

Universitatea Politehnică Timișoara
Facultatea de Mecanică

**Caracterizarea materialelor elastomerice sustenabile folosite pentru
etanșarea componentelor periferice utilizate în sistemul pilelor de
combustie**

Rezumatul tezei de doctorat Student doctorant:
Ing. Daniel FOLTUJ

Coordonator de doctorat:
Prof. Dr. Ing. Dragoș UJU
Prof. Dr. Ing. Viorel-Aurel Șerban +

Cuprins

- 1 Introducere 1**
- 2 Analiza stadiului actual al cercetării 5**
- 3 Scopul și Obiectivele Tezei 8**
- 4 Prezentarea generală a metodologiei 9**
- 5 Rezultate și discuții 15**
- 6 Concluzii 22**
- 7 Bibliografie Selectivă 24**

1 INTRODUCERE

Capitolul 1 prezintă contextul și motivația temei alese, subliniind rolul sistemelor PEMFC în mobilitatea electrică și importanța critică a componentelor de etanșare.

Tranziția către o economie cu emisii reduse de carbon a devenit un obiectiv definitoriu al secolului XXI. Pe fondul intensificării preocupărilor legate de schimbările climatice, epuizarea combustibililor fosili și securitatea energetică, atenția comunității științifice și industriale s-a orientat spre tehnologii capabile să asigure conversia și stocarea energiei într-un mod eficient, curat și sustenabil. Între acestea, tehnologiile bazate pe hidrogen — și în mod particular pilele de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) — au dobândit o importanță strategică datorită potențialului lor de a decarboniza mobilitatea, sistemele staționare de generare a energiei și o serie de procese industriale.

Hidrogenul prezintă avantajul unic de a acționa simultan ca vector energetic și mediu de stocare, completând sursele regenerabile intermitente precum energia eoliană și solară. Utilizat în pilele de combustie PEM, hidrogenul poate fi convertit direct în energie electrică, având drept produse secundare doar apa și căldura, ceea ce face din această tehnologie una dintre cele mai curate rute de generare a energiei disponibile în prezent. Investițiile globale dedicate tranziției energetice reflectă acest avans tehnologic. Sistemul energetic mondial se confruntă cu provocări presante: creșterea emisiilor de gaze cu efect de seră, intensificarea cererii de mobilitate și necesitatea unei alimentări energetice sustenabile și sigure. Ca răspuns, investițiile în energiile curate au crescut considerabil. Conform datelor Agenției Internaționale pentru Energie (IEA), investițiile în energie curată au depășit în anul 2024 pragul de 2 trilioane USD, iar investițiile totale în sectorul energetic (inclusiv combustibili fosili) ar putea depăși 3 trilioane USD în același interval. [1–3].

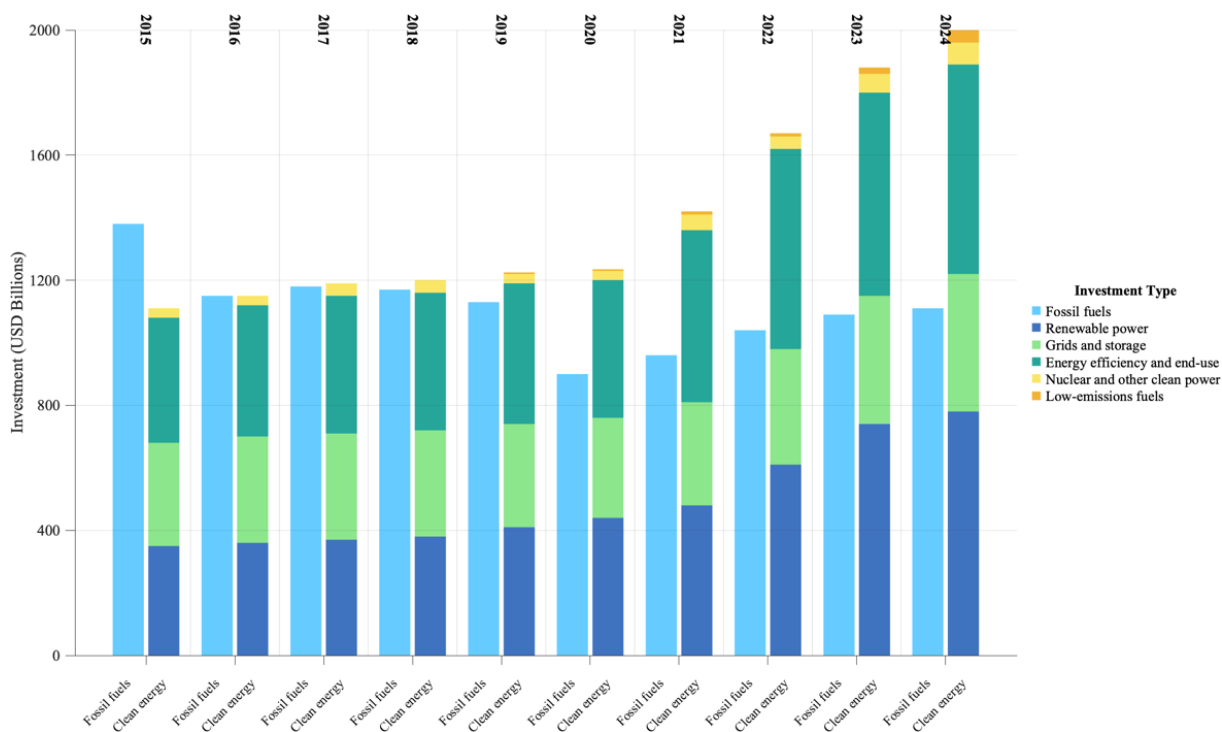


Figura 1.1. Compararea investițiilor în combustibili fosili și în energia curată, în perioada 2015–2024

Aceste evoluții evidențiază o schimbare majoră în direcția fluxurilor globale de capital, orientate tot mai mult către surse regenerabile, mobilitate electrică, sisteme de stocare a energiei și tehnologii bazate pe hidrogen. În cadrul acestei transformări de anvergură, hidrogenul și sistemele electrochimice aferente joacă un rol esențial. Cererea globală de hidrogen a depășit 97 de milioane de tone în 2023 și este estimată să se apropie de 100 Mt în 2024, subliniind dimensiunea utilizării industriale existente și evidențiind, totodată, potențialul de creștere al hidrogenului cu emisii reduse [4]. În paralel, piața pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) — element central în conversia hidrogenului pentru aplicații de mobilitate și sisteme staționare — a fost estimată la 4.3 miliarde USD în anul 2024, cu o proiecție de creștere până la aproximativ 10.3 miliarde USD în 2034, ceea ce reprezintă o rată medie anuală compusă (CAGR) de circa 9% [4,5].

Cu toate acestea, în pofida progreselor tehnologice și a semnalelor pozitive din piață, persistă provocări critice pentru sistemele bazate pe hidrogen și pile de combustie. Printre acestea, se remarcă în mod deosebit costul ridicat al infrastructurii și complexitatea de fabricație a ansamblurilor electrochimice. Costul de investiție al unui electrolizor PEM, de exemplu, poate reprezenta o proporție semnificativă (aproximativ 46%) din costul total al instalației.

Dincolo de aspectele economice, o provocare majoră — adesea subestimată — privește durabilitatea și fiabilitatea componentelor periferice ale sistemului (garnituri, etanșări, componente polimerice). Deși pot părea secundare în raport cu elementele centrale precum catalizatorii sau membranele, aceste componente sunt decisive pentru menținerea etanșeității, a integrității structurale și a eficienței globale a sistemului. Acestea funcționează în medii deosebit de solicitante, caracterizate prin variații largi de temperatură, umiditate ridicată, expunere chimică (medii acide sau oxidative) și solicitări mecanice precum vibrații, compresie și cicluri repetate de încărcare [6–8].

Degradarea și cedarea materialelor în aceste condiții — temperaturi ridicate, umiditate crescută, expunere chimică și cicluri mecanice — rămân printre factorii critici care influențează durata de viață și costurile de operare ale sistemelor cu pile de combustie. Deși materialele elastomerice de etanșare reprezintă un subsistem relativ redus ca volum, performanța lor are un impact disproporționat de mare asupra fiabilității ansamblului. Chiar și în situațiile în care componentele electrochimice ale unei PEMFC funcționează la eficiențe ridicate, defectarea unei garnituri poate conduce la pierderi de gaze, contaminare încrucișată sau scurtcircuitări, generând degradări rapide ale performanței și riscuri de siguranță. Mediul în care operează aceste etanșări este extrem de solicitant, incluzând temperaturi de 60–90 °C, umiditate ridicată, condens acid și compresii mecanice repetate — factori care accelerează degradarea chimică și fizică [7–9].

În acest context, sistemele PEMFC s-au impus ca soluție de vârf pentru mobilitatea electrică. Pilele de combustie PEM convertesc hidrogenul și oxigenul în energie electrică printr-un proces electrochimic, având ca produse secundare doar vapori de apă și căldură. Această conversie directă a energiei chimice în energie electrică elimină etapa de ardere, permite eficiențe superioare și conduce la emisii zero la punctul de utilizare [10,11]. Până în 2024, flota globală de vehicule electrice cu pile de combustie (FCEV) a depășit 85.000 de unități, cu implementări majore în Japonia, Coreea de Sud, Statele Unite și mai multe state membre ale Uniunii Europene.

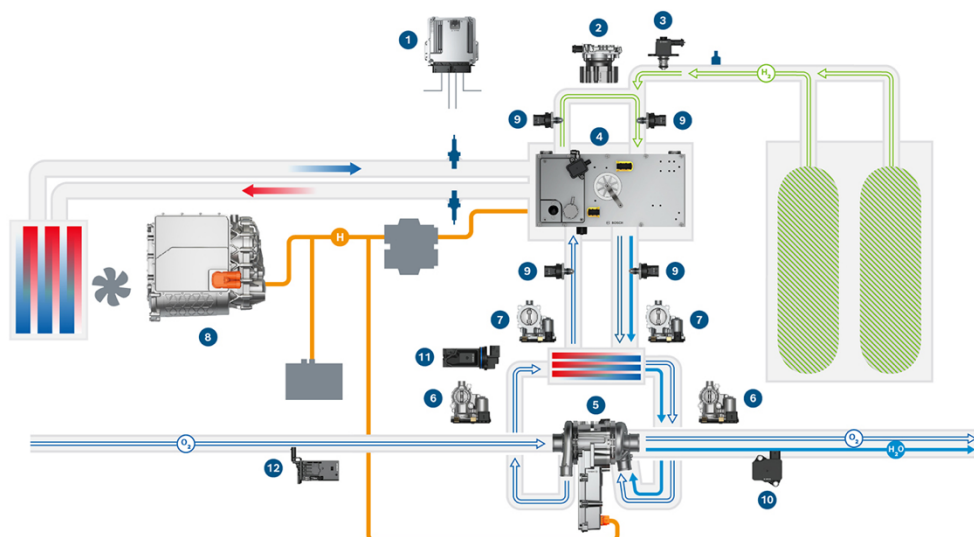


Figura 1.2. Sistemul automotive bazat pe pilă de combustie PEMFC

Sistemul de propulsie al unui vehicul echipat cu o pilă de combustie PEMFC integrează ansamblul electrochimic (stiva), rezervoarele de hidrogen, convertorul DC/DC, inverterul de tracțiune, motorul electric și bateria auxiliară. Funcționarea sa depinde în mod esențial de componentele din Balance-of-Plant (BoP), precum compresorul electric de aer, umidificatorul, valvele de izolare și control ale stivei, precum și sistemele de management termic. În mod particular, circuitul catodic de aer reprezintă una dintre cele mai solicitante zone pentru materialele de etanșare, datorită aerului comprimat, fierbinte și saturat cu umiditate, care poate conține produse acide de degradare provenite de la membrană.

