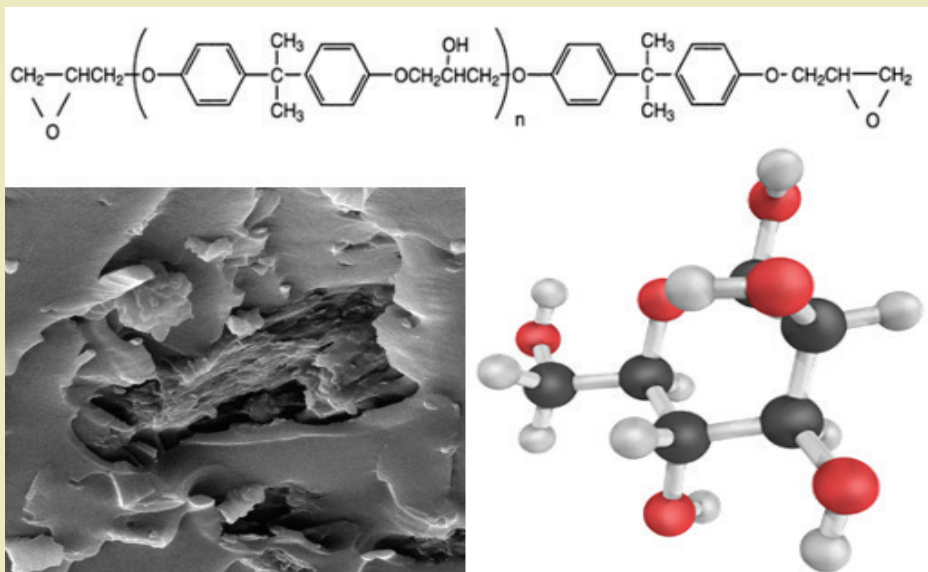




Izabela Miturska, Anna Rudawska

Możliwość podwyższania wytrzymałości połączeń klejowych blach ze stopu aluminium w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych



Możliwość podwyższania wytrzymałości
połączeń blach ze stopu aluminium
w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 LUBLIN

Izabela Miturska, Anna Rudawska

Możliwość podwyższania wytrzymałości
połączeń blach ze stopu aluminium
w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych



Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
Lublin 2020

Recenzent:
prof. dr hab. Elżbieta Bociąga

Badania zostały sfinansowane z Projektu Politechnika Lubelska – Regionalna Inicjatywa Doskonałości ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na podstawie umowy nr 030/RID/2018/19

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2020

ISBN: 978-83-7947-445-5

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa
ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59

Druk: DjaF – 30-092 Kraków, ul. Kmietowicza 1/1
www.djaf.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 50 egz.

Spis treści

Streszczenie	7
Abstract.....	8
Wykaz najważniejszych skrótów i symboli	9
1. Wprowadzenie	11
2. Adhezja i teorie adhezji	14
2.1. Mechaniczna teoria adhezji.....	15
2.2. Teoria adsorpcyjna.....	18
2.3. Elektryczna teoria adhezji	19
2.4. Dyfuzyjna teoria adhezji	20
2.5. Kohezja	21
3. Konstrukcyjne połączenia klejowe	23
3.1. Ogólna charakterystyka procesu klejenia.....	23
3.2. Charakterystyka połączeń klejowych.....	25
3.3. Zastosowanie konstrukcyjnych połączeń klejowych	40
3.4. Możliwości podwyższenia wytrzymałości konstrukcyjnych połączeń klejowych.....	41
4. Modyfikacja klejów konstrukcyjnych.....	51
4.1. Charakterystyka klejów konstrukcyjnych	51
4.2. Kleje epoksydowe	53
4.3. Metody badań tworzyw adhezyjnych.....	60
4.4. Modyfikacja fizyczna i chemiczna klejów epoksydowych.....	61
4.5. Klasyfikacja napęlniaczy	62
4.6. Charakterystyka i wpływ wybranych napęlniaczy na właściwości kompozycji klejowych	65
4.6.1. Montmorylonit	66
4.6.2. Kreda / węgiel wapnia.....	75
4.6.3. Węgiel.....	83
5. Klejenie aluminium i stopów aluminium.....	91
5.1. Zastosowanie połączeń klejowych aluminium i stopów aluminium.....	91

5.2. Sposoby przygotowania powierzchni aluminium i stopów aluminium do procesu klejenia	94
5.3. Rodzaje klejów do klejenia aluminium i stopów aluminium.....	97
6. Podsumowanie i wnioski	99
Literatura.....	101
Spis rysunków	110
Spis tabel.....	113

Streszczenie

Jednym z kierunków badań nowoczesnych materiałów adhezyjnych, których główną grupą tworzą kleje, jest poddawanie kompozycji klejowych modyfikacjom, szczególnie poprzez stosowanie napełniaczy, których nawet niewielki dodatek może wpływać na poprawę określonych cech materiałów adhezyjnych. Z uwagi na to, że to kleje epoksydowe stanowią jeden z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów klejów stosowanych w budowie maszyn, zasadne wydaje się podejmowanie badań mających na celu określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji klejowej na wybrane właściwości fizyczne, a wśród nich przede wszystkim właściwości mechaniczne. Z tego względu niniejsza praca podejmuje przegląd literatury dotyczący określenia wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji epoksydowych napełniaczami na wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe zmodyfikowanych kompozycji klejowych epoksydowych, a także na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych.

Praca swoim zakresem obejmuje przegląd literatury dotyczący zagadnień związanych z: teorią adhezji, konstrukcyjnymi połączeniami klejowymi, właściwościami i modyfikacją konstrukcyjnych klejów epoksydowych oraz wybranych aspektów procesu klejenia aluminium i jego stopów.

W pracy przeanalizowano wpływ fizycznej modyfikacji trzema rodzajami napełniaczy: Montmorylonitu, węglanu wapnia oraz węgla aktywnego na wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe kompozycji klejowych epoksydowych. Prześledzono także wpływ tych modyfikacji na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych.

Słowa kluczowe: modyfikacja fizyczna, kleje epoksydowe, napełniacze, blachy ze stopu aluminium, właściwości fizyczne

Abstract

The main group of adhesives is to modify adhesive compositions, especially by using fillers, which even a small addition can improve certain characteristics of adhesive materials. Since epoxy adhesives are one of the most common types of adhesives used in mechanical engineering, it seems justified to undertake research aimed at determining the influence of physical modification of the adhesive composition on selected physical properties, including, above all, mechanical properties. Therefore, this paper undertakes a literature review concerning the determination of the influence of physical modification of epoxy compositions with fillers on selected physical, technological and functional properties of modified epoxy adhesive compositions, as well as on selected mechanical properties of adhesive joints of aluminum alloy sheets made with modified adhesive compositions.

The work includes a literature review concerning the issues related to: the theory of adhesion, structural adhesive joints, properties and modification of structural epoxy adhesives and selected aspects of the process of bonding aluminium and its alloys.

The study analysed the effect of physical modification with three types of fillers: Montmorillonite, calcium carbonate and active carbon on selected physical, technological and functional properties of epoxy adhesive compositions. The influence of these modifications on selected mechanical properties of adhesive joints of aluminum alloy sheets made with modified adhesive compositions was also traced.

Key words: physical modification, epoxy adhesives, fillers, aluminium alloy sheets, physical properties

Wykaz najważniejszych skrótów i symboli

ε	– odkształcenie / dokładność oceny w statystyce,
θ_m	– różnica strumieni cieplnych,
θ_r	– strumień ciepła przepływający między piecem a próbką odniesienia,
θ_s	– prędkość przepływu ciepła między piecem a badaną próbką,
ν	– współczynnik Poissona,
σ	– naprężenie / wytrzymałość na ścinanie,
σ_n	– naprężenia niszczące normalne,
η	– lepkość kleju,
γ_s	– swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,
γ_{sc}	– napięcie międzyfazowe na granicy faz ciało stałe/ciecz,
γ_{cp}	– napięcie międzyfazowe na granicy ciecz/powietrze,
γ_c	– napięcie powierzchniowe cieczy,
θ	– kąt zwilżania,
b	– wysokość łopatek mieszadła / szerokość próbki kleju w stanie utwardzonym,
cz.wag.	– części wagowe,
d	– średnica mieszadła,
D	– średnica zbiornika mieszadła,
DGEBA	– ang. <i>Bisphenol A diglycidyl ether</i> ,
DSC	– ang. <i>differential scanning calorimetry</i> , skaningowa kalorymetria różnicowa,
E_k	– współczynnik sprężystości wzdłużnej,
G_k	– współczynnik sprężystości postaciowej,
h	– wysokość zawieszenia mieszadła od dna zbiornika,
H	– wysokość cieczy w zbiorniku mieszadła,
mas.	– masowo,
r	– promień nierówności (wgłębienia),

SEM	– ang. <i>scanning electron microscope</i> , skaningowa mikroskopia elektronowa,
T	– czas wnikania kleju,
T _t	– temperatura topnienia,
T _w	– temperatura wrzenia,
W _a	– praca adhezji,
x	– głębokość wnikania kleju,
ΔT	– różnica temperatury,
°ShD	– stopnie w skali Shore’a D.

1. Wprowadzenie

Od wielu wieków techniki łączenia materiałów odgrywają ważną rolę w życiu człowieka. Z elementami spajanymi za pomocą spawania, zgrzewania, lutowania, nitowania czy klejenia można się spotkać każdego dnia. Tego typu połączenia wykorzystywane są w niemal każdej gałęzi przemysłu. Jednym z najbardziej rozwijanych sposobów łączenia materiałów w ostatnim czasie jest klejenie, którego kluczową zaletą jest możliwość łączenia elementów wykonanych z materiałów charakteryzujących się różnorodnymi właściwościami mechanicznymi, fizycznymi oraz chemicznymi. W budowie maszyn połączenia klejowe ogrywają znaczącą rolę. Stosowanie kleju do łączenia elementów części maszyn i urządzeń, które w trakcie pracy przenoszą znaczne obciążenia rozpoczęto dopiero w XX wieku, wraz z rozwojem nauki, a w szczególności takich dziedzin jak chemia, fizyka i mechanika. Dzięki klejeniu możliwe jest otrzymywanie struktur znacznie większych niż można byłoby je wykonać jako jednolity element konstrukcyjny lub przetransportować jako jedną całość. Technologia klejenia przyczynia się również do projektowania i wykonywania lekkich, a zarazem wytrzymałych konstrukcji o określonych właściwościach. Z uwagi na tak wszechstronne zastosowanie tej technologii, klejom stawiane są coraz to nowsze wyzwania, które mają na celu nadanie im nowych, korzystnych właściwości użytkowych. Kluczowi producenci klejów oraz różne jednostki badawcze, prowadzą nieustanne prace badawcze, których celem jest uzyskanie klejów o możliwie najbardziej korzystnych właściwościach w odniesieniu do konkretnej dziedziny. Technologia klejenia jest z natury dziedziną interdyscyplinarną, wymagającą fundamentalnego rozumienia mechaniki, inżynierii powierzchni i inżynierii materiałowej, a tematyka ta jest wciąż aktualna i intensywnie rozwijana.

Problematyka klejenia jest szeroka. Obejmuje, między innymi: teorię adhezji, technologię wytwarzania klejów i ich modyfikację, technologię wykonywania połączeń klejowych oraz wytrzymałość połączeń klejowych, która zależy między innymi od właściwości wytrzymałościowych spoin klejowych, kształtu, wymiarów oraz sposobów obciążenia połączenia [35, 56, 58]. Właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych w sposób istotny zależą od technologii ich wykonania, w większym zakresie niż w innych stosowanych w technice połączeń. Duży wybór klejów wytwarzanych przez różnych producentów stwarza problemy z doбором właściwego kleju do projektowanej konstrukcji, zwłaszcza że przedstawione przez producentów właściwości klejów nie zawsze charakteryzują ich najistotniejsze cechy oraz nie zawsze są jednoznacznie czytelne dla potencjalnego użytkownika.

Badacze zajmujący się zagadnieniami adhezji w kontekście uzyskania jak najlepszych właściwości połączeń klejowych, mają do swojej dyspozycji główne, kluczowe zmienne, których modyfikacja prowadzi do zwiększania lub kontrolowania siły adhezji między klejem a łączonym elementem. Wśród tych zmiennych, zależnych od siebie, można wyróżnić między innymi: skład chemiczny

i właściwości kompozycji klejowej oraz strukturę stereometryczną powierzchni łączonego materiału. Klej może zostać wybrany z ogólnie dostępnych komercyjnych kompozycji, które wykazują zdolność do oddziaływań międzycząsteczkowych Van der Waalsa, ale także obejmujących możliwie mały wkład w trwałe interakcje dipolowe. Klej może również zostać wytworzony jako kwasowa, zasadowa bądź dwufunkcyjna substancja spajająca. Wówczas jego właściwości, takie jak napięcie powierzchniowe, czy lepkość mogą być zmieniane poprzez stosowanie różnego rodzaju dodatków, np. środków tiksotropujących. Większość klejów stosowanych jako kleje konstrukcyjne, to kompozycje polimerowe. Przykładowo kleje wykonane z żywic epoksydowych są zaprojektowane tak, że następuje sieciowanie wewnętrzne prowadzące do zwiększenia wytrzymałości kohezijnej, ale mogą również wytwarzać wiązania kowalencyjne.

Struktura stereometryczna, będąca niekiedy w całości rzeczywistą powierzchnią kontaktu kleju, może zostać zmieniona na skutek różnego rodzaju metod przygotowania powierzchni, np. w wyniku obróbki mechanicznej, chemicznej, elektrochemicznej i innej. Często stosowanym sposobem rozwinięcia powierzchni rzeczywistej kontaktu z klejem jest również wykorzystanie środków proadhezyjnych czy nanoszenie odpowiednich powłok.

Jak już na wstępie wspomniano, klejenie konstrukcyjne jest w wielu przypadkach jedną z metod stosunkowo szybkiej integracji części maszyn, instalacji, pojazdów czy statków powietrznych. Prawdłowo zaprojektowane połączenie klejowe powinno być poddawane głównie obciążeniom ścinającym. Jednakże do tej pory, brak jest wystarczająco dostatecznej miary obliczania wytrzymałości połączeń klejowych. Ten brak dotyczy również wytrzymałości statycznej połączeń poddanych ścinaniu. Powodem takiego problemu jest złożony stan naprężeń w warstwach adhezyjnych spoin klejowych, okreśłany nieliniową zależnością [35]:

$$\sigma = \sigma(\varepsilon) \quad (1)$$

Trwałość spoiny klejowej jest uzależniona głównie od sposobu jej obciążenia oraz środowiska, w jakim jest eksploatowana. Z uwagi na te aspekty, prowadzone są liczne doświadczenia eksperymentalne, często niszczące, które podejmują tematykę badania wytrzymałości samych kompozycji klejowych, jak i połączeń klejowych wykonanych przy zmienności czynników konstrukcyjnych i technologicznych, ponieważ jedną z miar właściwości klejów jest właśnie wytrzymałość połączenia klejowego. Jednym z kierunków badań nowoczesnych technologii jest poddawanie kompozycji klejowych modyfikacjom, szczególnie poprzez stosowanie nanonapełniaczy, których nawet niewielki dodatek może wpływać na poprawę okreśłonych cech materiałów adhezyjnych. Z uwagi na to, że to kleje epoksydowe stanowią jeden z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów klejów stosowanych w budowie maszyn, zasadne wydaje się podejmowanie badań mających na celu określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji klejowej na właściwości

mechaniczne i fizyczne. Ponadto należy dążyć do polepszania innych właściwości lub uzyskania nowych. Dlatego niniejsza praca podejmuje problem modyfikacji kompozycji klejowych epoksydowych napelniającymi różnego pochodzenia, zarówno organicznymi, jak i nieorganicznymi w aspekcie określenia niektórych cech mechanicznych połączeń klejowych.

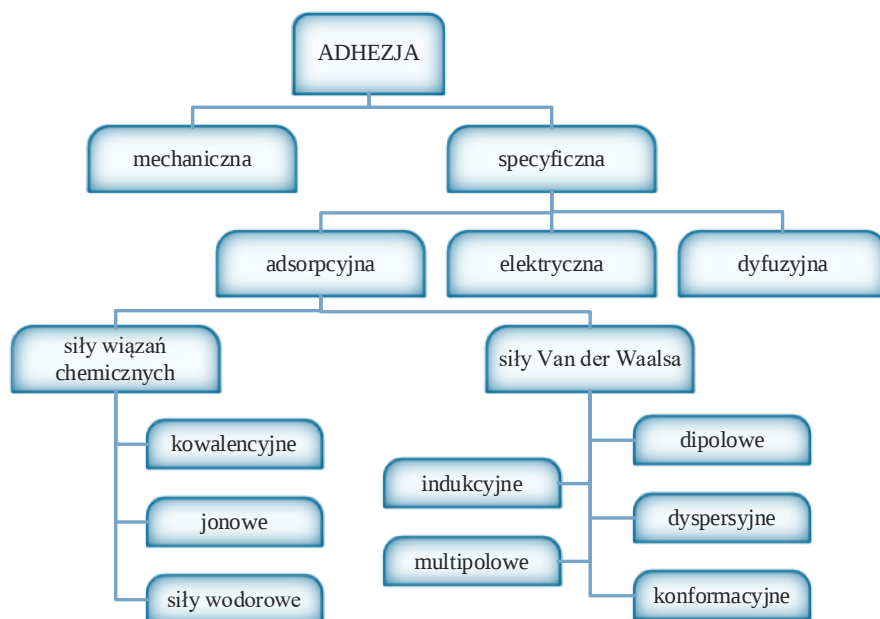
Przy różnych sposobach modyfikacji kompozycji epoksydowych należy uwzględnić fakt, że wpływając na zmianę określonych właściwości, można jednocześnie wpłynąć na poprawę lub pogorszenie innych. Ponieważ nie jest znany uniwersalny napelniacz, którego dodatek ma wyłącznie korzystny wpływ na wszystkie parametry klejów poddane ocenie zgodnie z przyjętym kryterium, zasadne jest przeprowadzenie dodatkowych analiz wpływu stosowanych napelniających np. na strukturę utwardzonych klejów epoksydowych, a także ich wpływ na właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych. W pracy przeanalizowano wpływ fizycznej modyfikacji trzema rodzajami napelniających: Montmorylonitu, węgla wapnia oraz węgla aktywnego na wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe kompozycji klejowych epoksydowych. Prześledzono także wpływ tych modyfikacji na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych.

2. Adhezja i teorie adhezji

Na przestrzeni lat rozwinięto wiele teorii i modeli opisujących oddziaływanie adhezyjne pomiędzy materiałami będącymi ze sobą w kontakcie. W ciągu ostatnich 50 lat znacząco rozwinęła się wiedza teoretyczna i praktyczna związana z techniką klejenia. Dotyczy to nie tylko urządzeń, ale również metod pomiarowych, które ewoluowały od prostych badań niszczących odrywania czy rozciągania do nieniszczących metod wyznaczania wytrzymałości spoin klejowych w warunkach obciążeń statycznych i dynamicznych. Nie zmienia to jednak faktu, że dokładne wyjaśnienie zjawisk zachodzących podczas tworzenia i niszczenia spoiny klejowej jest w dalszym ciągu przedmiotem badań prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie.

Słowo „adhezja” pochodzi z języka łacińskiego „*adhesio*” i oznacza szepianie [1]. Adhezja jest zjawiskiem powierzchniowym, polegającym na szepianiu stykających się ciał wskutek oddziaływania między nimi pola sił. Pole sił wytwarzane przez ładunki atomów, z których zbudowana jest warstwa wierzchnia, maleje wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od powierzchni. Dlatego też dla zaistnienia adhezji konieczne jest odpowiednie zbliżenie łączonych ciał na odległość około 1–10 nm.

Adhezja prowadzi do powstania nowego układu połączenia adhezyjnego z kompleksem szczególnych charakterystyk określonych właściwościami kleju i materiałów łączonych oraz występowaniem granicy rozdziału między nimi [2, 3]. Istnieje wiele teorii adhezji i rodzajów sił wiązań adhezyjnych, przedstawiających i kompleksowo wyjaśniających w różny sposób mechanizm powstawania połączeń klejowych. Klasyfikację rodzajów adhezji oraz różnych oddziaływań będących przyczyną zjawiska adhezji przedstawiono na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Klasyfikacja podziału rodzajów adhezji i sił wiązań adhezyjnych [57]

Najczęściej w połączeniach klejowych dominuje adhezja właściwa przy równoczesnym udziale adhezji mechanicznej [116, 137].

2.1. Mechaniczna teoria adhezji

Podstawowym założeniem przyjętym w mechanicznej teorii adhezji jest to, że warunkiem sklejenia jest konieczność wnikięcia kleju w nierówności powierzchni elementów łączonych i utworzenia zakotwiczeń mechanicznych zdolnych do przenoszenia obciążeń. W mechanicznej teorii adhezji na zwiększenie wytrzymałości połączeń adhezyjnych mają wpływ różne czynniki, między innymi takie jak: dobra zwilżalność powierzchni łączonych elementów przez klej, penetracja kleju w głąb nierówności powierzchni oraz odpowiednio mała lepkość kleju. Należy pamiętać, że klej ma zawsze określoną, większą od zera lepkość, która determinuje jego wnikanie w nierówności powierzchni [38, 116]. Dlatego głębokość penetracji kleju w nierówności powierzchni można zapisać zależnością (2) [113]:

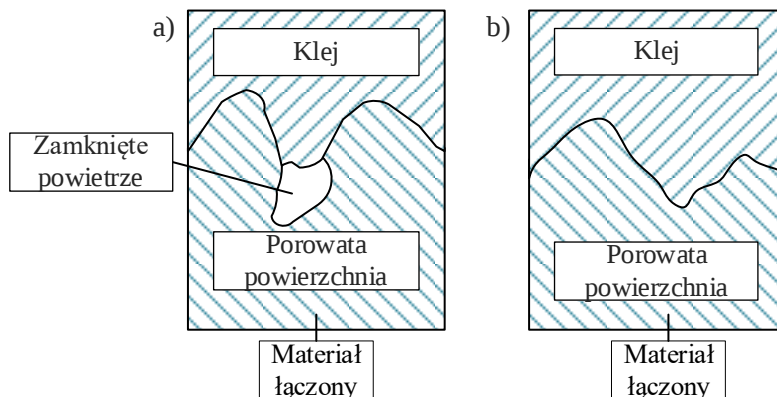
$$x^2(t) = \frac{r\gamma\cos\theta_\infty}{2\eta} \left[t - \frac{a}{c} + \frac{ae^{-ct}}{c} \right] \quad (2)$$

gdzie:

- x – głębokość wnikania kleju,
- t – czas wnikania kleju,
- r – promień nierówności (wgłębienia),
- γ – napięcie międzyfazowe na granicy ciecz-powietrze,
- $\cos\theta_\infty$ – cosinus kąta zwilżania po czasie nieskończenie długim,
- η – lepkość kleju,
- a, c – parametry materiałowe.

Ciekły klej po naniesieniu na podłoże wypełnia dostępne nierówności i pory, a po jego zestaleniu warstwa adhezyjna zostaje w nich „zakotwiczona” i jeżeli oddziaływania adhezyjne są związane z powierzchnią granicy faz, to całkowita energia oddziaływań jest wprost proporcjonalna do powierzchni granicy faz.

