materials used and method of work3.2.3.Characterization of the samples obtained from composite masonry mortar with additions of ash microspheres3.2.3.1Thermal conductivity3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4.1Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.2Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.2.1Materials used and method of work3.2.3.Characterization of the samples obtained from composite masonry mortar with additions of ash microspheres3.2.3.1Thermal conductivity3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.3.Characterization of the samples obtained from composite masonry mortar with additions of ash microspheres3.2.3.1Thermal conductivity3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
masonry mortar with additions of ash microspheres3.2.3.1Thermal conductivity3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.3.1Thermal conductivity3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.3.2Physical and mechanical characteristics3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.3.3Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
microspheres3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.4Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
(PS) and perlite (PR)3.2.4.1 Materials and method of work3.2.4.2 Material characterization - pansil and perlite
3.2.4.1Materials and method of work3.2.4.2Material characterization - pansil and perlite
3.2.4.2 Material characterization - pansil and perlite
3.2.5 Characterization of composite masonry mortar samples with
pansil (PS) and perlite (PR)
3.2.5.1 Thermal conductivity
3.2.5.2 Microstructural characterization
3.2.5.3 Conclusions regarding the characterization of masonry mortar
samples with additions of pansil and perlite
3.2.6 Production of mortar samples for plaster with additions of perlite
microspheres (P) and ash microspheres (MC)
3.2.6.1 Materials and procedure
3.2.6.2 Physical and mechanical characterization
3.2.6.3 Conclusions regarding the characterization of mortar samples
for plaster with additions of microspheres type MC and P
3.3 <i>Experiments and analyzes of sound attenuation and impedance</i>
for composite mortars
3.3.1 Introduction
3.3.2 Experimental work on testing mortar samples for
electromagnetic attenuation of mortar with inorganic
microspheres additions
3.3.2.1 Materials and method of work
3.3.2.2 Porosity and apparent density
3.3.3 Behavior of mortar systems with inorganic microspheres to
electromagnetic attenuation
3.3.4 The sound-absorbing properties - sound absorption capacity of
mortar samples with the addition of inorganic microspheres

3.3.4.1	Procedure	
3.3.4.2	Sound absorption measurements	
3.3.5	Conclusions regarding the experimentation of composite mortar samples with additions of inorganic microspheres	
	CHAPTER IV	
4.1	Characterization and hydrophobicity testing of hybrid composite structures with self-cleaning properties, prepared starting from SiO ₂ precursor nanoparticles and functionalized	
4.1.1.	Experimental protocol for wettability testing by contact angle measurement	
4.2	Procedure	
4.3	Functionalization of SiO ₂ nanoparticles obtained by the Stöber method with 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTS) silane	
4.4	Functionalization of SiO ₂ nanoparticles obtained by the Stöber method with hexamethydisilazane (HMDS)-type silane	
4.4.1	Activation of hydroxyl groups (-OH) on the surface of SiO ₂ nanoparticles by the acid hydrolysis process	
4.4.2	Functionalization of SiO ₂ nanoparticles with -OH groups activated by acid hydrolysis with silane hexamethyldisilazane (HMDS),	
4.5	Demonstrator on the process of obtaining fine particles (FP) of SIO ₂ functionalized with hydrophobic and super hydrophobic properties	
4.5.1	Chemical synthesis of functionalized silica	
4.5.2	Synthesis of SiO ₂ nanoparticles	
4.5.3	Functionalization of fine SiO ₂ particles with HMDS-type silane	
4.5.4	Functionalization of fine SiO ₂ particles with PFOTS-type silane	
4.5.5	Characterization of fine SiO ₂ particles and functionalized SiO ₂	
4.5.6	Conclusions	
	CHAPTER V	
5.1	General Conclusions	
5.2	Main original contributions	
5.3	List of personal published works	
5.4	Selective bibliography	
L		

Microstructural characterization of some composite oxide systems used for construction materials or other special applications

Thanks

First of all, I would like to thank my family for their patience, understanding and help, especially my mother Phd.Chem Ana Brăileanu.

I thank, with deepfull respect and consideration to, Ms. Prof. Phd.Chem Rodica Mariana Ion, inas a scientific supervisor for guidance throughout the entire period of completing this doctoral thesis as well as Phd.Prof Gheorghe.G. Ioniță

I would like to thank Mr. Phd. Eng. Nicolaie Sergiu, Director of the Institute INCDIE ICPE-CA Bucharest as well as Mr. Phd. Fiz Eros Patroi the Scientifical Director of the same institute for understanding and support, for deepening and completing the doctoral studies.

Thank you to the team mates in department 1.4 starting with my head of department Ms Phd.Eng.Phys. CS I Delia Patroi, to my colleagues Ms Phd. Fiz Gabriela-Beatrice Sbarcea and Mr Phd. Chim Andrei Cucoş.

I would especially like to thank Ms. Phd. Eng. Chem CSI Georgeta Velciu and Ms. Phd. Ing. Mirela Codescu, who with great perseverance guided me and helped me to obtain the materials that are the subject of this thesis, as well as Mrs. Phd. Eng. Chem. Elena Chițanu for the help and advice given during the chemical synthesis, Mrs. Phd. Chem CS I Teodora Mălăeru, Ms Phd.Chem Gabriela Georgescu Ms. Phd. Eng. Chem Cristina Banciu and Mr. Phd. Chem CS I Traian Zaharescu. for corrections and useful advice especially regarding the writing of scientific articles.

The doctoral thesis was carried out with the financial support of Subsidiary Contract no. 133 D4 ROSEAL/2018 "Composite hybrid structures with self-cleaning properties".

CHAPTER 1 1.1INTRODUCTORY NOTIONS

In this context, in this doctoral thesis it is proposed to make and *characterize composite mortars based on microspheres* used in masonry works (*plasters*), in the wrapping and protection of buildings. These materials will ensure high thermal insulation, through heat reflection properties and, at the same time, good *sound insulation* of the construction. It will also be desirable to find materials with hydrophobic and superhydrophobic properties for weather protection under the condition of continuously changing climate changes . Thus, it will be desirable to make mortars and materials for plasters with the addition of inorganic microspheres with/without cavity of micron and even nanometer sizes. For this purpose, the thesis will be focused on the structural and microstructural characterization of the inorganic microspheres as well as the mortars made, to highlight the phenomena that occur in the structure of these materials.

Inorganic microspheres with cavity will be obtained from thermal power plant ash or will be obtained by non-conventional chemical ways .

The main objectives of the thesis will be focused on the following research directions: - the creation of inorganic micro and nanospheres with an inner cavity, with closed and emptied pores (to ensure an increased thermal insulation through the "thermos" effect) and which generate multiple physico-chemical properties in materials: it reduces energy transfer, having a reduced thermal conductivity below 1 W/m/K°, reduces the action of UV rays by 85% and protects against sonar vibrations;

- obtaining mortars for masonry (plaster, plaster) with the addition of inorganic microspheres and nanospheres, used in the wrapping of constructions in order to improve the internal microclimate and reduce energy consumption.

- the creation of water-repellent micro-nano spheres with self-cleaning properties

1.2 THE CURRENT STAGE IN THE FIELD OF CONSTRUCTION MATERIALS

1.2.1 Internationally

In this context, by studying and creating some construction materials with *nano and inorganic microspheres* for use in masonry and building protection works, sports comfort and energy savings will be achieved, thanks to the new properties of these construction materials.

This doctoral thesis brings together different fields of activity, presenting a combined field of expertise between the disciplines: materials science, engineering sciences, physicschemistry, constructions, involving itself in a priority field of energy, "Increasing energy efficiency on the entire energy chain, with a particular focus on reducing energy losses, finding cladding materials and weather protection in general for public and residential buildings, heritage buildings and industrial consumers". but also in an environmental field, namely that of the recovery of waste resulting from human anthropic activities - thermal power plant ashes that accumulate from year to year in tailings dumps.

Construction materials have an important role in reducing the energy losses of buildings and in increasing their durability. The *energy efficiency* of the constructions is primarily *determined* by the *thermal conductivity of the materials* from which the walls are made and the *finishing layers* applied to them.

Coatings with ceramic "microspheres" are successfully used as ceramic coatings or as paints and represent new solutions in reducing and saving thermal energy consumption. They can be used to protect prefabs, roofs and walls of industrial or residential buildings, at the same time they can also be used to protect some industrial equipment (pipes, thermal pipes, tanks, etc.).



Fig. 1.1. Exemplifying the performance of a thermal insulation with ceramic layers/materials – temperature difference in both insulated/non-insulated cases.

Utilizarea unor astfel de materiale termoizolante în compoziția mortarelor conduce la conservarea energiei, ceea ce ar îmbunatăți confortul termic în clădiri reducând totodată costurile cu energia necesară pentru încălzire.

The use of such heat-insulating materials in the composition of mortars leads to the conservation of energy, which would improve thermal comfort in buildings while reducing the costs of energy required for heating.

Recently, worldwide, one of the possibilities to increase the performance of materials used for thermal insulation and protection is to obtain new materials with inorganic "microspheres" or "nanospheres" (ceramic, glass microspheres, ashes from thermal power plants, etc.).

Microspheres are spherical particles with an inner cavity, they have micron and submicron dimensions, the wall of the cavity is of the order of 10% of the diameter of the particle. The cavity of the microspheres is emptied, creating a "thermos" type cavity, which will create a thermal and acoustic barrier in the structure of the covering material.

These microspheres have low thermal conductivity, much lower than the oxide materials from which they were made . It is found that the thermal conductivity of the microspheres is determined by the ratio void volume/microsphere volume, respectively microsphere density/wall material density which must be as low as possible. From the point of view of thermal insulation, maximum efficiency is obtained with "low density" microspheres.

1.2.2 On the national level

Microspheres and inorganic nanospheres with cavity used as additives in cements, mortars, binders open the possibility of obtaining materials with new properties (thermal insulation, weather resistant, with sound radiation absorbing properties.

Among the basic strategic objectives in the field of public works and constructions in Romania, the maintenance, rehabilitation and modernization of existing housing and the improvement of living conditions, constitute an action of large proportions that must be addressed, in various forms, to the entire housing stock of over 8 million homes .

The main methods of increasing the comfort of the citizen consist in improving the thermal, acoustic, water-repellent insulation and fire protection of the buildings. It should also be mentioned that actions to increase the comfort of the built environment open a wide field for construction activities and the production of materials and equipment .

A more particular concern at the national level was the investigation of the use of waste resulting from energy production processes, in this case the production of electricity or thermal energy, or other complex industrial processes by burning fossil fuels such as coal or petroleum derivatives. Mainly their morphological and structural identification and characterization in order to establish, following these investigations, the possibility of their use as additive materials in different mortars, cements or even paints. In this doctoral thesis, the ash sorts from Govora will be investigated for their classification type as well as their related morphology and chemical composition.

1.3 Cavity microspheres used in construction materials

At the moment there is a worldwide concern in the development and use of "ceramic microspheres" in coating materials and their use in industry, many companies use such coatings realizing economic advantages. The use of covering materials with "microspheres" aims to create a thermal barrier and implicitly save thermal energy.

Microspheres are spherical particles with an inner cavity, they have micron and submicron dimensions, the wall of the cavity is of the order of 10% of the diameter of the particle (fig. 1.7). The cavity of the microspheres is emptied, creating a "thermos" type cavity, which will create a thermal and acoustic barrier in the structure of the covering material.



Fig.1.7. Silica microspheres

1.3.1. Classification of microspheres

There are different classes of microspheres, namely:

a) synthetic, obtained by various methods and technologies – ceramic, glass, polymer microspheres, etc.

b) natural, from volcanic rocks - zeolites, diatomite, pumice stone and volcanic slag c) from industrial waste - ash from power plants, fly ash.

An example of the chemical composition of ceramic microspheres is presented in table 1.2: **Table 1.2** Characteristics of microspheres with cavity

Characteristics	Glass microspheres	Ceramic microspheres
Chemical composition	% grav.	% grav.
SiO ₂	72	50-58
Al ₂ O ₃	-	25-30
Na ₂ O	14	-
CaO	10	6-10
MgO	3	-
Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Li ₂ O	1	-
Na ₂ O, K ₂ O	-	1-4
Other oxides		1-5
Physical properties		
Actual particle density	$2,5 \text{ g/cm}^3$	2,4 g/cm ³
Powder density	$1,3 \text{ g/cm}^3$	$1,3 \text{ g/cm}^3$
Particle radius	10-1000µm	5-60µm
Particle diameter	30-50µm	10-30μm

The microspheres obtained from *power plant ash* are in most cases alumino-silicate microspheres that also contain oxides and hydroxides of Ti, Cr, Mg, Y, Zr, Fe, etc., or their combinations. From a morphological point of view, they can be classified into spheroids,

cenospheres, plerospheres, polyhedra, etc. Ash microspheres are almost spherical in shape with a cavity.

Fly ash is generally captured by precipitators or other particulate filtering equipment before the flue gases reach the stacks of coal-fired power plants.

Depending on the source and how the coal is burned, ash components vary, but all ash contains silicon dioxide (SiO_2) (amorphous and crystalline) and calcium oxide (CaO). Ash can represent 40% lignite, brown coal, peat or even more than 80% bituminous shale.

Power plant ash is defined as a siliceous or siliceous-aluminous material, which in the presence of moisture, reacts with calcium hydroxide at normal temperatures with the formation of compounds that possess cement properties (pozzolanic character).

According to the American Society for Testing and Materials (ASTM 618-03) ashes are classified in :

- Class F, which contains less than 15% CaO and more than 70% SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃, are ashes resulting from the burning of coal;

- Class C contains more than 15%, even up to 30% CaO. The increase of CaO can give self-reinforcing characteristics of the material, they are ashes resulting from the burning of lignite type coal.

According to the SR EN 197-1/2011 standard, the ashes used as an addition to cement grinding are classified in:

- Class V siliceous ash (similar to class F);

Class W ash of a calcic nature (similar to class C).