Cadrul legislativ și industrial european anticipează o extindere semnificativă a implementării vehiculelor cu pile de combustie până în 2035. Pachetul „Fit for 55” al Uniunii Europene stabilește ținte tehnologice neutre pentru reducerea emisiilor de CO₂, încurajând adoptarea soluțiilor bazate pe hidrogen. Proiecțiile industriei estimează că aproximativ 45.000–50.000 de camioane și autobuze medii și grele alimentate cu hidrogen vor fi operaționale în Uniunea Europeană până în 2030, iar flota ar putea ajunge la aproximativ 850.000 de unități până în 2035. [12–16].

Importanța garniturilor elastomerice în funcționarea PEMFC

Într-o stivă PEMFC, fiecare ansamblu membrană–electrod (MEA) este înconjurat de garnituri care asigură etanșeitatea gazelor între plăcile bipolare și previn amestecul dintre hidrogen, oxigen și agentul de răcire [17]. Aceste garnituri au un rol decisiv în menținerea izolației electrice și a încărcării compresive necesare funcționării corecte a stivei. Mediul intern al unei pile de combustie este deosebit de sever: temperaturi de 60–90 °C, umiditate relativă ridicată și expunere la condensate ușor acide, generate prin degradarea membranei și reacțiile catalitice [18]. În astfel de condiții, garniturile elastomerice trebuie să își păstreze integritatea mecanică, să reziste atacului chimic și să limiteze pierderile de gaze, pentru a asigura performanța și siguranța pe termen lung a sistemului.

Pe lângă elementele de etanșare interne, stiva PEMFC este cuplată cu o serie de componente periferice responsabile de distribuția reactanților, umidificare, schimb de căldură și control al presiunii. Unul dintre cele mai critice subsisteme este ansamblul de management al aerului, care reglează debitul și presiunea fluxului oxidant prin intermediul unei valve de aer (sau valve de accelerație). Garniturile proiectate pentru această valvă trebuie să suporte compresii dinamice repetate, contactul cu aer umed și acid și perioade îndelungate de funcționare la temperaturi moderate.

Necesitatea investigării materialelor de etanșare sustenabile

Cauciucul etilen-propilen-dien monomer (EPDM) reprezintă materialul cel mai larg utilizat pentru aplicațiile de etanșare din pilele de combustie, datorită stabilității sale termice excelente, capacității de

recuperare elastică și rezistenței la ozon, oxidare și medii polare[19]. Cu toate acestea, mediul sever din interiorul unei PEMFC poate induce scindare oxidativă a lanțului polimeric, fisurare superficială și eliberarea de specii ionice din matrice, fenomene care degradează treptat integritatea mecanică a garniturilor și reduc durata de viață a stivei PEMFC [18,20].

În paralel, impactul asupra mediului al compunerii elastomerilor convenționali — în special utilizarea negrului de fum virgin provenit din surse fosile — a devenit o preocupare tot mai accentuată. Pentru a diminua această amprentă, au fost dezvoltate sisteme „ECO” EPDM care integrează Circular Carbon Black (CCB) sau Recycled Carbon Black (RCB), recuperat din anvelope scoase din uz. Dincolo de EPDM, materialele de tip Thermoplastic Vulcanizate (TPV) și ECO-TPV — sisteme hibride ce conțin EPDM reticulat dinamic dispersat într-o matrice termoplastică — se conturează drept alternative promițătoare, datorită potențialului lor de reciclare și procesării mai facile [21,22].

2 ANALIZA STADIULUI ACTUAL AL CERCETĂRII

Capitolul 2 abordează stadiul actual al cunoașterii în domeniul etanșărilor pentru PEMFC, prezentând aspecte teoretice privind mediile de operare, materialele elastomerice actuale, mecanismele de degradare și considerentele de sustenabilitate în fabricarea cauciucului. În plus, se realizează o introducere în provocările tribologice și chimice ale componentelor periferice.

Conceptul de conversie directă a energiei chimice în energie electrică precede multe dintre sistemele electrochimice moderne, originile sale fiind atribuite lui Sir William Grove în anul 1839. Progrese semnificative au fost realizate însă abia în a doua jumătate a secolului al XX-lea, odată cu dezvoltarea pilei alcaline de către Francis Thomas Bacon și cu realizarea primei pile de combustie PEM de către General Electric, utilizând membrane din polistiren sulfonat [23–25]. În anii 1990, preocupările crescânde privind mediul au generat o relansare a interesului, conducând la dezvoltarea membranelor Nafion®, mult mai stabile chimic, și la apariția primelor prototipuri comerciale de vehicule electrice cu pilă de combustie (FCEV).

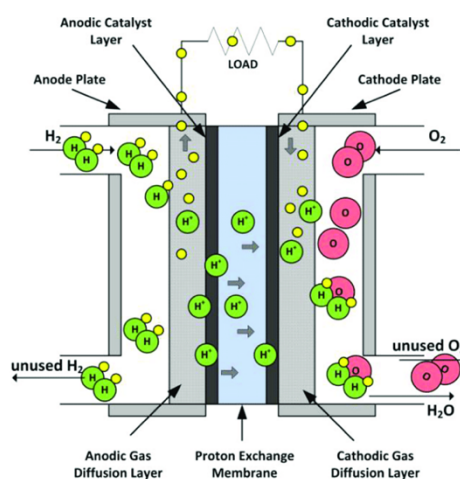


Figure 2.1. Reprezentare schematică a unei PEMFC

O pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) convertește energia chimică a hidrogenului direct în energie electrică prin reacții electrochimice de oxidare–reducere. Unitatea centrală a sistemului, ansamblul membrană–electrod (MEA), reprezintă locul în care au loc aceste procese electrochimice.

Funcționarea fundamentală implică oxidarea hidrogenului la anod și reducerea oxigenului la catod. Tensiunea teoretică în circuit deschis este de 1,229 V, însă valorile practice ale celulei se situează între 0,6 și 0,8 V, ca urmare a pierderilor de activare, a rezistențelor ohmice și a limitărilor de transport de masă [26].

Mediul intern de operare al unei PEMFC este definit de o combinație de solicitări termice, mecanice și chimice:

Temperatura: Se situează de regulă între 60 și 90 °C. Reacția de reducere a oxigenului la catod este puternic exotermă. În sistemele automotiv, turbocompresoarele pot ridica temperatura aerului la intrare peste 100 °C înainte ca sistemul să atingă echilibrul termic [27].

Umiditatea: O umiditate relativă ridicată este esențială pentru conductivitatea protonică a membranelor PFSA. Transportul apei are loc prin antrenare electro-osmotică și prin difuzie inversă, generând un mediu permanent umed. Variabilitatea sarcinii electrice induce cicluri de hidratare, supunând garniturile la procese repetate de umflare și deshidratare.

Presiunea: Sunt utilizate ăresiuni catodice de 2–3 bar pentru a îmbunătăți cinetica reacțiilor. Variațiile ciclice de presiune impun garniturilor și O-ring-urilor deformări compresive repetate.

Mediul chimic: Intrinsec acid și oxidativ. Membranele PFSA eliberează grupări sulfonice în condens, generând niveluri de pH cuprinse între 2 și 4. În plus, prezența peroxidului de hidrogen și a

radicalilor hidroxil proveniți din reducerea incompletă a oxigenului poate produce atac chimic sever asupra elastomerilor [9].

Balance-of-Plant (BoP) și componente periferice

În timp ce ansamblul membrană–electrod (MEA) determină performanța electrochimică a unei PEMFC, sistemul Balance-of-Plant (BoP) gestionează alimentarea cu reactanți, reglarea termică și distribuția apei. Componentele BoP pot reprezenta 40–60% din masa și costul total al sistemului [25,28].

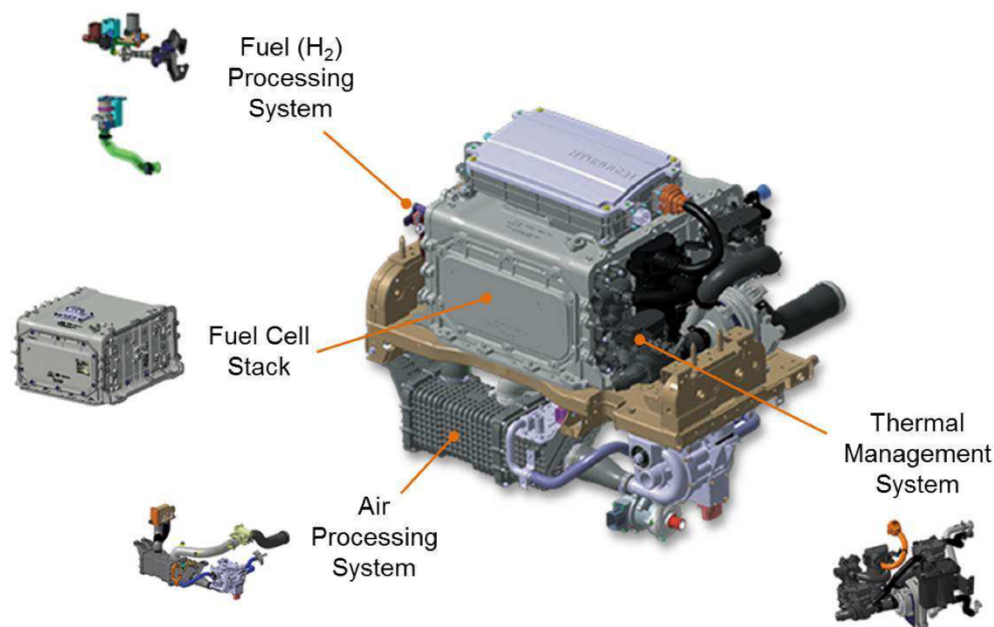


Figura 2.2. Sistem tipic de propulsie bazat pe PEMFC

În cadrul BoP, valva de control al fluxului de aer (Air Flux Level Control Valve) constituie un element critic, deoarece reglează cu precizie debitul de aer comprimat către catod. Această valvă funcționează într-un mediu puternic agresiv: temperaturi cuprinse între $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ și $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, concentrație ridicată de oxigen, umiditate aproape saturată și expunere la condensate acide. Elementele elastomerice de etanșare din interiorul acestei valve trebuie să mențină rate de scurgere extrem de reduse, suportând în același timp milioane de cicluri de alunecare și compresie în contact cu carcase polimerice (de regulă PA66GF30) [29]. Aceasta reprezintă principalul domeniu de aplicare investigat în cadrul prezentei teze.



Figura 2.3. Valvă de aer pentru sistemele PEMFC [29]

Concepte de etanșare și cerințe materiale

Garniturile sunt clasificate ca statice (între componente fixe) sau dinamice (care acomodează mișcare relativă). Pentru ca o etanșare să rămână fără scurgeri, tensiunea de contact trebuie să depășească presiunea mediului intern. În PEMFC-uri, modurile de cedare a etanșării includ:

- Relaxarea efortului: scăderea în timp a forței de etanșare.
- Compression set: deformare ireversibilă după îndepărtarea încărcării.
- Degradare chimică: scindare oxidativă a lanțurilor și modificări ale reticulării.
- Uzură tribologică: abraziune și oboseală superficială în garniturile dinamice.