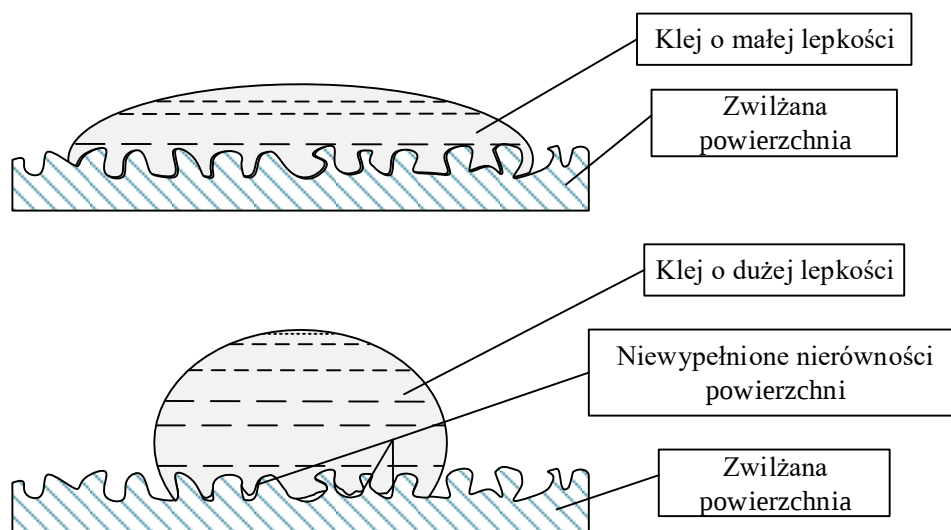
Zbyt duża liczba wąskich porów może powodować pogorszenie zwilżalności powierzchni i może okazać się przeszkodą w wypełnieniu tych porów przez klej, zwłaszcza przez klej o dużym napięciu powierzchniowym. Osadza się on wówczas tylko na wierzchołkach nierówności. Wtedy w głębi porów znajdują się zamknięte pęcherzyki powietrza, które tworzą tzw. warstewkę graniczną, osłabiającą połączenie adhezyjne. Tak więc istnieje pewien stopień schropowacenia powierzchni ze względu przede wszystkim na głębokość i kąt rozwarcia nierówności, którego przekroczenie stwarza niekorzystne warunki oddziaływania międzycząsteczkowego pomiędzy klejem a podłożem. Takie zjawisko przedstawiono schematycznie na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Graficzne przedstawienie idei teorii mechanicznej / zwilżania powierzchni materiałów:

- a) z charakterystycznym zamkniętym pęcherzykiem powietrza w porach mikronierówności,
b) pełne zwilżanie [56, 103]

Alternatywnie przyjmuje się, że duża adhezja wynika bezpośrednio z mechanizmu „zakotwiczenia się” kleju w powierzchni łączonego materiału, co ułatwia wysokoelastyczne rozpraszanie energii i w konsekwencji zwiększa wytrzymałość połączenia. Na tej podstawie można sformułować uogólniony warunek: uzyskanie dużej adhezji wymaga powierzchni o określonej chropowatości oraz kleju o odpowiednio małej lepkości umożliwiającą penetrowanie nierówności łączonego materiału. Różnice w zwilżaniu powierzchni przez kleje różniące się lepkością przedstawiono na rysunku 2.3.



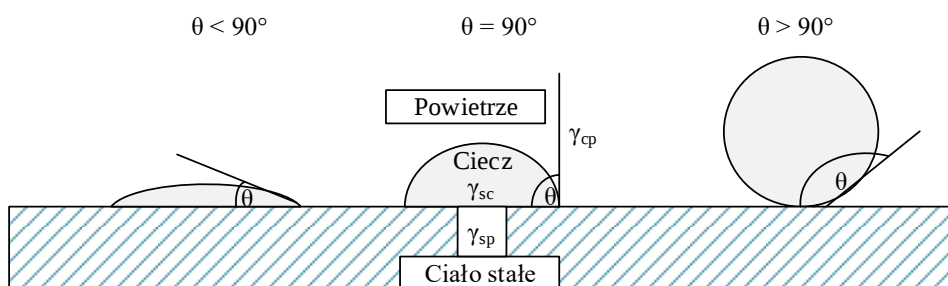
Rys. 2.3. Zwilżanie powierzchni klejami o dużej i małej lepkości [74]

Wytrzymałość połączeń adhezyjnych materiałów o chropowatej powierzchni jest większa niż połączeń materiałów o bardzo niewielkiej chropowatości powierzchni dlatego, że przebieg odkształceń występujących na granicy faz materiałów tworzących te połączenia jest inny. W wyniku rozwiniętej i nierównej powierzchni kontaktu kleju z materiałem chropowatym, podczas zwiększenia obciążenia połączenia adhezyjnego, następuje znacznie większe odkształcenie warstwy kleju oraz tego materiału, niż ma to miejsce w połączeniu z materiałem o nieznacznej chropowatości. Wyższa jest zatem energia pochłonięta w wyniku powstawania tych odkształceń. Tym samym wzrasta energia niezbędna do dekohezji tego połączenia. Dlatego też mechaniczna teoria adhezji zakłada, że połączenia utworzone przez klej z materiałem chropowatym nie ulegają dekohezji na granicy faz pod wpływem obciążeń zewnętrznych. Dekohezja następuje wewnątrz najslabszego materiału połączenia, ponieważ na granicy faz uniemożliwia ją zestalony klej, mocno zakotwiczony we wgłębieniach materiału charakteryzującego się chropowatą powierzchnią. Zgodnie z tą teorią wytrzymałość połączenia

uwarunkowana jest wytrzymałością kleju lub łączonych materiałów, a nie zjawiskami zachodzącymi na granicy obu faz [74, 76, 137].

2.2. Teoria adsorpcyjna

Model teorii adsorpcyjnej oparty jest na założeniu, że po dostatecznym zbliżeniu ciała stałego i cieczy, na granicy faz pojawią się oddziaływania międzycząsteczkowe, w wyniku których ciała będą do siebie przylegać z pewną siłą. Mając do czynienia z granicą faz ciało stałe/ciecz, zasadniczym warunkiem dużej adhezji staje się dobra zwilżalność podłoża. Miarą zwilżalności jest kąt zwilżania θ . Na rysunku 2.4 zaprezentowano graficznie schematyczne znaczenie kąta zwilżania θ .



Rys. 2.4. Graficzna interpretacja pojęcia kąta zwilżania [113]

Gdy $\theta > 90^\circ$ ciecz nie zwilża powierzchni ciała stałego, a gdy $\theta \rightarrow 0^\circ$, występuje zwilżalność absolutna, co oznacza, że ciecz samoistnie rozplywa się po powierzchni. W pierwszym przypadku powierzchnia kontaktu jest minimalna, a w drugim maksymalna. W świetle tej teorii drugi przypadek sprzyja silniejszym oddziaływaniom międzyfazowym. Oddziaływania te są związane ze swobodną energią powierzchniową materiału i kleju. Energia powierzchniowa jest wyrażona przez pracę potrzebną do utworzenia jednostkowej powierzchni podczas rozdziału faz znajdujących się w równowadze. Równowagę zwilżalności można sformułować według zależności (3):

$$\gamma_s = \gamma_{sc} + \gamma_{cp} \cos \theta \quad (3)$$

gdzie:

- γ_s – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego,
- γ_{sc} – napięcie międzyfazowe na granicy faz ciało stałe/ciecz,
- γ_{cp} – napięcie międzyfazowe na granicy ciecz/powietrze,
- θ – kąt zwilżania.

Napięcie powierzchniowe cieczy i napięcie międzyfazowe można powiązać z oddziaływaniami adhezyjnymi wyrażonymi jako praca adhezji W_a :

$$W_a = \gamma_s + \gamma_c - \gamma_{sc} \quad (4)$$

lub w postaci uproszczonej, określanej jako równanie Younga-Dupré [137]:

$$W_a = \gamma_c(1 + \cos\Theta) \quad (5)$$

gdzie:

γ_c – napięcie powierzchniowe cieczy.

W_a osiąga maksimum, gdy $\gamma_{sc} \rightarrow 0$. Na tej podstawie sformułowano warunek dobrej zwilżalności podłoża przez klej i silnych oddziaływań adhezyjnych, zgodnie z którymi swobodna energia powierzchniowa materiału powinna być większa od swobodnej energii powierzchniowej kleju.

Zwykle w adsorpcyjnej teorii adhezji największe znaczenie przypisuje się siłom Van der Waalsa, które najmocniej działają w kryształach i cieczech, a najsłabiej w gazach. Siły te są tym większe, im bliżej siebie znajdują się cząstki [19, 58, 116]. Wśród sił międzycząsteczkowych można wyróżnić pięć głównych grup sił:

- dipolowe,
- indukcyjne,
- dyspersyjne,
- konformacyjne,
- multipolowe.

Oprócz wymienionych powyżej sił van der Waalsa, w adsorpcyjnej teorii adhezji wymienia się także siły wiązań chemicznych. Wiązania chemiczne są następstwem przebudowy struktury elektronowej atomów przylegających do siebie ciał. Biorące udział w tworzeniu tych wiązań elektrony określane są mianem elektronów walencyjnych. Efekt działania sił wiązań chemicznych zależy od aktywności chemicznej cząstek zaadsorbowanych i stanu energetycznego powierzchni [103, 137]. Wśród wiązań chemicznych można wyróżnić:

- wiązania kowalencyjne (atomowe, w tym kwasowo-zasadowe określane także jako donorowo-akceptorowe),
- jonowe,
- wodorowe.

Różnią się one przede wszystkim zmianą sposobu przebudowy struktury elektronowej łączących się atomów. Jest to przyczyną dużego zróżnicowania energii potencjalnej tych wiązań [19, 58, 137].

2.3. Elektryczna teoria adhezji

Zgodnie z elektryczną teorią adhezji, pomiędzy dwoma różnymi materiałami może nastąpić przepływ strumienia elektronów, jeżeli ciała te zostaną

doprowadzone do bezpośredniego kontaktu. Natężenie i czas przepływu zależą od odległości, na jaką zbliżono te materiały oraz od różnicy prac wyjścia elektronów z analizowanych materiałów. Przepływ elektronów zwiększa się wraz ze wzrostem elektroujemności zbliżonych do siebie materiałów. Efektem tego przepływu jest utworzenie się, nadmiarowego ładunku dodatniego, który stanowią jony dodatnie osadzone w warstwie wierzchniej. W warstwie wierzchniej materiału bardziej ujemnego natomiast powstaje nadmiarowy ładunek ujemny, utworzony przez przemieszczające się tam elektrony. W wyniku tego jedna z warstw staje się względnie uboższa w elektrony, co prowadzi do powstania podwójnej warstwy elektrycznej powodującej efekt przyciągania.

Siły przyciągania mają charakter sił opisywanych prawem Coulomba. Przeciwdziałają one rozdzieleniu obu materiałów tworzących połączenie i dlatego uznano je za jedną ze składowych sił adhezji. Wielkość tych sił przypadająca na jednostkę powierzchni tak powstałego połączenia, zależy głównie od gęstości ładunku powierzchniowego w obu częściach podwójnej warstwy elektrycznej [137].

Teoria ta ma ścisły związek z teorią adsorpcyjną, gdyż przejścia elektronów wywołuje orientowana adsorpcja grup polarnych kleju na powierzchni ciała łączonego, co związane jest z obecnością i ilością grup polarnych. Elektryczna teoria adhezji, choć nie ma znaczenia podstawowego, to jednak dobrze tłumaczy niektóre aspekty zjawiska adhezji.

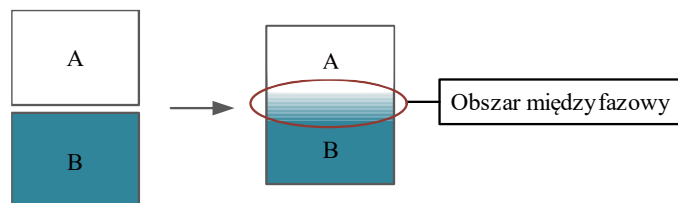
2.4. Dyfuzyjna teoria adhezji

Dyfuzję można traktować jako rodzaj zjawiska mechanicznego na poziomie molekularnym. Teoria dyfuzyjna zakłada, że zjawisko adhezji polega na wzajemnym przenikaniu atomów kleju do podłoża i podłoża do kleju. Przyczyną dyfuzji jest różnica potencjałów termodynamicznych cząstek w obydwóch przylegających do siebie materiałach. W wyniku zmiany wzajemnego położenia atomów i cząstek znajdujących się w obszarze międzyfazowym, następuje wyrównanie tych potencjałów. Prowadzi to do stanu równowagi termodynamicznej układu. Natężenie i szybkość procesów dyfuzji zależy od ilorazu dwóch składowych potencjału termodynamicznego: energetycznej i entropijnej. W niektórych przypadkach energia wewnętrzna układu nie ulega zmianie podczas dyfuzji.

Proces dyfuzji zależy przede wszystkim od rodzaju przylegających materiałów oraz temperatury i ciśnienia. Zaletą dyfuzyjnych połączeń adhezyjnych są ograniczone naprężenia własne w strefie międzyfazowej. Także zmiana właściwości fizycznych, przy przejściu z jednej fazy do drugiej, nie ma charakteru skokowego. Jednak należy nadmienić, że niewiele materiałów posiada zdolność do tworzenia dyfuzyjnych połączeń adhezyjnych [137].

Teoria dyfuzyjna może być wykorzystywana do interpretacji zjawisk wyłączając w połączeniach, w których występuje jednakowa lub zbliżona rozpuszczalność obu materiałów (np. w których klej przynajmniej częściowo rozpuszcza

materiał podłoża). Dlatego zakładając, że dwa materiały są wzajemnie w sobie rozpuszczalne i znajdują się w bezpośrednim kontakcie, to w wyniku dyfuzji po pewnym czasie makrocząsteczki obu materiałów zaczną dyfundować i jednocześnie przestanie istnieć granica faz, a pojawi się obszar międzyfazowy, jak to przedstawiono schematycznie na rysunku 2.5.



Rys. 2.5. Schematyczne wyjaśnienie powstawania obszaru międzyfazowego [113]

Utworzony obszar międzyfazowy nie może być traktowany jako płaszczyzna przenosząca naprężenia. Podczas tworzenia połączeń adhezyjnych ze skutkiem działania procesu zjawiska dyfuzji wymagane jest spełnienie następujących warunków:

- duże powinowactwo kleju do podłoża (chemiczne, strukturalne i geometryczne),
- obecność rozpuszczalnika spęczniającego powierzchnię substratu,
- ciężar cząsteczkowy związku penetrującego powinien być mniejszy od 3000 Da ($4,98159 \times 10^{-21}$ g).

Takie połączenia występują przy łączeniu niektórych tworzyw polimerowych. Dyfuzja między tymi materiałami może zachodzić jedynie wówczas, gdy znajdują się one w temperaturze wyższej niż temperatura ich zeszklenia. Innym przykładem materiałów, w których może zachodzić zjawisko dyfuzji jest drewno.

Teoria dyfuzyjna adhezji odnosi się także do złączy adhezyjnych, w których następuje częściowe rozpuszczenie warstwy wierzchniej obu tworzyw. Dzięki temu makrocząsteczki posiadają swobodę ruchu i mogą wzajemnie dyfundować. Po usunięciu rozpuszczalnika ich swoboda ruchu zostaje ograniczona, a utworzone w ten sposób złącze ma dużą wytrzymałość.

2.5. Kohezja

Istotną rolę w przypadku połączeń klejowych obok adhezji odgrywa kohezja (z łacińskiego *cohaesio* – spójność). Kohezja określa wytrzymałość mechaniczną spoiny klejowej, która powstaje na skutek wzajemnego przyciągania się cząsteczek spoiwa. Największą kohezję wykazują ciała stałe, mniejszą natomiast ciecze, a praktycznie zupełny jej brak jest charakterystyczny dla gazów. Efektem istnienia zjawiska kohezji jest między innymi napięcie powierzchniowe cieczy [19, 137].

Czynnikami wpływającymi na siły kohezji są występujące w strukturze defekty (np. mikropęknięcia), a także temperatura, która po osiągnięciu wartości

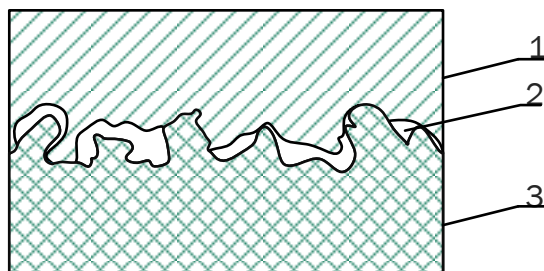
krytycznej charakterystycznej dla danego materiału, powoduje rozerwanie sił spójności i rozdzielenie ciała na części (tzw. dekohezja) [35, 76]. Znacząco na wartość kohezji, aż w 80–100%, wpływają siły dyspersyjne, które zależą od długości łańcucha makrocząsteczki, czyli od ciężaru cząsteczkowego. Wzrost kohezji następuje wraz ze wzrostem jej wiązań polarnych, a wprowadzenie napęniaczy w postaci proszkowej powoduje również wzrost wytrzymałości kohezyjnej połączenia [120].

3. Konstrukcyjne połączenia klejowe

Połączenia klejowe stanowią alternatywę dla połączeń mechanicznych w zastosowaniach inżynierskich, ponieważ cechują się wieloma zaletami w porównaniu do konwencjonalnych metod łączenia. Wykorzystanie technologii klejenia zamiast tradycyjnych połączeń mechanicznych umożliwia uzyskanie konstrukcji o mniejszej masie. Połączenia klejowe charakteryzuje wysoka wytrzymałość, trwałość zmęczeniowa oraz niezawodność. Rozkład obciążenia odbywa się na względnie dużych powierzchniach wolnych od tzw. karbów strukturalnych. Spoinę klejową cechują właściwości tłumiące, co w połączeniu z brakiem karbów istotnie wpływa na podwyższenie trwałości zmęczeniowej.

3.1. Ogólna charakterystyka procesu klejenia

Klejenie jest metodą trwałego łączenia elementów. Polega ono na powiązaniu materiałów łączonych warstwą kleju, zwaną po utwardzeniu spoiną klejową. Spoina wiąże wzajemnie łączone części za pomocą sił oddziaływań międzycząsteczkowych stykających się materiałów opisanych powyżej, czyli na skutek adhezji oraz sił międzycząsteczkowych kleju, czyli kohezji. Połączenia klejowe zapewniają ochronę klejonych elementów poprzez wypełnienie pustych przestrzeni oraz nieciągłości łączonych materiałów. Schematyczny sposób wypełnienia takich nierówności przedstawiono na rysunku 3.1.



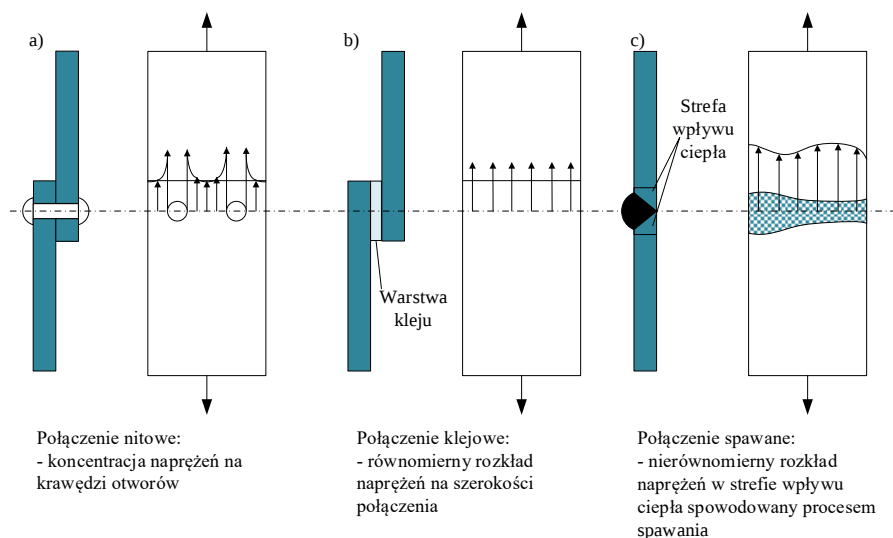
Rys. 3.1. Schemat połączenia adhezyjnego o rozwiniętej powierzchni łączonych elementów, gdzie 1, 3 – łączone powierzchnie, 2 – puste przestrzenie i nieciągłości łączonych materiałów nie wypełnione warstwą kleju [137]

Połączenia klejowe zapewniają bardziej równomierny rozkład naprężeń w spajanym obszarze, co pozwala uzyskać większą sztywność i możliwość przenoszenia obciążeń, zmniejszając przy tym masę i koszt wykonanej konstrukcji [32, 57]. Jest to wynikiem eliminacji źródeł spiętrzenia naprężeń, które powodują osłabienie miejsca łączenia elementów lub zmianę struktury materiału. Zaliczyć do nich można między innymi otwory pod nity lub śruby. Ponadto zapewniona

jest szczelność konstrukcji i integralność łączonych elementów. Przykład schematycznego rozkładu naprężeń w wybranych połączeniach montażowych zaprezentowano na rysunku 3.2.

Stosowanie połączeń klejowych umożliwia również wyeliminowanie defektów powierzchniowych oraz wpływów cieplnych, występujących w połączeniach spawanych, zgrzewanych lub lutowanych, które skutkują niekorzystną zmianą struktury łączonych materiałów.

Klejenie konstrukcyjne umożliwia proces łączenia różniamiennych materiałów (metale, ceramika, tworzywa polimerowe, guma, szkło, drewno oraz inne), co bardzo często jest niemożliwe do wykonania za pomocą innych metod spajania [76]. Spoiny klejowe są doskonałymi izolatorami cieplnymi i elektrycznymi, a w przypadku łączenia metali stanowią ochronę przed korozją elektrochemiczną.



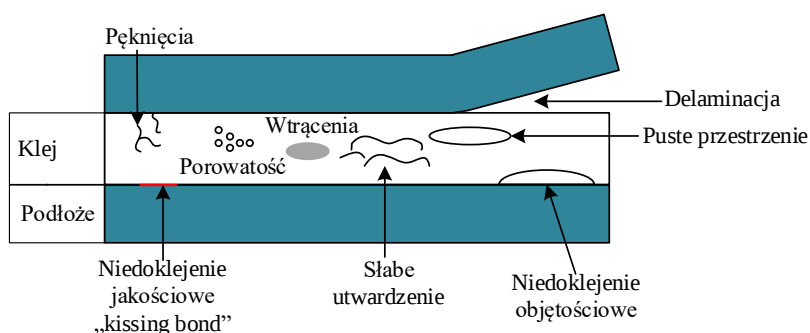
Rys. 3.2. Schematyczny rozkład naprężeń w połączeniach montażowych [40, 111]

Cenną zaletą wykorzystania klejenia konstrukcyjnego jest możliwość łączenia elementów o zróżnicowanych grubościach, skomplikowanych kształtach czy niewielkich wymiarach, których łączenie za pomocą tradycyjnych metod byłoby trudne lub niemożliwe do wykonania. Powierzchnie łączone poprzez klejenie odznaczają się dużą estetyką i pozwalają także uniknąć odbarwień powierzchni w strefie wpływu ciepła, które to występują w procesie spawania czy lutowania elementów poddanych uprzednio obróbce galwanicznej [97, 103].

Poza wieloma zaletami, technologia klejenia obarczona jest również wadami, które niejednokrotnie ograniczają możliwość ich wykorzystania. Ograniczenia te związane są między innymi z koniecznością prowadzenia procesów

przygotowania powierzchni łączonych elementów, skomplikowaną technologią wykonania oraz oceną jakości przygotowanego połączenia.

Powierzchnie przeznaczone do klejenia wymagają stosowania odpowiedniej obróbki w celu zapewnienia dobrej przyczepności kleju, a proces klejenia powinien być zrealizowany w niedługim czasie po przygotowaniu powierzchni elementów przeznaczonych do klejenia. Ponadto wiele rodzajów klejów cechuje stosunkowo długi czas utwardzania, co wpływa niekorzystnie na długość cyklu produkcyjnego oraz ograniczenie wykorzystania technologii klejenia w produkcji wielkoseryjnej i masowej. Proces utwardzania klejów często jest związany z koniecznością utrzymania wysokiej temperatury oraz niekiedy znacznych nacisków, co w konsekwencji wiąże się z koniecznością wykorzystywania dodatkowych specjalistycznych urządzeń. Istotnym problemem jest również właściwa ocena jakości wykonanego połączenia metodami nieniszczącymi. Połączenia klejowe są narażone na występowanie różnych defektów w utwardzonej spoinie klejowej (np. niedoklejeń, porów i pęknięć) lub obszarów o braku lokalnej adhezji pomiędzy klejem a łączonymi powierzchniami, itp. Przekrój połączenia z możliwymi wadami przedstawiono na rysunku 3.3.



Rys. 3.3. Defekty połączenia klejowego [60, 80]

Nieprawidłowe warunki technologiczne procesu utwardzania, o którym wcześniej wspomniano, oraz niewłaściwy sposób wymieszania składników kompozycji klejowej mogą być również źródłem występowania wad połączenia [31, 76, 93]. Ponadto w procesie projektowania konstrukcji, w których wykorzystywane są połączenia adhezyjne, należy uwzględniać różne współczynniki rozszerzalności liniowej łączonych elementów oraz kleju, jak również ograniczoną temperaturę eksploatacji tego typu połączeń [32, 62, 93].