Table 4 shows the chemical composition of some ashes according to ASTM C 618-03.

Chemical	Ash type	
composition	Class F (V)	Class C (W)
SiO ₂	55	40
Al ₂ O ₃	26	17
Fe ₂ O ₃	7	6
CaO	9	24
MgO	2	5
SO ₃	1	3

 Table 1.4 Characteristics of power plant ash

1.3.2. Methods and techniques for obtaining ceramic microspheres

There are different techniques and technologies for the production of hollow ceramic microspheres, namely:metoda sol-gel

- extraction technique from aqueous emulsions
- ➢ ionic extraction technique from emulsion
- ➢ glycothermal method
- > generation of droplets with cavities through nozzles
- > spray pyrolysis
- centrifugal spray drying method
- emulsion evaporation techniques
- plasma spraying
- > granulation by lowering the temperature

Fig. 1.9 shows the scheme for obtaining alumina microspheres by the sol-gel method .



Fig.1.9 Scheme of the sol-gel method

a) Method of ionic extraction from emulsion

The ion extraction technique from the emulsion is a technology based on several stages:

- the first stage is to obtain a sol, using the sol-gel method
- obtaining water-oil emulsions (A/U)

- extraction, by using an amine as an extraction or gelling agent

b) Granulation method by lowering the temperature (freeze granulation)

The technique of obtaining granulated powders by lowering the temperature can be applied both to metal powders and to ceramic powders. This method presents a series of advantages, namely, submicron and homogeneous powders are obtained, the amount of material used is very small (50-100ml). Fig. 1.10 schematically shows the process of obtaining granules by the freeze granulation method.



Fig. 1.10 Schematic of the freezing granulation plant



Fig. 1.11 The granule formation process by the granulation method by freezing

1.3.3. Methods and techniques of thermal power plant ash processing

Power plant ash is a secondary product resulting from the burning of coal in power plants and has a very low price, it contains between 1-3% hollow microspheres. In order to be used as additives in different construction materials, it must be processed.

Various techniques and methods are used to obtain microspheres :

- mechanical activation followed by chemical activation;
- chemical treatment followed by heat treatment;
- combustion method followed by magnetic separation;
- combustion method followed by triboelectric separation;
- flotation technique followed by centrifugation.

The main types of power plant ash

The waste resulting from the combustion of coal in thermal power plants can be separated into four main types of coal ash as follows (Fig. 1.11) :

- boiler slag
- fly ash
- bottom ash
- flue gas desulfurization waste or flue gas by-products.



Fig. 1.11 The main types of waste resulting from the combustion process in a thermal power plant

The amount produced from each type of waste depends mainly on the coal source used and the combustion process. Thus, the coarse particles (Fig. 1.12) (bottom/bottom ash and boiler slag) are deposited on the bottom of the combustion chamber, and the fine part (fly ash) is removed from the flue gases by electrostatic precipitators or other purification systems with gas.



Fig. 1.12. Different types of ash resulting from the combustion process in a thermal power plant,

In this sense the recycling of bottom ash or bottom ash offers significant benefits both economically and environmentally.mFig. 1.13 shows the fields and applications of this type of ash.



Fig. 1.13. Recycling of bottom ash or bottom ash,

1.3.4. Performance of microspheres with cavity

The thermal conductivity of the microspheres is determined by the void volume/microsphere volume ratio, respectively the microsphere density/wall material density, which must be as small as possible. From the point of view of thermal insulation, maximum efficiency is obtained with "low density" microspheres.
The technical performance of the microspheres with cavity:

- reduces the density and therefore decreases the weight of the finished product;
- reduces energy transfer, having a reduced thermal conductivity of 0.1W/m/0C;
- reduces the action of UV rays by 85%;
- increases resistance to corrosion;
- increases the resistance to the action of water.
- diameter of the microspheres, $\emptyset_{sfera} < 200 \ \mu m$;
- wall thickness < 10% of the diameter of the microspheres;
- density of synthetic microspheres, $\rho < 3.5$ g/cm3;
- density of inorganic microspheres, $\rho < 1$ g/cm3;
- thermal conductivity < 1 W/mK;
- resistance to water, to corrosive environments.

1.3.5 Models and types of materials that show hydrophobic properties, the particular case of hydrophobic nano-microspheres

According to the lotus effect and the self-cleaning property due to superhydrophobicity, the water droplets on the surface of the lotus leaf roll easily without being adsorbed by the surface. In 1907, Ollivier reported for the first time the existence of an extremely high water contact angle of almost 180°. This unique property, known as the *lotus effect*, was described in 1997. In the years that followed, thanks to the technological advance, the studies explaining the mechanism and properties of the superhydrophobicity of the lotus leaf surface were deepened

The wettability of a solid surface is an important material property, a property controlled by the chemical composition and the geometry of the surface. Materials with a low surface energy have a water contact angle of approximately 120°. A substrate with a water contact angle greater than 150° is known as a *superhydrophobic surface*. Superhydrophobic surfaces attract increased interest for the academic field and for industry, due to their self-cleaning, water-repellent, anti-adhesion, anti-pollution properties.

Yang proposes a direct approach to produce a superhydrophobic coating identical to the lotus leaf effect as Janus particles. The hydrophobic hemispherical side is coarse on the nanometric scale (fig. 1.15).



Fig. 1.15 Fabrication of superhydrophobic coating robust identical to the effect of the lotus leaf

1.3.5.1 Techniques for the synthesis of SiO2 nanoparticles

In recent years, there has been increased interest and demand for silica nanoparticles not only in the scientific field, but also in industrial fields such as catalysis, stabilizers, pigments, and chemical-mechanical polishing. The size and uniformity of the silica particles have a great influence on the quality of these products. The demand for silica nanoparticles with narrow size distribution and monodispersity has increased. The quality of some of these products is highly dependent on the size distribution and particle sizes of the silica.

The most common process for the synthesis of silica nanoparticles is the sol-gel technique involving the simultaneous hydrolysis and condensation reaction of the metal alkoxide. Using the sol-gel method, 1 μ m SiO₂ particles were first reported by Stöber et al. however, nanoparticles ranging in size from a few hundred nanometers to a few micrometers have been reported with respect to the control of TEOS hydrolysis in ethanol. The sol-gel technique mainly offers many advantages over other methods, such as: control of the microstructure (large specific surfaces), small pores, better homogeneity of the raw materials, high purity of the raw materials, low temperature of obtaining the materials, lower energy consumption, reduction of losses due to evaporation processes, reduction of environmental pollution, lack of formation of secondary phases, lack of undesirable crystallization processes.

1.3.5.2 Chemistry and sol-gel technology of SiO₂ micro-nanospheres

The chemical versatility of sol-gel routes allow their use for virtually synthesizing any type of ceramic material requested. The chemistry of sol-gel processes is based on inorganic polymerization reactions and is a widely used method for obtaining oxidic materials. The main precursors used in sol-gel chemistry are metal alkoxides. Through hydrolysis and condensation reactions, oxo-metallic macromolecular networks are formed.

The important experimental parameters tested in sol-gel processes are: precursor type, organic solvent, temperature.

Films, fibers, powders with uniform particle size, various ceramic materials can be obtained through the sol-gel method. The sol-gel process involves the evolution of inorganic networks through the formation of a colloidal suspension (sol) and the gelation of the sol to form a network in a continuous liquid phase (gel). The precursors for synthesizing these colloids consist of a metal or metalloid element surrounded by various reactive ligands. Metal alkoxides are the most popular because they react easily with water. The most widely used metal alkoxides are alkoxysilanes, such as tetramethoxysilane (TMOS) and tetraethoxysilane (TEOS). However, other alkoxides such as aluminates, titanates and borates are commonly used in sol-gel processes, often mixed with TEOS.

1.3.6 Identification of methods for the preparation of lotus effect materials (with ultrahydrophobic surfaces) and SiO₂ precursor nanoparticles

1.3.6.1 One of the aims of this PhD thesis is to demonstrate the feasibility and exploitation of new materials with high hydrophobicity and self-cleaning properties for improving the behavior of surfaces in environmental conditions and creating materials with special and/or environmental applications, and also, to establish a production technology for their reproduction

1.3.6.2. The hydrophobicity of a surface can be quantified like the contact angle (figure 1.18), which is a quantitative measure of the wetting of a solid by a liquid. It is defined as the angle formed at the intersection of the liquid-solid interface with the liquid-vapor interface (geometrically obtained by drawing a tangent from the contact point to the liquid-vapor interface in the drop profile).





Fig. 1.18 The contact angle θ of a drop of water on a surface

Fig. 1.19 Drops of liquid on a surface, demonstrating different levels of hydrophobicity

The interface where solid, liquid and vapor coexist is called the contact line of the 3 phases. Complete wetting of a surface occurs at 0 value of the contact angle θ between the surface and the water drop. Surfaces with a contact angle θ less than 90° are hydrophilic, and those with a contact angle θ greater than 90° are hydrophobic. Some plants, which are known as superhydrophobic, reach contact angles of 160°, with only 2-3% of the droplet surface in contact with the leaf surface (the surface and the droplet have almost no contact point) – example the lotus effect .

A superhydrophobic surface is a surface on which a drop of water forms an almost perfect sphere (figure 1.19), and even a very slight tilt is sufficient to cause the drop of water to roll instead of slide. Superhydrophobicity is actually an effect where surface roughness and chemical composition combine to generate an unusual water-repelling surface.

1.4 Techniques and methods used in the complex characterization of nanomicrospherical oxide materials used in the thesis.

1.4.1 X-ray diffraction (XRD)

1.4.2 X-ray fluorescence spectrometry

1.4.3 Thermal analysis TG/DTG/DTA coupled with infrared spectroscopy

1.4.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

1.4.5 Determination of the particle size distribution and the average diameter of the nanoparticles.

CHAPTER II

2.1 Obtaining the additive materials (the different classes of microspheres) and their characterization from a physico-chemical point of view.

According to Directive 2010/31/EC on the energy of buildings, it is stipulated that after December 31, 2020 "all new buildings occupied and owned by public authorities must be buildings with energy losses close to zero". Among the measures to increase energy efficiency in the residential and public sector are: saving energy use in buildings, promoting the use of appliances with low energy consumption, improving heating and ventilation systems and, last but not least, thermal insulation of buildings.

Among the basic strategic objectives in the field of public works and constructions in Romania, the maintenance, rehabilitation and modernization of existing housing and the improvement of living conditions, constitute an action of large proportions that must be addressed in various forms to the entire housing stock of over 8 million housing units.

A rehabilitation solution is also the use of mortars for masonry work, plastering and protection with various coatings .

Internationally for the production of thermal and sound-insulating mortars, in addition to the usual raw materials (cement, lime, aggregate), vegetable materials are generally used (wood waste, cob ash, reeds, etc.).

Several studies have focused on the use of inorganic microspheres, such as ceramic microspheres or power plant ash microspheres embedded in a concrete/mortar or cement-clay matrix .

Nationally such mortars with special characteristics are obtained, in which expanded perlite is used in addition to the current raw materials (cement, lime, aggregate). Expanded perlite is a natural, inorganic, granular material. The raw material is natural pearlitic rock (volcanic rock solidified in water). This is crushed, ground and sorted into granulometric fractions. Expanded perlite is obtained by thermal treatment of perlitic rock at approx. 1000°C, in special ovens. During the manufacturing process, the ground rock flows as a thread into a gas flame. At a temperature of approximately 1000°C, the expansion phenomenon occurs instantly, which consists in the sudden increase between 5 and 27 times the volume of the granules. During the expansion process, the swelling of the granules is accompanied by their partial breaking, resulting in a granulometric distribution between 0-10 mm.

At the national level and taking into account the environmental regulations of the European Union, the use of thermal power plant ashes in the field of construction materials is being discussed (fig. 2.1).



Fig.2.1. Use of thermal power plant ash according to ECOBA (European Association of Coal Combustion Products)

The ECOBA reports show that over 44% of ash is used in construction in the EU.

2.1.1 The objectives of this work

The objective of this doctoral thesis consists in the creation of "oxidic-composite systems used for construction materials or other special applications" such as masonry mortars and plasters, protective materials, especially coatings (paints, varnishes, etc.) for water-repellent or even super-water-repellent surfaces, used in wrapping and the protection of buildings, to increase energy efficiency and the durability of constructions.

The main tracked characteristics of the material are:

- low thermal conductivity
- thermal stability and resistance to the action of IR and UV radiation
- resistance in aggressive industrial environments
- adhesion to the support on which it is applied
- easy applicability
- noise pollution reducer.
- hydrophobic and superhydrophobic properties

The topic addressed in this doctoral thesis involves several technical and scientific challenges, the biggest challenge consists in the conception and realization of *inorganic* microsphere additions, for the oxide composite system (SOC).

The selection and obtaining of the additives used in the composite system (masonry mortar) requires the obtaining of inorganic microspheres, which are compatible with the composition of the cement for the mortar, to form stable pastes, mechanical resistances and small contractions. The mortar will have a specially made composition in which inorganic microspheres will be embedded. Choosing the optimal proportion of additions will allow the achievement of the properties imposed on the *oxide composite system (SOC)* - high thermal stability, resistance to IR, UV radiation and sound pollution absorption.

The research focused on the following directions:

- physico-chemical characterization of the microspheres used as additives in mortars;

- structural and microstructural characterization of the microspheres; correlation of microstructure (pore structure) with thermal properties of mortars

- thermal characterization of mortars with the addition of microspheres; correlation of microsphere addition.

2.1.2 Experimental studies to obtain inorganic microspheres used as additives in composite oxide systems

2.1.2.1 Introduction

Inorganic microspheres are spherical particles with an internal cavity, they have micron and submicron dimensions, and the cavity wall is of the order of 10% of the particle diameter. The cavity of the microspheres is emptied, creating a "thermos" type cavity, with the possibility of creating a thermal and acoustic barrier in the concrete/mortar or cement matrix.