Materiale elastomerice pentru etanșarea valvei de aer

Mai mulți elastomeri sunt utilizați sau evaluați pentru etanșarea în PEMFC:

- EPDM (Etilen–Propilen–Dien Monomer): oferă o rezistență superioară la umiditate, abur, medii acide și oxidare datorită structurii sale saturate. Este materialul dominant pentru etanșări statice, dar poate manifesta relaxare tensională sub cicluri de încărcare.
- TPV (Thermoplastic Vulcanizate): compus din EPDM reticulat dispersat într-o matrice de polipropilenă. Prezintă performanțe tribologice superioare (frecare redusă) și o procesabilitate crescută, însă poate avea o rezistență chimică inferioară din cauza fazei termoplastice [30].
- Cauciucuri siliconice (VMQ): asigură flexibilitate și stabilitate termică, dar se degradează rapid în medii acide/umede la temperaturi peste 100 °C [31].
- Fluoroelastomeri (FKM): oferă o rezistență chimică excelentă, dar prezintă flexibilitate slabă la temperaturi scăzute și conformabilitate redusă în aplicații dinamice [32].

În ansamblu, EPDM rămâne materialul cel mai echilibrat pentru etanșarea pe partea catodică, cu condiția gestionării uzurii și a relaxării tensiunale. TPV se conturează drept un candidat robust pentru aplicațiile dinamice, unde frecarea redusă reprezintă principalul criteriu de performanță.

Sustenabilitatea în elastomerii sintetici

Tranziția către sisteme energetice sustenabile impune utilizarea unor materiale cu impact redus asupra mediului. EPDM-ul convențional se bazează pe materii prime petrochimice, motiv pentru care sunt necesare rute alternative de sustenabilitate. Acestea includ:

- Materii prime sustenabile: monomeri bio-derivați (terpene, uleiuri vegetale) sau elastomeri obținuți pe bază de CO₂ [124, 127].
- Filleri sustenabili: înlocuirea negrului de fum virgin (CB) cu Recycled Carbon Black (rCB) provenit din anvelope la final de viață sau cu Circular Carbon Black (CCB), obținut din uleiuri de piroliză ale anvelopelor. rCB prezintă o amprentă de carbon redusă, dar suferă frecvent de conținut crescut de cenușă și heterogenitate superficială, ceea ce poate afecta capacitatea de armare mecanică [33,34]. CCB acționează ca un material „drop-in”, având proprietăți mai apropiate de CB virgin.

Lacune de cercetare identificate

Literatura recentă a extins înțelegerea fenomenelor de degradare a elastomerilor în medii aferente pilelor de combustie. Studii recente au arătat că condensatele acide pot iniția scindarea lanțului în EPDM [35,36].

Cu toate acestea, persistă lacune semnificative:

- Lipsa studiilor integrate: majoritatea lucrărilor abordează izolat degradarea chimică sau mecanică. Puține investighează efectele sinergice ale solicitărilor acide, termice și tribologice.
- Caracterizarea levigării ionice: există un deficit de date privind identificarea moleculară a compușilor organici extrași din elastomerii sustenabili, care ar putea otrăvi catalizatorii.
- Tribologie împotriva compozitelor: cercetările privind uzura elastomerilor în contact cu materiale plastice ranforsate cu fibre de sticlă (PA66GF30), utilizate pe scară largă în carcasele BoP, sunt limitate.
- Variante sustenabile: performanța EPDM-ului cu umplutură de negru de fum circular vs. reciclat în condițiile acide specifice PEMFC rămâne insuficient caracterizată.

Abordarea acestor lacune constituie obiectivul principal al programului experimental prezentat în secțiunile următoare ale acestei teze.

3 SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI

Capitolul 3 evidențiază scopul și obiectivele specifice ale cercetării doctorale.

Pentru dezvoltarea și caracterizarea completă a unor materiale elastomerice sustenabile destinate etanșării în aplicații cu pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC), programul experimental a fost structurat astfel încât să evalueze sistematic comportarea materialelor în condiții simulate de funcționare. Acest capitol detaliază selecția materialelor, protocoalele de îmbătrânire accelerată, tehnicile analitice și metodologiile de testare utilizate pentru atingerea scopului tezei.

3.1 Scop și obiective specifice

Scopul principal al acestei lucrări a fost investigarea comportamentului unor materiale elastomerice sustenabile — în special EPDM (Ethylene-Propylene-Diene Monomer) și TPV (Thermoplastic Vulcanizate) — în condițiile specifice etanșării componentelor periferice ale sistemelor PEMFC. Un element central al cercetării l-a constituit evaluarea viabilității utilizării carbonului negru circular și reciclat ca sisteme de umplutură, fără compromiterea performanțelor critice ale garniturilor.

Pentru atingerea acestui scop, au fost urmărite următoarele obiective specifice:

- Analiza comparativă a materialelor elastomerice de etanșare: evaluarea critică a soluțiilor comerciale existente în raport cu alternativele sustenabile.
- Caracterizarea comportamentului mecanic sub îmbătrânire: investigarea modificărilor în rezistența la tracțiune, alungire, duritate și deformație remanentă la compresiune (compression-set) induse prin protocoale de îmbătrânire termică și acidă.
- Evaluarea performanțelor tribologice: determinarea coeficientului de frecare și a ratelor de uzură ale EPDM și TPV în contact cu poliamidă ranforsată cu fibră de sticlă (PA66GF30), simulând condițiile de etanșare din valvele dinamice.
- Evaluarea stabilității chimice și a potențialului de levigare ionică: investigarea levigării organice și ionice din elastomerii ECO-EPDM prin HPLC și măsurători de conductivitate, pentru estimarea riscului de contaminare a membranei.
- Corelarea rezultatelor: integrarea datelor mecanice, tribologice și chimice pentru a identifica cea mai robustă formulă de material sustenabil.

4 PREZENTAREA GENERALĂ A METODOLOGIEI

Capitolul 4 descrie metodologia și echipamentele utilizate pentru realizarea studiului experimental. Acest capitol oferă o prezentare generală a metodelor de investigație aplicate și prezintă diferite tehnici experimentale, precum protocoalele de îmbătrânire accelerată, analiza chimică (HPLC, HWET) și testarea tribologică, ce pot furniza informații importante privind calitatea și performanța materialelor de etanșare sustenabile.

Metodologia experimentală a fost concepută pentru a reproduce mediul agresiv din circuitul catodic al unei PEMFC. Aceasta a implicat un proces desfășurat în mai multe etape:

- Selecția și pregătirea materialelor: achiziția și prelucrarea probelor elastomerice standard și sustenabile.
- Îmbătrânire accelerată: expunerea probelor la solicitări termice și imersie acidă pe durate extinse.
- Caracterizare fizico-chimică: monitorizarea variațiilor de masă și volum, evoluția durității și comportamentul de levigare.
- Testări mecanice și tribologice: metode distructive și nedistructive pentru cuantificarea degradării performanței.
- Analiză microstructurală: microscopie avansată pentru vizualizarea mecanismelor de degradare.

Fiecare etapă a fost planificată riguros, în ordine cronologică. Pregătirea și condiționarea materialelor au precedat protocoalele de îmbătrânire. Ulterior procesului de îmbătrânire, epruvetele au fost supuse testelor mecanice, evaluării umflării și a levigării, testelor de uzură, analizei microstructurale și analizei termice. Designul experimental asigură reproductibilitatea rezultatelor: sunt furnizate descrieri detaliate ale materialelor, metodelor de pregătire, condițiilor de testare, procedurilor de măsurare și analizei datelor, pentru a permite replicarea studiului de către alți cercetători.

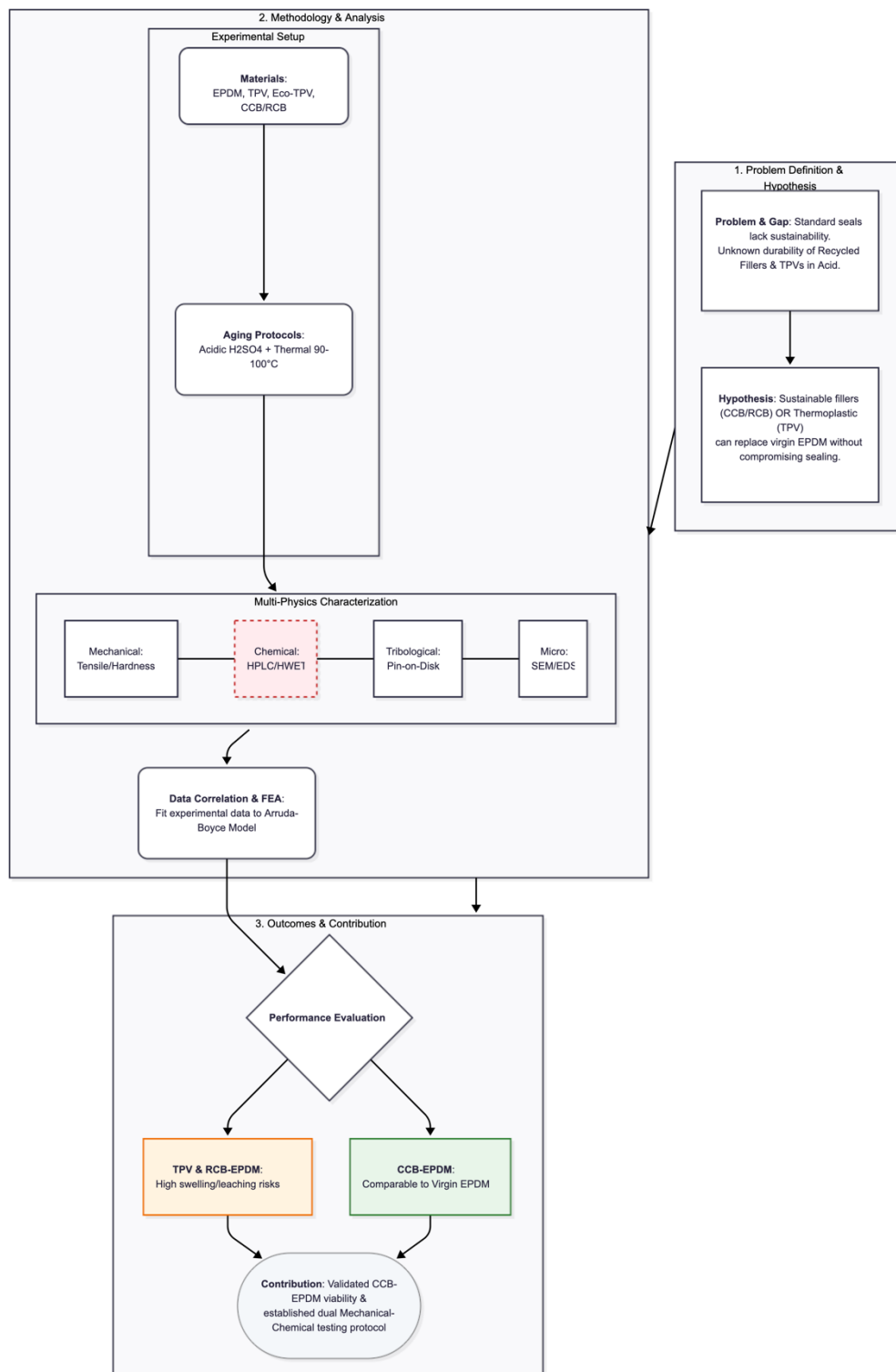


Figura 4.1. Metodologia experimentală utilizată

4.1 Materiale

Studiul a investigat trei categorii distincte de materiale elastomerice, selectate pe baza relevanței lor pentru etanșările în domeniul auto și a potențialului lor de sustenabilitate.