3.2. Charakterystyka połączeń klejowych

Projektowanie konstrukcyjnych połączeń klejowych stwarza niekiedy trudności ze względu na to, że wytrzymałość doraźna takich połączeń zależy od wielu czynników:

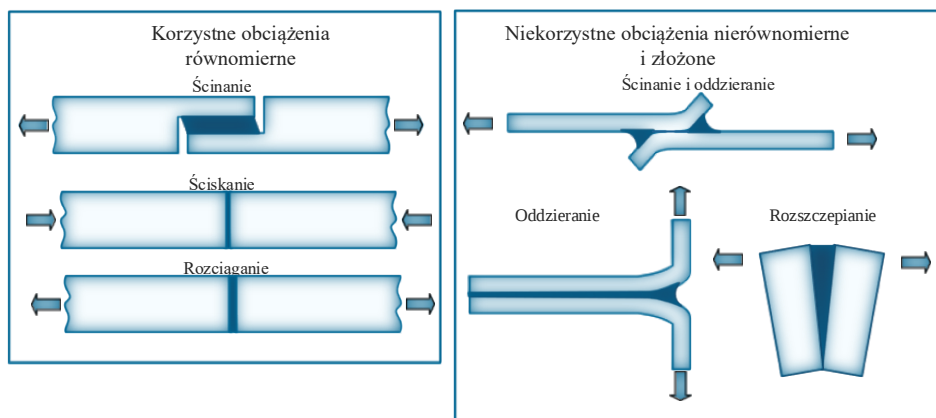
- materiałowych:
 - właściwości kleju (adhezyjnych, kohezyjnych, modułów sprężystości),
 - właściwości klejonych materiałów (ich modułów sprężystości, właściwości fizycznych i właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej),
- technologicznych:
 - sposobu przygotowania powierzchni do klejenia,
 - sposobu przygotowania i nanoszenia masy klejowej,
 - warunków utwardzania spoiny klejowej (temperatury, nacisku, czasu),
- konstrukcyjnych:
 - sposobu obciążenia połączenia,
 - wymiarów połączenia,
 - symetryczności połączenia,
 - ukształtowania elementów połączenia i usytuowania przestrzennego w konstrukcji,
- eksploatacyjnych:
 - stałości lub zmienności obciążenia,
 - charakteru zmiany obciążenia,
 - przewidywanego czasu obciążenia połączenia,
 - przewidywanego czasu eksploatacji połączenia,
 - zakresu temperatury eksploatacji,
 - agresywności chemicznej środowiska, itp.

Klejenie cechuje się równomiernym rozłożeniem naprężeń w połączeniu i przeniesieniem siły przez całą płaszczyznę przylegania, dzięki czemu nie występuje gwałtowne spiętrzenie naprężeń, jak to ma miejsce np. w przypadku łączników trzpieniowych. Unika się także dodatkowych naprężeń wstępnych – termicznych, których nie można wyeliminować przy łączeniu elementów przez spawanie. Eliminacja miejscowych pól naprężeń termicznych to podstawowa cecha połączeń klejowych.

Przy kształtowaniu konstrukcji klejonych należy [23, 42, 71]:

- zagwarantować wystarczającą powierzchnię klejoną dla przeniesienia obciążeń,
- unikać obciążeń rozdzierających i rozszczepiających,
- zastępować naprężenia rozciągające przez ścinające,
- unikać koncentracji naprężeń w spoinie przez odpowiednie kształtowanie elementów łączonych.

Rodzaje obciążeń występujących w spoinach oraz typowe rozwiązania konstrukcyjne połączeń klejowych przedstawiono na rysunku 3.4 oraz w tabeli 3.1.



Rys. 3.4. Korzystne i niekorzystne obciążenia spoin klejowych [71]

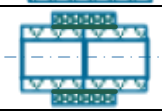
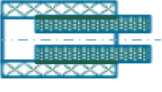
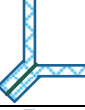
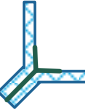
Proces technologiczny klejenia odbywa się z reguły w następującej kolejności [31]:

- 1) przygotowanie powierzchni łączonych elementów,
- 2) przygotowanie kleju,
- 3) ewentualne nakładanie promotora adhezji na powierzchnię sklejaną,
- 4) nanoszenie kleju,
- 5) ewentualne wstępne suszenie kleju,
- 6) ustalanie i łączenie elementów z zastosowaniem odpowiedniego nacisku, utwardzanie kleju i kondycjonowanie spoiny klejowej,
- 7) wykończanie połączenia, ewentualne usuwanie nadmiernej wypływkii kleju,
- 8) zabezpieczanie połączenia np. powłokami malarskimi, itp.,
- 9) kontrola jakości wykonanego połączenia.

Poprawna realizacja poszczególnych etapów procesu technologicznego wpływa na prawidłowe wykonanie połączeń klejowych charakteryzujących się określoną wytrzymałością.

Poniżej opisano pokrótce najistotniejsze etapy konstytuowania połączeń klejowych, natomiast etapy technologii klejenia istotne ze względu na zakres niniejszej pracy opisano w podrozdziale 3.4.

Tabela 3.1. Typowe rozwiązania konstrukcyjne połączeń klejowych [23]

	Typ połączenia	Schemat	Symbol
Połączenia blach	Doczołowe		
	Ukośne		
	Schodkowe		
	Doczołowe z pojedynczą nakładką		
	Doczołowe z podwójną nakładką		
Połączenia rurowe	Tulejowe (wewnętrzne)		
	Tulejowe podwójne		
	Zakładkowe rurowe		
	Wałkowe równoległe		
	Wałkowe zbieżne		
Połączenia kątowe	Teowe		
	Teowe z rowkiem		
	Kątownikowe zewnętrzne		
	Kątownikowe wzmacniane zewnętrzne		
	Kątownikowe wewnętrzne		
	Kątownikowe wzmacniane wewnętrzne		

Przygotowanie powierzchni łączonych elementów

Właściwe przygotowanie powierzchni w procesie klejenia determinuje poprawne wykonanie połączenia klejowego oraz uzyskanie odpowiedniej wytrzymałości połączenia, a w konsekwencji warunkuje prawidłową eksploatację połączenia w określonych warunkach, a także zwiększa odporność połączenia na działanie różnorodnych czynników eksploatacyjnych [1, 7, 104, 131, 137]. Etap ten w znacznym stopniu decyduje o prawidłowej pracy połączenia. Powinien on zapewnić uzyskanie jak najsilniejszych wiązań adhezyjnych w połączeniu klejowym. W tym celu należy [12, 19, 34, 64]:

- usunąć wszystkie zanieczyszczenia z powierzchni łączonych elementów (takie jak: tłuszcze, pyły, smary, mikroorganizmy, pęcherzyki gazów, luźno związane warstwy korozyjne), które w znacznym stopniu mogą wpłynąć na obniżenie siły wiązań adhezyjnych,
- uzyskać właściwe „rozwiniecie” powierzchni,
- uzyskać dobre uaktywnienie powierzchni łączonych elementów.

Dobór sposobu przygotowania powierzchni zależy od wielu czynników, między innymi od rodzaju, właściwości i struktury stereometrycznej powierzchni łączonych materiałów. Zależnie od właściwości materiałów, warunków techniczno-technologicznych, możliwości warsztatowych i innych, proces przygotowania powierzchni może być złożony z różnych operacji:

- oczyszczenie i odtłuszczenie powierzchni,
- obróbka specjalna,
- czynności bezpośrednio poprzedzające utworzenie połączenia.

Odtłuszczanie ma na celu usunięcie z powierzchni zanieczyszczeń, do których należą: zabrudzenia olejem, smarem, wilgoć i inne niepożądane substancje utrudniające w dalszych procesach uaktywnienie powierzchni. Odtłuszczenie powierzchni przeprowadzać można ręcznie w przypadku produkcji jednostkowej lub w przypadku skomplikowanego kształtu elementu odtłuszczanego. Ten rodzaj odtłuszczania jest stosunkowo niedoskonały i czaso- oraz pracochłonny, dlatego odtłuszczanie najczęściej odbywa się w kąpielach rozpuszczalników, albo ich oparach [111]. Do odtłuszczania można zastosować różnorodne rozpuszczalniki (np. aceton, benzynę). Gdy do odtłuszczania używa się wody należy sprawdzić czy oczyszczane tworzywo chłonie wodę – czy jest hydrofilne. Jeśli tak, to czynnością poprzedzającą musi być usunięcie wody, np. przez wysuszenie, które może być realizowane w otaczającym powietrzu, w strumieniu powietrza (może być ogrzane do temperatury 40–50°C), w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu, argonu) lub w suszarce komorowej.

Celem obróbki specjalnej powierzchni jest odpowiednie rozwiniecie powierzchni oraz zwiększenie jej aktywności fizykochemicznej. Do obróbek specjalnych powierzchni można zaliczyć metody mechaniczne, chemiczne, laserowe, plazmowe, elektrochemiczne i inne [56, 58, 76, 111, 112].

Wśród metod mechanicznych można wymienić m.in.: obróbkę ścierną, obróbkę strumieniowo-ścierną (np. piaskowanie, śrutowanie), kulkowanie, skrobanie, szczotkowanie, szlifowanie [97]. Metoda ta umożliwia ukonstytuowanie struktury geometrycznej powierzchni, jednak nie gwarantuje dobrego uaktywnienia powierzchni [103].

Metody chemiczne pozwalają na odpowiednie rozwinięcie powierzchni i warstwy powierzchniowej o składzie chemicznym zapewniającym dużą aktywność fizykochemiczną powierzchni w stosunku do stosowanego kleju. Obróbka chemiczna najczęściej polega na trawieniu powierzchni elementów przeznaczonych do klejenia w kąpielach o odpowiednim składzie i w określonej temperaturze. Ważny jest również czas trawienia.

Nakładanie specjalnych gruntów zalecane jest dla niektórych materiałów w ostatnim etapie przygotowania powierzchni. Środki te zawierają chemicznie czynne grupy funkcyjne, które reagują zarówno z klejem, jak i z klejonymi powierzchniami. Operacja ta pozytywnie wpływa na zwiększenie wytrzymałości adhezyjnej połączenia klejowego [103].

Prawidłowo przygotowana powierzchnia do procesu klejenia powinna charakteryzować się:

- brakiem zanieczyszczeń redukujących adhezję,
- dobrą zwilżalnością klejem,
- zdolnością do wytworzenia wiązań międzyfazowych,
- stabilnością dla założonych warunków i czasów eksploatacji połączenia,
- powtarzalnością uzyskiwanych właściwości,
- obecnością aktywatorów/ środków proadhezyjnych (o ile są wymagane).

Przygotowanie kleju

Proces przygotowania klejów jest uzależniony od wielu czynników związanych zarówno z rodzajem klejów, ilością składników, postacią kleju jak i sposobem dozowania i wielu innych [31, 39, 58].

Kleje wieloskładnikowe składają się z wielu składników, między innymi: z żywicy (substancji klejącej), utwardzacza, aktywatora lub katalizatora procesu sieciowania, substancji modyfikujących i innych składników. Przed naniesieniem kleju na łączone powierzchnie wybrane składniki należy połączyć w odpowiednich proporcjach, ponieważ zarówno nadmiar, jak i niedobór składowych elementów kompozycji klejowej może prowadzić do niewłaściwego usieciowania kleju, a taki przypadek skutkuje wytworzeniem spoiny klejowej o niskiej wytrzymałości.

Po dokładnym odmierzeniu składników kleju należy je dokładnie wymieszać, aby uzyskać jednorodną masę klejową. W tym celu stosuje się różnego rodzaju mieszalniki. Obecnie znanych jest wiele odmian konstrukcyjnych mieszalników, ponieważ o budowie mieszalnika decyduje nie tylko rodzaj mieszadła, ale również

typ zbiornika mieszalnika. Ponieważ dane mieszadło może być wbudowane do zbiorników o różnym kształcie, powoduje to zwiększenie liczby przypadków konstrukcyjnych mieszalników, które można wyróżnić. Konstrukcja mieszadła odgrywa niewątpliwie najważniejszą rolę w pracy mieszalnika, dlatego poniżej wymieniono ważniejsze typy mieszadeł wykorzystywanych podczas przygotowywania kompozycji klejowych.

Podział mieszadeł jest umowny i zależy od przyjętego kryterium podziału [125]. Jeżeli za podstawę podziału przyjąć zakres częstości obrotów, przy których może mieszadło pracować, będą to mieszadła:

- wysokoobrotowe,
- niskoobrotowe.

Jeżeli za podstawę podziału przyjąć profil prędkości cieczy w mieszalniku, będą to mieszadła:

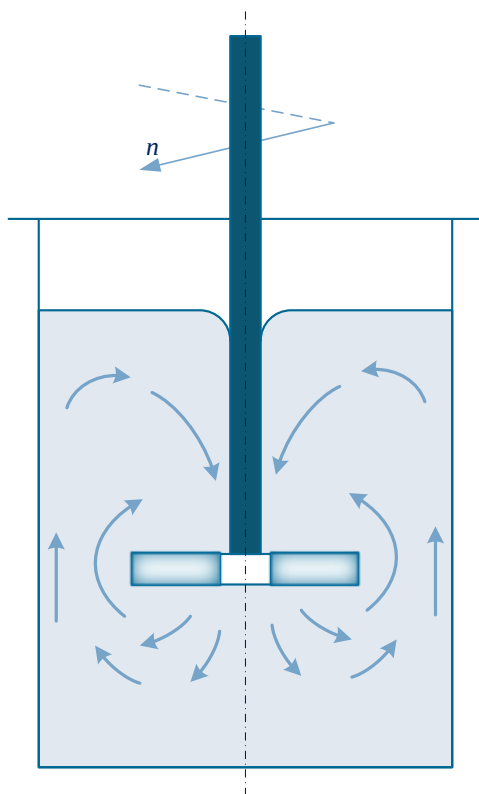
- wytwarzające promieniowy strumień cieczy,
- wytwarzające osiowy strumień cieczy,
- wytwarzające okrężny (styczny) strumień cieczy.

Jeśli kryterium podziału będzie konstrukcja mieszadła to będą to np. mieszadła:

- turbinowe,
- śmigłowe,
- łapowe,
- kotwicowe,
- ramowe,
- ślimakowe,
- wstęgowe,
- tarczowe, itp.

Podczas realizacji założonych celów pracy, na etapie badań wstępnych, zastosowano dwa rodzaje mieszadeł, które opisano poniżej.

Pierwszym typem mieszadła użytego w badaniach było mieszadło łopatkowe z dwiema niskimi łopatkami. Mieszadła łopatkowe są to na ogół mieszadła wolnoobrotowe, najczęściej z dwoma łopatkami o większej długości w stosunku do średnicy zbiornika niż np. w przypadku łopatek mieszadeł turbinowych. Jako normę średnicy d i wysokość łopatek b dla tych mieszadeł można przyjąć $d = (0,5 - 0,8)D$, (gdzie D to średnica zbiornika) oraz $b = (0,1 - 0,2)d$. Wysokość zawieszenia od dna naczynia $h = (0,1 - 0,3)d$, natomiast wysokość cieczy w zbiorniku $H = (0,8 - 1,3)D$ [125, 141]. Mieszadła te należą do najstarszych w przemyśle chemicznym i są stosowane tam, gdzie nie jest konieczne wytworzenie intensywnej cyrkulacji osiowo-promieniowej cieczy w mieszalniku. Mieszadła tego typu wytwarzają bowiem głównie cyrkulację cieczy okrężną (obwodową), natomiast cyrkulacja osiowo-promieniowa jest nieznaczna. Zasadę działania mieszadła łopatkowego przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Zasada działania mieszadła łopatkowego [125]

Zasadniczą zaletą mieszadeł łopkowych jest ich prostota, a zarazem niska cena, jeżeli materiał nie stanowi podstawowej pozycji w kosztach jego budowy.

Wśród mieszadeł łopkowych wyróżnia się różne rozwiązania, różniące się między sobą geometrią łopatek. Można wyróżnić mieszadła:

- z łopatkami niskimi,
- z łopatkami niskimi, pochylonymi,
- z łopatkami skrzyżowanymi,
- z łopatkami wysokimi,
- z wieloma łopatkami na jednym wale.

Wadą tego typu mieszadeł jest słaba intensywność mieszania. Bardziej intensywnie od łopatek prostych działają łopatki pochylone. Mieszadła z takimi łopatkami stosowane są do mieszania cieczy trudno mieszających się, o znacznej różnicy gęstości. Najczęściej stosuje się pochYLENIE 45° .

Drugim typem mieszadła zastosowanego w badaniach było mieszadło tarczowe w postaci tarczy dyspergującej z otworami i trapezowymi zębami. Mieszadła tarczowe są najprostszymi typami mieszadeł wytwarzającymi duże naprężenia

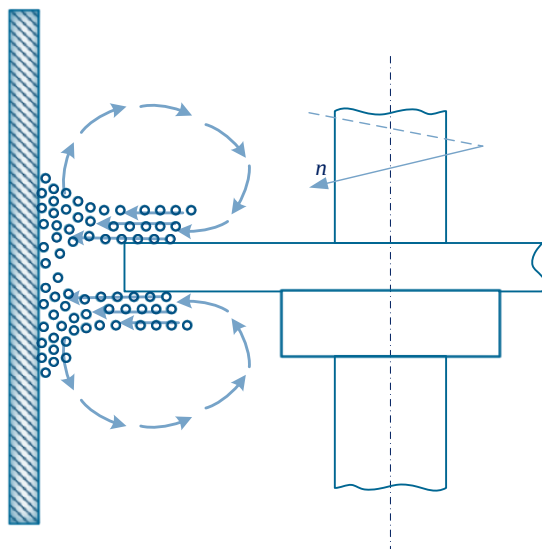
ściągające. Mieszadło to ze względu na małą moc w porównaniu z innymi mieszadłami może pracować przy bardzo dużych prędkościach obwodowych (prędkości obwodowe mogą wynosić od 5 do 35 m/s).

Wśród mieszadeł tarczowych można rozróżnić mieszadła:

- z gładką tarczą,
- z otworami,
- z zębami skośnymi,
- z zębami trapezowymi,
- z taśmą zębatą,
- z tarczą profilowaną.

Energia mieszania jest przekazywana do cieczy w bezpośrednie sąsiedztwo tarczy wskutek tarcia tarczy o ciecz. Zasadę działania takiego mieszadła przedstawiono na rysunku 3.6.

Ze względu na duże prędkości obwodowe powstają wokół tarczy duże gradienty prędkości, co powoduje powstawanie tam dużych naprężeń ścinających. Następuje, jak gdyby mielenie płynu (homogenizacja) na wzór procesu zachodzącego w młynkach koloidalnych. Dodatkowy efekt ścinający można uzyskać, jeżeli na obwodzie tarczy są wykonane odpowiednie nacięcia. Duże naprężenia ścinające wytwarzają też mieszadła turbinowe z łopatkami skośnymi lub trapezowymi. Mieszadła wytwarzające duże naprężenia ścinające są używane chętnie w procesach dyspergowania w układach niejednorodnych (np. w procesach ekstrakcji oraz absorpcji), do mieszania cząstek ciała stałego z lepкими cieczami, do rozrywania cząstek włóknistych lub kruszenia cząstek ciała stałego.



Rys. 3.6. Zasada działania mieszadła tarczowego [125]

Istotnym elementem procesu sporządzania kompozycji klejowej, a szczególnie podczas procesu mieszania jest unikanie wprowadzania do niej pęcherzy powietrza. Obecność tych pęcherzy po procesie utwardzania w utworzonej spoinie klejowej może negatywnie wpłynąć na właściwości wytrzymałościowe połączenia klejowego. Jeżeli jednak sporządzona masa klejowa jest zbyt napowietrzona należy poddać ją procesowi odpowietrzenia, podczas którego pęcherze powietrza zostaną usunięte. Podczas tej operacji należy szczególną uwagę zwrócić na ważny czynnik jakim jest czas życia kleju. Jest to czas liczony od momentu przygotowania, w ciągu którego klej zachowuje swoje właściwości. Ponadto podczas tego etapu, należy mieć na względzie również reaktywność sporządzanej kompozycji klejowej, ponieważ może znacząco wpływać na proces sieciowania kleju, np. czas odpowietrzania kompozycji epoksydowych z utwardzaczem TFF znacząco wpływa na czas życia kleju skracając go, niż w przypadku chociażby kompozycji epoksydowych z utwardzaczem PAC.

W etapie przygotowania kleju istotne jest również odpowiednie przygotowanie składowych kleju. W przypadku klejów topliwych, które występują w postaci między innymi taśm, granulek, prętów przed naniesieniem na klejone powierzchnie, należy je podgrzać. Podgrzanie składników kleju może być wykorzystanie nie tylko w przypadku klejów topliwych, ale również tam, gdzie lepkość stosowanych materiałów jest wysoka i możliwość ich stosowania jest utrudniona. Podgrzanie składników kompozycji klejowej powoduje spadek lepkości, a tym samym w późniejszym etapie klejenia polepsza zwilżalność powierzchni.

Nanoszenie kleju

Istotną czynnością po procesie przygotowania kompozycji klejowej jest nakładanie kleju na łączone powierzchnie. Nakładanie warstwy kleju zależne jest od wielu czynników, takich jak [8, 39]:

- postać kleju,
- właściwości kleju, w szczególności jego lepkość,
- rodzaj, wielkość i ukształtowanie powierzchni łączonych elementów,
- dostępność do wykonywanego połączenia,
- metoda montażu,
- rodzaj produkcji,
- możliwości warsztatowych.

Wyróżnia się dwie podstawowe metody dozowania i nakładania kleju: ręczną i automatyczną. Ręczne nanoszenie klejów stosowane jest najczęściej w przypadku klejenia niewielkich powierzchni, w produkcji jednostkowej, w warunkach warsztatowych. W przypadku klejów w postaci płynnej nanoszenie ich na powierzchnie klejone może odbywać się za pomocą wałków, pędzli wykonanych z naturalnego włosia o średniej sztywności. W przypadku klejów o większej lepkości do aplikacji klejów można wykorzystać szpachelki malarskie. Geometria

szpachelki powinna być dobrana, w zależności od gęstości kleju, np. w przypadku klejów w postaci pasty krawędzie szpachelki powinny posiadać nacięcia w kształcie ząbków, aby możliwe było uzyskanie równomiernej warstwy. Do nakładania klejów mogą być stosowane również pistolety wyposażone w dysze dozujące. Pozwalają one aplikować kleje na powierzchnie o zróżnicowanej wielkości lub konieczności ograniczenia miejsca nakładania klejów. Metoda automatycznego nakładania kleju, szczególnie w produkcji seryjnej lub masowej może być realizowana z zastosowaniem rozpylaczy szczelinowych, powlekarek jedno lub dwuwalcowych, nakładek kurtynowych, również hydraulicznych, pneumatycznych lub elektrostatycznych urządzeń do rozpylania kleju [8, 39, 103].

Ustalanie i łączenie elementów z zastosowaniem odpowiedniego nacisku, utwardzanie kleju i kondycjonowanie spoiny

W celu poprawnego wykonania połączenia klejowego konieczne jest dokładne i staranne złożenie oraz ustalenie powierzchni sklejanых elementów. Jednym z wymogów technologicznych, jakie powinny spełniać elementy przeznaczone do klejenia, jest przywieranie ich powierzchni styku bez wywierania dużych nacisków. Ważnym aspektem, który wpływa na poprawność wykonania podczas ustalania i składania połączeń jest kształt łączonych elementów, czy są to elementy płaskie, czy walcowe, oraz rodzaj wykonywanego połączenia, czy to jest połączenie zakładkowe, doczołowe, itd. Jest to ważne z tego powodu, że aspekt ten determinuje wybór rodzaju elementów ustalających oraz sposobu ich rozmieszczenia. Ponadto konieczna jest analiza miejsca położenia połączenia w konstrukcji, gdyż niekiedy jest wymagane zaprojektowanie i wykonanie dodatkowego oprzyrządowania specjalnego. Ustawienie klejonych elementów w określonym położeniu przeprowadza się najczęściej za pomocą specjalnych przyrządów, które wyposażone są w odpowiednie elementy ustalające oraz dociskowe. Ich zadaniem jest zapewnienie powtarzalności wymiarowo-kształtowej wykonywanych połączeń. Do uzyskania odpowiedniego ustalenia łączonych części stosuje się odpowiednie elementy ustalające [108], np. kołki ustalające, nity, śruby, sworznie, podstawki pryzmowe, ustalacze pryzmowe, itp. Oprócz typowych elementów ustalających często w tym etapie procesu klejenia stosowane jest oprzyrządowanie dostosowane do określonych połączeń.