Power plant ash has a chemical composition similar to that of Portland cement. This is defined as a siliceous or siliceous-aluminous material, which in the presence of moisture, reacts with calcium hydroxide at normal temperatures with the formation of compounds that possess cement properties (pozzolanic character).

According to the American Society for Testing and Materials (ASTM 618-03) ashes are classified in:

- Class F, which contains less than 15% CaO and more than 70% SiO_2 , Al_2O_3 and Fe_2O_3 , are ashes resulting from the burning of coal;

- Class C contains more than 15%, even up to 30% CaO. The increase of CaO can give self-reinforcing characteristics of the material, which are ashes resulting from the burning of lignite type coal.

According to the SR EN 197-1/2011 standard, the ashes used as an addition to cement grinding are classified in:

- Class V siliceous ash is similar to class F; this ash is considered an ideal material for concretes and mortars because it has a higher pozzolanic activity than class C ash.

- Class W gray calcic nature is similar to class C.

Table 1 shows the chemical composition of some ashes according to ASTM C 618-03

2.1.2.2 Experimental works to obtain ceramic microspheres

There are different techniques and methods for the synthesis of ceramic microspheres with a cavity, namely :

- sol-gel method;
- the technique of extraction from aqueous emulsions;
- the technique of ionic extraction from the emulsion;

- the glycothermal method;
- generation of droplets with cavities through nozzles;
- pyrolysis by spraying;
- centrifugal spray drying method;
- emulsion evaporation techniques;
- spraying in plasma;
- granulation by lowering the temperature.

2.1.2.3 Procedure

The raw materials used are: $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ (Merck, purity 98.5%), NH₃ 25%, n-heptane, surfactant, triethylamine, solvents (acetone, ethyl alcohol).

The pH of the solutions is measured with the CONSORT pH-meter (model P 901) and the viscosity was determined using a Brookfield viscometer (model LVTD III).

2.1.2.4 Etapele tehnologice de obținere a microsferelor ceramice

I. Preparation of alumina sol

II. Preparation of water-in-oil (W/U) emulsions

III. Preparation of oxide microspheres gel

The technological flow for the preparation of ceramic microspheres is shown in the following figure 2.2.

I. <u>Preparation of alumina sol</u>



II. Preparation of water-in-oil (W/U) emulsions



Dispersarea solului: solventul suport 1vol : 4 vol, pH ~4





Fig. 2.2 – The technological flow of preparing ceramic microspheres

2.1.3 Experimental works of thermal power plant ash processing

Power plant ash is a secondary product resulting from the burning of coal in power plants and has a very low price, it contains between 1-3% hollow microspheres. In order to be used as additions in construction materials, the ash is technologically processed.

2.1.3.1 Procedure

Two types of ash from the Turceni thermal power plant (marked with T) and respectively ash from the Govora thermal power plant (marked with T G) were used.

In order to remove coarse impurities from the ash, a sieve system, brand Retsch, was used. The processing of the ashes was carried out by the method of chemical and thermal activation, according to the following stages:

Stage I. The preliminary processing of the ashes consisted of sieving them on a 250 μm sieve.

Stage II. The next step was chemical activation, this was done with 30% HCl. Stage III. The granulometric grades obtained were thermally treated in an electric furnace at 600°C and 1000°C for one hour. The samples cooled once with the oven.

Stage IV. Finally, the ashes were transferred to crucibles and dried in an oven at 105°C for 12 hours.

Figure 2.3 shows the stages of the chemical-thermal activation method of the two types of ash:



2.2 Characterization of inorganic microspheres used as additives in composite oxide systems

The mineralogical composition of the ceramic microsphere powders and ash was determined using X-ray diffraction.

The morphology as well as the topography of the samples was examined with a FESEM-FIB type electron microscope, Auriga Workstation with the help of secondary electron detectors, the one in the Everhart Thornley chamber with the Faraday cup - SESI, as well as the one in the annular column - InLens with a acceleration voltage between 2-5 kV.

2.2.1. Characterization of ceramic microspheres

2.2.1.1. Mineralogical composition

Figures 4.5 show the diffractograms of the samples synthesized at a temperature of 1170-1250°C:





Fig.2.4 The diffraction spectrum of the AS 9 sample, sintered at a temperature of 1170°C for 2 h

Fig.2.5 The diffraction spectrum of the MA 6.1 sample, sintered at a temperature of 1250°C for 2 h

The crystalline phases identified by XRD in the microspheres calcined at high temperatures are presented in table 2.2.

Sample code	Calcination temperature (⁰ C)	Dwell time (h)	Crystalline phases by XRD analysis	Crystallite size [nm]	Optical microscopy results
AS 9	1170	2	$\begin{array}{l} Al_2O_3 \ predominant \\ Al(Al_{0.83}Si_{1.08}O_{4.85}) - \\ orthorhombic \ traces \\ SiO_2 \ - \ tetragonal \ traces \end{array}$	-	Irregular, acicular particles
MA 6.1	1250	1	α Al ₂ O ₃ - rhombohedral	56,8	Agglomerated Spheres (10- 500µm)

Table 2.2 Structural characteristics of ceramic microspheres

2.2.1.2 Microstructure

The following figures show the micrographs for the samples of ceramic microspheres, marked M8, M9 and M15.











(c) SEM image of ceramic microsphere powder(d) SEM image of ceramic microsphere powder–SESI morphology–SESI detector, at 1000X magnification– overview detector, at 1000X magnification–with size determination

Fig.2.9 Electron microscopy images of inorganic microspheres: (a), (b) PS-type and (c), (d) PR-type

2.2.1.3 Density of ceramic microspheres powder

The density of the ceramic microsphere powder fired at 1200°C is 3.46 g/cm³ and represents 87.15% of the theoretical density, which proves that these particles have an inner cavity [243,248].

2.2.2. Characterization of fly ash

2.2.2.1 Physico-chemical characterization

The physical characterizations performed on the two ashes from the Turceni thermal power plant (T) and from the Govora thermal power plant (G) are: moisture determination, particle size distribution and loss on calcination.

2.2.2.1.1. Physical characteristics

Granulometric distribution

In order to monitor the classification efficiency, the granulometric distribution of the raw ash and the fraction passed through the 32 μ m sieve was determined. The granulometric distribution of the two ashes is shown by the granulometric curve in fig. 2.10.



Fig.2.10. The particle size distribution corresponding to the ash problem a-crude ash, b-graded ash

The median diameter D50 was also determined, which represents the particle size for which 50% of the sample volume has particles with a diameter greater than this value and 50% of the sample volume has particles with a diameter smaller than this value.

In the case of sorted ash, this value is $13.802 \ \mu m$ compared to the value determined for raw ash which was $35.199 \ \mu m$. A decrease of approx. 3 times the median diameter of the fine ash particles.

- The content of volatile substances in the ash was determined by loss on ignition (P.C.) at 800°C. PC is one of the important properties for the use of an ash, it must be less than 7% to be used as an additive in a cement or mortar (Table 3).
- The color of the ashes is one of the qualitative physical characteristics that gives us information about the amount of carbon content. Depending on the nature and amount of unburned coal, the color of the ashes varies from gray to black. The light color of an ash shows us an ash with a higher amount of CaO, and the darker color is for an ash with a higher carbon content. The brown color of the ash indicates a large amount of iron oxides (Table 2.3).

Sample		Physical characteristics								
code	Moisture (%)	Bulk density (kg/m ³)	R 70 (%)	R 50 (%)	P.C. (%)	Color				
Т	0,12	676	10,5	36,6	1,89	Dark				
						grey				
G	0,08	418	9,85	71,5	2,31	Light				
						gray				

Table 2.3. Physical characteristics of the ashes from CET Turceni and CET Govora

2.2.2.1.2. Chemical characterizations

The results of the chemical analysis are presented in table 2.4.

Table 2.4. Chemical characteristics of thermally and chemically activated ashes

Sample	Activation	Fineness	Fineness p		The oxide composition (%)						$\Sigma = SiO_2 + Al_2O_2$
code	Activation	(µm)	(kg/m ³)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	+ Fe ₂ O ₃
T-4	-	< 50 µm	167,3	40,29	14,37	19,52	16,06	2,02	3,30	2,90	74,18
Tt-2	600°C	> 70 µm	166,6	41,67	14,29	19,39	15,15	2,31	2,45	2,89	75,35
Tt-3	600°C	< 70 µm	-	44,72	19,53	12,67	11,96	4,79	2,65	2,04	76,92
Tt-4	600°C	< 50 µm	169,2	41,15	14,33	19,62	15,19	2,21	2,33	2,91	75,10
Tat-4	600°C+HC 1	< 50 µm	137,4	65,71	16,95	7,14	3,38	2,79	-	2,40	89,80
Tat- 2	1000°C+H Cl	< 50 µm	-	55,19	14,74	13,54	8,19	1,66	1,43	3,51	83,47

GI3	-	< 50 µm	139,7	49,49	21,18	11,78	8,37	3,59	1,56	2,27	82,45
GI3-t	600°C	< 50 µm	137,7	43,66	15,42	19,78	11,88	1,77	1,81	3,07	78,86
GI3-at	600°C+HC 1	< 50 µm	135,2	67,84	14,85	7,61	3,07	1,20	0,17	3,18	90,03
GI3-at	1000°C+H Cl	< 50 µm	-	49,14	17,82	12,66	11,32	2,25	1,12	3,11	79,62

Legend: T = Turceni ash

G = Govora ash

a = chemical activation

t = thermal activation

The obtained results show us that after thermal and chemical activation, the ashes fall into class V (similar to class F) siliceous ashes. According to SR EN 197-1/2011, the sum of the oxides $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ is greater than 70%. It is observed that the thermally and chemically treated samples have a higher SiO_2 content.

The samples from both types of ash have densities that vary between 135.2-169.2 kg/m³, and the samples chemically and thermally treated at 600°C have the lowest densities. Turceni ash with a fineness of $< 50 \,\mu$ m has a density of 137.4 kg/m³, and Govora ash with a finesse of $< 50 \,\mu$ m has a density of 135.2 kg/m³. The low densities of these ashes obtained after thermal and chemical activation highlight the presence of micro and nanospheres. Thus, these ashes can be used as an addition in the realization of SMCM composite mortar systems.

2.2.2.2 Mineralogical composition

The diffractograms of Turceni ash samples thermally activated at 600°C with different particle sizes are shown in figures 10,11. From the analysis of diffractograms, it results as predominantly crystalline phases, α hexagonal and tetragonal quartz, or combinations of SiO₂ with Al₂O₃, CaO. Other compounds are iron oxide, or combinations of MgO and SiO₂.



Fig 2.12. The diffractogram of the sample Tt -4 (< 50 μ m) with the determination of the crystallographic phases



Fig.2.13. The diffractogram of the sample Tt - 3 (> 50 μm) with the determination of the crystallographic phases

Figure 2.14 shows the diffractogram of the chemically and thermally activated sample at 600°C; the majority presence of the quartz phase with traces of calcium silicate (anorthite) and hematite is observed.



Fig.2.14. The diffractogram of the sample Tat - 4 (< 50 μ m) with the determination of the crystallographic phases

In the case of samples activated chemically and thermally at a high temperature $(1000^{\circ}C)$, the majority formation of SiO₂ in hexagonal form and the formation of calcium and alumina silicates in the form of anorthite, mullite, can be observed, according to the diffractogram in figure 2.15.



Fig.2.15. The diffractogram of the sample Tat - 2 (> 50 μm) with the determination of the crystallographic phases

The analysis of the diffractograms in figures 2.15, 2.16 and 2.17, shows that with the thermal and chemical activation of the samples, the presence of crystalline phases is observed, predominantly SiO_2 quartz and SiO_2 in combination with Al_2O_3 and CaO in the form of anorthite.



Fig.2.16. The diffractogram of the sample GI3-t ($< 50 \mu m$) with the determination of the crystallographic phases



Fig. 2.17. The diffractogram of the sample GI3-at (< 50 μm) with the determination of the crystallographic phases

It can be concluded that there are no significant differences between the ash samples, in all samples the majority is the quartz phase, accompanied by other crystalline phases specific to the compounds mullite, anorthite, hematite.

2.2.2.3 Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy is a spectroscopic technique, which is used to study the vibrational and rotational modes of the excited molecules of a material. Molecule vibrations can occur in the visible, near infrared, or near ultraviolet radiation. The laser waves interact with the molecular vibrations in the analyzed material and result in a change in the energy of the photons. Energy change or modification is a characteristic function of the vibration modes of a molecule and thanks to these phenomena the characterization of the studied material is achieved.

Wavelength values (cm ⁻¹)	Spectral correspondence
199, 257, 464	Quartz (α - SiO ₂)
216, 325, 645	Fe oxides (Fe ² -Fe ³ - ₂ O ₄)
234, 292, 406, 498, 620	Hematite
213, 289, 343, 531, 658	Magnetite
492, 1011, 1107	$Fe_2(SO_4)_3$
145, 289, 715, 1080	Calcite (CaCO ₃)
688	Al_2O_3
726	Al-O Vibration
1329-1350 (band D), 1582-1603 (band G)	Carbon material
1500	C-O
3330	OH [Al (OH) ₃] Vibration
3636	OH [Ca (OH) ₂] Vibration

Table 2.5. Main peaks of the spectral bands of the components found inRaman spectra of microspheres from power plant ash

2.2.2.4 Microstructural characterization

The morphology was also determined on thermally or chemically unprocessed ash samples, the results are presented in the following figures.



SEM images showing a spherical morphology with a cavity with very thin walls.



The EDS analyzes that highlight the elements that make up the ashes analyzed with the surface elemental distribution - the mapping of the constituent elements.





Fig.2.29. Micrographs of ash sample Tt-4









The SEM images show that the morphology of the analyzed samples are generally spheroidal with a cavity (hollow on the inside)

2.2.2.5 Thermal analysis investigations 2.2.2.5.1 Thermal analysis of the ash from the landfill at CET Govora



Fig. 2.35. TG, DTG and DTA curves for the Govora ash sample 2.2.5.2 Thermal analysis of the ash from the dump at CET Turceni



Fig. 2.35. TG, DTG and DTA curves for the Turceni ash sample

The two thermograms show the thermal behavior of the Govora and Turceni ashes with the decomposition of the constituent compounds.