4.1.1. Elastomer termoplastice stirenice (TPS)

Studiile inițiale de îmbătrânire termică au fost realizate pe un grad de Elastomer Termoplastice Stirenice (TPS) furnizat de Kraiburg. Epruvetele de tip halteră au fost pregătite conform standardului ISO 37 Tip 2. Acest material a servit drept referință pentru înțelegerea mecanismelor de degradare termică a elastomerilor termoplastici.

4.1.2. EPDM-H, TPV, și Eco TPV

Investigația principală s-a concentrat pe trei materiale de etanșare relevante comercial:

- EPDM-H: Un cauciuc etilen-propilen-dien monomer standard, reticulat cu peroxizi, caracterizat printr-o catenă saturată ce oferă o rezistență ridicată la căldură, ozon și oxidare.
- TPV (Termoplastice Vulcanizate): Un material constând dintr-o fază de EPDM reticulat fin dispersată într-o matrice termoplastice de polipropilenă (PP), oferind avantaje de procesabilitate.
- Eco TPV: O variantă sustenabilă ce conține cel puțin 15% material reciclat post-consum, concepută pentru a reduce amprenta de carbon, vizând totodată performanțe mecanice comparabile.

4.1.3. Variante cu frecare redusă (LF)

Pentru studiul tribologic implicând contacte de etanșare dinamică (de exemplu, valve de control al aerului), au fost utilizate formule specializate cu frecare redusă:

- LF EPDM: Densitate 1,06 g/cm³, duritate 62 Shore A.
- LF TPV: Densitate 0,96 g/cm³, duritate 80–87 Shore A.

Contra-corpul selectat pentru aceste teste a fost Poliamida 66 ranforsată cu 30% fibre de sticlă (PA66GF30), prelucrată sub formă de bile cu diametrul de 6 mm, replicând suprafața de contact întâlnită în carcasele auto.

4.1.4. ECO EPDM sustenabil (CCB și RCB)

Pentru a aborda specific impactul sustenabilității materialelor de umplutură, au fost fabricați de către Arlanxeo doi compuși ECO EPDM personalizați. Ambii au utilizat același polimer de bază și același sistem de reticulare cu peroxid, diferențiindu-se prin agentul de ranforsare:

- CCB EPDM: Ranforsat cu negru de fum circular (Circular Carbon Black), obținut prin piroliza avansată a anvelopelor scoase din uz (ELT). Acest material de umplutură se caracterizează printr-o morfologie controlată a particulelor și o puritate ridicată.
- RCB EPDM: Ranforsat cu negru de fum reciclat (Recycled Carbon Black), recuperat prin rute convenționale de piroliză. Acest material prezintă, în mod tipic, o distribuție mai largă a dimensiunii particulelor și un conținut mai ridicat de cenușă.

Tabelul 2.1. Proprietățile inițiale ale compușilor ECO EPDM

Proprietate	CCB EPDM	RCB EPDM
Rezistență la tracțiune (MPa)	15	12
Alungire la rupere (%)	271	262
Duritate (Shore A)	77	75
Microduritate (IRHD)	47	45

4.2 Protocoale de îmbătrânire accelerată

Pentru a simula durata de viață a componentelor periferice ale PEMFC, au fost implementate protocoale de îmbătrânire accelerată.

4.2.1. Îmbătrânire termică

Îmbătrânirea termică a fost realizată pentru a izola efectele temperaturii de atacul chimic. Epruvetele din TPS au fost îmbătrânite conform ISO 188 timp de 168 de ore la 100°C. Pentru seriile EPDM, TPV și ECO EPDM, a fost aplicat un protocol mai riguros: epruvetele au fost expuse la căldură uscată într-un cuptor cu convecție la 90°C timp de 1000 de ore. Această temperatură a fost selectată pentru a reprezenta limita superioară a fluxului de aer catodic la ieșirea din compresor.

4.2.2. Îmbătrânire chimică (Imersie acidă)

Pentru a reproduce mediul coroziv creat de producția de degradare ai membranei și de condensatele acide, epruvetele au fost imersate complet în soluții apoase de acid sulfuric. Au fost alese trei concentrații pentru a acoperi gama de condiții potențiale de operare:

- 0,001 M H₂SO₄: simulând un condens ușor, pH aproximativ 2,24.
- 0,1 M H₂SO₄: reprezentând aciditate moderată, pH aproximativ 0,84.
- 1 M H₂SO₄: simulând aciditate locală severă sau acumulare de apă, pH aproximativ 0,10.

Toate testele de îmbătrânire chimică au fost efectuate la o temperatură constantă de 90°C pe o durată de 1000 de ore.

4.3 Analiză chimică și caracterizarea levigării

Evaluarea eliberării contaminanților este critică pentru prevenirea otrăvirii catalizatorului. Au fost utilizate următoarele tehnici.

4.3.1. Variația de masă și volum (Umflare)

Comportamentul de umflare a fost cuantificat prin măsurarea masei și volumului epruvetelor înainte și după o imersie de 1000 de ore. Pentru EPDM, TPV și Eco TPV, măsurătorile au fost efectuate atât în aer, cât și în apă, utilizând principiul lui Arhimede (cu un scufundător pentru probele flotabile). Variația procentuală de volum (ΔV_{100}) a fost calculată pentru a determina amploarea absorbției de fluid și a relaxării rețelei.

4.3.2. Monitorizarea pH-ului

pH-ul soluțiilor de îmbătrânire a fost măsurat înainte și după imersie folosind un pH-metru Mettler Toledo FiveEasy. Modificările de pH au fost utilizate pentru a indica fie levigarea speciilor alcaline (materiale de umplutură, aditivi), fie absorbția acidului de către matricea polimerică.

4.3.3. Testul de extracție în apă fierbinte (HWET)

Pentru a evalua levigarea ionică în condiții neutre, a fost efectuat un test de extracție în apă fierbinte (Hot Water Extraction Test). Epruvetele au fost imersate în apă deionizată (conductivitate inițială sub 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) la 80°C timp de 168 de ore. Conductivitatea electrică a apei a fost monitorizată la intervale regulate (0, 24, ..., 168 ore) folosind un tester portabil de conductivitate. A fost stabilit un prag de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ca limită maximă acceptabilă pentru compatibilitatea cu circuitele de răcire ale PEMFC.

4.3.4. Cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC)

Produsele de levigare organice eliberate din materialele ECO EPDM au fost analizate folosind un sistem HPLC Agilent 1260 Infinity II echipat cu un detector UV-Vis cu șir de diode (DAD). A fost utilizată o coloană C18 cu fază inversă (Teknokroma). Soluțiile de levigare rezultate din testele de imersie acidă au fost filtrate (0,45 μm) și diluate cu acetonitril. Absorbția UV a fost monitorizată la lungimi de undă incluzând 230 nm pentru a detecta compușii organici aromatici și nesaturați. Această analiză calitativă și semi-cantitativă a permis amprentarea contaminanților organici eliberați de materialele de umplutură reciclate.

4.4 Testări mecanice

Proprietățile mecanice au fost evaluate pentru a aprecia menținerea integrității structurale după îmbătrânire.

4.4.1. Încercarea la tracțiune

Testele de tracțiune au fost efectuate utilizând o mașină universală de testare Instron echipată cu un video-extensometru pentru măsurarea precisă a deformației. Epruvetele au fost de tip halteră (ISO 37 Tip 2). Testele s-au desfășurat la o viteză a traversei de 500 mm/min în atmosferă standard de laborator (23 °C, 50% umiditate relativă). Parametrii mășurați au inclus rezistența la tracțiune (MPa), alungirea la rupere (%) și modulul la 100% alungire (M100). Pentru materialul EPDM-T utilizat în studiile de rigiditate și calibrare FEA, au fost efectuate teste suplimentare la temperaturi de -40 °C, 23 °C, 80 °C și 125 °C pentru a evalua rigiditatea dependentă de temperatură.

4.4.2. Deformația remanentă la compresiune (compression set)

Deformația remanentă la compresiune, un parametru critic pentru longevitatea etanșării, a fost măsurată conform ISO 815-1A. Epruvetele de tip B (grosime 6,3 mm, diametru 13 mm) au fost comprimate cu 25% și menținute la 125 °C timp de 72 de ore. Deformarea permanentă după revenire a fost calculată, oferind o măsură directă a pierderii de elasticitate a materialului.

4.4.3. Testarea durității

Modificările durității superficiale au fost evaluate folosind două metode: duritatea Shore A (ISO 48-4) și microduritatea IRHD conform ISO 48-2, pentru a detecta gradientii de degradare din apropierea suprafeței.

4.4.4. Analiza mecanică dinamică (DMA)

Proprietățile vâscoelastice (modulul de conservare E' , modulul de pierdere E'' și $\tan \delta$) au been determinate utilizând o configurație de tip consolă simplă. A fost efectuată o scanare de temperatură de la 20 °C la 160 °C la o rată de încălzire de 5 K/min și o frecvență de 1 Hz.

4.4.5. Testare tribologică

Pentru a simula frecarea dinamică ce apare în valvele de control al aerului, testele tribologice au fost efectuate utilizând un tribometru DUCOM TR-20 Micro Pin-on-Disk într-o configurație bilă-pe-disc. Contra-corpul a fost o bilă cu diametrul de 6 mm realizată din PA66GF30 (poliamidă 66 cu 30% fibră de sticlă). Testele au fost efectuate în condiții de alunecare uscată la trei sarcini normale: 1 N, 3 N și 6 N; și la trei viteze de rotație: 92, 183 și 286 RPM, corespunzând unor viteze liniare de aproximativ 0,05, 0,10 și 0,15 m/s. Durata fiecărui test a fost de 30 de minute. În timpul testelor, a fost înregistrată evoluția coeficientului de frecare în timp. După testele de alunecare, a fost măsurată pierderea de masă și au fost calculate ratele specifice de uzură.

4.5 Microscopie și analiza suprafeței

Modificările microstructurale induse de alunecare și îmbătrânire au fost investigate utilizând microscopia electronică de scanare (SEM). Pentru materialele TPS a fost utilizat un microscop FEI INSPECT S, iar pentru EPDM, TPV și elastomerii aferenți a fost utilizat un microscop Thermo Fisher Axia ChemiSEM. Înainte de imagistică, probele au fost metalizate cu aur prin pulverizare pentru a preveni încărcarea electrostatică. Imagistica SEM a fost realizată la mărimi cuprinse între 500× și 5000× pentru a observa fisurarea suprafeței, expunerea materialului de umplutură și modificările rugozității. În plus, SEM a fost cuplat cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDS) pentru a cartografia compoziția elementală (C, O, S, Si, Zn) pe suprafețele probelor îmbătrânite, oferind informații privind oxidarea, migrarea materialului de umplutură sau absorbția acidului.

4.6 Analiza termică (TGA/DSC)

Analiza termogravimetrică (TGA) a fost efectuată utilizând un instrument STA 449 F1 pentru a evalua stabilitatea termică și pentru a determina temperaturile de descompunere sub atmosferă de azot, în intervalul 30 °C–900 °C. Calorimetria diferențială de scanare (DSC) a fost realizată pe un echipament TA Instruments Discovery DSC 25P. Scanările termice s-au desfășurat între –60 °C și 200 °C, permițând determinarea temperaturilor de tranziție vitroasă (T_g), a punctelor de topire și a modificărilor de cristalinitate sau reticulare induse de îmbătrânire.