W operacji złożenia połączeń klejowych szczególną uwagę zwraca się również na wartość nacisku wywieranego na klejone materiały. Dobór odpowiedniej wartości nacisku podczas klejenia uzależniony jest od właściwości kleju, szczególnie jego gęstości, lepkości, skurczu termicznego i chemicznego skurczu utwardzania oraz od rodzaju sklejanых materiałów i sposobu przygotowania ich powierzchni do klejenia [31]. Ciśnienie w procesie klejenia sprzyja procesowi zwilżania, zwłaszcza przy wypełnianiu mikroporów i mikronierówności powierzchni. Dzięki temu umożliwiające jest rozprowadzanie kleju oraz właściwe ustalenie łączonych elementów. Nacisk powinien zapewnić dokładne przyleganie do siebie łączonych

elementów oraz optymalną grubość spoiny klejowej (0,05–0,20 mm) [103]. Zbyt duża siła docisku lub niewłaściwe rozmieszczenie elementów dociskowych w obszarze klejenia może powodować deformację łączonych konstrukcji. Zbyt duży nacisk może powodować również uzyskanie zbyt cienkiej warstwy kleju oraz możliwość powstawania miejsc bezpośredniego styku materiałów klejowych. Natomiast zbyt mały nacisk może być przyczyną grubej i niejednorodnej, porowatej spoiny. Jeśli w operacji klejenia wykorzystywany jest klej w postaci stałej lub o znacznej lepkości, wówczas wymagane naciski klejenia osiąga się w masie klejowej płynnej, dlatego konieczne jest podgrzanie kleju do temperatury powyżej temperatury jego topliwości.

Nacisk wywierany w procesie technologicznym klejenia podczas utwardzania spoiny klejowej, może być realizowany różnymi metodami, wykorzystującymi przyrządy przeznaczone do tego celu:

- mechanizmy dźwigowe,
- mechanizmy sprężynowe,
- mechanizmy hydrauliczne,
- urządzenia próżniowe,
- komory ciśnieniowe,
- docisk magnetyczny.

Wymienione przyrządy, pomimo odmiennej budowy i przeznaczenia mają na celu spełnienie określonych wymagań, wśród których można wyróżnić:

- wytworzenie odpowiedniej siły docisku łączonych powierzchni,
- zagwarantowanie niezmienności położenia klejonych elementów w trakcie utwardzania spoiny klejowej,
- uzyskanie powtarzalności wymiarowej wykonywanych połączeń,
- elementy dociskowe urządzeń do wywierania ciśnienia nie powinny wywierać nacisku punktowego, ale powierzchniowego.

Wartość stosowanego ciśnienia w procesie klejenia zależy od tego, czy klej ulega utwardzeniu w wyniku polimeryzacji kondensacyjnej (wówczas nacisk powinien wynosić 1 MPa), czy też w inny sposób (wówczas nacisk powinien oscylować w granicach 0,05 MPa) [35, 98].

W omawianym etapie konstituowania połączeń klejowych kolejnym istotnym czynnikiem wpływającym na jakość połączenia jest proces utwardzania spoiny klejowej, również ściśle związany z naciskiem jaki powinien być wywierany na formowane połączenie. Utwardzanie jest to proces powstawania wytrzymałej i nierozpuszczalnej spoiny klejowej. Zachodzi skutek sieciowania żywicy w wyniku działania utwardzacza, katalizatora lub podwyższonej temperatury. Przebieg procesu utwardzania zależy od rodzaju kleju, z tego względu wyróżnia się kleje:

- utwardzane w wyniku reakcji anaerobowej,
- utwardzane w wyniku reakcji naświetlania promieniami UV,
- utwardzane w wyniku reakcji anionowej,

- utwardzanie poprzez dodanie aktywatorów,
- utwardzane wilgocią,
- utwardzane na gorąco.

Z tego powodu również rozróżnia się utwardzanie jednostopniowe, dwustopniowe oraz trzystopniowe [108].

Parametrami technologicznymi utwardzania spoiny klejowej są: omówiony powyżej nacisk (ciśnienie utwardzania), temperatura utwardzania oraz czas utwardzania [31, 34, 108].

Wartość temperatury utwardzania decyduje o tym, czy proces przebiega na zimno (w temperaturze otoczenia $< 30^{\circ}\text{C}$), na ciepło (w przedziale temperatury $31\text{--}99^{\circ}\text{C}$), czy na gorąco (w temperaturze powyżej 100°C) [19]. Maksymalną wytrzymałość połączenia klejowego można uzyskać przy optymalnej temperaturze utwardzania, charakterystycznej dla stosowanego kleju, która zazwyczaj deklarowana jest przez producenta.

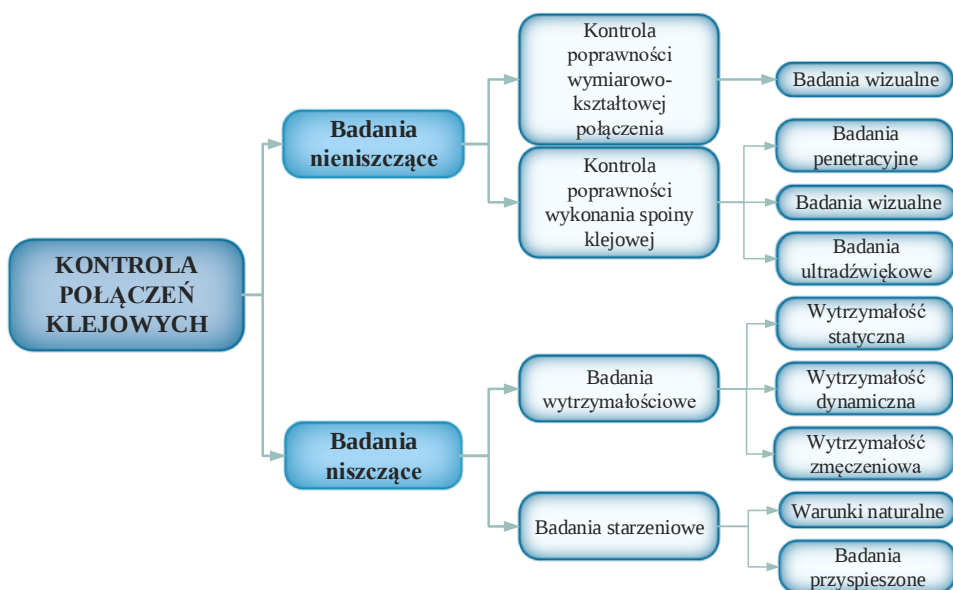
Czas utwardzania związany jest ściśle z temperaturą utwardzania. W przypadku utwardzania na zimno wytrzymałość połączeń klejowych rośnie wraz z czasem utwardzania. Dla utwardzania na ciepło lub na gorąco istnieje optymalny czas utwardzania, dzięki któremu połączenia klejowe uzyskują maksymalną wytrzymałość.

Kontrola jakości wykonanego połączenia

Proces kontroli połączeń klejowych składa się z wielu operacji, podczas których sprawdzanych jest wiele czynników związanych z wykonaniem tych połączeń. Procesy klejenia zaliczane są do procesów specjalnych, dlatego też należy uwzględniać konieczność zastosowania wielu różnych metod badań w celu kontroli połączenia oraz procesu wykonania tego połączenia [79, 129, 137]. Zwykle wymagana jest kompleksowa kontrola połączeń klejowych, która obejmuje:

- ocenę wizualną poprawności wymiarowo-kształtowej połączenia,
- ocenę poprawności wykonania spoiny klejowej,
- badania wytrzymałościowe,
- badania eksploatacyjne.

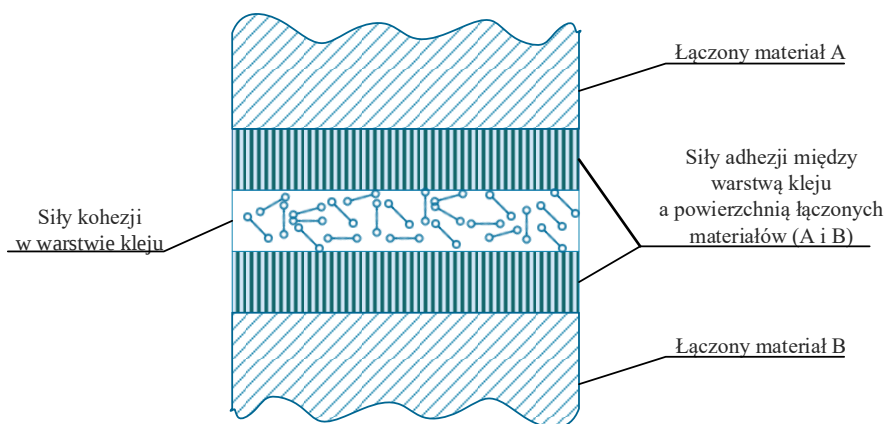
Proces całościowej kontroli połączeń klejowych powinien obejmować oględziny zewnętrzne, badania jakości klejenia oraz badania wytrzymałościowe, wykonane na próbkach świadkach. Badania te są realizowane przy użyciu badań metodą niszczącą i nieniszczącą, których podział przedstawiono na rysunku 3.7.



Rys. 3.7. Metody kontroli połączeń klejowych [108]

W zależności od zastosowanej metody, stosowane są różne przyrządy oraz urządzenia. Zwykle każde badanie połączenia klejowego rozpoczyna się od metody wizualnej. W trakcie tego badania sprawdza się m.in. równomierność wycieków kleju na krawędzi połączenia czy barwę zestalonego kleju. W trakcie realizacji celów niniejszej pracy wykonane połączenia klejowe poddano badaniom wizualnym oraz wytrzymałościowym. Badania wytrzymałościowe pozwalają na ocenę nie tylko wytrzymałości samej spoiny klejowej, ale także całej technologii przygotowania powierzchni materiałów i klejenia [31]. W trakcie badań mierzy się siłę niszczącą próbkę przy ustalonej prędkości narastania obciążenia. Najbardziej popularną i najczęściej stosowaną jest próba oznaczenia wytrzymałości na ścinanie określająca wytrzymałość doraźną połączenia klejowego.

Jak wcześniej wspomniano, wytrzymałość połączenia klejowego zapewniona jest dzięki aktywnym siłom adhezji i kohezji, jak to zostało przedstawione na rysunku 3.8. Adhezja to zdolność przywierania kleju z określoną siłą do powierzchni materiałów i składa się na nią zespół zjawisk, których podstawą są oddziaływania międzycząsteczkowe. Kohezja, czyli wewnętrzna spójność materiału oznacza jego zdolność przeciwstawiania się zniszczeniu [44, 67].



Rys. 3.8. Rozkład sił adhezyjnych i kohezyjnych w modelu połączenia klejowego [66]

Jeżeli jedna lub obie wspomniane siły są zbyt małe dla przeniesienia stanu naprężeń w połączeniu klejowym wywołanego czynnikami zewnętrznymi, następuje zniszczenie połączenia. Do zniszczenia połączenia adhezyjnego może dojść w czterech przypadkach:

- oderwanie warstwy kleju od materiału – zniszczenie adhezyjne, które powstaje wówczas, gdy siły adhezji są mniejsze od sił spójności (kohezji) oraz od sił obciążenia zewnętrznego. Według normy określającej główne wzory typy połączeń klejowych – ISO/DIS 10365 oznaczane jako AF [13],
- zniszczenie spoiny klejowej – zniszczenie kohezyjne, które zachodzi, gdy siły wiązań międzycząsteczkowych kleju są mniejsze od sił spójności (kohezji) oraz od sił obciążenia zewnętrznego. Według normy ISO/DIS 10365 oznaczenie CF [13],
- częściowe oderwanie warstwy kleju od materiału z jednoczesnym zniszczeniem spoiny klejowej – zniszczenie adhezyjno-kohezyjne. Według normy ISO/DIS 10365 oznaczenie ACF(p) [13],
- zniszczenie sklejonego materiału – zniszczenie materiału konstrukcyjnego, które następuje, gdy siły spójności kleju i siły przyczepności są porównywalne lub przewyższają siły spójności sklejonego materiału. Według normy ISO/DIS 10365 oznaczenie AF+CF [13].

Opisane zniszczenia zaprezentowano schematycznie na rysunku 3.9



Rys. 3.9. Postacie zniszczenia połączenia klejowego [66]

Aby zapewnić odpowiednią nośność i trwałość połączenia klejowego należy zwrócić szczególną uwagę na dobór kleju i ukształtowanie połączenia zgodnie z zasadami podanymi we wcześniejszych rozdziałach.

3.3. Zastosowanie konstrukcyjnych połączeń klejowych

Technologia klejenia znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak lotnictwo, przemysł motoryzacyjny i kolejowy, inżynieria wodna i lądowa, jak również w innych sektorach przemysłu, gdzie efektywny stosunek wysokiej wytrzymałości do masy odgrywa istotną rolę w rozwoju nowoczesnych konstrukcji. Technologia klejenia umożliwia zastąpienia innych metod spajania, nie powodując przy tym zmian mikrostruktury łączonych elementów. Szereg zalet wynikających z wykorzystania tego sposobu łączenia powoduje, że połączenia klejowe z powodzeniem znajdują zastosowanie również w przemyśle elektronicznym, budowlanym oraz w medycynie i inżynierii materiałowej. Do szerokiego spektrum zastosowań połączeń klejowych można zaliczyć także przemysł lekki, np. w produkcji zabawek, książek i opakowań.

Ze względu na coraz lepsze właściwości tworzyw klejących oraz na wiele zalet połączeń klejowych przewiduje się wzrost ich udziału w stosunku do innych rodzajów połączeń stosowanych w technice. Klejenie konstrukcyjne nie jest jednak uniwersalnym sposobem łączenia części maszyn, ale cennym uzupełnieniem innych metod łączenia.

Klejenie konstrukcyjne może stanowić korzystną alternatywę w procesach napraw i uszczelniania, co poprzez regenerację części w naprawach elementów konstrukcji maszyn, pozwala obniżyć koszty ich realizacji. W budowie pojazdów technologia klejenia wykorzystywana jest między innymi do mocowania okładzin, klocków hamulcowych, szyb, łączenia elementów poszycia drzwi, pokryw

silnika, bagażnika. Klejenie wykorzystywane jest także w produkcji autobusów ze względu na doskonałe właściwości tłumiące klejów [49, 50]. Istotny udział odnotowany jest także w konstrukcji samonośnych karoserii pojazdów. Kleje znajdują zastosowanie również do uszczelniania silników spalinowych, mechanizmów różnicowych, przekładni oraz do wzmacniania powierzchni przylegania łożysk oporowych [53].

W przemyśle lotniczym technika klejenia znalazła zastosowanie już w pierwszych konstrukcjach jako metoda trwałego łączenia takich materiałów, jak drewno i płótno. Współczesny rozwój lotnictwa i kosmonautyki byłby niemożliwy bez wykorzystania tej technologii, co wynika np. z coraz częstszego zastosowania w nowych projektach konstrukcyjnych polimerowych materiałów kompozytowych. Konstrukcyjne klejenie jest obecnie szeroko stosowane w budowie płatowców statków powietrznych przy wykonaniu podzespołów składających się z cienkich blach i profili, przy wykonywaniu konstrukcji przekładkowych, elementów sterowania samolotem (stery, lotki), elementów mechanizacji skrzydła, jak również w strukturach statków powietrznych wykonanych z kompozytów, gdzie łączenie z połączeniami mechanicznymi tworzą tzw. połączenia hybrydowe. Wprowadzenie na szeroką skalę konstrukcyjnych połączeń klejowych umożliwiło redukcję masy statków powietrznych w zakresie 10–15%. Przykładem wykorzystania polimerowych materiałów kompozytowych i połączeń klejowych w lotnictwie są samoloty Airbus A380 oraz Boeing 787 Dreamliner, w przypadku którego udział masowy materiałów kompozytowych sięga 50% [33, 93], jak również klejenie łopat wirnika nośnego śmigłowca Mi-2.

Istnieje jednak wiele dziedzin techniki, gdzie wykorzystanie technologii klejenia nie jest możliwe ze względów konstrukcyjnych i technologicznych. Istotnym czynnikiem, który może ograniczyć dalszy rozwój tej metody łączenia jest bariera związana z brakiem ufności w możliwości trwałego sklejenia elementów konstrukcyjnych, jak również z trudnościami w ocenie jakości wykonanych połączeń za pomocą badań nieniszczących. Problemem jest także błędne kojarzenie problematyki trwałości połączeń klejowych wyłącznie z procesami starzeniowymi, które tylko w ograniczonym zakresie wpływają na ich trwałość.

3.4. Możliwości podwyższenia wytrzymałości konstrukcyjnych połączeń klejowych

Proces technologiczny klejenia składa się zasadniczo z dwóch typów procesów, wpływających na siły adhezji i kohezji o których wspomniano powyżej. Istotne jest zapewnienie odpowiednich sił adhezji przez przygotowanie powierzchni klejonych elementów oraz sił kohezji, czyli właściwe dobranie i aplikację klejów. Procesy te zaprezentowano na rysunku 3.10.

Wytrzymałość połączeń klejowych uzależniona jest więc od wielu czynników technologicznych i konstrukcyjnych [35].



Rys. 3.10. Typy procesów technologicznych przy konstytuowaniu połączeń klejowych [40]

Do najważniejszych czynników, których optymalizacja w istotny sposób może wpłynąć na zwiększenie wytrzymałości konstrukcyjnych połączeń klejowych należą: sposób przygotowania powierzchni klejonych elementów, sposób przygotowania kleju, technologia wykonania uwzględniająca sposób obciążenia i warunki utwardzania spoiny klejowej, jak również modyfikacja fizyczna spoiny klejowej. Poniżej opisano wpływ zmiany tych czynników na właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych, w odniesieniu do materiałów analizowanych w niniejszej pracy.

3.4.1.1. Czynniki technologiczne wpływające na wytrzymałości konstrukcyjnych połączeń klejowych

Do czynników technologicznych, które mają istotny wpływ na wytrzymałość połączeń klejowych można zaliczyć:

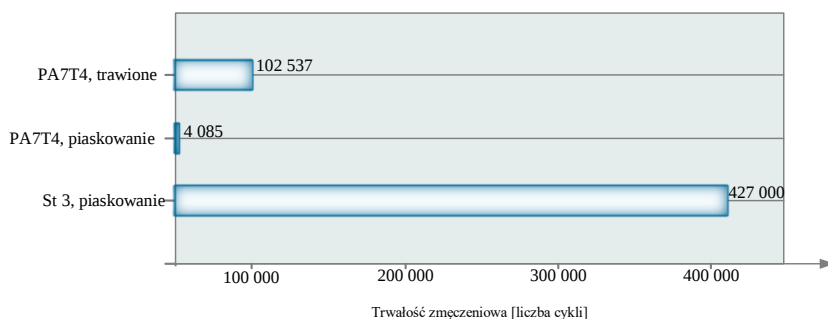
- stan warstwy wierzchniej klejonych powierzchni,
- dokładność przygotowania masy klejowej,
- warunki utwardzania spoiny klejowej (temperaturę, czas i nacisk).

Przygotowanie powierzchni klejonych elementów

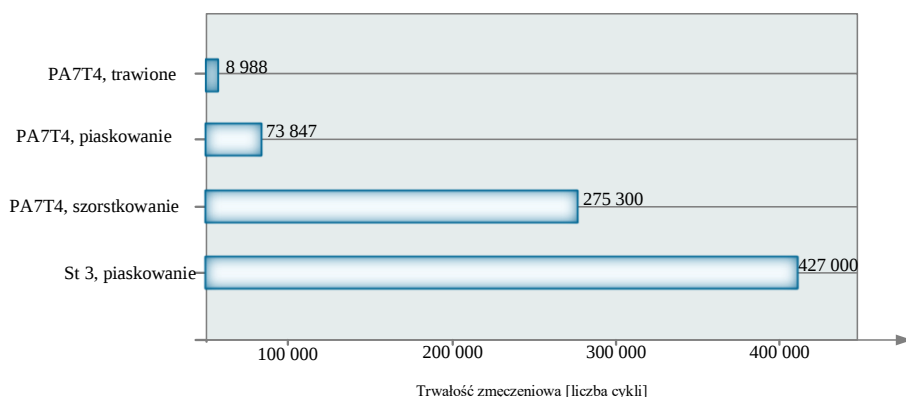
Istotny wpływ na efekty klejenia konstrukcyjnego ma właściwy sposób przygotowania powierzchni łączonych elementów. Z danych literaturowych dotyczących klejenia konstrukcyjnego [32] wynika, że wytrzymałość tych połączeń zależy w dużej mierze od sposobu przygotowania powierzchni łączonych części do klejenia i rodzaju klejonych materiałów

Na podstawie wyników badań zaczerpniętych z literatury przedstawionych na rysunku 3.11 oraz 3.12 można zauważyć, że bezwzględna i względna trwałość zmęczeniowa jednozładkowych połączeń klejowych jest zależna nie tylko od

rodzaju klejonego materiału, ale również od sposobu przygotowania jego powierzchni do procesu klejenia.

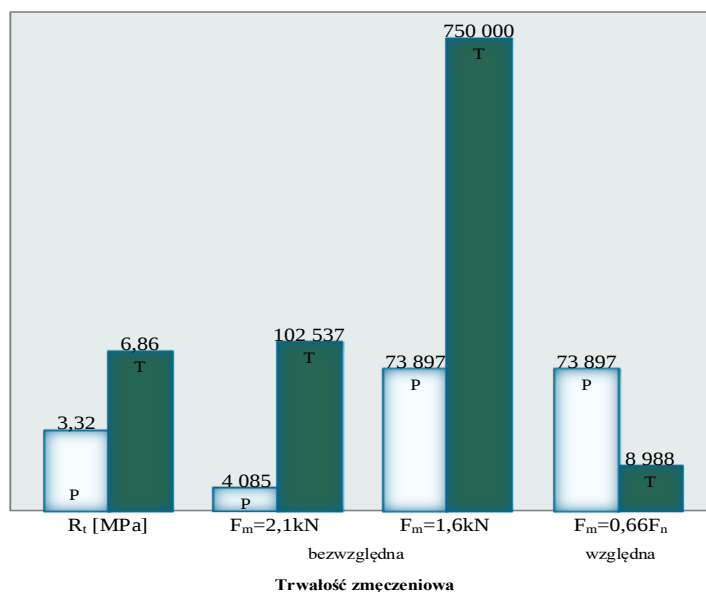


Rys. 3.11. Bezwzględna trwałość zmęczeniowa połączeń jednozakładkowych, klejonych Epidianem 57+Z-1, obciążonych jednakowym cyklem (0,1 ... 2,1 kN) [32]



Rys. 3.12. Względna trwałość zmęczeniowa połączeń jednozakładkowych, klejonych Epidianem 57+Z-1, przy maksymalnym obciążeniu cyklu zmęczeniowego równym 0,5 wartości siły niszczącej [32]

Wyniki badań przedstawione na rysunku 3.13 wykazują, że przy takiej samej maksymalnej wartości obciążenia cyklu zmęczeniowego (1,6 lub 2,1 kN) próbki ze stopu aluminium poddane trawieniu charakteryzowała większa trwałość, co świadczy o wpływie sił adhezji na trwałość zmęczeniową połączeń klejowych. Jednak względna trwałość zmęczeniowa (przy obciążeniu 0,66 obciążenia niszczącego) próbek trawionych okazała się mniejsza niż tych, w których jako sposób przygotowania powierzchni do procesu klejenia zastosowano piaskowanie.



Rys. 3.13. Wpływ sposobu przygotowania do klejenia (P – piaskowanie, T – trawienie) powierzchni blach ze stopu aluminium PA7T4 na wytrzymałość doraźną na ścinanie (R_t) oraz względną i bezwzględną trwałość zmęczeniową połączeń jednozakładowych klejonych Epidianem 57 + Z-1 [32]

Przystępując do procesu przygotowania powierzchni należy przestrzegać dyscypliny technologicznej, ponieważ nawet najlepiej dobrany rodzaj obróbki, w wyniku niewłaściwego postępowania w przeprowadzanym procesie, może skutkować niekorzystną wytrzymałością powstałego połączenia klejowego. Wskazane jest również, aby obróbka powierzchniowa była przeprowadzana bezpośrednio przed procesem klejenia, w celu uzyskania optymalnych właściwości wytrzymałościowych [11, 35, 57].