2.3 Experiments on the synthesis of SiO₂ nanoparticles by the sol-gel method

2.3.1 Initial preparation of SiO₂ nanoparticles (fine particles) by the Stöber method

2.3.1.1 Procedure

2.3.2 Preparation of SiO₂ nanoparticles by the sol-gel method

2.3.2.1 Synthesis of SiO₂ nanoparticles by the sol-gel method, synthesis variant III(a)





Fig 2.43. Technological scheme for obtaining nanoparticles of SiO₂ by the sol-gel method variant III(a) 2.2 Synthesis of SiO₂ nanoparticles by the sol gel method synthesis variant III (b)

2.3.2.2 Synthesis of SiO₂ nanoparticles by the sol-gel method synthesis variant III (b)



Fig 2.44. Technological scheme for obtaining SiO₂ nanoparticles

2.3.3 Preparation of SiO_2 nanoparticles by the Stöber method with the functionalization of these fine particles

2.3.4 Experiments on the activation of hydroxyl (OH) groups on the surface of SiO₂ nanoparticles in order to functionalize them with silanes

2.3.5 Hydrolysis of SiO2 nanoparticles

2.3.6 Removal of traces of adsorbed water on the surface by drying SiO_2 nanoparticles in vacuum at temperature

2.4 Advanced characterization of SiO₂ nanoparticles with properties suitable for hydrophobic surface modification



2.4.1. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD)









XRD diffractograms showing the amorphous character of the SiO_2 matrix of the analyzed samples





Fig. 2.72 The XRF spectrum of the sample of SiO₂ nanopowders prepared by the Stöber method (sample code SO)

Table 2.6. The chemical composition of the sample of SiO_2 nanopowders (sample code SO), expressed in oxides

Formula	Z	Concentration	The most	Net	Statistical error	Minimum
			intense spectral intensity		of measurement	detection
			line	-		limit
SiO ₂	14	99,86 %	Si KA1-HR-Tr	73,41	0,661 %	104,1 PPM
Fe ₂ O ₃ *	26	0,13 %	Fe KA1-HR-Tr	1,512	5,91 %	24,9 PPM

*) the presence of Fe is due to the fact that there is little powder in the nacelle for analysis and the equipment analyzer detects Fe from the container.



Fig. 2.73 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the Stöber method (sample code S12)

Table 2.7 The chemical composition of the SiO_2 nanopowder sample (sample code S12), expressed in oxides

Formula	Z	Concentration	The most intense	Net	Statistical error	Minimum
			spectral line	intensity	of measurement	detection limit
SiO ₂	14	99,91 %	Si KA1-HR-Tr	130,7	0,495 %	114,2 PPM

Table 2.8. The chemical composition of the SiO_2 nanopowder sample (sample code S13), expressed in oxides

Formula	Z	Concentration	The most	Net	Statistical error	Minimum
			intense spectral	intensity	of measurement	detection limit
			line			
SiO ₂	14	99,91 %	Si KA1-HR-Tr	128,9	0,498 %	117,9 PPM



Fig. 2.74 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the Stöber method (sample code S13)



Fig. 2.75 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the Stöber method (sample code S21)

Table 2.9 SEM images showing a spherical morphology with a cavity with very thin walls. (sample code S21), expressed in oxides

(F									
Formula	Z	Concentration	The most	Net	Statistical	Minimum			
			intense spectral	intensity	error of	detection limit			
			line		measurement				
SiO ₂	14	99,98 %	Si KA1-HR-Tr	110,3	0,539 %	128,6 PPM			

522); expressed in exides								
Formula	Z	Concentration	The most intense spectral line	Net intensity	Statistical error of measurement	Minimum detection limit		
SiO ₂	14	99,86 %	Si KA1-HR- Tr	99,22	0,568 %	124,1 PPM		

Table 2.10. The chemical composition of the sample of SiO_2 nanopowders (sample code S22), expressed in oxides



Fig. 2.76 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the Stöber method (sample code S22)



Fig. 2.77 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the sol-gel method (sample code SiO₂ IIIa)

Table 2.11 The chemical composition of the sample of SiO_2 nanopowders (sample code SiO_2 IIIa), expressed in oxides

Formula	Atomic	Concentration	The most intense	Statistical	Minimum
	number	Concentration	spectral line	error	detection limit
SiO ₂	14	100,00 %	Si KA1-HR-Tr	0,600 %	



Fig. 2.78 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the sol-gel method (sample code SiO₂ IIIa-600°C)Table 2.12. (sample code SiO₂ IIIa-600°C), expressed in oxides

Formula	Atomic number	Concentration	The most intense spectral line	Statistical error	Minimum detection limit
SiO ₂	14	99,99 %	Si KA1-HR-Tr	0,566 %	106,1 PPM

Table 2.13. The chemical composition of the sample of SiO_2 nanopowders (sample code SiO_2 IIIb), expressed in oxides

Formula	Atomic	Concentratiaon	The most intense	Statistical	Minimum
	number		spectral line	error	detection limit
SiO ₂	14	99,92 %	Si KA1-HR-Tr	0,569 %	128,9 PPM



Fig. 2.79 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the sol-gel method (sample code SiO₂ IIIb)

Table 2.14. The chemical composition of the sample of SiO_2 nanopowders (sample code SiO_2 IIIb-600°C), expressed in oxides

Formula	Atomic number	Concentration	The most intense spectral line	Statistical error	Minimum detection limit
SiO ₂	14	99,81 %	Si KA1-HR-Tr	0,917%	105,2 PPM



Fig. 2.81 The XRF spectrum of the SiO₂ nanopowder sample, prepared by the sol-gel method (sample code SiO₂ IIIc)
Table 2.15. The chemical composition of the sample of SiO₂ nanopowders (sample code SiO₂ IIIc)



Fig. 2.82 Spectrul XRF al probei de nanopulberi SiO₂,

preparate prin metoda sol-gel (cod proba SiO₂ IIIc-600°C)

Table 2.16. The chemical composition of the sample of SiO₂ nanopowders (sample code SiO₂ IIIc-600°C), expressed in oxides

Formula	Atomic number	Concentration	The most intense spectral line	Statistical error	Minimum detection limit
SiO ₂	14	99,88 %	Si KA1-HR-Tr	0,607 %	127,4 PPM

Note: The spectral lines marked in red and unlabeled are specific to the X-ray characteristic of the element Rhodium (used as the anode in the X-ray tube used as the source of radiation). Spectrele si compozitiile probelor analizate prin tehnica XRF.

2.4.3. Morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM)





The morphology of the fine particles of SiO_2 which are spherical in shape and very close to hundreds of nm in size.





Fig. 2.92 SEM micrograph of the SiO₂ nanopowder sample (sample code S4) a); the spectrum of semi-quantitative composition acquired on the same microarea 2, highlighted in the SEM micrograph b) (x 100000)
















The SEM images showing the spherical morphology and the dimensional range of the order of hundreds of nm as well as the related EDS spectra.

2.4.4. Characterization by infrared spectroscopy with Fourier transform

Sample	The wavelength	Assigning
code	(cm ⁻¹)	88
	473	δ_{si-O} out of plane
	800	δ_{Si-O}
501	952	ν _{si-OH}
501	1105	V Si-O-Si
	1636	δ _{C-O}
	3440	ν -он
	473	δ_{Si-O} out of plane
	802	δ _{Si-O}
502	954	ν si-oh
502	1104	V _{Si-O-Si}
	1636	δ с-о
	3422	ν -он
III(a)	470	δ_{Si-O} out of plane
	797	δ _{Si-O}
	962	V Si-OH

Table 2.16. Results of FT-IR analysis on the investigated SiO₂ samples

	1094	V S: O S:
	1(20	v 51-0-51
	1638	δ c-0
	3453	ν -он
	469	δ_{si-O} out of plane
III(b)	789	δ _{Si-O}
	1078	V Si-O-Si
	1644	δ _{C-O}
	473	δ_{si-O} out of plane
III(c)	808	δ_{Si-O}
	1107	V Si-O-Si
	3447	ν -он

2.4.5 Particle size analysis by dynamic light scattering DLS

Table 2.17. The mean hydrodynamic diameter and standard deviation values, relative to number (multimodal size distribution – MSD) for SiO₂ nanoparticles prepared by the Stöber method (batch 3), functionalized with PFOTS (sample code: SiO₂ no. 3 - PFOTS)

Sample code	Number of the	DMSD-mean \pm standard deviation, relative to
	sample	number, (nm)
	1	$284,3 \pm 0,027$
SiO_2 nr. 3 – PFOTS	2	$245,9 \pm 0,027$
	3	$155,6 \pm 0,027$

Table 2.18 The mean hydrodynamic diameter and standard deviation values, related to number (multimodal size distribution – MSD) for SiO₂ nanoparticles prepared by the Stöber method (batch 7), functionalized with PFOTS (sample code: SiO₂ no. 7 - PFOTS)

Sample code	Number of the sample	DMSD-mean ± standard deviation, relative to number, (nm)
	1	$292,5 \pm 0,027$
SiO ₂ nr. 7 – PFOTS	2	$282,9 \pm 0,027$
	3	$275,8 \pm 0,027$

Table 2.19. Values of mean hydrodynamic diameter and standard deviation, relative to number (multimodal size distribution - MSD) for SiO₂ nanoparticles prepared by R by the Stöber method, functionalized with HMDS (sample code SiO₂ HMDS R)

Sample code	Number of	DMSD-mean \pm standard deviation, relative to	
	the	number, (nm)	
	sample		
	1	$148,6 \pm 0,027$	
SiO ₂ HMDS R	2	$136,3 \pm 0,027$	
	3	$203,1 \pm 0,027$	

CHAPTER 3

3.1 General considerations:

According to the research carried out, the results obtained from the characterizations are as follows:

- 1. Ceramic microspheres (M)
 - majority composition of α Al₂O₃
 - microspheres with a cavity with an outer diameter between 19.2 39.9 μm and microspheres with diameters between 7.6 - 10.9 μm
 - microsphere wall thickness < 10% of microsphere diameter (1.30 μ m)
 - density of synthetic microspheres, $\rho < 3.5$ g/cm³

2. Microspheres from thermal power plant ash from CET Govora (MC)

- majority alumino-silicate composition;
- microspheres with a cavity with a diameter between 8-17µm or even submicron (913nm) called cenospheres predominate;
- the thickness of the wall is approximately 1% of the diameter of the microspheres

3. Inorganic microspheres type perlite (PR) and pansil (PS)

- majority silicate composition
- cavity microspheres with diameters between 1 -3 μm and microspheres (cenospheres) with submicron diameters 550 - 800 nm

From the analysis of the obtained data it can be observed that:

- microspheres from thermal power plant ash are hollow and have smaller dimensions than ceramic microspheres, the smaller the grain size of an ash, the more reactive it is. It is a class F ash that has the ability to react with CaO or Ca(OH) in the presence of water and the formation of secondary products and can be used as additions in concretes, mortars, etc.; The density results demonstrate the presence of microspheres with a cavity.

- inorganic pearlite microspheres have the smallest dimensions among all four types of microspheres; compared to the other types of microspheres

In conclusion, in the experimental works to obtain mortar samples for masonry and plaster, we used microspheres from the thermal power plant ash from CET Govora (MC) as well as inorganic microspheres of the perlite type (PR) and pansil (PS).

3.2. Experimental research on obtaining composite oxide systems used for construction materials or other special applications

3.2.1. Introduction

3.2.2. Making mortar samples for masonry with ash microspheres

3.2.2.1. Materials used and method of work

The raw materials used to obtain mortars for masonry with additions of microspheres were:

- Cement (clinker + gypsum);
- Sand;
- Micro-inorganic spheres.

Table 3.3 Masonry mortar recipes

Mortar	Binder: aggregate ratio	Proportion of microspheres
E 1	1:2	-
E 2	1:4	-
M 1-1	1:2	10
M 1-2	1:4	10
M 2-1	1:2	20
M 2-2	1:4	20
M 3-1	1:2	30
M 3-2	1:4	30

3.2.3. Characterization of the samples obtained from composite masonry mortar with additions of ash microspheres

3.2.3.1. Thermal conductivity

From the analysis of the results in table 3.2, it can be seen that the sample with the best thermal conductivity is M 1-2, below 1 W/mK

-		currey of morear sumples
No. crt.	Sample	Thermal conductivity, λ (W/m x K)
1	Reference mortar F 1	1 4329
1.		1,752)
2.	Reference mortar E 2	1,1769
3.	Mortar M 1-1	1,1157
4.	Mortar M 1-2	0,9536
5.	Mortar M 2-1	1,3353
6.	Mortar M 2-2	1,2327
7.	Mortar M 3-1	1,2221
8.	Mortar M 3-2	1,1126

Table 3.4.Thermal conductivity of mortar samples

The values corresponding to the thermal conductivities ranged from 0.9536 to 1.4329 W/m x K.

The mortar with 10% addition of microspheres and binder:aggregate ratio 1:4 presented the lowest value of thermal conductivity.