Acest cadru experimental cuprinzător a furnizat atât date cantitative, cât și calitative pentru a evalua uzura, degradarea suprafeței, modificările chimice și proprietățile termice, susținând astfel evaluarea fezabilității elastomerilor sustenabili pentru etanșarea pilelor de combustie și aplicații conexe.

5 REZULTATE ȘI DISCUȚII

Capitolul 5 prezintă programul experimental privind comportamentul mecanic, chimic și tribologic al materialelor, rezultatele obținute pe parcursul acestui studiu (inclusiv efectele specifice ale negrului de fum circular comparativ cu cel reciclat) și evidențiază cele mai importante aspecte.

Programul experimental a generat un set cuprinzător de date care detaliază comportamentul mecanic, chimic și tribologic al materialelor elastomerice de etanșare sustenabile în condiții simulate de operare PEMFC. Acest capitol prezintă principalele rezultate, concentrându-se pe performanța comparativă a EPDM, TPV și a variantelor ecologice, cu un accent deosebit pe impactul utilizării negrului de fum circular versus cel reciclat ca agenți de ranforsare.

5.1 Elastomer termoplastice stirenice (TPS): comportamentul la îmbătrânire termică

Investigațiile inițiale asupra TPS au oferit o înțelegere de referință a modului în care elastomerii termoplastici se degradează sub solicitări termice, un factor critic pentru componentele situate în apropierea surselor de căldură din compartimentul motor.

Răspunsul la tracțiune:

Testele de tracțiune efectuate la viteze de deformare variabile (5, 50 și 500 mm/min) au relevat un tipar consistent de rigidizare termo-oxidativă. Așa cum este ilustrat în Figura 3.1, îmbătrânirea termică la 100 °C timp de 168 de ore a indus o creștere semnificativă a efortului necesar pentru deformarea materialului, indicând o reducere a mobilității lanțurilor și o creștere efectivă a densității de reticulare a rețelei.

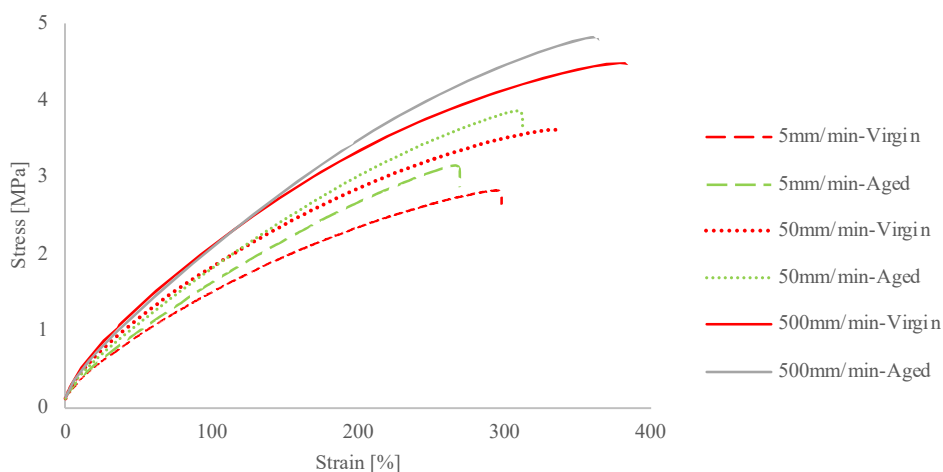


Figura 5.1. Dependența răspunsului la tracțiune al TPS de viteza de încărcare și starea epruvetei

Specific, rezistența maximă la tracțiune (UTS) a crescut cu aproximativ 9–14% în funcție de viteza de deformare, în timp ce alungirea la rupere a scăzut. De exemplu, la o viteză de testare de 5 mm/min, UTS a crescut de la 2,78 MPa (virgin) la 3,17 MPa (îmbătrânit). Acest comportament sugerează un mecanism dominant de reticulare sau un proces de îmbătrânire fizică în domeniile dure stirenice, care restricționează mobilitatea lanțurilor și crește rigiditatea în detrimentul ductilității.

Degradarea microstructurală:

Microscopia electronică de scanare (SEM) a confirmat degradarea la nivelul suprafeței. Epruvetele îmbătrânite au prezentat o rugozitate superficială crescută și formarea de micro-fisuri și goluri, care acționează ca concentratori de efort și precursori ai cedării macroscopice.

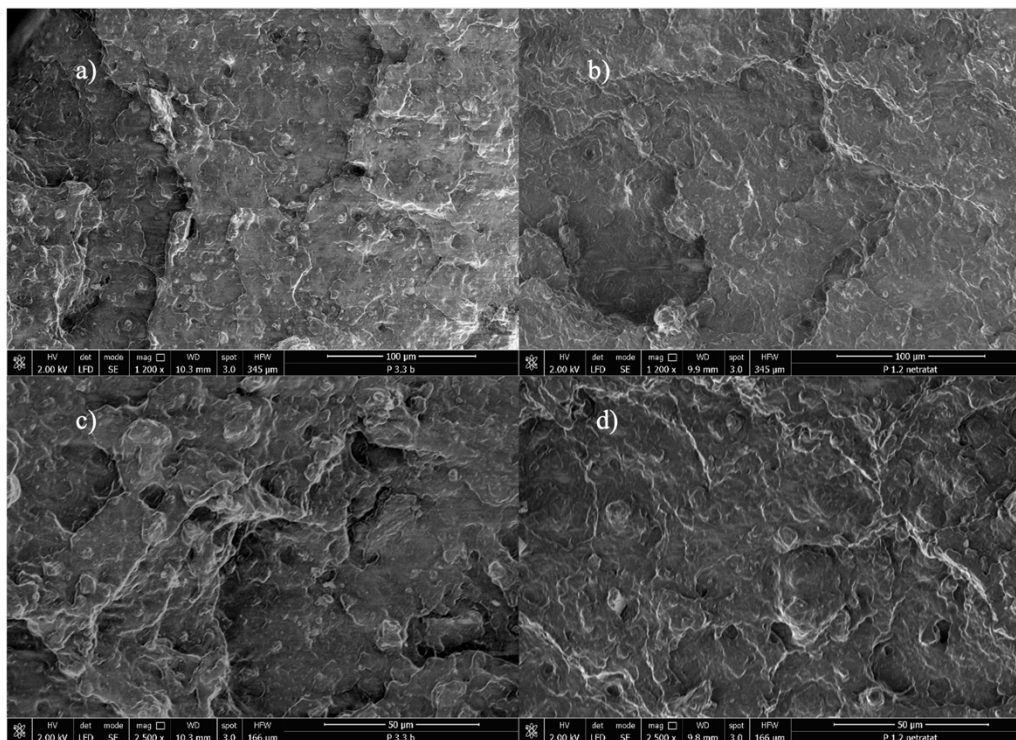


Figura 5.2. Micrografii SE ale TPS/SEBS a) îmbătrânit, mărire 1200x; b) neîmbătrânit, mărire 1200x; c) îmbătrânit, mărire 2500x; d) neîmbătrânit, mărire 2500x

Analiza termică (TGA) a identificat debutul descompunerii matricei la aproximativ 470 °C, confirmând faptul că limitele de stabilitate termică ale materialului sunt mult peste temperaturile tipice de operare ale PEMFC, deși îmbătrânirea oxidativă pe termen lung rămâne o preocupare pentru conformitatea mecanică.

5.2 Stabilitatea chimică și termică a EPDM-H, TPV și Eco TPV

Comparația centrală dintre cauciucurile termorigide (EPDM-H) și vulcanizatele termoplastice (TPV, Eco TPV) a evidențiat diferențe semnificative în ceea ce privește reziliența chimică în condiții acide.

5.2.1. Comportamentul la umflare

Imersia în soluții de acid sulfuric la 90 °C timp de 1000 de ore a produs răspunsuri variate de umflare, corelate direct cu polaritatea materialului și interacțiunea material de umplutură–matrice.

- EPDM-H: A demonstrat o inerție chimică superioară. Chiar și în cea mai agresivă soluție de 1 M H₂SO₄, variația de masă (WEC) a fost limitată la 1,88%, iar variația de volum (VC) la 1,64%. În acid slab (0,001 M), au fost observate ușoare variații negative de volum (aproximativ -1%), potențial datorate extracției speciilor cu masă moleculară mică sau densificării rețelei post-reticulare.
- TPV: A prezentat o umflare moderată, atingând aproximativ 5,2% WEC în acid 1 M.
- Eco TPV: A prezentat cea mai mare susceptibilitate la pătrunderea acidului, cu creșteri de masă depășind 6% și o expansiune volumică de 6,5% în 1 M H₂SO₄.

Aceste rezultate confirmă faptul că, deși faza de EPDM reticulat din TPV-uri oferă o anumită rezistență, matricea continuă de polipropilenă și prezența conținutului reciclat în Eco TPV creează căi de penetrare a acidului și de degradare.

5.2.2. Menținerea proprietăților mecanice

Testele de tracțiune după îmbătrânire au confirmat datele privind umflarea. EPDM-H și-a menținut cel mai bine integritatea structurală, rezistența la tracțiune rămânând peste 17,8 MPa (față de valoarea inițială de 18,8 MPa) după 1000 de ore în acid 1 M.

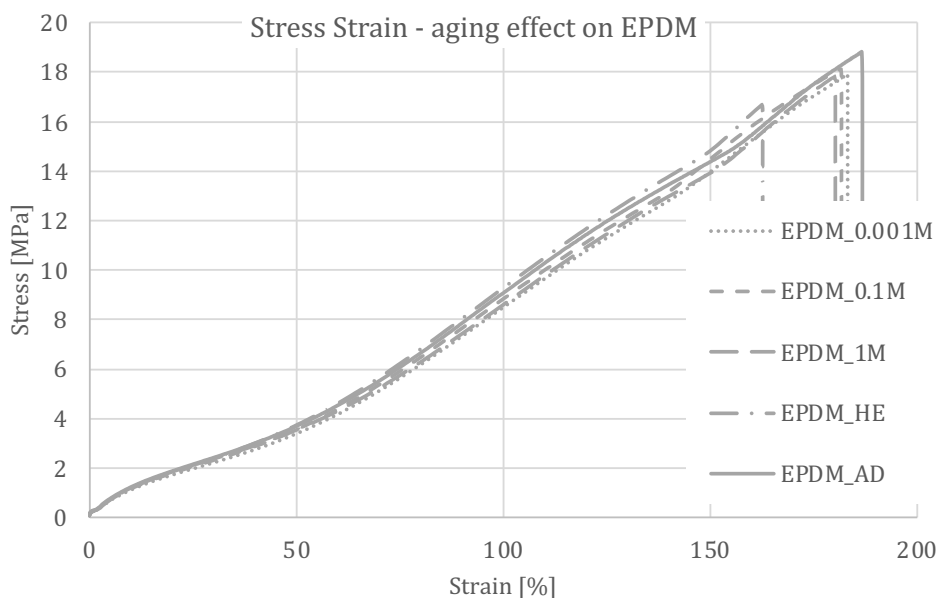


Figura 5.3. Curbe efort–deformație pentru EPDM-H în diferite condiții de îmbătrânire

În contrast, TPV și Eco TPV au prezentat o pierdere treptată a rezistenței. Rezistența la tracțiune a Eco TPV a scăzut de la 7,85 MPa la 7,15 MPa sub expunere acidă ușoară, reflectând degradarea fazei termoplastice. Cu toate acestea, alungirea la rupere a rămas relativ stabilă pentru toate materialele, sugerând că mecanismul de degradare afectează în principal matricea portantă, mai degrabă decât extensibilitatea rețelei elastomerice.