Przygotowanie kleju

Właściwości eksploatacyjne klejów konstrukcyjnych istotnie zależą od sposobu przygotowania kompozycji klejowej. Procedura przygotowania kompozycji ma bezpośredni wpływ na stopień dyspersji składników kompozycji w matrycy, jak również na stopień napowietrzenia powstałej kompozycji. Od tych parametrów zależą również właściwości wytrzymałościowe i użytkowe materiału końcowego.

Cząsteczki pierwotne napelnacza w formie niezaglomerowanej występują w warunkach rzeczywistych niezmiernie rzadko. Na skutek wiązania ich siłami wzajemnego oddziaływania fizykochemicznego w ilości kilku, kilkunastu cząstek pierwotnych tworzy agregat. Skupisko kilku lub kilkunastu agregatów

powiązanych siłami wzajemnego oddziaływania fizycznego lub chemicznego tworzy aglomerat. Występowanie aglomeratów nanocząstek w matrycy może powodować powstawanie wad, które skutkują redukcją właściwości zmodyfikowanego polimeru, dlatego też istotny jest dobór odpowiedniej metody mieszania kompozycji klejowej, która umożliwi uzyskać wymaganą dyspersję nanocząstek oraz właściwego ich zwilżenia przez materiał matrycy [6, 95, 118, 133]. Ten aspekt ma znaczący wpływ w fazie przygotowania kompozycji klejowej, następnie jej aplikacji i może istotnie wpłynąć na właściwości spoiny klejowej.

Najpopularniejszymi metodami mieszania kompozycji klejowych jest mieszanie mechaniczne oraz mieszanie homogeniczne.

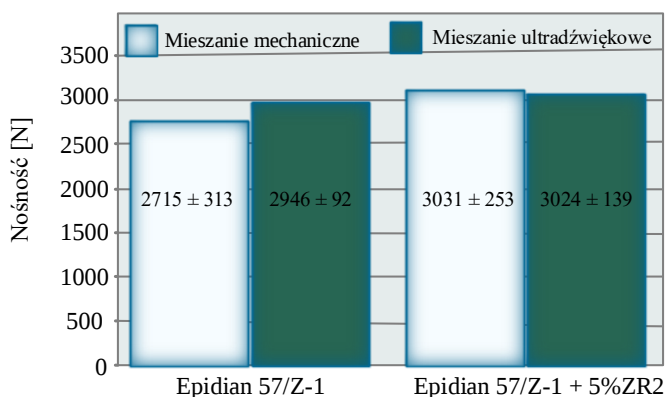
Typowy przebieg procesu przygotowania niemodyfikowanych kompozycji klejowych metodą mieszania mechanicznego, który zalecany jest przez producentów klejów może odbywać się według następującej metodyki:

- zastosowanie żywicy, która bezpośrednio przez aplikacją była przechowywana w temperaturze pokojowej,
- wprowadzenie do żywicy utwardzacza w odpowiedniej ilości,
- mieszanie mechaniczne składników kleju przez okres 2 minut.

Mieszanie homogeniczne, nazywane metodą kąpieli ultradźwiękowej, bazuje na przemieszczaniu fal ultradźwiękowych w ośrodku przewodzącym, jakim jest woda. Generowane fale ciśnieniowe wysokiej częstotliwości wywołują w kąpieli zjawisko zwane kawitacją, która jest mechanizmem dynamicznego tworzenia się, wzrostu i zanikania pęcherzy parowo gazowych w cieczy, wskutek czego powstają liczne niewielkie ogniska mikropęcherzyków. Nadmiar energii przenoszony przez falę akustyczną powoduje wzrost, a następnie implozję pęcherzyków kawitacyjnych, będącą źródłem lokalnych fal uderowych, wpływając jednocześnie na proces dyspersji napełniacza w żywicy [119, 124]. Mieszanie metodą ultradźwiękową powoduje nagrzewanie się zarówno ośrodka przewodzącego, czyli wody, jak również składników mieszaniny. W związku z tym czas mieszania żywicy po wprowadzeniu utwardzacza powinien być ograniczony, aby nie dopuścić do przedwczesnego utwardzenia kleju. Jednak na względzie należy mieć fakt, że zbyt krótki czas mieszania może skutkować niedostatecznym wykorzystaniem potencjalnych zalet tej metody.

Wpływ sposobu mieszania kleju na wytrzymałość połączeń klejowych opisany był przez autorów licznych publikacji [41, 72, 95]. Na rysunku 3.14 zaprezentowano wyniki porównujące wytrzymałość doraźną połączeń klejowych, wykonanych za pomocą dwóch metod mieszania kleju opisanych powyżej. Kompozycje klejowe użyte w badaniach (żywica Epidian 57 modyfikowana napełniaczami ceramicznymi usieciowana utwardzaczem Z-1) przygotowano metodą mieszania mechanicznego oraz kąpieli ultradźwiękowej. Autor podał również informację, że podjęta została także próba mieszania napełniacza z żywicą za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego Hielscher UP 100H, jednak wykorzystanie tego rodzaju urządzenia związane jest z wydzielaniem się dużych ilości ciepła

podczas mieszania, co w przypadku dodania utwardzacza do masy klejowej skutkuje niemalże natychmiastowym jej utwardzeniem, a nawet następował rozkład żywicy. Stosowanie tej techniki wymagałoby zatem skutecznego odprowadzenia ciepła. Dlatego w badaniach zastosowano kąpiel ultradźwiękową, wykorzystując fakt, iż metoda ta zmniejsza gęstość energii rozpraszanej w procesie mieszania, łagodząc w ten sposób problemy związane z sonikacją tworzywa podczas stosowania homogenizatora ultradźwiękowego [95]. W badaniach eksperymentalnych, których wyniki przedstawiono poniżej wykorzystano połączenia jednozakładkowe o długości zakładki 12,5 mm. Łączono ze sobą elementy wykonane ze stopu aluminium 2024-T3 o długości 75 mm, szerokości 20 mm i grubości 2 mm.



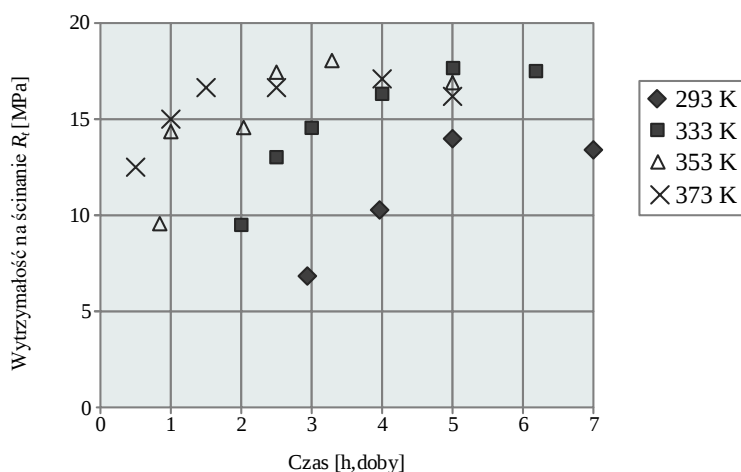
Rys. 3.14. Porównanie wytrzymałości doraźnej połączeń klejowych ze spoinami niemodyfikowanymi oraz modyfikowanymi dla dwóch sposobów mieszania kleju [95]

Na podstawie przedstawionych wyników badań, można zauważyć, że w przypadku połączeń klejowych, w których spoina była przygotowana na bazie kompozycji klejowej (Epidian 57/Z-1 + NanoBent ZR2), nie obserwowano zmiany ich wytrzymałości po zastosowaniu kąpeli ultradźwiękowej w stosunku do mieszania mechanicznego. Wytrzymałość doraźna połączeń ze spoiną modyfikowaną nie zależała od metody mieszania (w przeciwieństwie do połączeń, w których nie stosowano w kleju nanonapełniaczy).

Warunki utwardzania spoiny klejowej

Warunki utwardzania spoiny klejowej, takie jak nacisk, temperatura, czas utwardzania mogą mieć istotny wpływ na wytrzymałość połączenia. Czas i temperatura w procesie utwardzania spoiny klejowej decydują o stopniu usieciowania żywicy, a więc i o wytrzymałości połączenia, co potwierdzają wyniki badań zaprezentowane na rysunku 3.15.

Na skutek niedostatecznego utwardzenia spoiny klejowej może wystąpić spadek jej wytrzymałości kohezynnej oraz ważnych, ze względu na trwałość połączenia i jego odporność na oddziaływanie środowiska, właściwości użytkowych. Zbyt długie utwardzanie w podwyższonej temperaturze, a zwłaszcza przegrzanie spoiny podczas utwardzania może doprowadzić do zbyt gęstego usieciowania kleju, kruchości lub nawet zniszczenia jego struktury.



Rys. 3.15. Zależność wytrzymałości na ścinanie kleju Epidian 57 (utwardzanego Akwanilem 70E) od temperatury i czasu utwardzania (dla temperatury 293 K czas utwardzania podany w dobach, dla pozostałych temperatur w godzinach) [35]

Wpływ warunków utwardzania i sezonowania na właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych zweryfikowano również w dodatkowych badaniach, których rezultaty opublikowano w jednej z publikacji [106]. Badaniom poddano doczołowe połączenia klejowe walcowych elementów, które wykonano za pomocą trzech kompozycji klejowych na bazie żywic epoksydowych Epidian 5, Epidian 53, Epidian 57 utwardzanych utwardzaczem poliamidowym PAC w stosunku stechiometrycznym 100:80. Zastosowane warunki utwardzania i sezonowania zestawiono w tabeli 3.2. Natomiast wyniki badań zestawiono w tabeli 3.3.

Tabela 3.2. Zastosowane warianty utwardzania i sezonowania połączeń klejowych [106]

Wariant utwardzania i sezonowania	Czas utwardzania: - temperatura: $23 \pm 1^\circ\text{C}$ - wilgotność: $23 \pm 2\%$	Okres sezonowania w komorze klimatycznej: - temperatura: 80°C - wilgotność: 80%
Wariant I	7 dni	-
Wariant II	7 dni	7 dni
Wariant III	3 dni	7 dni

Tabela 3.3. Zestawienie wyników wytrzymałości na odrywanie dla wszystkich wariantów utwardzania i sezonowania połączeń klejowych doczołowych [106]

Kompozycja klejowa użyta w badaniach	Wielkość mierzona	Utwardzanie i sezonowanie		
		Wariant I	Wariant II	Wariant III
E5/PAC/100:80	Wytrzymałość na odrywanie [MPa]	9,11	7,49	9,66
	Nośność [N]	5 605,06 ± 128,60	4 611,75 ± 350,05	5 945,06 ± 101,63
E53/PAC/100:80	Wytrzymałość na odrywanie [MPa]	6,66	1,92	6,92
	Nośność [N]	4 102,82 ± 249,88	1 183,45 ± 245,28	4 258,46 ± 256,12
E57/PAC/100:80	Wytrzymałość na odrywanie [MPa]	1,72	1,4	6,95
	Nośność [N]	1 059,37 ± 113,56	860,09 ± 106,71	4 279,71 ± 378,57

Na podstawie zaprezentowanych wyników można zauważyć, że czas utwardzania i sezonowania jest jednym z parametrów istotnie wpływających na wytrzymałość połączeń klejowych, jednak jest on ściśle powiązany z rodzajem stosowanego kleju. Podstawowy czas utwardzania, który podawany jest przez producentów klejów (wariant utwardzania I), jak wynika z zaprezentowanych wyników badań, w przypadku klejów bazujących na żywicach Epidian 5 i Epidian 53 jest wystarczającym do uzyskania odpowiednio wysokiej wytrzymałości, nie różniącej się znacząco od wytrzymałości połączeń które sezonowano w podwyższonej temperaturze.

Modyfikacja spoiny klejowej

Skutecznym sposobem zmiany parametrów mechanicznych oraz użytkowych połączeń klejowych jest modyfikacja klejów tworzących spoinę klejową za pomocą napelnaczy. Modyfikację fizyczną stosuje się w celu między innymi: podwyższania temperatury stosowania tworzywa adhezyjnego, zmiany właściwości wytrzymałościowych czy zapewnienia przewodności elektrycznej. Właściwości eksploatacyjne modyfikowanych materiałów istotnie zależą od rodzaju zastosowanego napelnacza, a badania w tym kierunku są wciąż prowadzone i rozwijane. Dlatego też niniejsza praca swoim zakresem obejmuje tę tematykę, w związku

z czym wpływ modyfikacji fizycznej na właściwości klejów i połączeń klejowych opisano w kolejnym rozdziale pracy.

3.4.1.2. Czynniki konstrukcyjne wpływające na wytrzymałości konstrukcyjnych połączeń klejowych

Najważniejszymi czynnikami konstrukcyjnymi decydującymi o wytrzymałości połączeń klejowych są:

- dobór właściwego kleju do projektowanej konstrukcji,
- wymiary spoiny,
- wymiary, kształt i symetria połączenia klejowego,
- sposób obciążenia.

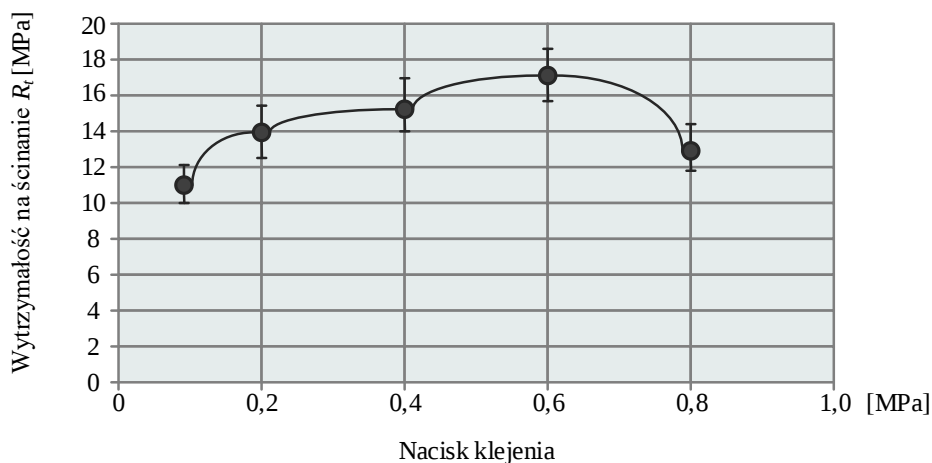
Zastosowanie odpowiedniego kleju jest podstawowym warunkiem uzyskiwania wysokiej wytrzymałości połączenia klejowego. Nie istnieje klej, który wykazywałby cechy spoiwa uniwersalnego, łączącego skutecznie wszystkie rodzaje materiałów konstrukcyjnych, dlatego też dobierając klej, należy w pierwszej kolejności uwzględnić rodzaj łączonych materiałów oraz warunki pracy połączenia.

Do łączenia materiałów charakteryzujących się niską wytrzymałością oraz materiałów o dużej powierzchni klejenia zalecane jest stosowanie klejów tworzących spoiny elastyczne. Kleje te z powodzeniem wykorzystywane są również w konstrukcjach, które w trakcie eksploatacji są narażone na duże odkształcenia. Kleje o dużej sztywności charakteryzujące się większą wartością naprężeń niszczących w porównaniu do klejów elastycznych, zalecane są do łączenia elementów sztywnych o małej powierzchni klejenia, wykorzystywanych w konstrukcjach silnie obciążonych.

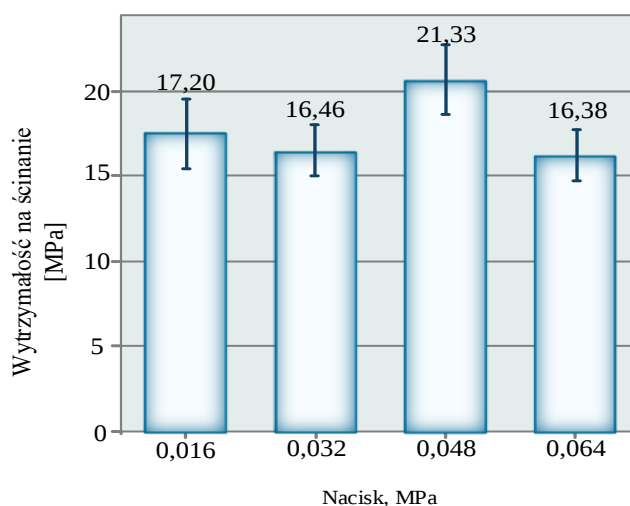
W spoinach połączeń jednozakładkowych występują stosunkowo duże naprężenia normalne dodatnie spowodowane obciążeniem spoin momentem wynikającym z działania sił obciążających połączenie w przesuniętych względem siebie płaszczyznach. Połączenie klejowe powinno być zaprojektowane w taki sposób, aby w spoinie klejowej dominowały naprężenia normalne ujemne (ściskające) oraz naprężenia styczne. Występowanie w spoinach połączeń klejowych dodatkich naprężeń normalnych nie jest pożądane ze względu na ich istotny wpływ na stopień wyciężenia spoin klejowych. Praktyczne zastosowanie w konstrukcjach znajdują połączenia adhezyjne obciążone na ścinanie, będące w stanie przenosić duże obciążenia.

Obciążenie spoiny klejowej

Etap obciążenia spoiny klejowej jest ściśle związany z etapem utwardzania spoiny klejowej. Jak można zauważyć na rysunku 3.16 oraz rysunku 3.17 zbyt duże naciski klejenia zastosowane przy utwardzaniu klejów mogą spowodować nadmierne wyciśnięcie kleju i uniemożliwić uzyskanie optymalnej grubości spoiny, a co z tego wynika spadek wytrzymałości połączeń klejowych [35, 100].



Rys. 3.16. Zależność wytrzymałości na ścinanie kleju ME-1B od nacisków klejenia (blachy stalowe schropowane papierem ściernym) [35]



Rys. 3.17. Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych wykonanych z użyciem kleju 9466 w zależności od wartości nacisku [100]

Przedstawione wyniki badań wykazują, że odpowiednio wysokie naciski utwardzania są niezbędne szczególnie przy stosowaniu klejów o konsystencji gęstej utwardzanych na gorąco i klejów wykazujących duży skurcz utwardzania. Naciski te powinny zapewnić dobre wypełnienie wszystkich nierówności powierzchni łączonych elementów.

4. Modyfikacja klejów konstrukcyjnych

Klasyfikacji klejów można dokonać opierając się na różnych kryteriach, takich jak np. charakter chemiczny składnika podstawowego (nieorganiczne, organiczne naturalne i organiczne syntetyczne), konsystencja (ciekłe, plastyczne, stałe) czy sposób utwardzania. Kleje można również dzielić, co jest istotne z konstrukcyjnego punktu widzenia, ze względu na możliwość uzyskania określonej wytrzymałości połączeń, na [31]:

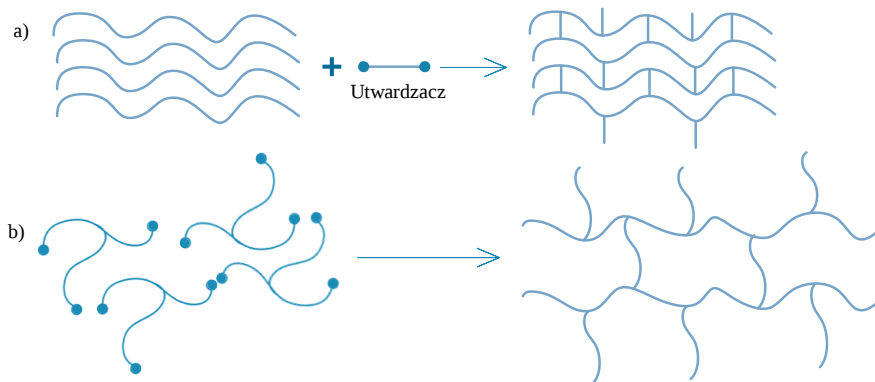
- przyklepcowe, których minimalna wytrzymałość wystarcza jedynie do odwracalnego połączenia dwóch elementów,
- montażowe, gdzie średnia wytrzymałość umożliwia trwałe połączenie, ale nie jest wystarczające do traktowania połączenia jako elementu konstrukcyjnego,
- konstrukcyjne, mające na tyle dużą wytrzymałość, że połączenia można traktować jako element konstrukcyjny.

4.1. Charakterystyka klejów konstrukcyjnych

Zadaniem klejów konstrukcyjnych jest tworzenie spoin o dobrej adhezji i odporności na działanie czynników zewnętrznych oraz jednocześnie dobrej adhezji. Zarówno adhezja spoiny klejowej, jak i jej kohezja w znacznym stopniu zależą od budowy chemicznej podstawowego składnika kleju: polimeru, oligomeru lub monomeru [12, 19, 31, 65]. Kleje konstrukcyjne są tworzywami syntetycznymi, których główny składnik – oligomer (żywica) lub monomer podlega usieciowaniu (utwardzeniu) pod wpływem:

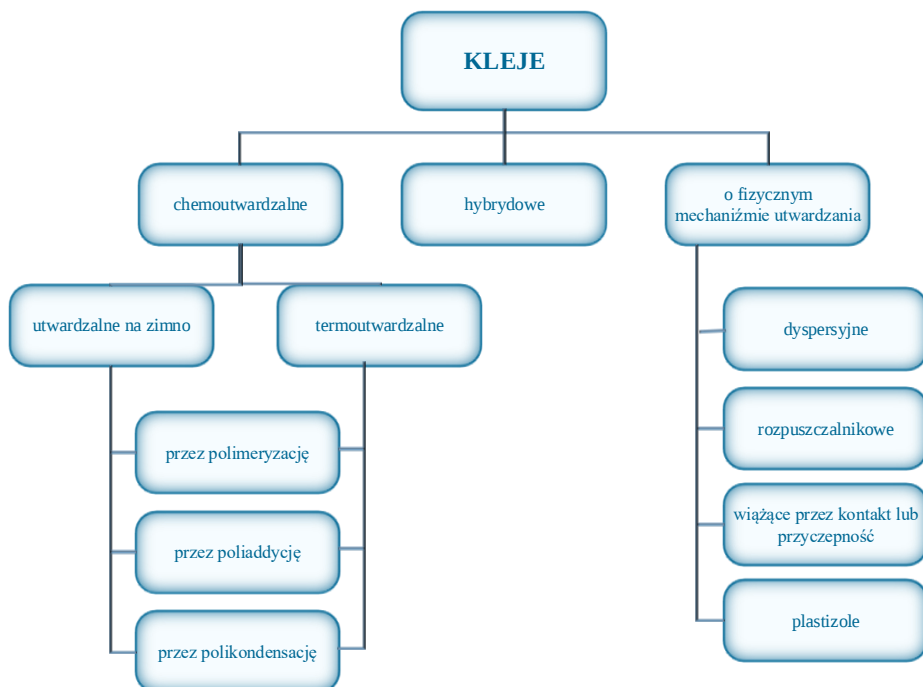
- środka sieciującego (utwardzacza) dodawanego do kleju bezpośrednio przed użyciem,
- środka sieciującego znajdującego się w kleju i aktywizującego się w określonych warunkach,
- określonych czynników zewnętrznych (np. podwyższonej temperatury, wody w postaci wilgoci, promieniowania ultrafioletowego).

Uproszczony schemat procesu utwardzania zilustrowano na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Uproszczony schemat procesu utwardzania

Poniżej (rys. 4.2) przedstawiono również przykładową klasyfikację według sposobu utwardzania najbardziej charakterystyczną dla klejów stosowanych w konstrukcjach metalowych [27].



Rys. 4.2. Klasyfikacja klejów według sposobu utwardzania [27]

Kleje konstrukcyjne stosowane do łączenia metali i materiałów kompozytowych są tworzywami syntetycznymi, utwardzającymi się poprzez polimeryzację, polikondensację lub poliaddycję (rys. 2.20). W wyniku procesu utwardzania ze związków o budowie liniowej lub rozgałęzionej powstaje struktura przestrzenna będąca jedną olbrzymią makrocząsteczką. Istotną cechą takiej struktury jest stopień jej usieciowania. Tworzywa silnie usieciowane charakteryzuje większa wytrzymałość, sprężystość i sztywność. Charakteryzują się również większą odpornością na zmiany temperatury i oddziaływanie rozpuszczalników w porównaniu do tworzyw termoplastycznych [35]. Występujące w stanie szklistym silnie usieciowane kleje konstrukcyjne, wykazujące właściwości ciał kruchych. Odnaczają się mniejszą odkształcalnością w odniesieniu do klejów słabo usieciowanych, których właściwości mechaniczne mogą się istotnie zmieniać wraz ze wzrostem temperatury. Takich tworzyw o strukturze silnie usieciowanej nie można doprowadzić do stanu elastycznego poprzez ogrzewanie. Szklista postać zostaje zachowana aż do temperatury rozkładu, w której rozpoczyna się proces ich niszczenia.