Fig. 3.1. Graphic representation of behavior from the point of view of thermal conductivity

3.2.3.2. Physical and mechanical characteristics

 Table 3.5
 Characteristics of fresh and hardened mortars

Characteristics of composite mortars for	Mortar E 2	Mortar M 1-2
masonry		
In fresh condition		

I. Working life, min	205	220
II. Air content, % vol	13,5	10
III. Chloride content, %	0,00	0,00
In hardened state		
IV. Mechanical resistance		
IV1. Mechanical resistance 28 days		
(speed: 200N/s)		
Bending, N/mm ²	3,3	3,8
Compression, N/mm ²	15,1	18,6
IV2. Mechanical resistance 28 days		
(speed: 400N/s)		
Bending, N/mm ²	3,3	3,9
Compression, N/mm ²	14,6	17,2
IV3. Mechanical resistance 56 days		
(speed: 200N/s)		
Bending, N/mm ²	3,4	4,3
Compression, N/mm ²	15,4	19,7
IV4. Mechanical resistance 56 days		
(speed: 400N/s)		
Bending, N/mm ²	3,6	4,3
Compression, N/mm ²	15,3	17,9
Resistance class	M 15	M 15
V. Apparent density of hardened mortar,		
kg/m ³	1950	2000
VI. Water absorption coefficient,		
kg/(m ² *min0.5)	0,00	0,00
VII. Adhesion to the support, N/mm ²		
For speed 0,011-0,025 N/mm ²	0,315- Crack in	0,696 - Crack in
	the mortar	the mortar
For speed 0,026-0,050 N/mm ²	0,597- Crack in	0,521- Crack in
	the mortar	the mortar

- Characterization of fresh mortars

- Characterization of mortars in hardened state

From the point of view of mechanical resistance both to bending and to compression, the values of the composite masonry mortar are superior to the benchmark. The resistance class of both mortars is M 15 according to SR EN 998-2:2011.



Fig. 3.2. The variation of the compressive strength according to the test speed

3.2.3.3. Microstructural characterization of composite mortars with ash microspheres

The SEM images for the mortar samples highlight the existence of a biphasic material consisting of fine sand particles dispersed in the binder matrix that consists of the hydrated cement paste.



3.2.4. Making samples of masonry mortars with additions of pansil (PS) and perlite (PR)

3.2.4.1 Materials and procedure

Thermal conductivity was determined for all prepared mortars. The mortars with P and M microspheres, respectively, whose value of thermal conductivity was the lowest, were also characterized from the point of view of physical and mechanical characteristics (fresh and hardened state). The recipes of the batches of composite mortars with pansil (P) and respectively perlite (M) as well as the standard mortar are presented in table 5.

Mortar	Binder: aggregate ratio	Proportion of microspheres	
		PS	PR
Е	1:4	-	-
M1PS		10	-
M2PS	1:4	20	-
M3PS		30	-
M1PR		-	10
M2PR	1:4	-	20
M3PR		-	30

 Table 3.6
 Masonry mortar recipes

3.2.4.2. Material characterization - pansil and perlite

The pansil (PS) from a mineralogical point of view, as can be seen from the diffraction spectrum (figure 3.6), is composed of quartz and mullite. From the point of view of apparent density, this is 2.19 g/cm^3 .



Fig. 3.6. Diffractogram for pansil microspheres (PS)

Perlite (PR) is an inorganic material which, from the diffraction spectrum (fig 3.7), can be seen to be completely amorphous. From the point of view of apparent density this is of $2,49 \text{ g/cm}^3$.



Fig. 3.7. Diffractogram for perlite microspheres (PR)

The laser granulometric distribution of the two materials is presented by the particle size curves in figure 7.



Fig 3.8. Granulometric distribution: (a) pansil (sample 88) and (b) perlite (sample 87)

Comparing the granulometric curves, one can observe the more advanced fineness of pansil compared to perlite.

The median diameter D50 was also determined, which represents the particle size for which 50% of the sample volume has particles with a diameter greater than this value and 50% of the sample volume has particles with a diameter smaller than this value. In the case of pencil, this value is 5,418 μ m while D50 corresponding to pearlite was of 70,286 μ m.

3.2.5 Characterization of composite masonry mortar samples with pansil (PS) and perlite (PR)

In order to follow the influence of microspheres on the characteristics of composite mortars and the correlation between microspheres and mortar characteristics, it was considered to compare their characteristics with the characteristics of a mortar prepared without microspheres, mortar considered standard.

The mortars were characterized in terms of thermal conductivity and physicalmechanical characteristics.

3.2.5.1. Thermal conductivity

The variation of thermal conductivity, depending on the type and proportion of microspheres, for the 7 masonry mortar recipes are graphically represented in figure 3.9.



Fig 3.9. Variation of thermal conductivity, depending on the type and proportion of microspheres

Figure 3.9 shows that the conductivity value is influenced by the proportion and type of microspheres. The best conductivity values are obtained in the case of mortars with 30%

microspheres. Increasing the proportion of microspheres leads to a decrease in thermal conductivity, which gives the material a better insulating capacity. Analyzing the conductivity values of mortars made with pencil (MP) compared to those of mortars made with perlite (P) it can be observed, for all the percentages used, a better thermal efficiency of microspheres type P (perlite).

3.2.5.1. Physical and mechanical characterization

The results obtained are presented in table 3.7 compared to those of the reference mortar (without microspheres).

Characteristics of composite	Reference	Mortar	Mortar sample	
mortars for masonry	sample (E)	sample (M3P)	(M3MP)	
In fresh condition				
I. Working life, min	200	100	100	
II. Air content, % vol	13,5	8,5	3,0	
III. Chloride content, %	0,00	0,011	0,005	
In hardened condition				
IV. Mechanical resistance				
IV1. Mechanical	resistance 28 day	ys (speed: 200N/s))	
Bending, N/mm ²	3,2	3,9	4,4	
Compression, N/mm ²	15,2	14,8	18,0	
IV2. Mechanical	resistance 28 day	ys (speed: 400N/s))	
Bending, N/mm ²	3,3	3,9	4,1	
Compression, N/mm ²	14,6	14,2	17,8	
IV3. Mechanical	IV3. Mechanical resistance 56 days (speed: 200N/s)			
Bending, N/mm ²	3,5	4,2	4,5	
Compression, N/mm ²	15,4	15,8	18,4	
IV4. Mechanical	resistance 56 da	ys (speed: 400N/s))	
Bending, N/mm ²	3,7	4,1	4,3	
Compression, N/mm ²	15,3	15,6	17,9	
Resistance class	M 15	M 15	M 15	
V. The apparent density of the	1980	1610	2090	
hardened mortar, kg/m ³				
VI. Water absorption coefficient				
due to capillary action,		0.04	0,10	
$\frac{\text{kg}/(\text{m}^{2}\cdot\text{min}^{0,5})}{1}$	0,00	0,06		
VII. Adhesion to the support,				
N/mm²	0.220	0.400	0.426	
For speed 0,011-0,025 N/mm ²	0,320	0,400	0,436	
	Crack in the	Crack in the	Crack in	
	mortar	mortar	the mortar	
For speed $0,026-0,050 \text{ N/mm}^2$	0,605	0,200	0,252	
	Crack in the	Crack in the	Crack in	
	mortar	mortar	the mortar	

Table 3.7 Characteristics of fresh and hardened mortars

The mechanical compressive strengths, as can be seen from table 3.7, decrease with the increase of the test speed both in the case of the standard mortar and in the case of mortars with microspheres. The mortars fall into the M15 resistance class.

3.2.5.2. Microstructural characterization

The following figures show the electron microscopy images performed on mortar samples with additions of inorganic microspheres (pansil, perlite and ash).



Fig.3.10. Micrographs of **M1PR** mortar sample with pearlite addition: (a), (b) overall image x 1000; (c), (d) overview x 5000; (e), (d) detail image x 20,000









(c) SEM image showing the morphology of the mortar with the addition of pansil–SESI detector, at the magnification of 5000 X detail image (d) SEM image showing the morphology of the mortar with the addition of pansil–SESI detector, at the magnification of 50000 X detail image

Fig. 3.13. Micrographs of **M2PS** mortar samples with pansil addition: (a), (c) detail image x 5000; (b), (d) detail image x 20,000





(a) SEM image showing the morphology of mortar with added pearlite–SESI detector, at 1000X magnification overview



(c) SEM image showing the morphology of mortar with added pearlite–SESI detector, at ~2000X magnification overview (b) SEM image showing the morphology of mortar with added pearlite–SESI detector, at 1000X magnification overview



(d) SEM image showing the morphology of mortar with pearlite addition – SESI detector, at 20000 X magnification detail image with determination of wall thickness

Fig.3.14. Micrographs of **M3PR** mortar samples with pearlite addition: (a), (b), (c) overall image x 1000; (d) detail image x 20,000









The electron microscopy images (figures 3.10-3.15) on the polished samples of the M1PS, M2PS and M3PS series, respectively M1PR, M2PR and M3PR show a relatively

uniform distribution of the microspheres, showing cavities, with wall thicknesses between 0.5 microns and maximum 3 microns clearly defined and identified on the studied material surface which in the vast majority kept their spherical/spheroidal shape, large aggregates (quartz sand) over tens of microns as well as the presence of hexagonal crystallites representing portlandite (CH). The SEM images also show a structure without cracks or communicating pores

3.2.5.3. Conclusions regarding the characterization of masonry mortar samples with additions of pansil and perlite

The main conclusions drawn from the work undertaken are:

- The values corresponding to the thermal conductivity of mortars with microspheres varied in the range of 0.2766 - 1.0776 W/m K;

- In the case of mortars with MP (pansil) and P (perlite) type microspheres, the increase in the proportion of microspheres leads to a decrease in thermal conductivity;

- The mortar with 30% addition of type P microspheres (perlite) presented the lowest thermal conductivity value (0.2766 W/m . K);

- The presence of microspheres in the mortar recipe causes the air content to decrease;

- The resistance class of mortars with microspheres is M 15;

- From the adhesion point of view, all the breaks were cohesive.

After establishing the characteristics of plaster mortar with inorganic microspheres, tests were carried out to optimize the composition and characterize the resulting material.

In performing the experimental works, the following aspects were considered:

- mortars prepared with microspheres should have a low thermal conductivity;

- the addition of microspheres should not reduce the workability properties of the fresh mortar;

- to meet the specific requirements of ordinary plaster mortars.

3.2.6. Production of mortar samples for plaster with additions of pearlite microspheres (P) and ash microspheres (MC)

3.2.6.1. Materials and procedure

Experimental works were carried out to obtain plaster mortars with inorganic microspheres, perlite (P) and ash microspheres (MC).

Materials:

cement

The cement used is of the CEM I 42.5R type, identical to that used in the masonry mortar.

🔶 Aditive- Domolit

The DOMOLIT additive is an additive used to delay setting and to increase the plasticization of mortars. The workability of the mortar is ensured by the generation of small air bubbles; the dosage used is $\sim 1L$ of additive per cubic meter of mortar.

Tuble 2.0. Characteristics of the interospheres used			
Characteristic	Microspheres type		
	MC		
Absolute density (mg/m ³)	2,31		
Apparent density in the dry state	2,18		
(mg/m^3)			
Bulk density (mg/m ³)	275		
Intergranular volume open pores (%)	36,3		

Microspheres - Fly ash (MC) microspheres were used at 10% Table 3.8. Characteristics of the microspheres used In the experiments to optimize the composition, microspheres of the perlite type (P) were also used to replace the sand and decrease the density and consequently the thermal conductivity.

The P40 grade (due to lower total density) and a very fine perlite were used. The characteristics of pearlite microspheres (P) are presented in table 3.9.

Table 3.9. Characteristics of the P-type microspheres used

Characteristic	Perlit 40	Perlit fine
Absolute density (Mg/m ³)	2,11	2,11
Apparent density in dry state (Mg/m ³)	0,56	-
Bulk density (Mg/m ³)	0,080	0,057
Intergranular volume + open pores (%)	71,7	78,2

in mortar samples

Procedure

In developing the recipes, we started from the experimental finding that the optimal addition of MC type microspheres is around 10%. Several recipes have been developed in which the coarser, denser perlite has been removed and replaced with the finer P40 perlite. The cement dosage was reduced in steps to select a composition with optimal characteristics. It started with a cement dosage of 450kg/m^3 which was gradually reduced to 250kg/m^3 .

To improve the workability of the mortar, a mortar additive was added whose role was generally that of an air pore generator.

The Recipes of composite mortar for masonry made are shown in table 3.10. It was aimed to obtain a consistency in the range of 200 ± 35 mm, determined with the spreading table. Water was added until the desired consistency was obtained.

Table 3.10 The actual composition of the mortal					
Component	MC45	MC40	MC35	MC30	MC25
Cement (kg/m ³)	450	400	350	300	250
Water (kg/m ³)	405	400	395	385	380
Aditive (kg/m ³)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Perlite P40 (kg/m ³)	50	50	50	50	50
Perlite fine (kg/m ³)	50	50	50	50	50
Ash microspheres - MC (kg/m ³)	30	30	30	30	30

Table 3.10 The actual composition of the mortar

3.2.6.2. Physical and mechanical characterization

- In fresh condition:

The interesting properties of fresh mortar are:

- Density, according to SR EN 1015-6;

- Air content, according to SR EN 1015-7;

- Consistency, according to SR EN 1015-3.

The prepared recipes were tested and the results are shown in table 3.11.

 Table 3.11. The properties of the mortars made

Characteristic	MC45	MC40	MC35	MC30	MC25	
Density (kg/m ³)	990	930	880	820	760	
consistency (mm)	185	190	180	190	185	

- In hardened condition:

The properties of interest for the hardened mortars were determined, shown in table 3.12.

 Table 3.12.
 Properties of hardened mortars

Characteristic	MC45	MC40	MC35	MC30	MC25
Dry density (kg/m ³) SR EN 1015-10	620	570	530	470	430

Compression strength (N/mm ²) SR EN 1015-11	2,8	2,0	1,3	1,0	0,8
Capillarity coefficient (kg/(m ² xmin ^{0,5}) SR EN	0,32	0,35	0,39	0,58	0,85
1015-18					
Thermal conductivity (W/mK) SR EN 12664	0,2567	0,2043	0,1874	0,1645	0,1536

The variation of density with cement dosage is shown in figure 3.20. Densities are in the BCA specific density range and significantly lower than brick masonry.



Fig. 3.20. Density variation with cement dosage

The variation of compressive strength with cement dosage is presented in figure 3.21. The compressive strengths decrease significantly for lower dosages of cement, falling into the CS I resistance class (0.4-2.5MPa).



ig. 3.21. Variation of compressive stren with cement dosage

Fig. 3.22. Variation of capillarity coefficient with cement dosage

Figure 3.22 shows the variation of the capillarity coefficient with the cement dosage. The capillarity coefficient increases towards lower dosages of cement, some of the values falling into class W1 (<0.4kg/m²min^{1/2}).