5.2.3. Duritatea și deformația remanentă la compresiune

Măsurătorile de duritate au relevat traiectorii distincte de îmbătrânire:

- TPV: Și-a păstrat duritatea cel mai eficient (o modificare sub 5%), probabil datorită cristalinității ridicate a fazei PP, care rezistă la înmuiere.
- Eco TPV: A suferit o înmuiere semnificativă (o scădere de 15–20% în Shore A), consistentă cu plastifierea cauzată de acidul absorbit.
- EPDM-H: A prezentat o înmuiere moderată, dar o revenire elastică excelentă.

Testele de deformație remanentă la compresiune (ISO 815-1A) au evidențiat superioritatea EPDM-H pentru etanșarea statică. EPDM-H a prezentat cea mai mică deformare permanentă, în timp ce Eco TPV a arătat cea mai mare deformație remanentă, indicând o revenire slabă după îndepărtarea sarcinii — un defect critic pentru fiabilitatea etanșării pe termen lung.

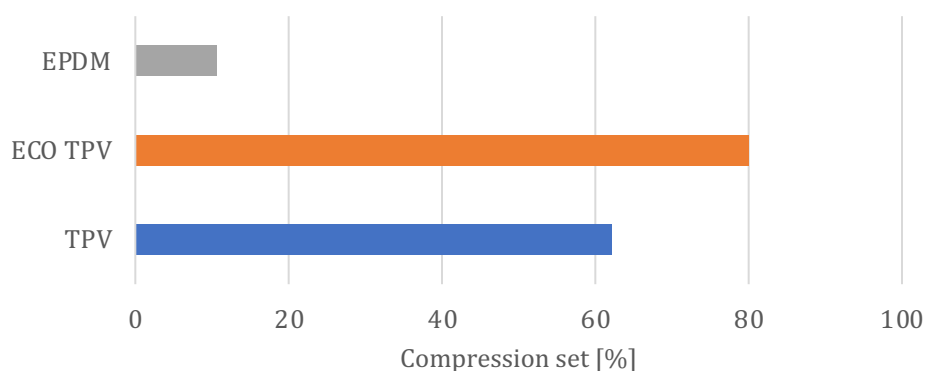


Figura 5.4. Valorile deformației remanente la compresiune pentru EPDM-H, TPV și Eco TPV

5.3 ECO EPDM Sustenabil: Impactul negrului de fum circular vs. reciclat

O constatare esențială a acestei teze este performanța divergentă a compușilor EPDM ranforșați cu Negru de fum circular (CCB) față de cei ranforșați cu Negru de fum reciclat (RCB). În ciuda faptului că împart același polimer de bază, originea materialului de umplură a dictat stabilitatea chimică a materialului.

5.3.1. Umflarea și rezistența la acid

RCB EPDM s-a umflat constant mai mult decât CCB EPDM. În soluția de 0,1 M H_2SO_4 , RCB EPDM a prezentat o creștere în greutate de 6,30%, comparativ cu doar 3,61% pentru CCB EPDM. Acest comportament este atribuit eterogenității mai mari, conținutului de cenușă și polarității superficiale a materialului de umplură reciclat, care facilitează absorbția apei și a acidului.

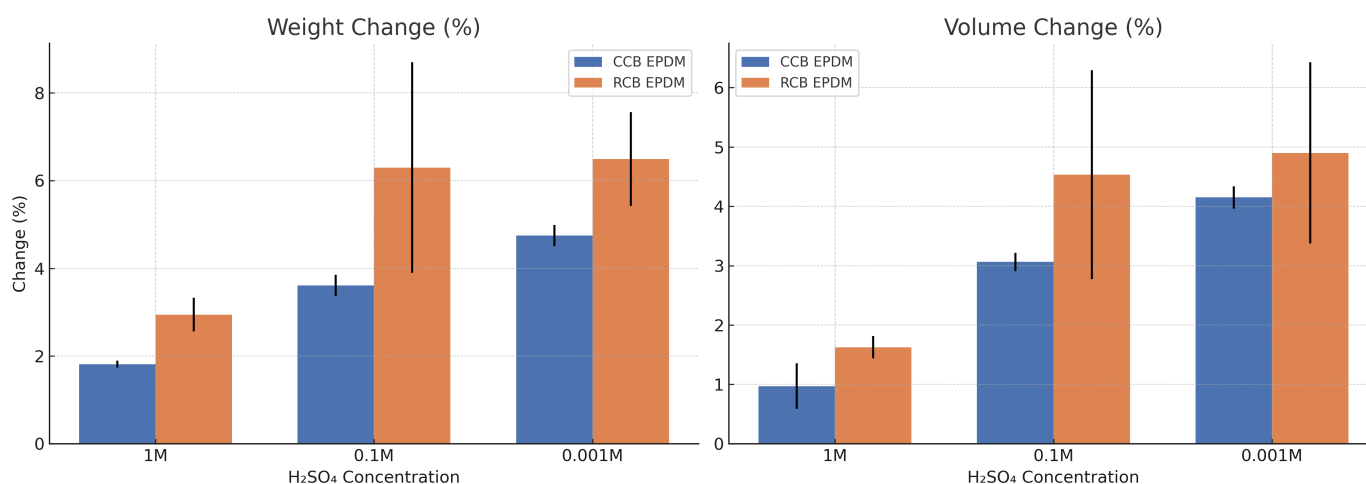


Figura 5.5. Variația de masă și volum pentru CCB EPDM și RCB EPDM

5.3.2. Comportamentul la levigare: Eliberarea ionică și organică

The potential for catalyst poisoning was assessed through leaching studies.

Potențialul de otrăvire a catalizatorului a fost evaluat prin studii de levigare.

Levigarea ionică (HWET): RCB EPDM a eliberat specii ionice mult mai rapid decât CCB EPDM. Conductivitatea electrică a apei de extracție pentru RCB EPDM a depășit pragul critic de $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ în decurs de 48 de ore, în timp ce CCB EPDM a rămas sub această limită timp de aproape 100 de ore (96 h).

Evoluția pH-ului: Imersia RCB EPDM a cauzat o derivă alcalină (creșterea pH-ului) în soluțiile acide, sugerând levigarea impurităților bazice, cum ar fi oxizii metalici sau cenușa din materialul de umplură reciclat. Dimpotrivă, CCB EPDM a indus o ușoară scădere sau o stabilitate a pH-ului.

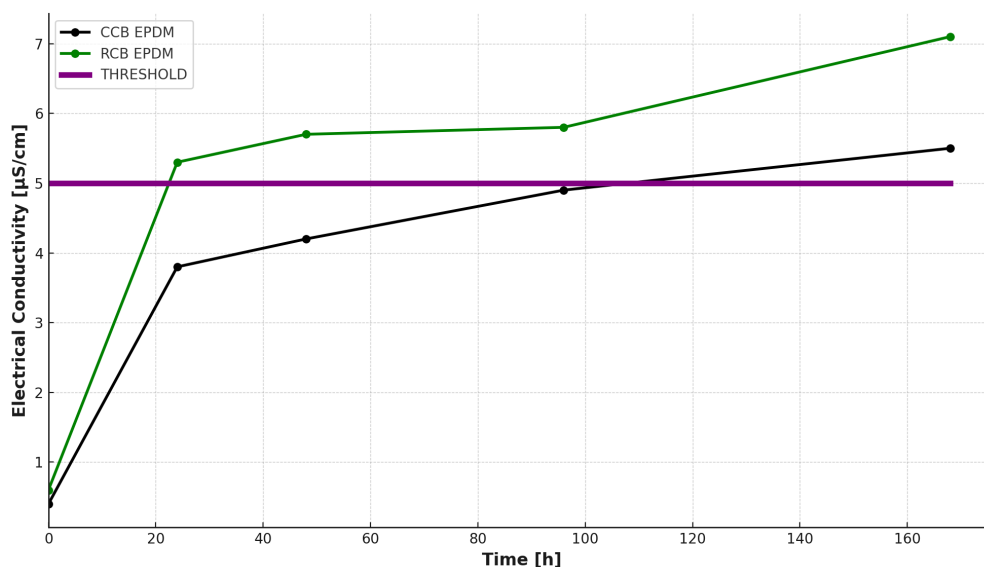


Figura 5.6. Rezultatele HWET pentru CCB EPDM și RCB EPDM

Levigarea organică (HPLC): Analiza cromatografică (HPLC-DAD) a detectat niveluri semnificativ mai ridicate de produse de levigare organice din RCB EPDM în concentrații acide ușoare până la moderate. Aceasta confirmă faptul că materialul de umplură reciclat introduce nu doar impurități ionice, ci și compuși organici extractibili, precum uleiuri reziduale și hidrocarburi aromatice policiclice (PAH), care prezintă un risc de contaminare pentru membrana pilei de combustie.

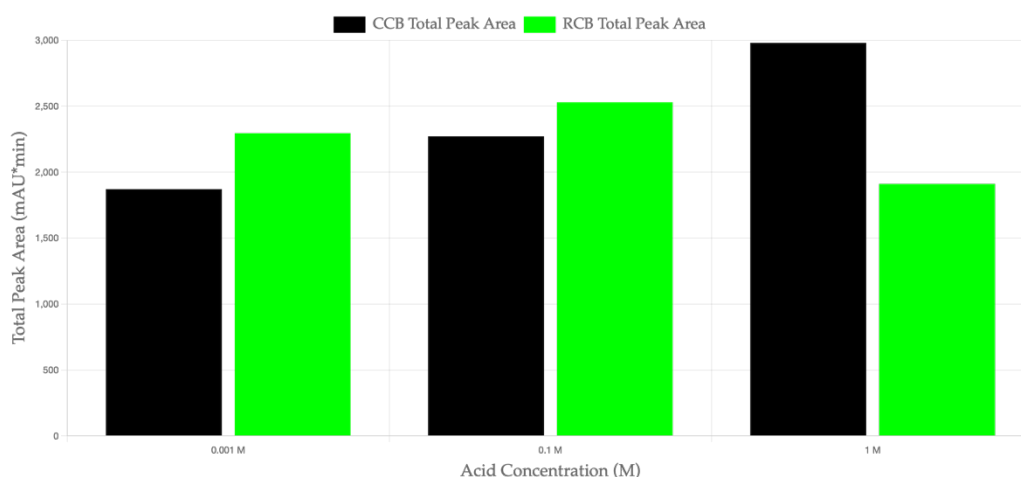


Figura 5.7. Aria totală a picurilor produselor de levigare organice din CCB și RCB EPDM

5.3.3. Degradarea mecanică a variantelor sustebanile

Deși RCB EPDM proaspăt a prezentat o rigiditate inițială ușor mai ridicată, acesta a suferit pierderi mai mari de proprietăți în urma îmbătrânirii. După 1000 de ore în acid 1 M, RCB EPDM a pierdut aproximativ 32% din rezistența la tracțiune și a devenit vizibil fragil. CCB EPDM a reținut aproximativ 83% din rezistență și a menținut un răspuns efort-deformație lin, demonstrând că negrul de fum circular poate oferi o durabilitate comparabilă cu cea a materialelor de umplură virgină.