Klej zarówno w postaci spoiny, jak i utwardzonego tworzywa, charakteryzują istotne ze względów wytrzymałościowych typowe wielkości mechaniczne [31]:

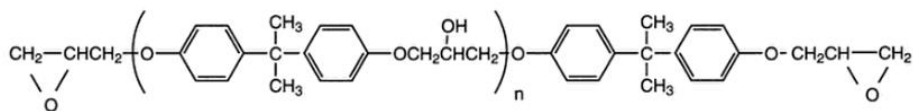
- naprężenia niszczące normalne (σ_n) lub styczne (τ_n),
- moduł sprężystości wzdłużnej (E_k) lub postaciowej (G_k),
- współczynnik Poissona (ν),
- odkształcenie niszczące (ϵ).

W zastosowaniach konstrukcyjnych dominują kleje epoksydowe, poliuretanowe oraz akrylowe, które coraz częściej poddawane są modyfikacjom różnymi metodami, w tym również poprzez dodawanie do nich napelnaczy po to, aby sprostać coraz większym wymaganiom stawianym przez rozwój nowoczesnych konstrukcji. W dalszej części opracowania skupiono się na jednej grupie klejów – klejami epoksydowymi, gdyż są one najczęściej stosowanymi klejami konstrukcyjnymi.

4.2. Kleje epoksydowe

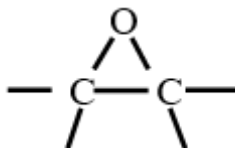
Kleje epoksydowe od wielu lat stanowią główną rodzinę spoiw wykorzystywanych w procesie klejenia konstrukcyjnego metali oraz materiałów kompozytowych. Uniwersalność klejów epoksydowych wynika z dużej liczby kombinacji żywic epoksydowych i utwardzaczy, o odmiennych metodach utwardzania, co skutkuje różnorodną strukturą molekularną otrzymanego polimeru [26, 35, 73].

Często stosowanym określeniem „kleje epoksydowe” opisuje się kompozycje zbudowane w oparciu o różne żywice epoksydowe, które są jedną z najczęściej stosowanych matryc do otrzymywania kompozycji klejowych wykorzystywanych jako kleje konstrukcyjne. Najczęściej jest to DGEBA – eter diglicydowy bisfenolu A (rys. 4.3), inna nazwa: eter diglicydowy dianu – żywica o średniej masie cząsteczkowej 180–200 [2, 26, 127].



Rys. 4.3. Struktura DGEBA z zaznaczonymi grupami epoksydowymi [26]

Żywice epoksydowe będące głównym składnikiem klejów epoksydowych są to związki epoksydowe (małocząsteczkowe, polimeryczne i oligomeryczne), które zawierają w cząsteczce więcej niż jedną grupę epoksydową, zwaną także grupą oksiranową. Grupę epoksydową stanowi trójcłonowy pierścień składający się z dwóch atomów węgla oraz jednego atomu tlenu (rys. 4.4). Żywice epoksydowe posiadają zdolność do reakcji utwardzania, podczas której uzyskuje się usieciowane, nierozpuszczalne i nietopliwe tworzywa. W zależności od masy cząsteczkowej oraz struktury są termoplastycznymi ciałami stałymi lub lepкими cieczami o gęstości 1,15-1,21 g/cm³. Przybierają barwę od jasnożółtej do brunatnej. Dobrze rozpuszczają się m.in. w: toluenie, benzenie, acetonie oraz innych rozpuszczalnikach organicznych [20, 127].



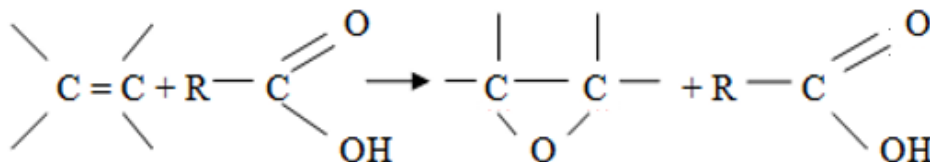
Rys. 4.4. Konfiguracja grupy epoksydowej [20]

Spośród różnych metod otrzymywania związków epoksydowych w przemyśle wykorzystuje się tylko dwie metody, które mają praktyczne zastosowanie: epoksydowanie związków nienasyconych przez utlenianie bezpośrednie i utlenianie pośrednie oraz epoksydowanie epichlorohydryną [20].

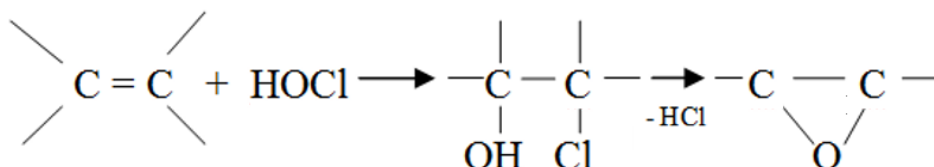
Epoksydowanie przez bezpośrednie przyłączenie tlenu znajduje zastosowanie tylko w przypadku epoksydowania etylenu, gdyż w przypadku wyższych alkenów proces ten nie wykazuje dobrych wyników. W praktyce jako czynnik utleniający najczęściej stosowany jest kwas nadoctowy oraz inne nadkwas organiczne. Reakcję epoksydowania nadkwasami przedstawiono na rysunku 4.5 [20, 69, 127].

Związki nienasycone można także epoksydować poprzez utlenianie pośrednie, które przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie następuje przyłączenie kwasu podchlorawego, natomiast w drugim występuje eliminacja chlorowodoru. Najczęściej stosowanym oraz najtańszym odczynnikiem hydroksylującym w tej metodzie jest woda chlorowa. Epoksydowanie przez utlenianie pośrednie jest wykorzystywane w skali przemysłowej przy produkcji tlenku etylenu lub

epichlorohydryny [20, 127]. Schemat reakcji epoksydowania metodą pośrednią przedstawiono na rysunku 4.6.



Rys. 4.5. Reakcja utleniania bezpośredniego [20]



Rys. 4.6. Reakcja utleniania pośredniego [20]

Najważniejszą metodą otrzymywania związków epoksydowych jest natomiast epoksydowanie epichlorohydryną, która stanowi główny półprodukt do produkcji żywic epoksydowych. Epichlorohydryna (1,2-epoksy-3-chloropropan) jest bezbarwną cieczą, średnio rozpuszczalną w wodzie, natomiast dobrze mieszającą się z benzenem, toluenem, acetonem oraz innymi rozpuszczalnikami. Temperatura wrzenia cieczy to $T_w = 117^\circ\text{C}$, natomiast gęstość w 20°C wynosi $1,18 \text{ g/cm}^3$. Epoksydowanie epichlorohydryną polega na wprowadzeniu grupy glicydowej do związków, które zawierają atom wodoru łatwo dysocjujący w środowisku zasadowym, takich jak: fenole, alkohole i aminy poprzez przyłączenie epichlorohydryny oraz dehydrohalogenację [20, 127].

W skali globalnej dominującą produkcję stanowią żywice epoksydowe otrzymywane z epichlorohydryny oraz 4,4'-dihydroksydifenylopropanu (zwanego bisfenolem A lub dianem), które przyjęły nazwę dianowych żywic epoksydowych. Bisfenol A (dian) jest to biała krystaliczna substancja w postaci białych płatków lub kryształków, dobrze rozpuszczalna w alkoholu, acetonie, benzenie, eterze oraz lodowatym kwasie octowym. Temperatura topnienia tej substancji wynosi $T_t = 155\text{-}156^\circ\text{C}$, natomiast temperatura wrzenia to $T_w = 251\text{-}252^\circ\text{C}$ [20, 69].

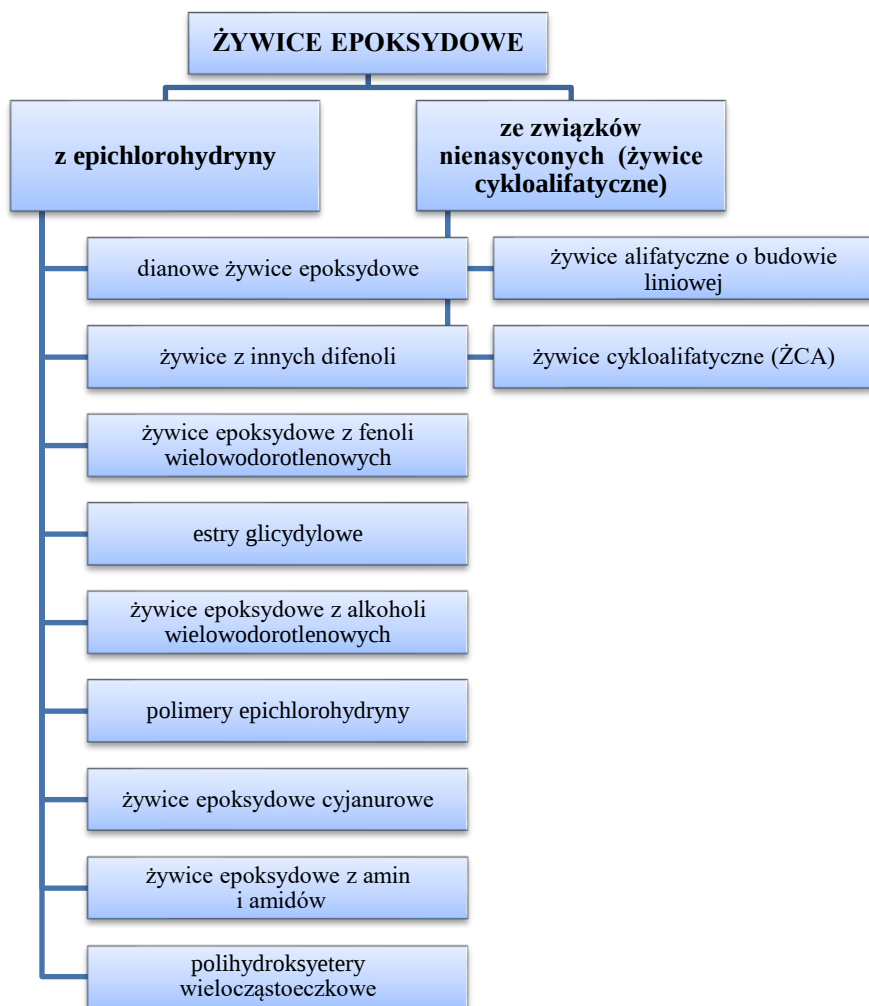
Rozwijanym kierunkiem badań opisywanym w literaturze jest poddawaniem żywic epoksydowych modyfikacjom [15, 21, 63, 70, 90, 92, 135]. Poprzez addycję określonych związków można uzyskać zamierzone właściwości żywicy, jak również całej kompozycji klejowej i wykonywanego przy jej wykorzystaniu połączenia klejowego. Kleje epoksydowe uzupełnia się o nitryle, fenole, nylony, żywice polisiarczkowe, uretany z bocznymi grupami epoksydowymi czy np. zmiękczający kompozycję klejową regenerat gumowy odzyskany z recyklingowanych

opon samochodowych. Modyfikacja żywicy epoksydowej kauczukiem akrylonitrylowym uelastycznia żywicę i dodatkowo wzmacnia wytrzymałość połączenia klejowego wykonanego z jej wykorzystaniem. Dodatek żywicy fenolowych podnosi próg temperatury, do której klej zachowuje określoną wytrzymałość. Zastosowanie oligomeru poliuretanowego zwiększa parametry udarowości [86], podobnie jak modyfikacja poliestrami arylenowymi [134]. Inne dodatki wzmacniają odporność na otoczenie agresywne chemicznie lub też umożliwiają adhezję do materiałów trudnosklejalnych. Na rysunku 4.7 przedstawiono ogólną klasyfikację żywic epoksydowych w zależności od ich budowy chemicznej.

Żywice epoksydowe ze względu na cenne właściwości wyróżniają się spośród innych tworzyw polimerowych. Charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi oraz odpornością na działanie różnych mediów chemicznych. Z tego względu znalazły one zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Jednak szczególną rolę odgrywają w przemyśle samochodowym, lotniczym, budowlanym, elektrycznym i elektronicznym oraz chemicznym. W przemyśle samochodowym żywice epoksydowe wykorzystuje się m.in.: do produkcji karoserii, natomiast w przemyśle lotniczym służą do wytwarzania poszyci szybowców. W pracach budowlanych i remontowych znajdują zastosowanie podczas wykonywania kompozycji posadzkowych, natomiast w przemyśle elektronicznym wykorzystuje się je, jako materiał izolacyjny [127].

W Polsce żywice epoksydowe produkowane są pod nazwą handlową Epidian. Epidiany są czystymi dianowymi żywicami epoksydowymi – nie zawierającymi rozpuszczalników, rozcieńczalników, wypełniaczy i innych dodatków. Polska produkcja obejmuje dwa rodzaje żywic epoksydowych. Podstawowe i niemodyfikowane żywice stanowiące półprodukt do wyrobu klejów, kitów i lakierów określane są symbolami: E-010, E-011, E-012, E-013, E-014, E-1, E-2,..., E5, E6. Otrzymywane Epidiany, w zależności od stosunków molowych substratów reakcji (epichlorohydryny, dianu) i warunków kondensacji, różnią się między sobą wielkością cząsteczek, ilością grup epoksydowych i hydroksylowych [25]:

- Epidian 1, Epidian 2, są to żywice średnicząsteczkowe w postaci stałej, o niskiej temperaturze mięknięcia,
- Epidian 3, Epidian 4, Epidian 5, Epidian 6 to żywice małowcząsteczkowe w postaci lepkich cieczy,
- Epidian 010, Epidian 011, Epidian 011A, Epidian 012, Epidian 013, Epidian 014, Epidian 016. Są to żywice wielkowcząsteczkowe w postaci stałej, o wysokiej temperaturze mięknięcia.



Rys. 4.7. Ogólna klasyfikacja żywic epoksydowych w zależności od ich budowy chemicznej [69]

Poza powyższymi, podstawowymi, nieprzetworzonymi żywicami Epidian, wytwarzane są także żywice modyfikowane, dedykowane konkretnym zastosowaniom. Pośród nich znajdują się żywice wykorzystywane do produkcji klejów, lakierów, powłok chemoodpornych itd. Typowymi żywicami przetworzonymi, są: Epidian 52, Epidian 100, Epidian 410, Epidian 450, Epidian 505, Epidian 622 oraz Epidian 659. Natomiast żywicami wstępnie modyfikowanymi, będącymi bazą do wytworzenia klejów epoksydowych są: Epidian 53, Epidian 57, Epidian 62. Wszystkie wymienione żywice różnią podstawowe właściwości, do

których zaliczyć można między innymi barwę, gęstość, lepkość, liczbę epoksydową, czy równoważnik epoksydowy [77].

Wiele klejów epoksydowych zaliczanych do grupy klejów konstrukcyjnych, można zdefiniować jako materiały nośne o wysokim module sprężystości i wytrzymałości, które mogą przenosić naprężenia bez utraty integralności strukturalnej. Właściwości klejów przygotowanych w oparciu o opisane powyżej żywice epoksydowe, zależą również od zastosowanego utwardzacza.

Reakcja utwardzania żywic epoksydowych w nietopliwy oraz nierozpuszczalny produkt następuje w wyniku dodania środka sieciującego zwanego utwardzaczem. Wybór odpowiedniego utwardzacza zależy w głównej mierze od temperatury utwardzania, a także warunków utwardzania oraz pożądaných właściwości utwardzonej żywicy [50]. Utwardzanie żywic epoksydowych może być prowadzone w temperaturze pokojowej (na zimno), w temperaturze od 80–100°C (na ciepło), jak i w temperaturze podwyższonej – powyżej 100°C (na gorąco) [82]. Wśród utwardzaczy wyróżnia się [83]:

- aminy,
- poliamidy,
- bezwodniki kwasowe,
- kwasy karboksylowe,
- difenole,
- kwasy Lewisa.

Do utwardzania żywic epoksydowych w temperaturze pokojowej najczęściej stosuje się wieloaminy alifatyczne. Utwardzone przy ich pomocy kompozycje klejowe charakteryzują się jednak małą odpornością cieplną [50]. W kraju popularnie stosowanymi utwardzaczami w postaci amin pierwszorzędowych jest utwardzacz aminowy oznaczony symbolem Z-1 [82]. Występuje on w postaci olejistej cieczy oraz posiada charakterystyczny mysi zapach. Utwardzacze aminowe stosuje się na krótko przed zastosowaniem do klejenia w odpowiednio dobranych wcześniej ilościach. Żywotność mieszaniny żywicy i utwardzacza wynosi od 30 minut do kilku godzin, natomiast reakcja utwardzania przebiega od 8 do 48 godzin.

Najczęściej utwardzacze miesza się z żywicą w stosunku stechiometrycznym tzn. w taki sposób, aby na jedną grupę epoksydową przypadał jeden atom wodoru [111]. Niedobór utwardzacza aminowego może spowodować niepełne utwardzenie kompozycji klejowej, natomiast jego nadmiar jest przyczyną powstania niewbudowanego składnika zmiękczonego, który pogorszy właściwości kleju. Reakcje utwardzania żywic epoksydowych są silnie egzotermiczne; towarzyszy im wydzielanie się ciepła, które skutkuje wzrostem temperatury w układzie żywica-utwardzacz, a tym samym przyspiesza reakcję zachodzącą między żywicą a utwardzaczem.

Do utwardzania na ciepło wykorzystuje się aminy trzeciorzędowe oraz aminy aromatyczne pierwszorzędowe. Aminy aromatyczne zapewniają długi czas życia

oraz dobrą odporność termiczną i chemiczną, jednak w celu uzyskania zwiększonej wytrzymałości cieplnej wymagane jest utwardzanie w wyższej temperaturze.

Stosując utwardzacze aminowe należy wziąć również pod uwagę ich toksyczność. Aminy alifatyczne charakteryzują się silnymi właściwościami żrącymi oraz mogą wywoływać alergie. Silnie drażnią oczy, skórę oraz błony śluzowe. Z kolei aminy aromatyczne mogą wywoływać ostre zatrucia oraz są rakotwórcze.

Utwardzanie żywic na gorąco przebiega przy użyciu bezwodników kwasowych oraz żywic nowolakowych. Zdolność bezwodników kwasowych do reagowania zarówno z grupami hydroksylowymi żywicy, jak i grupami epoksydowymi sprawia, że gęstość sieciowania jest większa. Dzięki temu produkty utwardzonej żywicy epoksydowej na gorąco charakteryzują się dużą wytrzymałością cieplną oraz dobrymi właściwościami dielektrycznymi [51]. Ponadto odznaczają się także małym skurczem objętościowym oraz niewielkim egzotermicznym efektem cieplnym [50]. Podczas utwardzania na gorąco wykorzystuje się również związki typu kwasy Lewisa. Uzyskiwane dzięki nim kleje utwardzają się nawet w ciągu kilku sekund, jednak cechują się małą wytrzymałością mechaniczną [32].

Wybór utwardzacza wiąże się między innymi z warunkami, w jakich kompozycja klejowa będzie utwardzana i sezonowana, tj.: czasem i temperaturą procesu, a ilość utwardzacza i żywicy zależy od stosunku stechiometrycznego określonych składników kompozycji. Najczęściej stosowanymi utwardzaczami są poliamidy (dicyjanodiamid, poliamid), poliaminy (dietylenotriamina DETA, trietylenoamina, trimetylenoamina, trietylenotetraamina TETA, amina alifatyczna), bezwodniki kwasu metylo-5-norborneno-2,3-dikarboksylowego, silne kwasy i zasady (np. monetyloamina trichloru boru, zasada Mannicha), imidazole, tiole [88, 115, 118].

Właściwości, jakimi wyróżniają się kleje epoksydowe to [23, 26, 30]:

- przyczepność – kleje konstrukcyjne na bazie epoksydów odznaczają się dobrymi właściwościami adhezyjnymi do powierzchni większości materiałów,
- wytrzymałość mechaniczna – kleje epoksydowe charakteryzują się wysokim modułem i wytrzymałością, a wytrzymałość na rozciąganie może przekraczać 80 MPa,
- odporność chemiczna – kompozycje klejowe epoksydowe są odporne na większość chemikaliów, w szczególności na alkalia,
- gęstość dyfuzyjna – powłoka epoksydowa ma na ogół względnie wysoką odporność na przepuszczanie pary, ale dzięki specjalnej technice może zostać „otwarta” na dyfuzję,
- wodoszczelność – tworzywa epoksydowe są uważane za wodoszczelne i często są używane do ochrony przed wodą,
- zdolność izolacji elektrycznej – kleje epoksydowe są doskonałymi izolatorami elektrycznymi,

- kurczliwość – kleje na bazie żywic epoksydowych cechują się bardzo niewielkim skurczem wzdłużnym podczas utwardzania,
- możliwość modyfikacji – istnieje nieograniczona możliwość pełnej modyfikacji właściwości klejów epoksydowych w celu spełnienia specyficznych wymagań.

Ze względu na swoje właściwości, kleje epoksydowe znajdują zastosowanie głównie w przemyśle lotniczym oraz motoryzacyjnym, jak również w inżynierii lądowej. Są również szeroko stosowane między innymi w budownictwie, przemyśle morskim, budowie maszyn oraz jako powłoki ochronne [17, 26, 73, 128].

4.3. Metody badań tworzyw adhezyjnych

Badanie kompozycji klejowych jest dziedziną bardzo rozległą, gdyż materiały te mogą być poddawane badaniom w różnych postaciach fizycznych – jako ciecze lub w stanie utwardzonych jako tworzywa konstrukcyjne będących wówczas tworzywami polimerowymi. Oczywiście każda z postaci wymaga do badania określonych właściwości odpowiednich metod. Badania tworzyw polimerowych obejmują[10]:

- badania podstawowych właściwości fizycznych i identyfikacja tworzyw, w tym:
 - badania gęstości,
 - badania gęstości pozornej,
 - badania wilgotności,
 - badania chłonności wody,
 - identyfikacja tworzyw,
- badania podstawowych właściwości mechanicznych, w tym:
 - badanie cech wytrzymałościowych podczas rozciągania,
 - badanie cech wytrzymałościowych podczas ściskania,
 - badanie cech wytrzymałościowych podczas zginania,
 - badanie udarności,
 - badania długotrwałe – pełzanie, wytrzymałość długotrwałą,
 - badanie twardości,
 - badanie ścieralności,
 - badanie wytrzymałości zmęczeniowej,
 - badanie właściwości dynamicznych,
- badania wybranych podstawowych właściwości fizykochemicznych, w tym:
 - pomiary lepkości,
 - badanie optyczne właściwości tworzyw,
 - badanie krystaliczności,
 - badanie ciężarów cząsteczkowych tworzyw,
- badania odporności tworzyw na czynniki chemiczne, klimatyczne i na starzenie,

- badania właściwości cieplnych i palności tworzyw,
- badanie właściwości elektrycznych.

Oprócz wymienionych rodzajów badań przeprowadzane są również badania mikroskopowe, dzięki którym możliwa jest ocena struktury materiałowej klejów w stanie utwardzonym traktowanych jako tworzywo.

W trakcie realizacji celów pracy, kleje w stanie utwardzonym badano pod względem właściwości mechanicznych, cieplnych oraz struktury materiałowej.

4.4. Modyfikacja fizyczna i chemiczna klejów epoksydowych

W produkcji wyrobów z tworzyw polimerowych, elastomerów, jak również klejów, często tworzywa niemodyfikowane nie znajdują zastosowania, ponieważ nie spełniają wielu wymagań użytkowych i funkcjonalnych. Dlatego też, w celu nadania im nowych właściwości użytkowych, poddaje się je modyfikacjom. W literaturze wyróżnia się trzy rodzaje modyfikacji:

- chemiczną,
- fizyczną,
- fizyko-chemiczną (łączy swoim zakresem dwie pozostałe).