The variation of the thermal conductivity coefficient with the cement dosage is shown in figure 3.23. From the analysis of fig. 3.23 it is observed that the coefficient of thermal conductivity decreases with the density and with the dosage of cement, the values for some compositions falling into the T2 class (<0.2W/mK).



Fig. 3.23. The variation of the coefficient of thermal conductivity with the dosage of cement

3.2.6.3. Conclusions regarding the characterization of mortar samples for plaster with additions of microspheres type MC and P

The main conclusions drawn from the work undertaken are:

- by reducing the dosage of cement and using MC type microspheres, the thermal conductivity of the mortar has decreased in the field of materials with thermal insulation functions;

- plaster mortars were obtained whose mechanical resistance values place them in class CS I - CSII according to SR EN 934-1, the maximum class for light mortars being CS III; this allows choosing the dosage of cement to obtain the desired properties;

- the absorption of water by capillarity leads to the inclusion of some mortar compositions in class W1.

3.3 Experiments and analyzes of sound attenuation and impedance for composite mortars

3.3.1 Introduction

Electromagnetic pollution of the environment

Noise pollution of the environment

As a result of the electromagnetic and sound pollution on the environment, there has been an increased interest in the development of new construction materials that, in addition to mechanical resistance and increased durability, must simultaneously ensure increased thermal insulation, appropriate sound insulation and attenuation (absorption) of disruptive electromagnetic and sound waves.

Following the realization in the previous phase of the functional models of masonry mortar with inorganic microspheres, in this stage functional mortar model demonstrators were made. The experimental works of testing mortar samples with inorganic microspheres additions to electromagnetic attenuation consisted of:

- determining the apparent density and porosity of the mortar demonstrator with the addition of inorganic microspheres with a cavity structure;

- the experimental study of the electromagnetic attenuation characteristics of the mortar demonstrator with the addition of inorganic microspheres with a cavity structure;

- determining the sound-absorbing properties of the mortar demonstrator with the addition of inorganic microspheres.

3.3.2 Experimental work on testing mortar samples for electromagnetic attenuation of mortar with inorganic microspheres additions

3.3.2.1 Materials and procedure Materials

To make the experimental mortar model, the following components were dosed: cement, sand and inorganic microspheres.

The raw materials used to make the mortars were::

- ✓ Cement CEM I 42.5R
- ✓ River sand fraction < 2.5 mm
- ✓ Inorganic microspheres (ceramics, power plant ash, chalk and perlite).

The characteristics of the raw materials, cement and river sand were presented in the previous stages and those of the inorganic microspheres were presented in the first chapter. After introducing the amount of water corresponding to the weighed solids into the mixer, with the mixer running, the solid components were gradually added. After approx. After two minutes of mixing, the resulting paste was poured into wooden molds. Compaction was achieved by 25-30 blows. After curing, the samples were removed from the molds and left to mature at 20 ± 3 °C for 28 days. The composition of the mortar samples that were tested are presented in table 3.13.

Mortar sample	binder: aggregate tayio	Proportion of microspheres
MCm		-
MC1	1.4	10% PR (Perlit [31])
MC2		10% PS (Pansil [31])
MC3	1.4	10% MC (ash <32µm)
MC4		10% MC (ash <1mm)
MC5		10% C (α Al ₂ O ₃ [26])

Table 3.13	The com	positions of	f the inve	estigated	mortars

3.3.2.2 Porosity and apparent density

In order to create mortars with high porosity but with adequate mechanical resistance, it is necessary to achieve an optimal ratio between the amounts of binder, aggregate and microsphere. On the mortar samples with the composition presented in table 3.14, the porosity and apparent density were determined by the hydrostatic method. The results of the measurements are presented in table 3.14.

Table 3.14.	Porosity and apparent density of mortar samples
	with inorganic microspheres

	with morganic microspheres							
Mortar	Apparent	Porosity	Percentages					
sample	density	apearance	microspheres (%)					
	(g/cm ³)	(%)						
MCm	2,14	11,95	-					
MC1	2,23	14,74	10 PR (Perlit [31])					
MC2	2,04	16,35	10 PS (Pansil [31])					
MC3	1,97	20,18	10 MC (ash <32µm)					
MC4	2,15	13,86	10 MC (ash <1mm)					
MC5	2,07	23,66	10 C (α Al ₂ O ₃ [26])					

From the analysis of the obtained results, it is observed that the standard sample without the addition of microspheres has the lowest apparent porosity. The sample with ceramic microspheres and the one with microspheres from the $<32\mu$ m ash fraction have the highest porosities, namely 23.66 and 20.18%, respectively.

These porosities give the mortars sound absorption properties. Materials with a porous structure have sound-absorbing properties, the more porous the microspheres used, the more porosity they impart to the material.

The porosity of the obtained mortars represents the basic property in terms of the best absorption of sound waves.

3.3.3 Behavior of mortar systems with inorganic microspheres to electromagnetic attenuation

The results of dielectric spectroscopy determinations (in the frequency range between 40 Hz and 10 MHz) on the control sample of cement mortar (MCm) and on the mortars with the addition of various inorganic microspheres (MC 1 \div MC 5) are presented synthetically and comparatively in the figure 20 (evolution of dielectric losses tg δ as a function of frequency), respectively figure 3.25 (evolution of electrical conductivity σ as a function of frequency).

Dielectric losses tgð

Figure 20 shows the variation of dielectric losses tg δ as a function of frequency.



Fig.3.25. The evolution of tg δ as a function of frequency

From figure 3.25 it can be seen that in the range 8 kHz -300 kHz for all investigated samples the values of tg δ show a slightly increasing (linear) trend. In this area, although the influence of the total Fe content is less pronounced, the tg δ values recorded are directly related to the total Fe content of the sample. It is observed that at higher Fe content, higher values of tg δ are recorded, namely higher values of tg δ by up to 80% in sample MC 3 compared to the standard (MCm). It is important to note that at frequencies higher than 300 kHz the influence of the total Fe content becomes pronounced again, reaching that at 10 MHz the tg δ of the control sample MCm is approx. 3.5 times lower than the sample with maximum Fe content – MC 3.

\mathfrak{B} Electrical conductivity σ

Figure 3.26 shows the variation of electrical conductivity σ as a function of frequency. From the analysis of figure 3.26, it can be seen that for all investigated samples, the electrical conductivity of the investigated mortar sample (MCm) increases systematically with the increase of the measurement frequency. It is also found that at frequencies above 100 Hz the conductivity of the samples with a predominant content of "electrically inert" components MC 5 (100% α Al2O3) respectively MC 1 (73.86% SiO₂ and 11.41% Al₂O₃) is systematically lower than in the MCm "control" sample.



Fig. 3.26. The evolution of σ as a function of frequency

Taking into account these evolutions depending on the frequency of the dielectric losses tg δ and the electrical conductivity σ of the investigated samples, it is considered that the investigated materials can be considered as "almost dielectric media" having the electrical conductivity s - low and the dielectric permittivity e - high, situation in which $\sigma/e\omega \ll 1$, the film effect is practically zero, but the absorption and dispersion of electromagnetic waves can be significant.

The most pronounced increases in σ were recorded in the following areas:

- 40 - 8000 Hz - which includes the industrial frequency range of 50 Hz as well as the entire spectrum of its harmonics up to order 160 and

- 300 kHz - 10 MHz (investigated maximum) - which includes the long, medium and short wave bands (with numerous radio transmitters - especially broadcast - of high power).

In these conditions, it is found that by adding thermal power plant ash (especially the fine fraction below 32 μ m) to the preparation of mortars, the negative impact on electromagnetic radiation in living spaces can be substantially reduced - both in the ELF range (40 Hz - 10 kHz) as well as in the common frequencies of high power radio transmitters.

3.3.4 The sound-absorbing properties - sound absorption capacity of mortar samples with the addition of inorganic microspheres

3.3.4.1 Procedure

Figure 3.27 shows the block diagram of the measurement system and figure 3.28 shows the block diagram in the mortar test system.



Fig. 3.27. System block diagram measurement





3.3.4.2 Sound absorption measurements

The tests were carried out on the samples presented in Table 14, the frequency range at which the measurements were made was from 50Hz to 20 kHz.

The representation of sound attenuation depending on the sound frequency is presented graphically in figure 3.29. From the analysis of the results, it can be observed that for the sample MCm (standard) which has the lowest porosity (11.95%), in the range of industrial frequency waves 50-1000Hz the sound attenuation decreases approximately linearly up to 15kHz, after which it starts to increase given with the increase in the frequency of sound waves;



Fig.3.29. Representation of sound attenuation as a function of sound wave frequency

In comparison with the standard sample, it can be observed that the samples MC4, MC1, MC2, which have apparent porosity between 13.86 - 16.35%, show higher values for sound attenuation in the frequency range of 50-1000Hz (fig. 3.29).

From fig.24 it can be seen that sample MC5, which has an apparent porosity of 23.66%, shows similar to the other samples a decrease in sound attenuation in the frequency range of 50-1000Hz, but much higher compared to the standard sample. For all analyzed samples, an increase in sound attenuation is observed as the frequency of the sound waves increases.

In conclusion, it can be stated that the absorption of sound waves is all the less the lower the porosity of the material and vice versa.

3.3.5 Conclusions regarding the experimentation of composite mortar samples with additions of inorganic microspheres

The experimental works consisted of:

- determination of the apparent density and porosity of the mortar samples with the addition of inorganic microspheres with a cavity structure;

- the experimental study of electromagnetic attenuation characteristics on mortar samples with the addition of inorganic microspheres with a cavity structure;

- determining the sound-absorbing properties of mortar samples with the addition of inorganic microspheres with a cavity structure;

The following results were obtained:

- the MC 5 mortar sample with 10% α Al₂O₃ type microspheres with the highest apparent porosity (23.66%) presents the best sound-absorbing properties; in all the samples analyzed, an increase in sound attenuation is observed as the frequency of the sound waves increases.

- the MC 4 mortar sample with 10% ash-type microspheres $<32\mu$ m, the one with a high content of iron oxides ensures a high shielding against the disruptive electromagnetic waves to which the constructions are subjected.

Chapter IV

4.1 Characterization and hydrophobicity testing of hybrid composite structures with self-cleaning properties, prepared starting from SiO₂ precursor nanoparticles and functionalized

4.1.1.Experiment protocol regarding wettability testing by measuring the contact angle Necessary equipment

- experimental assembly, consisting of a microscope table, which allows the translation of the sample on two coordinates, Ox and Oy;

- optical microscope DinoLite Pro equipped with a camera for acquiring images on the computer;

- Image J software, Drop Analysis-Drop Snake function;

- laptop or computer.

supplies

- distilled water;

- glass slats;

- microsyringe with a stainless steel needle.

Reference documents that are the basis of the tests

- ASTM D7334-08 (2013) "Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement"

- ASTM D7490-13 "Standard Test Method for Measuring the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments Using Contact Angle Measurements".

4.2 Procedure

Among the SiO_2 precursor nanopowders prepared and characterized from a morpho-structural point of view in the previous stages, two batches were selected, different from a dimensional point of view, batches with which we worked further: batch 3 and batch 7.



In the case of batch 3, the average sizes of SiO_2 nanoparticles were in the range of 148 - 190 nm, the fraction with the highest weight being located around 160 nm, while in the case of batch 7, the fraction with the most a large share was located around 220 nm (see Figures 4.1 and 4.2).

4.3 Functionalization of SiO₂ nanoparticles obtained by the Stöber method with 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTS) silane

The surface functionalization of SiO_2 nanoparticles with silane PFOTS takes place according to the reaction shown in figure 4.3

$$O - CH_2 - CH_3$$

$$I$$

$$NPSi - OH + F_3C - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CH_2 - CH_2 - Si - O - CH_2 - CH_3 \rightarrow$$

$$I$$

$$O - CH_2 - CH_3 - CH_2 - CH_3 - CH_2 - CH_3 - CH_2 - CH_3 - CH_$$

$$\begin{array}{c} O-CH_2-CH_3\\ I\\ NPSi-O-Si-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3+CH_3-CH_2-OH\\ I\\ O-CH_2-CH_3 \end{array}$$

Fig. 4.3 Functionalization of SiO₂ nanoparticles with silane (PFOTS)

The SiO₂ coded SiO₂ nanoparticles batch samples no. 3 and respectively SiO₂ no.7 - were functionalized with silane (PFTOS), according to the technological steps described below: a. Dispersion of SiO₂ nanoparticles by ultrasonication

b. Activation of hydroxyl groups on the surface of SiO₂ nanoparticles by hydrolysis

c. Functionalization with silane by the reflux process at the boiling temperature of the solvent

d. Separation/washing by centrifugation

e. Drying

4.4 Functionalization of SiO₂ nanoparticles obtained by the Stöber method with hexamethydisilazane-type silane (HMDS)

The functionalization of SiO_2 nanoparticles with hexamethyldisilazane (HMDS) proceeds according to the reaction shown in figure 4.4





The technological process of functionalizing SiO₂ nanoparticles with hexamethyldisilazane (HMDS) was carried out in two distinct stages, presented as follows:

4.4.1. Activation of hydroxyl groups (-OH) on the surface of SiO₂ nanoparticles by the acid hydrolysis process

- a. Dispersion by ultrasonication
- b. Acidification with HCl
- c. Magnetic stirring
- d. Separation/washing by centrifugation

e. Drying

4.4.2. Functionalization of SiO₂ nanoparticles with -OH groups activated by acid hydrolysis with silane hexamethyldisilazane (HMDS), according to the following steps:

a. Dispersion of SiO_2 nanoparticles with active –OH groups

b. HMDS silane dispersion in toluene

- c. Functionalization with silane by the reflux process at the boiling temperature of the solvent
- d. Separation/washing by centrifugation.
- e. Drying

The contact angle measurements were made on the basis of two standardization documents:

The results obtained when determining the contact angle for the investigated samples are presented in table 4.1





Fig. 4.5 Image processed to determine the contact angle for SiO2 nanoparticles prepared by R by the Stöber method, functionalized by ICPE -CA cu HMDS (cod probă SiO₂ HMDS R)





Fig. 4.6 Image processed to determine the contact angle for SiO2 nanoparticles prepared by ROSEAL by the Stöber method, functionalized with HMDS (cod probă R SiO2-7 HMDS-1)

Table 4.1. Contact angle determined for SiO₂ nanopowders functionalized with HMDS-type silanes

Sample name		Contact angle		Surface type
	Left	Right	Mean	
SiO ₂ HMDS R	139,808	139,057	139,433	hydrophobic
	141,577	141,502	141,539	hydrophobic
	138,551	138,282	138,417	hydrophobic
	150,240	150,778	150,509	superhydrophobic
	149,667	149,254	149,461	hydrophobic
	153,852	153,574	153,713	superhydrophobic
	Mean of det	erminations	145,512	
R SiO ₂ -7HMDS-	145,924	145,283	145,603	hydrophobic
1	144,003	143,550	143,776	hydrophobic
	145,117	145,821	145,469	hydrophobic
	144,797	144,010	144,403	hydrophobic
	146,811	146,957	146,884	hydrophobic
	149,610	149,907	149,758	hydrophobic
	Mean of det	erminations	145,982	

Analyzing the results presented in table 4.1, it can be concluded that both analyzed samples have a hydrophobic character.