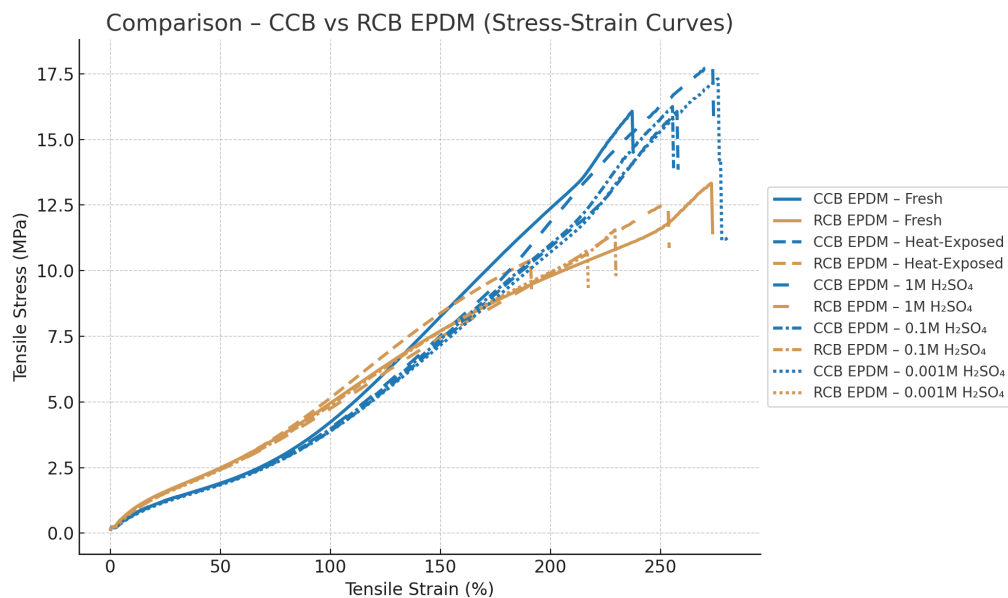


Figura 5.8. Comportamentul comparativ efort-deformație al CCB EPDM și RCB EPDM

5.4 Performanța tribologică

Pentru aplicațiile dinamice, precum valva de control al aerului, frecarea și uzura sunt parametri definitorii de performanță. Testele bilă-pe-disc împotriva PA66GF30 au relevat un compromis clar.

3.4.1. Coeficientul de frecare (CoF)

- EPDM: A prezentat un comportament instabil al frecării. CoF a crescut odată cu sarcina și viteza de alunecare, urcând de la aproximativ 0,54 la peste 0,83 la viteze mari (0,15 m/s). Aceasta indică o tranziție de la frecarea adezivă la un regim dominat de deformare, cu înmuiere termică semnificativă și fenomene de stick-slip (alunecare sacadată).

- TPV: A demonstrat o stabilitate superioară a frecării. CoF-ul său a rămas mai scăzut (0,36–0,50) și mai puțin sensibil la modificările de viteză, în special sub sarcini mai mari (6 N). Matricea termoplastică reduce adeziunea și oferă o interfață cu frecare mai redusă.

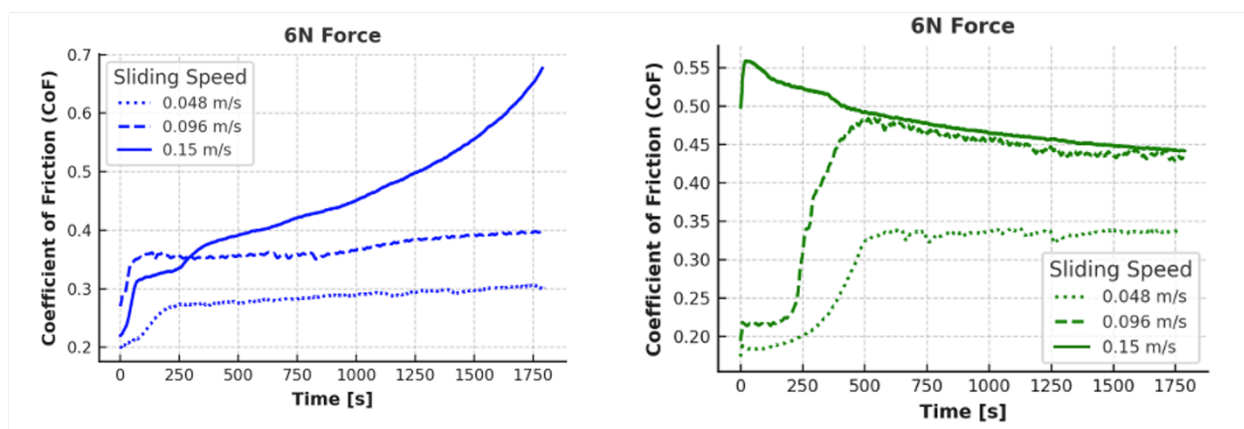


Figura 5.9. CoF vs. timp pentru LF EPDM (albastru) și LF TPV (verde) la sarcina de 6 N

5.4.1. Rezistența la uzură

Calcululele volumului de uzură și măsurătorile pierderii de masă au confirmat avantajul TPV în contactele dinamice.

- EPDM a prezentat rate specifice de uzură ridicate, cu urme de uzură largi caracterizate prin rupere, acumulare de reziduuri și daune abrazive cauzate de fibrele de sticlă din contra-corp.
- TPV a prezentat volume de uzură semnificativ mai mici și urme de uzură mai netede și lustruite.

Datele sugerează că TPV este candidatul preferat pentru etanșările dinamice unde trebuie menținută etanșeitatea în timpul mișcării, în timp ce EPDM necesită modificarea suprafeței sau lubrifiere pentru a egala această performanță.

5.5 Calibrarea analizei cu Elemente Finite (FEA)

Pentru a acoperi decalajul dintre epruvetele de material și proiectarea componentelor, datele experimentale au fost utilizate pentru calibrarea modelelor de materiale hiperelastice.

Selecția modelului:

Modelul Arruda-Boyce a fost identificat ca fiind cea mai precisă lege constitutivă pentru captarea comportamentului nelinier efort-deformație al compușilor EPDM. Acesta a oferit o potrivire superioară

atât pentru rigiditatea inițială, cât și pentru regiunea de durificare la deformații mari, comparativ cu modelele Mooney–Rivlin sau Yeoh.

Simularea performanței etanșării:

Utilizând parametrii calibrați Arruda–Boyce, au fost efectuate simulări FEA ale unui ansamblu de etanșare de tip „push-in”. Simulările au prezis cu precizie forțele de inserție și distribuția presiunii de contact, validând caracterizarea experimentală. Specific, simularea a evidențiat rezistența mai mare la inserție a TPV datorită rigidității sale mai ridicate, ceea ce se corelează cu rezultatele tribologice.

5.6 Rezumatul constatărilor

Rezultatele conturează colectiv o imagine detaliată a adecvării materialelor pentru aplicațiile PEMFC:

- Etanșare statică: EPDM-H este referința (benchmark), oferind rezistență chimică și revenire elastică de neegalat.
- Etanșare dinamică: TPV excelează în aplicații cu frecare redusă și uzură mică, dar este vulnerabil la atacul acid.
- Sustenabilitate: CCB EPDM (material de umplutură circular) este o alternativă sustenabilă viabilă, de înaltă performanță. RCB EPDM (material de umplutură reciclat) prezintă riscuri semnificative de levigare și durabilitate și necesită standarde de puritate mai ridicate înainte de adoptarea în stivele de pile de combustie.

6 CONCLUZII

Capitolul 6 punctează concluziile acestui studiu și contribuțiile personale realizate prin această lucrare.

Studiul teoretic și experimental realizat în contextul acestei teze abordează tendințele actuale în dezvoltarea și fabricarea componentelor de etanșare sustenabile pentru mobilitatea pe hidrogen. Cercetarea s-a concentrat pe caracterizarea materialelor elastomerice sustenabile, optimizarea selecției materialelor pentru componentele periferice din sistemele de pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni (PEMFC) și evaluarea durabilității lor în condiții simulate de operare.

În stadiul actual al tehnicii, etanșarea în sistemele PEMFC implică utilizarea garniturilor specializate și a inelelor O realizate din cauciucuri sintetice, în principal EPDM, proiectate să reziste la medii acide, aer umed și fluctuații de temperatură. Cu toate acestea, materialele standard se bazează adesea pe materii prime fosile și negru de fum virgin, contribuind la o amprentă de carbon semnificativă. Mai mult, comportamentul specific la degradare al vulcanizatorilor termoplastici (TPV) și al elastomerilor sustenabili care conțin materiale de umplutură reciclate, sub acțiunea combinată a solicitărilor chimice, termice și tribologice din circuitul de aer catodic, a rămas insuficient caracterizat.

Prezenta lucrare a tratat caracterizarea completă a materialelor elastomerice funcționale bazate pe EPDM, TPV și variante Eco-friendly (utilizând negru de fum circular și reciclat), folosind metode standardizate de îmbătrânire și testare tribologică. Studiul a demonstrat că EPDM și omologii săi sustenabili asigură elasticitate și inerția chimică necesare pentru etanșarea statică, în timp ce variantele TPV oferă avantaje tribologice distincte pentru aplicațiile dinamice. Mai mult, abordarea integrată de testare a oferit o perspectivă holistică asupra degradării materialelor, legând modificările microstructurale de pierderea macroscopică a performanței.

Contribuții personale

Contribuțiile originale ale acestui studiu se referă la:

- Utilizarea protocoalelor de îmbătrânire accelerată (imersie acidă și expunere termică) pentru a evalua stabilitatea chimică a materialelor funcționale EPDM, TPV și Eco-TPV în condiții relevante pentru partea catodică a PEMFC-urilor.
- Validarea negrului de fum circular (CCB) ca material de umplutură sustenabil superior comparativ cu negrul de fum reciclat (RCB). Datele experimentale au dovedit că EPDM ranforsat cu CCB oferă o stabilitate chimică și mecanică comparabilă cu materialele virgine, în timp ce variantele RCB prezintă riscuri mai mari de umflare și levigare.
- Caracterizarea chimică avansată utilizând Cromatografia de Lichide de Înaltă Performanță (HPLC) și Testele de Extracție în Apă Fierbinte (HWET) pentru a cuantifica produsele de levigare organice și ionice. Aceasta a furnizat date critice privind riscul de deteriorare a catalizatorului.
- Analiza comparativă a comportamentului tribologic al EPDM și TPV cu frecare redusă în contact cu poliamidă ranforsată cu fibră de sticlă (PA66GF30), identificând TPV ca un candidat superior pentru aplicațiile dinamice datorită frecării și uzurii mai reduse.
- Calibrarea modelelor de materiale hiperelastice (Arruda-Boyce) pe baza datelor experimentale pentru a permite Analiza cu Elemente Finite (FEA) precisă a reținerii forței de etanșare și a mecanicii contactului.
- Corelarea rezultatelor mecanice, tribologice și chimice pentru a stabili o metodologie riguroasă de selecție a materialelor funcționale de etanșare, asigurând o mai bună înțelegere a duratei de viață a componentelor în circuitul de aer catodic.