Modyfikacja chemiczna polega zwykle na przyłączaniu do wszystkich lub części merów innych związków chemicznych lub na eliminacji z tych merów określonych grup funkcyjnych. Żywice epoksydowe mogą być również modyfikowane przy zastosowaniu innych polimerów. Wprowadzone do układu żywica – utwardzacz związki chemiczne mają na celu między innymi uelastycznienie żywicy. Związkami, które często są poddawane modyfikacji chemicznej, są polimery pochodzenia naturalnego, np. celuloza czy kauczuk naturalny [9]. Modyfikacja chemiczna poza zmianą chemicznej natury modyfikowanego związku, powoduje również zmianę cech pierwotnych (wynikających z chemicznego charakteru cząsteczki, jej budowy i wielkości) oraz cech wtórnych (wynikających ze sposobu syntezy polimeru, przetwórstwa, czy poprawy określonych właściwości) [132].

Modyfikacja fizyczna polimerów zachodzi na drodze zjawisk fizycznych, między innymi na drodze mieszania. Modyfikowane polimery (również kleje) różnią się, od tych przed modyfikacją, strukturą, właściwościami fizycznymi, użytkowymi, wizualnymi, itp. Najbardziej rozpowszechnionymi metodami modyfikacji fizycznej jest dodawanie napelnaczy. Właściwości eksploatacyjne modyfikowanych materiałów istotnie zależą od rodzaju zastosowanego napelnacza (kształtu i rozmiaru cząstek, powierzchni właściwej, stężenia fazy rozproszonej) [4, 94, 139]. Najlepsze właściwości uzyskuje się przy wprowadzaniu jak najmniejszych napelnaczy, najlepiej o rozmiarach cząstek mierzonych w skali nanometrycznej [117].

4.5. Klasyfikacja napelniaczy

Podstawowym celem stosowania napelniaczy jest poprawa niektórych właściwości użytkowych tworzyw polimerowych oraz obniżenie kosztu kleju. Ponadto napelniacze ułatwiają także przetwórstwo oraz zmniejszają efekt egzotermiczny. Pożądane właściwości tworzyw polimerowych, jakie można uzyskać stosując napelniacze zależą głównie od dwóch czynników: doboru odpowiedniego napelniacza do polimeru oraz doboru odpowiedniej ilości napelniacza. Dokonując wyboru napelniacza należy wziąć pod uwagę jego właściwości, postać oraz cenę. Ponadto ważnym aspektem jest także aspekt środowiskowy.

W nomenklaturze funkcjonują określenia napelniaczy o dużym stopniu rozdrobnienia, jak również nanonapelniacze. Poprzez napelniacze o dużym stopniu rozdrobnienia należy rozumieć takie napelniacze, których rozmiar cząstek mierzony jest w mikrometrach. Nanonapelniacze natomiast charakteryzują się przynajmniej jednym rozmiarem w skali nanometrycznej (nie powinien przekraczać 100 nm). Powodem stosowania cząstek o małych rozmiarach ziaren jest wzrost powierzchni właściwej oraz malejąca skłonność do sedymentacji. Istnieje pewna krytyczna wielkość użytych do modyfikacji cząstek, poniżej której obserwuje się istotną zmianę właściwości użytkowych. Wielkość ta, mierzona rozmiarem cząstek, wynosi od 5 nm, w przypadku właściwości katalitycznych, do 100 nm dla właściwości mechanicznych [61]. Wprowadzony napelniacz nawet w niewielkiej ilości (poniżej 10% masowo) pozwala na poprawienie właściwości konstrukcyjnych i funkcjonalnych. Istotny jest również kształt zastosowanego napelniacza. W zależności od formy napelniaczy, w jakiej występują, można je podzielić na: napelniacze: proszkowe, granulowane i włókniste.

Powszechnie stosowanymi napelniaczami proszkowymi żywie epoksydowych, które stanowią obecnie dominującą grupę nowoczesnych klejów konstrukcyjnych, są: proszki aluminium, korund, krzemian aluminium, kreda, krzemionka koloidalna, mączka kwarcowa, sproszkowana miedź, mika, mikrokulki szklane, piasek kwarcowy, talk. Napelniacze o budowie włóknistej są to na ogół włókna szklane, grafitowe, kwarcowe lub metalowe. Pewien rodzaj napelniaczy stanowią także maty wykonane z włókien lub maty, które są stosowane do wytwarzania laminatów. Obecnie prowadzone są również prace doświadczalne, których celem jest określenie wpływu tzw. nanonapelniaczy na właściwości mechaniczne i użytkowe tworzyw polimerowych. Nanonapelniacze stosowane w kompozycjach klejowych zazwyczaj występują w postaci płytek, włókien lub rurek [20, 61]. Nanonapelniacze w postaci płytek charakteryzują się większą powierzchnią właściwą od napelniaczy kulistych i powodują wzrost lepkości modyfikowanych kompozycji klejowych [9].

Napelniacze oraz nanonapelniacze, które oprócz podziału podanego powyżej, mogą być klasyfikowane także w trzech następujących grupach:

- 3D – „proszkowe” oraz sferyczne posiadające 3 wymiary w skali nano. Zaliczyć do nich można materiały w postaci: sadzy, krzemionki,

krzemianów, kredy, wodorotlenki glinu, węglików, tlenków, borków, azotków metali, różnych soli, a także samych metali (np. Au, Ag, Pt, Cu) i ich tlenków (np. SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2). Nanonapełniacze proszkowe dodane do osnowy polimerowej wpływają na zmianę wielu właściwości, między innymi: elektrycznych, magnetycznych, zwiększają twardość, odporność na ścieranie i palenie, a nawet mogą aktywować cechy antybakteryjne [5, 29, 55],

- 2D – płytkowe odznaczające się dwoma wymiarami w skali nano. Do napełniaczy 2D zalicza się krzemiany warstwowe oraz glinokrzemiany. Należą do nich występujące w środowisku naturalnym materiały ilaste stanowiące główny składnik bentonitu. Najbardziej popularnym jest montmorylonit, jak również saponit, hektorit, beidelit oraz mika [37],
- 1D – liniowe charakteryzujące się jednym wymiarem w skali nano. Do nanonapełniaczy 1D zalicza się struktury tworzone między innymi przez węgiel w postaci nanowłókien i nanorurek. Charakteryzują się dużym stosunkiem długości do średnicy.

Oprócz kształtu i wymiaru cząstek napełniacze i nanonapełniacze mogą różnić się między sobą pod względem struktury fizycznej (krystaliczne, amorficzne, wtrącenia gazowe – nanopianki) [46, 54, 55, 83] oraz pod względem chemicznym i można je podzielić na [140]:

- napełniacze nieorganiczne, do których zalicza się:
 - krzemiany, talk, kredę, kaolin, mikę,
 - tlenki: glinu, tytanu, cynku, magnezu,
 - proszki metali lub stopów: miedzi, aluminium, stali, cyny, brązu,
 - szkło: mikrobalony, kulki, włókno, itp.,
- napełniacze organiczne, do których można zaklasyfikować:
 - proteiny: keratynę,
 - mączkę drzewną, sizal, włókna celulozowe,
 - włókna syntetyczne: poliamidowe, poliakrylonitrylowe,
 - napełniacze węglowodorowe: sadzę, grafit, włókno węglowe, itp.

Modyfikacja fizyczna matrycy polimerowej może dostarczyć wielu korzyści technologicznych, wpływających na przedłużenie czasu życia kompozycji czy zmniejszenie efektu egzotermicznej reakcji sieciowania [20], jak również może mieć znaczący wpływ na właściwości użytkowe modyfikowanej kompozycji klejowej. Przykłady najczęściej wykorzystywanych napełniaczy przedstawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Przykłady najczęściej wykorzystywanych napelnaczy i właściwości na jakie mają wpływ [20, 29, 134, 139]

Rodzaj napelnacza	Modyfikowane właściwości
mączka kwarcowa	właściwości dielektryczne, przewodność cieplna
piasek kwarcowy	przewodność cieplna, ścieralność
korund	odporność na ścieranie, opór właściwy, stabilność wymiarowa, przewodność cieplna
krzemian aluminium	stabilność wymiarowa, odporność chemiczna
mika	właściwości dielektryczne, odporność chemiczna, opór właściwy, chłonność wody
mikrokulki szklane	zmniejszenie gęstości
włókna szklane	odporność na uderzenia, wytrzymałość mechaniczna
włókna węglowe	przewodność cieplna i elektryczna, trwałość zmęczeniowa
miedź	przewodność cieplna i elektryczna, właściwości mechaniczne
aluminium	odporność na uderzenia, przewodność cieplna i elektryczna, stabilność wymiarowa, właściwości mechaniczne i przetwórcze
srebro	przewodność cieplna i elektryczna
grafit	ścieralność, przewodność cieplna i elektryczna
sadza	przewodność cieplna i elektryczna, stabilność termiczna

Podstawowymi korzyściami wynikającymi z przeprowadzania modyfikacji fizycznej kleju za pomocą napelnaczy są [20, 29, 134, 139]:

- zwiększenie odporności na procesy starzenia,
- wzrost odporności chemicznej oraz zmniejszenie chłonności wody,
- zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i udarność,
- poprawa właściwości mechanicznych, takich jak np. twardość, wytrzymałość na ściskanie,
- zwiększenie wytrzymałości cieplnej,
- zmniejszenie naprężeń wewnętrznych utwardzonej kompozycji,
- zmniejszenie skurczu podczas żelowania i utwardzania kleju.

Jednak oprócz tak licznych zalet, jakimi charakteryzują się modyfikowane kompozycje klejowe, należy pamiętać o możliwych niepożądanych efektach, które mogą wystąpić po wprowadzeniu napelnaczy w strukturę modyfikowanych żywic. Do skutków niepożądanych można zaliczyć [20, 29, 134, 139]:

- zwiększenie lepkości powstałej kompozycji, co może utrudnić, bądź nawet uniemożliwić przetwórstwo, jednak w przypadku żywic małej lepkości może to się okazać zaletą,
- tendencję napelniaczy do sedymentacji, która w kolejnych etapach może skutkować niejednorodnością składu otrzymanego materiału, jak również może negatywnie wpływać na niektóre właściwości mechaniczne kompozycji klejowych.

4.6. Charakterystyka i wpływ wybranych napelniaczy na właściwości kompozycji klejowych

Istotną zaletą modyfikowanych kompozycji klejowych jest możliwość opracowania kompozycji klejowej epoksydowej do indywidualnych potrzeb, poprzez wprowadzenie odpowiednich ilości i rodzajów napelniaczy do matrycy materiału macierzystego, co opisywałam również w jednej ze swoich publikacji [78]. Z tego również względu, takie rozwiązania znajdują coraz szersze zastosowania we współczesnej technice i przewidywany jest ich dalszy intensywny rozwój.

Na rysunku 4.8 zaprezentowano podział modyfikatorów, które zastosowano w badaniach eksperymentalnych, z uwzględnieniem ich postaci, jakie wykorzystywano w badaniach opisywanych w publikacjach naukowych.



Rys. 4.8. Podział modyfikatorów użytych w badaniach

Poniżej scharakteryzowano wybrane napełniacze, które są przedmiotem badań analizowanych w ramach realizowanego tematu pracy oraz przedstawiono ich wpływ na wybrane właściwości zarówno klejów w stanie utwardzonym, jak również spoin klejowych w konstytuowanych połączeniach klejowych.

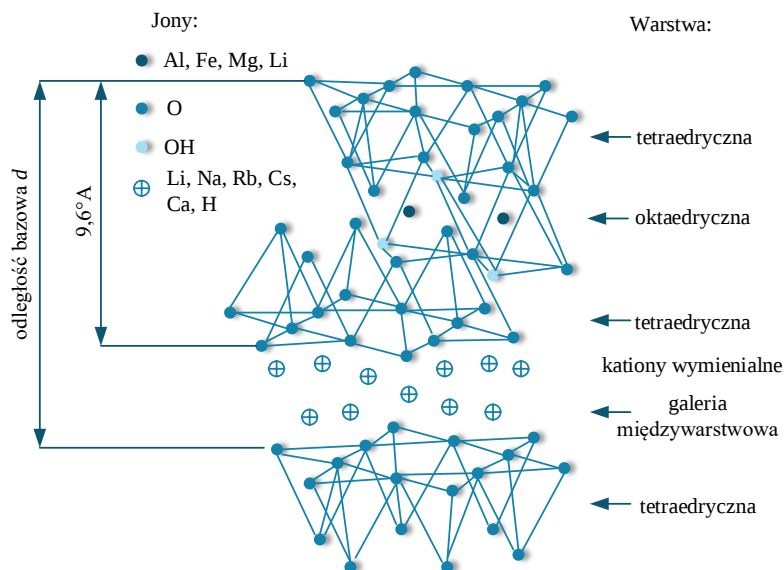
4.6.1. Montmorylonit

Coraz częściej wykorzystywanymi napełniaczami są wielowarstwowe nanokrzemiany, których najważniejszym składnikiem jest organiczny montmorylonit [68], którego wzór chemiczny ma postać:



Montmorylonit to krzemian warstwowy zaliczany do minerałów ilastych. Grubość płytki montmorylonitu wynosi 0,96 nm, natomiast długość pozostałych jej wymiarów zawierają się w granicach 200-1000 nm. Poszczególne płytki połączone są wzajemnie siłami van der Waalsa, przy czym odległość między dwoma

kolejnymi płytkami wynosi około 0,3 nm. W przestrzeni między płytkami znajdują się kationy metali m.in. wapnia, sodu, potasu, które neutralizują ujemny ładunek płytek. Suma grubości płytki i odległości między dwoma płytkami kolejnymi zwana jest wymiarem podstawowym i wynosi 1,26 nm. Pięć do dziesięciu równoległych wzajemnie płytek, połączonych siłami van der Waalsa tworzy cząstkę pierwotną montmorylonitu o całkowitej grubości 7–12 nm. Z cząstek tych formowane są aglomeraty o wymiarach 200–1000 nm [36, 37, 68]. Płytkowa struktura materiału składa się z pakietów trójwarstwowych, z których dwie warstwy zewnętrzne zbudowane są z tetraedrycznych kryształów ditlenku krzemu, natomiast wewnętrzna warstwa utworzona jest z oktaedrycznych kryształów tlenku magnezowego lub tlenku glinowego [61]. Strukturę montmorylonitu przedstawiono na rysunku 4.9.



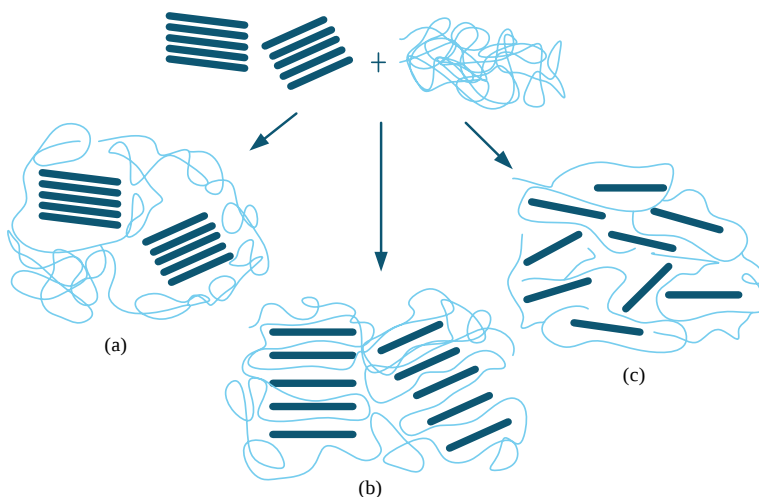
Rys. 4.9. Struktura montmorylonitu [61]

W zależności od rodzaju zastosowanego polimeru, właściwości napęlniacza, jak również metody wytwarzania można wyróżnić trzy główne typy nanokompozytów z udziałem montmorylonitu [29, 55, 82]:

- mikrokompozyt, w którym makrocząsteczki nie penetrują przestrzeni międzywarstwowych napęlniacza (separacja faz),
- nanokompozyt interkalowany, zachowujący wielowarstwową, uporządkowaną morfologię napęlniacza, jego monowarstwy są rozsunięte i ułożone przemiennie z warstwami polimeru,

- nanokompozyt eksfoliowany (delaminowany) ze zniszczoną laminarną strukturą napęlnacza i pojedynczymi monowarstwami, które są jednorodnie zdyspergowane w matrycy polimerowej, a także materiał wykazuje najkorzystniejsze właściwości fizykochemiczne.

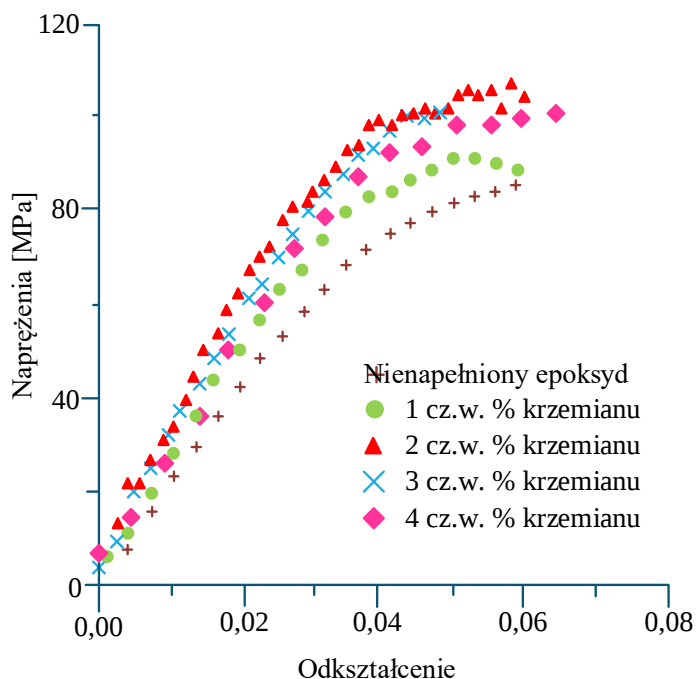
Przedstawione typy kompozytów zostały zaprezentowane schematycznie na rysunku 4.10.



Rys. 4.10. Typy kompozytów polimerowych zawierających warstwowe glinokrzemiany:
 a) mikrokompozyt z separacją faz, b) interkalowany nanokompozyt,
 c) eksfoliowany nanokompozyt [29]

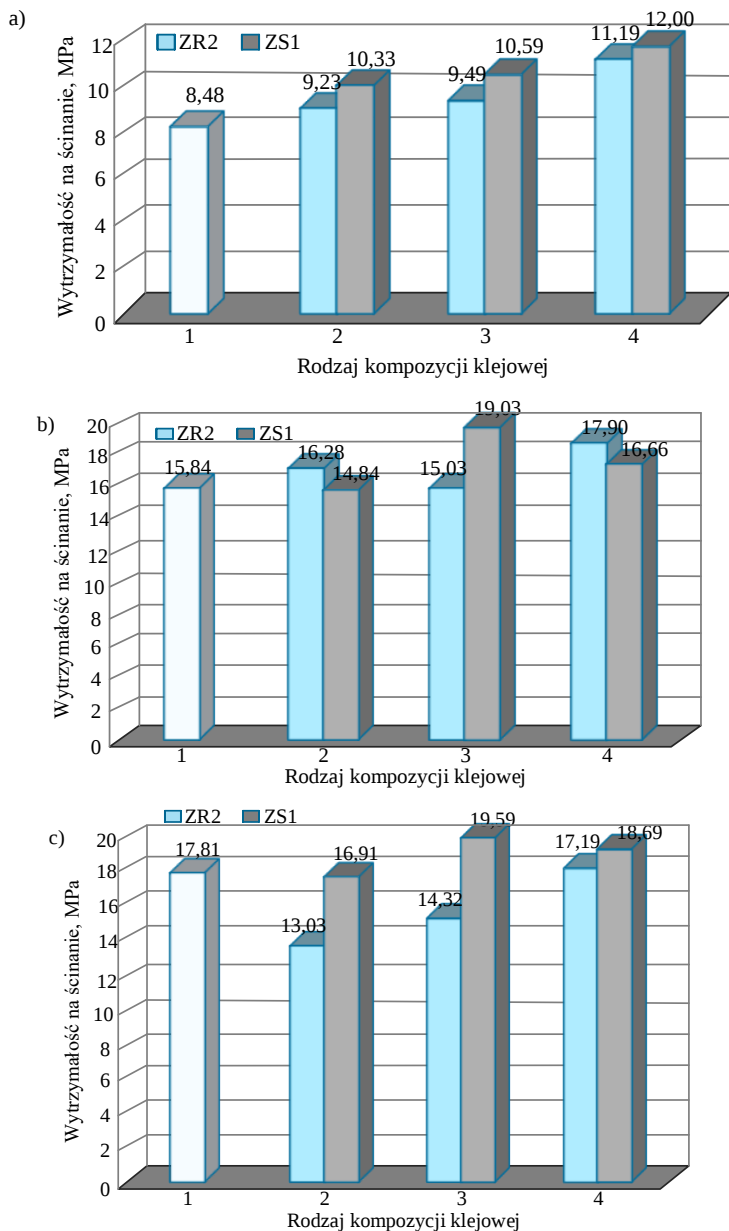
Na podstawie analizy źródeł literaturowych wiadomo, że wprowadzenie niewielkiej ilości napęlnacza w strukturę matrycy polimerowej (w tym epoksydowej), zmienia budowę materiału polimerowego, co przedstawiono na rysunku 4.10, oraz umożliwia uzyskanie zmiany lub poprawę niektórych właściwości zarówno klejów, jak i połączeń klejowych, które scharakteryzowano poniżej [55, 59, 81, 82, 91, 102, 138].

- Wytrzymałość na zginanie (rys. 4.11). Typowy przebieg krzywych naprężeń i odkształceń uzyskanych z testów zginania przedstawiono na wykresie zaczerpniętym z literatury [138]. Wszystkie próby nie uległy zniszczeniu natychmiast po osiągnięciu naprężeń maksymalnych, jednak krzywe zginania wykazały znaczną nieliniowość przed osiągnięciem maksymalnego naprężenia.



Rys. 4.11. Krzywe zginania próbek kleju epoksydowego niemodyfikowanego oraz modyfikowanego montmorylonitem [138]

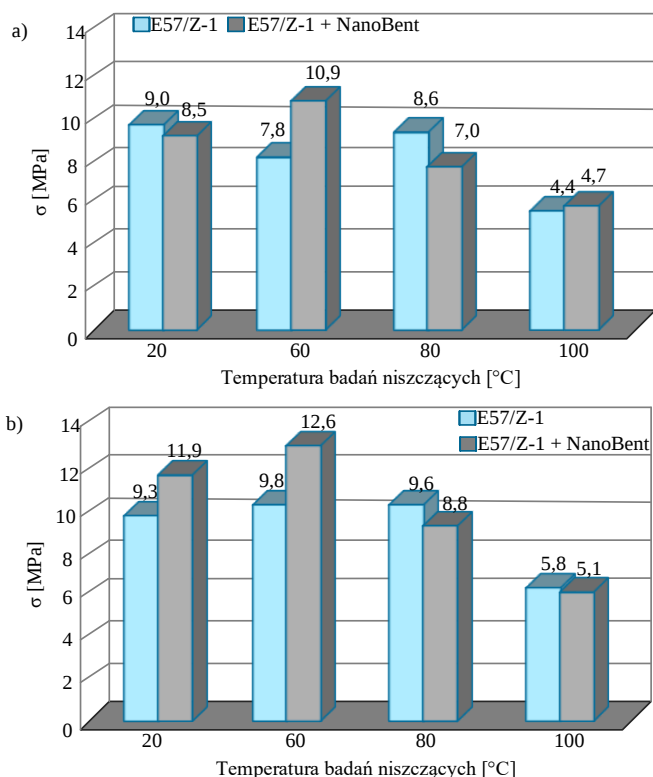
- Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych (rys. 4.12). Analiza wyników przedstawionych w pracy [59, 102] wykazuje, że w warunkach temperatury otoczenia skuteczniej poprawiają wytrzymałość napełniacze ZS1 i ZR2, jeżeli stosuje się odpowiedni utwardzacz.