In the case of the SiO₂ HMDS R sample, all measurements show contact angles >138°, which confirms this hydrophobic character of the sample. Moreover, for two measurements a contact angle >150° was obtained, at this value it is considered that the sample has a superhydrophobic character.

In the case of the SiO₂-R-7HMDS-1 sample, all measurements show contact angles $>143^{\circ}$, which similarly confirms a hydrophobic character of the sample.

Next, other tests were performed using- ASTM D7334-08/2013 "Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Measuring the Contact Angle" and ASTM D7490-13;

- "Standard Test Method for Measuring the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments Using Contact Angle Measurements".

The results obtained when determining the contact angle for the investigated samples are presented in table 4.2.





Analyzing the results presented in table 4.1, it can be concluded that both analyzed samples have a hydrophobic character..

Sample name	(Contact Angle, ^o	D D	Surface type
	Left	right	mean	
SiO ₂ nr. 3	145,799	145,491	145,645	hydrophobic
PFOTS	141,198	141,790	141,494	hydrophobic
	144,580	144,961	144,770	hydrophobic
	141,155	141,630	141,392	hydrophobic
	148,425	148,507	148,466	hydrophobic
	146,529	146,245	146,387	hydrophobic
	143,017	143,435	143,226	hydrophobic
	Mean of det	erminations	144,482	
SiO ₂ nr. 7	139,632	139,504	139,568	hydrophobic
PFOTS	137,012	137,452	137,232	hydrophobic
	138,986	138,602	138,794	hydrophobic
	138,766	138,314	138,540	hydrophobic
	140,151	140,254	140,202	hydrophobic
	137,069	137,578	137,323	hydrophobic
	137,337	137,452	137,394	hydrophobic
	Mean of det	erminations	138,436	

Table 4.2. Contact angle determined for SiO_2 nanopowders (lots no. 3 and no. 7), functionalized with PFOTS-type silanes

In the case of coded sample SiO₂ no. 3 PFOTS, all measurements show contact angles >141°, which confirms this hydrophobic character of the sample. The average contact angle on the 7 measurements made is approx. 144.48°.

In the case of SiO₂ sample no. 7 PFOTS all measurements show contact angles $>137^{\circ}$, which similarly confirms a hydrophobic character of the sample. The average contact angle on the 7 measurements performed was approx. 138.44°.

For both analyzed samples, small differences between the measurements were found due to the different volume of the drop, since the measurement method does not have an automatic control of the delivery of the drops of distilled water.

Smaple name		Contact Angle ^c)	Surface type
	left	right	mean	
SO1 HMDS 1h	139,014	139,098	139,056	hydrophobic
	147,390	147,526	147,458	hydrophobic
	138,765	138,783	138,774	hydrophobic
	150,456	150,604	150,530	superhydrophobic
	Mean of determinations		143,954	
SO1 HMDS 2h	131,390	131,368	131,379	hydrophobic
	140,536	140,255	140,395	hydrophobic
	150,639	150,661	150,650	superhydrophobic
	Mean of determinations		140,808	
SO2 HMDS	138,447	138,471	138,459	hydrophobic
	136,715	136,516	136,615	hydrophobic
	Mean of det	erminations	137,537	

Table 4.3. Determined contact angle for SiO₂ nanopowders HMDS silan functionalized

4.5 Demonstrator regarding the process of obtaining fine particles (FP) of SIO₂ functionalized with hydrophobic and super hydrophobic properties 4.5.1 Chemical synthesis of functionalized silica

The following substances were used for the synthesis of SiO₂ nanoparticles: tetraethyl orthosilicate (Si(OC₂H₅)₄ – TEOS), supplier: Sigma-Aldrich, ethanol 96% (C₂H₅OH) and ammonia 25% (NH₃OH), supplier for both: Chemical Company). The following substances were used for the functionalization of SiO₂ nanoparticles with HMDS: fine silica nanoparticles, previously synthesized by the Stöber method, 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (99%) purchased from Electronic Grade, toluene (98%) and 0.1 N hydrochloric acid, purchased from Chimopar, ethanol (96%) purchased from Chimreactiv SRL and deionized water.

The following substances were used for the functionalization of SiO₂ nanoparticles with PFOTS: fine silica nanoparticles, previously prepared by the Stöber technique, 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane (97%), purchased from Alpha Aesar, hydrochloric acid 0.1 N, purchased from Chimopar, ethanol (96%), purchased from Chimreactiv SRL and deionized water.

4.5.2 Synthesis of SiO₂ nanoparticles

4.5.3 Functionalization of fine SiO₂ particles with HMDS-type silane

4.5.5 Characterization of fine SiO₂ and functionalized SiO₂ particles

Morphological and dimensional characterization of fine SiO₂ and functionalized SiO₂ particles Figure 4.9 (a-f) shows the SEM images that highlight the morphology of both fine SiO₂ particles and HMDS and PFOTS functionalized SiO₂ fine particles.

Figure 4.9 (a, b) shows for the silica powders a uniform nanoparticle size distribution for each sample, with mean diameter values of 173 ± 20 nm for the low TEOS (SiO₂ FP-1) sample and, respectively, 217 ± 20 nm, for the sample with higher TEOS concentration (SiO₂ FP-2). Also, all particles in the prepared samples have a well-defined spherical shape and are clearly separated individually.




Figure 4.10 (c, d) shows multipoint EDS analysis of HMDS and PFOTS silanefunctionalized SiO_2 particles. The appearance in the EDS spectra of the chemical elements carbon, respectively fluorine, confirms the presence of functionalization agents on the surface of the silica particles

Comparing the average values of the diameter for fine SiO_2 nanoparticles, we find that larger nanoparticles are obtained in the case of higher TEOS concentration.

Figure 4.9 (c, d) illustrates HMDS functionalized silica particles. In their case, we find particles with average diameter values of 184 ± 20 nm for the sample with low TEOS concentration (SiO₂ FP-1-HMDS) and respectively 212 ± 20 nm for the sample with higher TEOS concentration (SiO₂ FP-2- HMDS).

Figure 4.9(e,f) shows the PFOTS-functionalized silica particles with mean diameter values of 183 ± 20 nm for the low TEOS sample (SiO2 FP-1-PFOTS) and 258 ± 20 nm for the sample, respectively with the higher concentration of TEOS (SiO₂ FP-2-PFOTS).

The average diameters of the SiO₂ particles are explained by the existence of the HMDS and PFOTS functionalizing agent layer, present on their surface.

Figure 4.10 (c, d) shows multipoint EDS analysis of HMDS and PFOTS silanefunctionalized SiO_2 particles. The appearance in the EDS spectra of the chemical elements carbon, respectively fluorine, confirms the presence of functionalizing agents on the surface of the silica particles..



a)



Fig. 4.10 EDS spectra for samples SiO_2 FP-1 (a), SiO_2 FP-2 (b), SiO_2 FP-1-HMDS (c) şi SiO_2 FP-1-PFOTS (d) all are shown the same thing the apparition of C element which means the analyzed sample is functionalized.

Determination of water contact angle for functionalized SiO₂ fine particles



Fig. 4.11 Images processed to measure the water contact angle for the samples SiO₂ FP-1-HMDS (a), SiO₂ FP-2-HMDS (b), SiO₂ FP-1-PFOTS (c), SiO₂ FP-2-PFOTS (d) **Table 4.4.** Water contact angle values measured on HMDS and PFOTS functionalized silica particles

Sample	Contact angle with water (°)		
	Left	Right	Mean
SiO ₂ FP-1-HMDS	155,422	155,279	155,350
SiO ₂ FP-2-HMDS	160,347	160,277	160,312
SiO ₂ FP-1-PFOTS	144,386	144,579	144,482
SiO ₂ FP-2-PFOTS	138,422	138,450	138,436

From the table above, it was found that the HMDS-functionalized SiO_2 particles have a higher water contact angle than the PFOTS-functionalized SiO_2 particles. Surfaces with a contact angle greater than 150° have a superhydrophobic character. Thus, we can conclude that the SiO₂ particles functionalized with HMDS have a superhydrophobic character, while those functionalized with PFOTS have a high hydrophobic character.

In addition to the fact that the contact angle is influenced by the type of silane used for functionalization, we also find that the size of the SiO_2 particles also influences the contact angle.

In the case of HMDS-functionalized SiO2 particles, a larger contact angle was determined for SiO_2 particles with a larger particle size. In contrast, in the case of PFOTS-functionalized nanoparticles, a larger contact angle was measured for the SiO_2 sample with a smaller particle size.

4.5.6 Preliminary conclusions:

With a homogeneous nanoparticle size distribution for each sample, SEM analysis revealed fine silica particles with well-defined spherical shapes and clearly distinct individual separations, as well as mean diameter values of 173 and 217 nm for the samples from the both silica batches: SiO₂ FP-1 and SiO₂ FP-2 respectively.

Also, in the case of SiO_2 particles functionalized with HMDS and PFOTS, larger nanoparticle diameters were obtained due to the presence of the functionalizing agent layer on the surface of the nanoparticles.

The hydrophobic properties of the SiO₂ particles were evaluated by measuring the water contact angle. The resulting water contact angle values for all analyzed samples are greater than 138°, showing the change in the surface character of the SiO₂ particles from hydropholic to hydrophobic. The SiO₂ particles functionalized with HMDS show a superhydrophobic character, as the measured contact angle with water is greater than 150°.

The functionalized SiO₂ particles obtained in this study could be introduced as additives in paints used as surface coatings in applications that require self-cleaning properties.

CHAPTER V

5.1 General Conclusions:

The work presents the production and characterization of some oxide materials with various additions of anogenic microspheres that can be used in construction aggregates, mortars/concretes/surface coating paints, as well as the consistent characterization of the new materials obtained such as samples of masonry mortars and plaster with the addition of inorganic microspheres of the type, ash, pensil and perlite and materials with hydrophobic and super-hydrophobic properties.

The main conclusions drawn from the work undertaken are:

- The values corresponding to the thermal conductivities varied in the range of 0.9536 - 1.4329 W/m x K;

- Increasing the proportion of microspheres leads to an increase in thermal conductivity;

- The mortar with 10% addition of microspheres and binder: aggregate ratio 1:4 presented the lowest thermal conductivity value (0.9536 W/mK);

- The presence of microspheres in the mortar recipe increases the working life and decreases the air content;

- The resistance class of both mortars is M 15;

- The water absorption coefficient is zero for both mortars, and the working life is longer in the case of reinforced composite masonry mortar;

- The apparent density of the composite masonry mortar is slightly higher than that of the standard;

- From the adhesion point of view, all the breaks were cohesive;

- From the point of view of mechanical resistance, the obtained plaster mortars are class CS III and CS IV according to SR EN 934-1, the maximum class for light mortars being CS III;

- The absorption of water by capillarity leads to the placement of the mortar in the W2 class, the best, for all the light mortars obtained;

- The thermal conductivity of the produced mortars (values 0.2585-0.2846W/mxK) is close to that of building materials with insulating properties. By reducing the dosage of cement used in the next stage, you can try to decrease the value of the thermal conductivity in the field of materials with insulation functions;

- The use of an addition of 10% microspheres can lead to decreases in the coefficient of thermal conductivity of up to 10% for a light mortar (plaster, masonry).

- The microspheres used provide additional protection against radiation heating.

- Mixtures of microspheres from different materials can also be used to obtain the desired properties, considering the hydraulic properties of the microspheres obtained by processing power plant ash.

- For fine SiO_2 particles, we obtain spherical fine particles but very uniform dimensionally and from a compositional point of view, with dimensions of the order of hundreds of nm that can also be brought into the micron range of 1-2 microns

- These nanospheres were functionalized with the two types of siloxanes HMDS and PFOTS to obtain materials with hydrophobic or superhydrophobic properties (hydrophobic materials) that have self-cleaning properties. Which materials can be applied as paints on the surfaces we want to protect.

- A very important factor is that of costs, where the cost of HMDS as well as the dilution that can be reached is clearly superior from an economic point of view, the ratio being 1:3 compared to the functionalization with PFOTS

5.2 Main original contributions:

- the processing of the ash from the Govora thermal power plant for the selection of the fraction with a high content of inorganic microspheres; physical, chemical and microstructural characterization of the ash

- obtaining microspheres with a cavity by the sol-gel method combined with the extraction technique from aqueous emulsions; physical, chemical and microstructural characterization

- making samples of masonry mortars with inorganic microspheres (ceramics, ash, perlite, pensil); physical, chemical and microstructural characterization

- making samples of plaster mortars with the addition of inorganic microspheres (ceramics, ash, perlite, pencil), physical, chemical and microstructural characterization

- carrying out electromagnetic attenuation testing on mortar samples with additions of inorganic microspheres

- participation in the creation of fine SiO_2 particles, which were then functionalized with HMDS and PFOTS, to present hydrophobic and superhydrophobic properties.