Concluzii specifice

Pe baza rezultatelor experimentale, au fost trase următoarele concluzii specifice:

- Stabilitatea materialelor: A fost realizată o selecție atentă a polimerilor de bază și a sistemelor de umplutură. EPDM-H a fost identificat ca fiind cel mai stabil material din punct de vedere chimic, prezentând cea mai mică variație de volum și absorbție de masă chiar și după 1000 de ore de imersie în acid sulfuric 1 M.
- Vulnerabilitatea termoplastică: Eco TPV a demonstrat cea mai mare susceptibilitate la umflarea indusă de acid (peste 6% creștere în masă), indicând vulnerabilitatea fazei termoplastice la hidroliză și oxidare. Deși TPV-urile oferă avantaje de procesare, rezistența lor chimică în condensate acide este inferioară EPDM-ului termorigid.
- Impactul originii materialului de umplutură: EPDM-ul ranforsat cu Negru de fum Circular (CCB) a demonstrat o stabilitate superioară comparativ cu EPDM-ul cu Negru de fum Reciclat (RCB). Variantele RCB au prezentat o umflare și o degradare microstructurală semnificativ mai mari, atribuite eterogenității și conținutului de impurități mai ridicat al materialului de umplutură reciclat.
- Riscuri de levigare: Analiza levigării prin HPLC și măsurători de conductivitate a relevat că RCB EPDM eliberează semnificativ mai multe specii ionice și organice, în special în stadiile incipiente ale expunerii. Aceasta indică un risc mai mare de otrăvire a catalizatorului și de contaminare a membranei comparativ cu formula mai curată pe bază de CCB.
- Menținerea proprietăților mecanice: Testele mecanice au confirmat că EPDM-H își păstrează cel mai bine rezistența la tracțiune și alungirea la rupere după îmbătrânire. În contrast, TPV și Eco TPV au suferit pierderi treptate de rezistență datorită degradării matricei de polipropilenă.
- Forța de etanșare: Rezultatele deformației remanente la compresiune au evidențiat faptul că EPDM-H oferă cea mai bună revenire elastică, esențială pentru etanșarea statică. Eco TPV a prezentat cea mai mare deformație permanentă, ridicând probleme privind menținerea forței de etanșare pe termen lung.
- Performanța tribologică: Investigațiile au relevat un compromis distinct. TPV a menținut un coeficient de frecare mai stabil și mai scăzut în condiții de sarcină și viteză ridicate, făcându-l adecvat pentru garniturile dinamice ale valvelor. EPDM a prezentat o escaladare a frecării din cauza înmuierii termice și a uzurii adezive, rezultând într-o pierdere mai mare de material la factori PV ridicați.
- Simulare: Modelul hiperelastice Arruda-Boyce a fost identificat ca fiind cel mai precis model constitutiv pentru simularea răspunsului mecanic al acestor elastomeri în analiza cu elemente finite, oferind un instrument fiabil pentru proiectarea predictivă a etanșărilor.

Perspective

Studiul teoretic și experimental evidențiază tendințele actuale în dezvoltarea componentelor de etanșare sustenabile pentru mobilitatea pe hidrogen. Deși EPDM rămâne standardul de aur pentru rezistența chimică, alternativele sustenabile care utilizează materiale de umplutură circulare arată un potențial mare.

Direcțiile viitoare de cercetare includ:

- Optimizarea ulterioară a formulelor Eco-EPDM prin investigarea diferitelor încărcări cu negru de fum circular pentru a maximiza performanța mecanică.
- Testarea experimentală a acestor materiale într-o stivă activă de pile de combustie pentru a valida impactul levigării asupra performanței electrochimice reale (scăderea OCV, pierderea de tensiune).
- Caracterizarea comportamentului la oboseală pe termen lung a acestor elastomeri sub acțiunea combinată a ciclurilor mecanice și a expunerii chimice.
- Evaluarea influenței permeației hidrogenului gazos la presiuni ridicate (700 bar) asupra integrității structurale a variantelor sustenabile de EPDM.

7 BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. International Energy Agency World Energy Investment 2024 2024.
2. BloombergNEF Energy Transition Investment Trends 2024 2025.
3. Chart: Global Investment in the Energy Transition... | Canary Media Available online: https://www.canarymedia.com/articles/clean-energy/chart-global-investment-in-the-energy-transition-surpasses-2t?utm_source=chatgpt.com (accessed on 30 October 2025).
4. Proton Exchange Membrane Fuel Cell Market Size, Trends, Share, Demand 2034 Available online: https://www.zionmarketresearch.com/report/proton-exchange-membrane-fuel-cell-market?utm_source=chatgpt.com (accessed on 30 October 2025).
5. PEM Fuel Cell Market Share, 2034 Statistics Report Available online: https://www.gminsights.com/industry-analysis/pem-fuel-cell-market?utm_source=chatgpt.com (accessed on 30 October 2025).
6. Energy; Directory, S. Fuel Cell Degradation Mechanisms 2024.
7. Hinds, G. Performance and Durability of PEM Fuel Cells: A Review; Teddington, Middlesex, United Kingdom, 2004;
8. Luo, C.; Choo, H.L.; Ahmad, H.; Sivasankaran, P.N. Towards Enhanced Durability: A Review of Fuel Cell Electric Vehicle Development. *Next Energy* 2025, 9, 100399, doi:10.1016/j.nxener.2025.100399.
9. Rangel, C.M.; Silva, R.A.; Travassos, M.A.; Paiva, T.I.; Fernandes, V.R. Fuel Starvation: Irreversible Degradation Mechanisms in PEM Fuel Cells. In Proceedings of the Proceedings of the 18th World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2010); Essen, Germany, May 2010.
10. Global Investment in the Energy Transition Exceeded \$2 Trillion for the First Time in 2024, According to BloombergNEF Report | BloombergNEF Available online: https://about.bnef.com/insights/finance/global-investment-in-the-energy-transition-exceeded-2-trillion-for-the-first-time-in-2024-according-to-bloombergnef-report/?utm_source=chatgpt.com (accessed on 30 October 2025).
11. International Energy Agency Global Hydrogen Review 2024 2024.
12. Council, H. Hydrogen: Scaling Up — A Sustainable Pathway for the Global Energy Transition; 2017;
13. Europe, H. CO₂ Emission Standards for Heavy-Duty Vehicles — Position Paper; 2023;
14. Analysis, I. In 2030, over 45 000 Heavy Trucks Will Run on Hydrogen in Europe 2023.
15. MobilityPortal.eu EU CO₂ Reduction Targets for Trucks and Buses 2024.
16. Commission, E. Heavy-Duty Vehicles – Transport Decarbonisation 2025.
17. Mechanical Durability of PEM Fuel Cells | Encyclopedia MDPI Available online: <https://encyclopedia.pub/entry/25697> (accessed on 3 September 2025).
18. Foltuț, D.; Șerban, V.A. Mechanical Performance Degradation of ECO EPDM Elastomers in Acidic Fuel Cell Environments. *Materials* 2025, 18, doi:10.3390/ma18092071.

19. Pehlivan-Davis, S. POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE (PEM) FUEL CELL SEALS DURABILITY, Loughborough University, 2016.
20. Foltuț, D.; Șerban, V.-A. Current Advancements in the Behavior Analysis of EPDM Elastomers in Peripheral Applications of the Cathodic Side of PEMFC Systems. *Recent Prog Mater* 2024, 06, 1–27, doi:10.21926/rpm.2404026.
21. Foltuț, D.; Șoșoi, G.-I.; Vălean, E.; Pospisil, J.; Pascal, D.-T.; Șerban, V.-A. Impact of Aging on Tensile Properties of EPDM, TPV, and Eco-TPV: A Comparative Study Across Diverse Environments. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2024, 1319, 012022, doi:10.1088/1757-899X/1319/1/012022.
22. Foltuț, D.; Uțu, I.-D.; Șerban, V.-A. Tribological Performance of EPDM and TPV Elastomers Against Glass Fiber-Reinforced Polyamide 66 Composites. *Materials* 2025, Vol. 18, Page 2515 2025, 18, 2515, doi:10.3390/MA18112515.
23. M.A., W.R.G.Esq. XXIV. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 1839, 14, 127–130, doi:10.1080/14786443908649684.
24. Barak, M. Fuel Cells—Present Position and Outstanding Problems. *Advanced Energy Conversion* 1966, 6, 29–55, doi:10.1016/0365-1789(66)90011-7.
25. Niedrach, L.W.; Grubb, W.T. Ion Exchange Membrane Fuel Cells. *Fuel cells*. Academic, New York 1963, 253–298.
26. Peron, J.; Mani, A.; Zhao, X.; Edwards, D.; Adachi, M.; Soboleva, T.; Shi, Z.; Xie, Z.; Navessin, T.; Holdcroft, S. Properties of Nafion® NR-211 Membranes for PEMFCs. *J Memb Sci* 2010, 356, 44–51, doi:10.1016/j.memsci.2010.03.025.
27. Zhao, J.; Tu, Z.; Chan, S.H. Carbon Corrosion Mechanism and Mitigation Strategies in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC): A Review. *J Power Sources* 2021, 488, 229434, doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2020.229434.
28. Hong, B.K.; Kim, S.H. Recent Advances in Fuel Cell Electric Vehicle Technologies of Hyundai. *ECS Trans* 2018, 86, 3–11, doi:10.1149/08613.0003ecst.
29. Ramani, V.; Kunz, H.R.; Fenton, J.M. The Chalkboard: The Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Electrochem Soc Interface* 2004, 13, 17.
30. Larminie, J.; Dicks, A.; McDonald, M.S. *Fuel Cell Systems Explained*; J. Wiley Chichester, UK, 2003; Vol. 2;.
31. Sery, J.; Leduc, P. Fuel Cell Behavior and Energy Balance on Board a Hyundai Nexco. *International Journal of Engine Research* 2022, 23, 709–720, doi:10.1177/14680874211059046.
32. Technologies, V. Stack Control Valve (SCV) – One-Pager 1.4 (ENG); 2025;
33. Qiu, D.; Liang, P.; Peng, L.; Yi, P.; Lai, X.; Ni, J. Material Behavior of Rubber Sealing for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* 2020, 45, 5465–5473, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2019.07.232.
34. Schulze, M.; Knöri, T.; Gülzow, E. Interaction of Sealing Materials with the Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environment. *J Power Sources* 2004, 127, 213–221, doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.016.
35. Xu, Q.; Zhao, J.; Chen, Y.; Liu, S.; Wang, Z. Effects of Gas Permeation on the Sealing Performance of PEMFC Stacks. *Int J Hydrogen Energy* 2021, 46, 36424–36435, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2021.08.137.
36. Costa, S.M.R.; Fowler, D.; Carreira, G.A.; Portugal, I.; Silva, C.M. Production and Upgrading of Recovered Carbon Black from the Pyrolysis of End-of-Life Tires. *Materials* 2022, 15.
37. bin Samsuri, A. Evaluation of Recycled Carbon Black (r-CB) Based on Styrene Butadiene Rubber, Natural Rubber and Nitrile Rubber Compounds. In *Application and Characterization of Rubber Materials*; IntechOpen, 2023.
38. Surehali, S.; Singh, A.; Biligiri, K.P. A State-of-the-Art Review on Recycling Rubber in Concrete: Sustainability Aspects, Specialty Mixtures, and Treatment Methods. *Developments in the Built Environment* 2023, 14, doi:10.1016/j.dibe.2023.100171.
39. Tan, J.; Chao, Y.J.; Van Zee, J.W.; Li, X.; Wang, X.; Yang, M. Assessment of Mechanical Properties of Fluoroelastomer and EPDM in a Simulated PEM Fuel Cell Environment by Microindentation Test. *Materials Science and Engineering: A* 2008, 496, 464–470, doi:10.1016/J.MSEA.2008.05.052.