5.3 List of personal published works

Papers published in specialized magazines and specialized conferences:

1. Georgeta Velciu, Adriana Moanță, Gabriela Sbarcea, Virgil Marinescu, "Caracterizarea cenușilor de termocentrale în vederea valorificării lor în construcții", Electrotehnică, Electronică, Automatică, nr.4, 2016, pg 97-102

2. Virgil Marinescu, Georgeta Velciu, Gabriela Sbarcea, Adriana Moanța, Mirela Menicu, Constantin Dorinel Voinitchi, Gheorghe Ghe. Ioniță, "Caracteristicile mortarelor compozite termoizolante/Characteristics of thermal insulation composite mortars", CONSILOX XII, 16-20 septembrie 2016, Sinaia, Romania- lucrare științifică

3. Georgeta Velciu, Virgil Marinescu, Christu Țârdei, Gabriela Sbarcea, Adriana Moanta, Mirela Menicum, Constantin Dorinel Voinitchi, Gheorghe Ghe. Ioniță, "Morfologia și compoziția microsferelor anorganice utilizate în mortare", CONSILOX XII, 16-20 septembrie 2016, Sinaia, Romania- poster.

4. Virgil Marinescu, Georgeta Velciu, Adriana Moanță, Gabriela Sbarcea, M. Lungulescu, G. Sbarcea, A. Dumitru, Gheorghe Ghe. Ioniță, "Fly ash characterization from CET Govora used in masonry mortars", 10th International Conference on Materials Science & Engineering - BRAMAT 2017, 9-11 march 2017 Braşov, Romania

5. Georgeta VELCIU, Virgil MARINESCU, Adriana MOANȚĂ, Ladislau RADERMACHER, Adriana-Mariana BORS, The influences of the ash addition from thermal power plant on the mechanical, thermal and dielectric characteristics of

mortars, (Influențele adaosului de cenușă de termocentrală asupra caracteristicilor mecanice, termice și dielectrice a mortarelor). Revista de Chimie 2018, vol 8, pg 2041-2044

6. Virgil Marinescu, Georgeta Velciu, Adriana Moanta, Delia Patroi, Gabriela-Beatrice Sbarcea, Gheorghe Ghe. Ionita, The Influence of the Microsphere Addition on the Mechanical, Thermal and Dielectric Characteristics of Mortars Conferința Internațională Advanced Structure, Materials and Electrical Systems, ASMES, 20-22 Noiembrie 2019, Predeal Romania poster.

7. E. Chiţanu, T. Mălăeru, M. M. Codescu, C. A. Banciu, V. E. Marinescu, G. Georgescu, I. Borbáth, Hydrophobic Protective Coatings Based on Functionalized SiO2 for Wind Devices Applications, IEEE Xplore Digital Library, 2021, 20634182, doi: 10.1109/ATEE52255.2021.9425214

8. T. Mălăeru, M. M. Codescu, E. Chiţanu, G. Georgescu, C. A. Banciu, R. C. Dascălu, D. Pătroi, V. Marinescu, I. Borbáth, Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles with Hydrophobic Modified Surface, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2022, 24(1-2), 74-81

9. C. A. Banciu, E. Chiţanu, T. Mălăeru, V. Marinescu, M. M. Codescu, G. Georgescu, I. Borbáth, Comparative Study of the Hydrophobic Properties of Silicon Dioxide Particles Functionalized with Different Agents, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2023, 25, 1-2, 89-95

10. Virgil Marinescu, Georgeta Velciu, Adriana Moanta, Delia Patroi, Gabriela Sbarcea, Andrei Cucos, Corina Babutanu, Rodica Mariana Ion, "Study of influence for thermal ash addition on the structural, mechanical, and thermal characteristics of concrete and mortars" IBWAP 11-19 July 2023 Constance Romania book of abstract pp124 ISSN 2501-9058

11.Mirela Maria Codescu, Elena Chitanu, Teodora Malaeru, Virgil Marinescu, Cristina Antonela Banciu, Gabriela Georgescu ."Synthesis of nanostructured hybrid particles for superhydrophobic dirt repellent coatings" IBWAP 11-19 July 2023 Constance Romania book of abstract pp 42 ISSN 2501-9058

5.4 Selective bibliography :

1.G. Velciu, C. Şeitan, F. Grigore, V. Marinescu, Synthesis and characterization of alumina microspheres, Romanian Journal of Materials, 2012; Vol.42 (3): pp. 69-75

2.Georgeta Velciu, Anna Kammer, Gabriela Sbarcea, Virgil Marinescu, Carmen Lingvay, Pulbere ceramică pentru acoperiri electro și termoizolante, cu rezistență anticorosivă ridicată, Electrotehnica, ElectronicA, Automatica, 60 (2012), nr. X, pp.9-10

www. microspheretechnology.com/microsphere technology

3.J. Berling, J. Blomer, R. Kummel, Hollow Microspheres Chem. Eng. Technol., no. 8, 27, 2004, pp. 829-837

4.M. K. Naskar, M. Chatterjee, A. Dey, K. Basu, Effects of processing parameters on the fabrication of near-netshape fibre reinforced oxide ceramic matrix composites via sol-gel route, Ceramics International 30, 2004, pg. 257-265

5.H. Izutsu, F. Mizukami, P. K. Nair, Z. Kiyuzumi, K. Maeda, Preparation and characterization of poros silica spheres by the sol-gel method in the presence of tartaric acid, J. Mater. Chem, 7 (5),1997, pp. 767-771

6.Beatriz del Amo, C. Deya, P. Zalba, Zeolitic rock as new pigment for ceiling paints. Influence of the pigment volume concentration, Microporous and Mesoporous Materials 84, 2005, pp.353-356

7.Daniela STOICA – Creșterea confortului în construcții prin utilizarea de produse noi pe bază de resurse natural, Urbanism. Arhitectură. Construcții Vol. 2, nr. 2, pg 43, 2011.)

8.V. Kanchanason, M. Sarigaphuti, Effect of Tapes of Cellular Materiale on Thermal Conductivity of Cerment Composite, Journal of the Microscopy Societz of Thailand (1), 2010, pp. 29-32

10.European Construction Technology Platform. http://www.ectp.org./fa materials.asp

11. Fly Ash Facts for Highway Engineers, http://www.fhwa.dot.gov/pavement

12. Arvind K. Suryavanshi, R. Naraxan Swamy, Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers, Cement and Concrete Research 32, 2002, pp. 1783-1789

13.M. K. Naskar, M. Chatterjee, Sol-emulsion-gel synthesis of hollow mullite microspheres, Journal of Materials Science 37, 2002, pg. 343 – 348

14.M. Chatterjee, M. K. Naskar, D. Ganguli, Sol-Emulsion-Gel Synthesisof Alumina – Zirconia Composite Microspheres, Journal of Sol-Gel Science and Technology 28, 2003, pg. 217-225

15. D. Ganguli, Sol-emulsion-gel synthesis of ceramic particles, Bulletin Materials Science, Vol.22, nr.3, may 1999, pg. 221-226

16. M. K. Naskar, M. Chatterjee, Sol-emulsion-gel synthesis of hollow mullite microspheres, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 37, 2002, pg. 343 – 348

17. M. Chatterjee, D. Enkhtuvshin, B. Siladitya, D. Ganguli, Hollow alumina microspheres from boehmite sols, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 33, 1998, pg. 4937-4942

18. M. Chatterjee, M. K. Naskar, D. Ganguli, Sol-Emulsion-Gel Synthesisof Alumina – Zirconia Composite Microspheres, Journal of Sol-Gel Science and Technology 28, 2003, pg. 217-225

19.Sirarat Kongwudthiti, Piyasan Praserthdam, Peter Silveston, Masashi Inoue, Influence of synthesis conditions on the preparation of yirconia powder by glycothermal method, Ceramics International 29, 2003, pg. 807-814

20.M. Chatterjee, J. Ray, A. Chatterjee, Thermal barrier coatings from sol-gel-derived spray-grade Y2O3-ZrO2 microspheres, Journal of Materials Science 28, 1993, pg. 2803-2807

21.US patent nr. 5492870 - Hollow ceramic microspheres by sol-gel dehydration with improved control over size and morphology

23.Kayuhiro Saasahara, Takeo Hyodo, Yasuhiro Shimizu, Makoto Egashira, Macroporous and nanosized ceramic films prepared by modified sol-gel method with PMMA microsphere templates, Journal of the European Ceramic Society 24, 2004, pg. 1961-1967.

24. Cheng X., Liu P., Li X, Shui A., Yeng L., Preparation of Bauxite Ceramic Microsphere, Journal of Wuhan University of Technology Mater. Sci., Vol 22, no. 1, 2007, pg. 144-147

25.V.S. Bessmertnyi, V.P. Krokhin, A.A. Lyashko, N.A. Drizhd, and Zh. E. Shckhovtsova, Production of glass microspheres using the plasma spraying method, Glass and Ceramics, vol. 58, no.7-8, 2001, pp. 268-269

26.Vasana Maneeratana, Wolfgang M. Sigmund, Continuous hollow alumina gel fibers by direct electrospinning of an alkoxide-based precursor, Chemical Engineering Journal 137, 2008, pp.137-143

27.Huamin Kou, Zubai Pan, Jingkun Guo, Morphologies of Al2O3 shell prepared from Al/AlOOH·H2O coreshell particles, Ceramics International 33, 2007, pp. 305-308

29.T. Moritz and A. Nagy, Preparation of super soft granules from nanosized ceramic powders by spray freezing, Journal of Nanoparticle research 4, 2002, pp. 439-448

30.Kiyoshi Itatani, Tomhiro Umeda, Yoshiro Musha and Ian J. Davies, Microstructures of spherical calcium phosphate agglomerates prepared by spray pyrolysis and spray freezing techniques, Phosphorous Research bulletin, vol. 20,2006, pp. 47-60

31.www.ivf.se: Freeye Granulation, The Way to optimised Powder Processing, IVF Industrial Research and Development Corporation, Swedish Ceramic Institute

32.L. Yu. Novoselova, E. E. Sirotkina, N. I. Pogadaeva, and I. V. Russkikh, Aluminosilicate Microspheres in Fly Ashes from Thermal Power Plants and Their Use for the Removal of Petroleum and Phenol from Water, Solid Fuel Chemistry, 2008, Vol. 42, No. 3, pp. 177–182.

33.https://www.epa.gov/radiation/tenorm-coal-combustion-residuals, TENORM: Coal Combustion Residuals

34. https://pubs.usgs.gov/fs/fs076-01/fs076-01.html, Rustu S. Kalyoncu, Donald W. 35.H. Ollivier, Recherches sur la capillarité, J. Phys. Theor. Appl. 6 (1907) 757-782

36.W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, Planta 202 (1997) 1-8.

37. T.L. Sun, G.J. Wang, H. Liu, L. Feng, L. Jiang, D.B. Zhu, Control over the wettability of an aligned carbon nanotube film, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 14996–14997

38.X. Zhang, Y.G. Guo, Y. Liu, X. Yang, J.Q. Pan, P.Y. Zhang, Facile fabrication of super- hydrophobic surface with nanowirestructures on nickel foil, Appl. Surf. Sci. 287 (2013) 299–303.

39. X.M. Li, D. Reinhoudt, M. Calama, What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1350–1368

40. T. Darmanin, E.T. Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes, Adv. Mater. 25 (2013) 1378–1394.

41 H. Yang, F. Liang, Y. Chen, Q. Wang, X. Qu, Zm Yang, Lotus leaf inspired robust superhydrophobic coating from strawberry-like Janus particles, NPG Asia Materials (2015) 7, Issue 76.

42. R. S. Dubeya, Y. B. R. D. Rajeshb, M. A. Morec, Synthesis and Characterization of SiO2 Nanoparticles via Sol-gelMethod for Industrial Applications, 4th International Conference on Materials Processing and Characterization Materials Today: Proceedings vol.2, 2015, 3575 – 3579.

43. M. M. Collinson, Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis", Crit. Rev. Anal. Chem., 29(4), 1999, 289-311

44. C. Zaharia, Tehnici moderne de caracterizare a suprafetelor diferitelor tipuri de materiale. Analiza unghiului de contact si a tensiunii superficiale, POSDRU/159/1.5/S/138963, UPB, Dept. Bioresurse si Stiinta Polimerilor UPB, 2015

Mădălina Anastasiu, Adrian Militaru, "Promovarea soluțiilor de creștere a eficienței energetice a clădirilor naționale și internaționale", Energy Investment day in Romania, 27 octombrie 2011, București

45.Daniela STOICA – "Creșterea confortului în construcții prin utilizarea de produse noi pe bază de resurse natural", Urbanism. Arhitectură. Construcții Vol. 2, nr. 2, 2011, pg 43

46.www.asro.ro, Rvista web STANDARDIZAREA, mai 2011, Case pasive-Eficiente din punct de vedere energetic, p.26

47.V. Corinaldesi, "Study of lihgtweight mortars made of wooden waste", Advanced Materials Research vol. 548, 2012, pg 34-41

48.D Taoukil, Thermal proprieties of concrete lightened by wood aggregates-Research Journal of Applied Sciences, Engineeting and Technology 3(2), 2011, pg.113-116,

49.Bogdan Andrei, Nicolae Popescu, Ludovic Zelici, "Considerații asupra utilizării cenușii de termocentrală captată uscat, provenind de la CET Govora, la realizarea betoanelor rutiere", revista Drumuri Poduri, anul XXI, nr.111(180), 2014, pg. 12-14