Rys. 4.12. Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych blach stalowych wykonanych z zastosowaniem kompozycji klejowej złożonej z żywicy epoksydowej:

a) Epidian 57/Z-1/10:1, b) Epidian 57/PF/100:50, c) Epidian 57/PAC/1:1 oraz nanonapelniacza ZS 1 i ZR2: 1) bez napelniacza, 2) 1%, 3) 2%, 4) 3% [102]

- Wytrzymałość na ścinanie w podwyższonej temperaturze (rys. 4.13). Na podstawie przedstawionych wyników badań wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych [3] można zauważyć, że modyfikacja kleju epoksydowego napelniaczem NanoBent ZR1 zmienia wytrzymałość statyczną na ścinanie zakładkowych połączeń klejowych, szczególnie w zakresie temperatury 20–60°C. Utwardzanie w temperaturze pokojowej kleju Epidian 57/Z-1 modyfikowanego napelniaczem NanoBent ZR1 w ilości 2% masowo w stosunku do żywicy, znacznie zwiększa wytrzymałość statyczną na ścinanie połączeń klejowych w temperaturze 60°C (wzrost wynosi około 30%), niezależnie od warunków utwardzania. Dotwardzanie kleju epoksydowego Epidian 57/Z-1 w temperaturze 80°C przez 1h zwiększa wytrzymałość statyczną na ścinanie zakładkowych połączeń klejowych wykonanych klejem Epidian 57/Z-1 modyfikowanego nanobentonitem w zakresie temperatury pokojowej oraz 60°C [3].



Rys. 4.13. Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych zakładkowych

- a) utwardzanych przez 7 dni w temperaturze pokojowej,
 b) utwardzanych po 24h przez 60min w temperaturze 80°C [3]

- Wytrzymałość na rozciąganie, twardość oraz udarność (tabela 4.2 oraz tabela 4.3). Prezentowane rezultaty analizy literaturowej [51, 52, 83, 128] wskazują, że kompozycje zawierające 1% wag. napełniaczy w postaci płytkowej NanoBentów ZR1 lub ZW1, wykazują określone właściwości wytrzymałościowe, czyli maksymalną udarność ($3,8 \text{ kJ/m}^2$ dla kompozytu Epidian 5 z utwardzaczem Z-1 zawierającego 1% ZW1 – EPZ/ZW1) i wytrzymałość na zginanie (124 MPa dla kompozytu Epidian 5 z utwardzaczem Z-1 zawierającego 1% ZR1 – EPZ/ZR1) w porównaniu do niemodyfikowanej kompozycji klejowej (EPZ0). Jako osnowę polimerową do otrzymania nanokompozytu poddanego badaniom użyto typową żywicę epoksydową eterdiglicydylowy bisfenolu A (produkcji Organika-Sarzyna o nazwie handlowej Epidian 5) utwardzaną trietylenotetraaminą (utwardzacz Z-1) w temperaturze pokojowej. Twardość mierzona w skali Rockwella kompozytów na osnowie nienasyconych żywic poliestrowych Polimal® 103 (UP103) i Polimal® 109UP109 napełnionych NanoBentem ZR1 lub ZR2 jest mniejsza niż odpowiednich, nienapełnionych żywic.

Tabela 4.2. Właściwości mechaniczne kompozytów zawierających wybrane glinokrzemiany [52]

Kompozycje	Zawartość napełniacza (%)	Właściwości mechaniczne				HDT °C
		Udarność wg Charpy'ego (kJ/m^2)	Naprężenia przy zniszczeniu (MPa)	Odkształcenie przy zniszczeniu (%)	Moduł zginania (GPa)	
EPZ0	0,0	1,4	53	2,0	2,6	130
EPZ/ZR1	0,5	2,6	98	3,3	3,1	-
	1,0	2,7	124	4,7	2,9	140
	2,0	2,5	106	2,3	3,0	-
	3,0	2,8	103	2,3	3,0	-
	4,0	2,7	98	2,4	3,1	-
	5,0	3,1	101	2,3	3,8	131
EPZ/ZW1	0,5	2,5	72	2,6	3,1	-
	1,0	3,8	109	4,8	3,0	136
	2,0	3,3	108	2,3	2,6	-
	3,0	3,2	86	2,7	3,2	-
	4,0	3,0	87	2,8	3,3	-
	5,0	3,1	85	2,7	3,6	135

Najwyraźniejsze pogorszenie twardości wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza w żywicy zaobserwowano w przypadku kompozytów na osnowie UP103 z dodatkiem ZR1. Kompozyty UP103 z udziałem ZR2 wykazują twardość w skali Rockwella mniejszą niż sama żywica. Takie wyniki świadczą o uelastycznieniu żywicy UP103 pod wpływem NanoBentu. W przypadku kompozytów na osnowie UP109

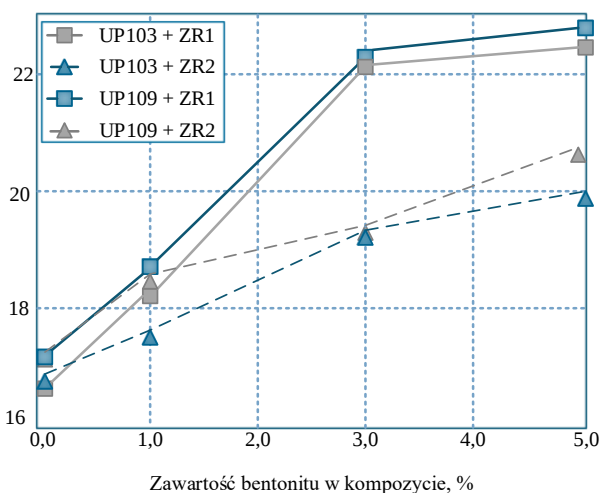
zmniejszenie wartości twardości jest niższe. Dodatek nanonapełniaczy ZR1 lub ZR2 do nienasyconych żywic poliestrowych UP103 lub UP109 korzystnie zwiększa ich udarność, przy czym najwyraźniejsze zmiany zachodzą w przypadku kompozytów z nanonapełniaczem ZR1. Należy zauważyć, że duży wpływ na wartość udarności ma stężenie napełniacza w kompozycie oraz typ poliestrowej żywicy Polimal® (UP103 i UP109)

Tabela 4.3. Wpływ zawartości napełniacza Nanobent® (ZR1 lub ZR2) na właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie nienasyconej żywicy poliestrowej Polimal® (UP103 lub UP109) [83]

Kompozyty na osnowie UP103							
Rodzaj użytego nanonapełniacza		ZR1			ZR2		
Zawartość nanonapełniacza, % mas.	0,0	1,0	3,0	5,0	1,0	3,0	5,0
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	53,5±4,3	62,5±5,1	79,6±8,2	80,3±4,3	60,3±1,1	66,3±4,1	65,1±2,9
Moduł Younga, MPa	3 450±35	3 687±27	4 420±31	4 390±13	3 601±11	3 930±31	3 890±13
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m²	7,7±1,1	8,7±0,8	10,2±0,6	10,6±0,4	8,2±0,7	8,9±0,3	9,2±0,7
Twardość wg Rockwella	52,5±6,7	51,3±9,3	48,3±4,7	47,8±3,5	51,5±5,5	49,1±6,6	48,9±4,3
Kompozyty na osnowie UP109							
Rodzaj użytego nanonapełniacza		ZR1			ZR2		
Zawartość nanonapełniacza, % mas.	0,0	1,0	3,0	5,0	1,0	3,0	5,0
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	60,4±4,7	67,1±3,8	86,9±4,3	88,2±7,9	64,6±4,2	74,3±5,6	75,2±3,2
Moduł Younga, MPa	3 960±25	4 256±31	5 267±26	5 245±14	4 187±23	4 600±18	4 680±11
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m²	5,6±0,9	6,7±0,8	8,9±0,2	9,3±0,9	6,2±0,3	7,3±0,7	7,7±0,2
Twardość wg Rockwella	49,3±4,7	48,6±1,9	46,3±4,2	45,9±5,5	48,8±2,1	47,2±0,9	47,0±0,4

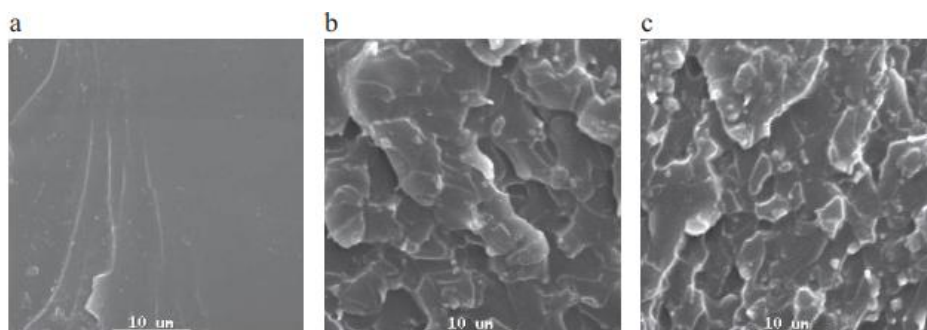
- Palność kompozytu i odporność termiczna (rys. 4.14). Dodatek nanonapełniaczy ZR1 i ZR2 do żywicy poliestrowej UP korzystnie zwiększa

wartość indeksu tlenowego LOI otrzymanych kompozytów (rys. 4.14), co oznacza, że minimalna wartość procentowego stężenia tlenu podtrzymującego ich palenie jest większa, niż w przypadku nienapełnionej nienasyconej żywicy poliestrowej [83]. Największy wzrost indeksu tlenowego zaobserwowano w przypadku kompozytu UP109 zawierającego 5% mas. ZR1. Zgodnie z danymi literaturowymi dodatek nanonapełniaczy (modyfikowanych bentonitów) może wpływać na ograniczenie palności materiałów polimerowych. Prezentowane w literaturze [83] wyniki badań wykazują, że kompozyty z dodatkiem 3–5% ZR1 charakteryzują się znacznie zmniejszoną palnością w porównaniu z palnością utwardzonej żywicy, niezawierającej napełniaczy.



Rys. 4.14. Indeks tlenowy (LOI) kompozytów żywicy poliestrowej UP napełnionej bentonitami ZR1 lub ZR2 [83]

- Struktura materiału (rys. 4.15). Na podstawie obrazu SEM można zaobserwować zachowanie modyfikowanej struktury materiału konstrukcyjnego w postaci kompozytów. Analizując obrazy zaczerpnięte z literatury [52] (rys. 4.15) można zauważyć, że powierzchnia pęknięcia niemodyfikowanej żywicy epoksydowej Epidian 5 jest gładka i szklista, charakterystyczna dla pęknięcia kruchych materiałów wykazujących niską udurowienie i odkształcenie przy zerwaniu [52]. W przypadku struktur modyfikowanych zauważono, że dodatek ZR1 powoduje powstawanie stref plastycznego płynięcia matrycy polimerowej ze stratyfikowaną powierzchnią oraz liczne mikropęknięcia związane z obecnością nanonapełniacza.



Rys. 4.15. Obraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) prezentujący dyspersję montmorillonitu w matrycy epoksydowej: a) EPZ/0, b) EPZ/ZR1, c) EPZ/ZW1 [52]

Na podstawie analizy źródeł literatury [37, 55, 81, 82] zaobserwowano, że najkorzystniejsze wyniki wytrzymałościowe osiągnięto przy stężeniu dodatku modyfikującego o zawartości nieprzekraczającej 1-5% wagowo. Przy większym udziale nanonapełniacza nie obserwuje się poprawy właściwości mechanicznych. Pozytywny wpływ montmorillonitu na właściwości modyfikowanych polimerów można tłumaczyć odmiennymi warunkami odkształcenia łańcuchów polimerów w przestrzeni ograniczonej płytkami nanocząsteczek oraz ich bezpośrednim oddziaływaniem na łańcuchy polimerów, co może przyczynić się do zniwelowania niedoskonałości procesu sieciowania klejów konstrukcyjnych.

4.6.2. Kreda / węglan wapnia

Kolejnym, coraz częściej stosowanym napełniaczem nieorganicznym jest kreda. Jest to skała osadowa, która jest odmianą wapieni. Ze względu na swoje właściwości znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle ceramicznym, chemicznym, farmaceutycznym i kosmetycznym. W literaturze opisywane są badania [22, 43, 45, 47, 85, 126, 136], gdzie do modyfikacji tworzyw polimerowych oraz klejów wykorzystuje się węglan wapnia. Jest to spowodowane tym, że jest rozpowszechniony w przyrodzie, stanowiąc podstawowy składnik wielu minerałów (np. kalcytu i aragonitu) [6], a także niektórych skał (dolomitu, kredy i koralu). Wzór cząsteczkowy węglanu wapnia przedstawiono na rysunku 4.16.



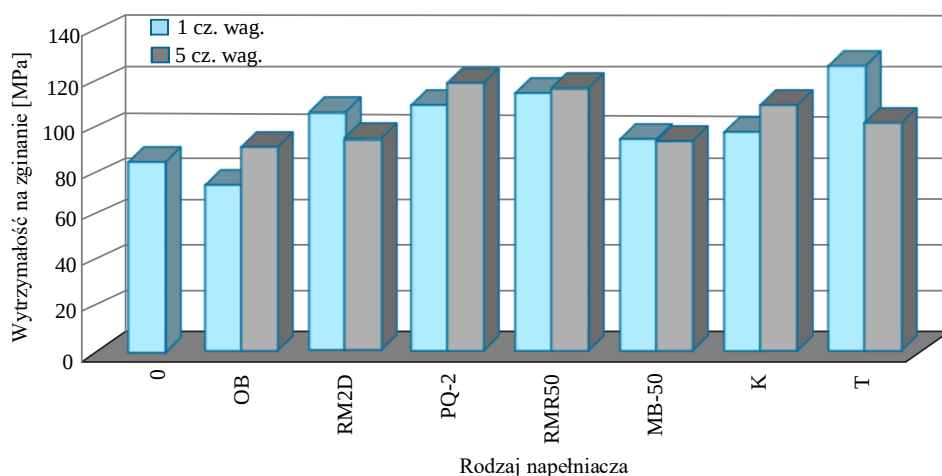
Rys. 4.16. Wzór molekularny cząsteczki węglanu wapnia [130]

Zastosowanie kredy jako dodatku modyfikującego w odpowiednich proporcjach, które według danych literaturowych [22, 43, 45, 47, 85, 126, 136] mieszczą się w przedziale 2-8 części wagowych, wpływa na zmianę niektórych właściwości fizycznych. Wpływ dodatku modyfikującego w postaci kredy i węgla wapnia opisano poniżej.

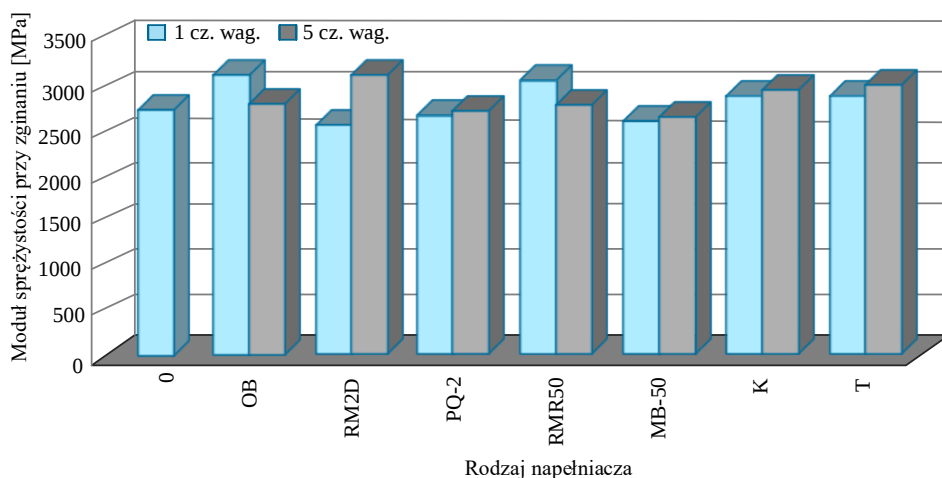
- Wytrzymałość na zginanie (rys. 4.17, rys. 4.18). Na rysunkach poniżej przedstawiono właściwości analizowanych kompozytów przy statycznym zginaniu. Oznaczenia poszczególnych kompozycji zestawiono w tabeli 4.4. Wytrzymałość na zginanie kompozytów z napelniającami jest wyższa niż wytrzymałość na zginanie czystej żywicy, z wyjątkiem kompozytu zawierającego 1 cz. wag. organobentonitu. Napelniacze uznawane powszechnie za nanonapelniacze (modyfikowane bentonity) pozwalają otrzymać kompozyty o wytrzymałości na zginanie zbliżonej do wytrzymałości kompozytów zawierających tradycyjne napelniacze, jak talk czy kreda. Można zatem przyjąć, że stosowane nanonapelniacze wpływają na wytrzymałość na zginanie w podobnym stopniu jak napelniacze tradycyjne. Należy także zauważyć, że w badanym zakresie udziałów (1 i 5 cz. wag.) większy udział napelniacza nie zawsze oznacza wyższą wytrzymałość na zginanie. Moduł sprężystości przy zginaniu oscyluje wokół wartości charakterystycznej dla niemodyfikowanej żywicy (tj. ok. 2750 MPa) i nie zależy od rodzaju i ilości stosowanego napelniacza (choć w większości przypadków moduł przy zginaniu jest minimalnie większy dla kompozytów zawierających 5 cz. wag. napelniacza) [47].

Tabela 4.4. Opis skrótów stosowanych do oznaczenia napelniaczy [47]

Rodzaj napelniacza	Opis
0	Kompozyt bez napelniacza
OB	Kompozyt zawierający organobentonit
RM2D	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Kamin RM2D-50/A
PQ-2	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Barquat PQ-2
RMR50	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Kamin RMR-50
MB-50	Kompozyt zawierający bentonit modyfikowany za pomocą środka Barquat MB-50
K	Kompozyt zawierający kredę
T	Kompozyt zawierający talk



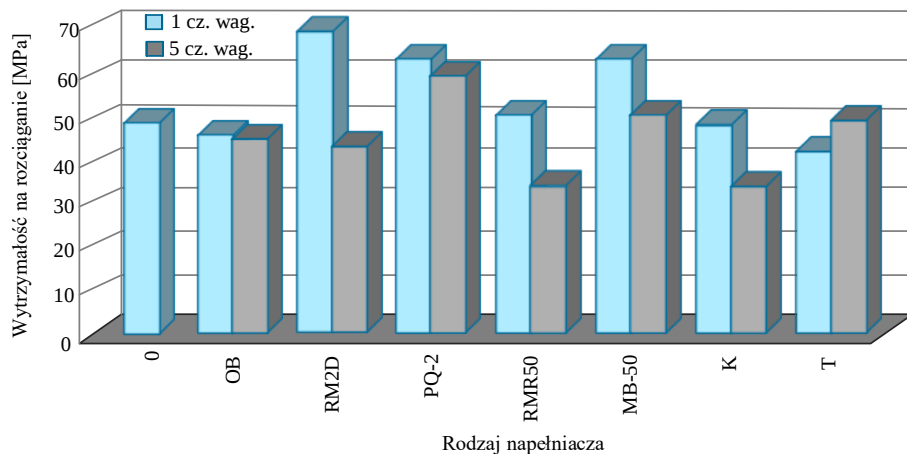
Rys. 4.17. Wytrzymałość na zginanie kompozytów zawierających 1 i 5 cz.wag. różnych napelniaczy [47]



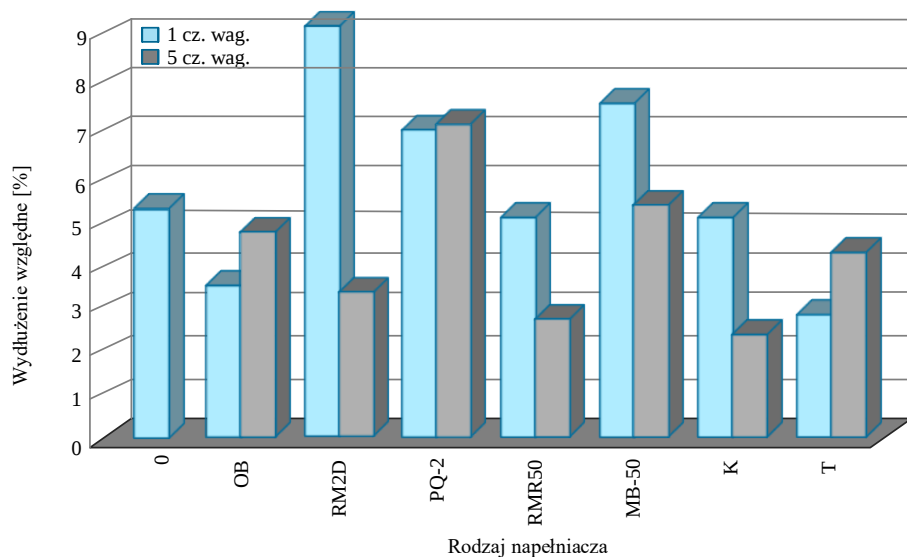
Rys. 4.18. Moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów zawierających 1 i 5 cz.wag. różnych napelniaczy [47]

- Wytrzymałość na rozciąganie (rys. 4.19, rys. 4.20). Wytrzymałość na rozciąganie wzrasta tylko dla niektórych z badanych kompozytów. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z klasycznymi napelniaczami: kredą i talkiem pozostaje na poziomie wytrzymałości żywicy lub poniżej tej wytrzymałości. Ciekawy jest fakt, że niemal dla wszystkich badanych kompozytów wyższą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się

układy z mniejszą zawartością napelniacza (1 cz. wag.). Podobnie jak w przypadku zginania, dodatek napelniaczy prawie nie wpływa na moduł sprężystości przy rozciąganiu (rys. 4.20). Wyjątkiem są tutaj oba kompozyty zawierające talk, dla których moduł przy rozciąganiu wzrasta [47].

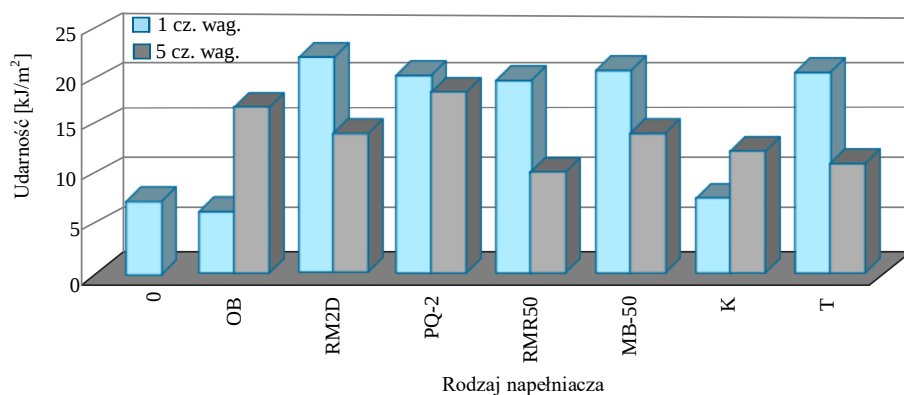


Rys. 4.19. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napelniaczy [47]

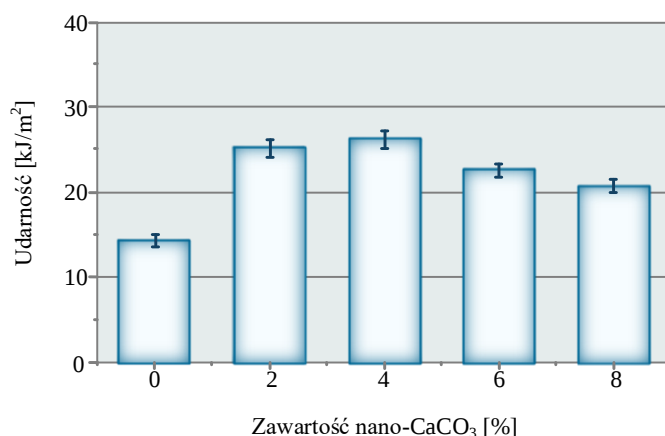


Rys. 4.20. Wydłużenie względne przy rozciąganiu kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napelniaczy [47]

- **Udarność** (rys. 4.21, rys. 4.22). Udarność większości badanych kompozycji jest większa niż udarność żywicy niemodyfikowanej. Wzrost udarności jest znaczny i wynosi od ok. 50% do powyżej 200%, przy czym najlepszą udarnością charakteryzują się układy zawierające 1 cz. wag. modyfikowanych bentonitów oraz talku [47]. Wyniki badania udarności nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 z różnymi zawartościami nano- CaCO_3 pokazano na rysunku 4.22. Widać wyraźnie, że wytrzymałość ta znacząco zwiększała się po dodaniu nano- CaCO_3 . Udarność w czystym układzie epoksydowym wynosiła $14,3 \text{ kJ/m}^2$, ale po dodaniu nano- CaCO_3 uzyskano wartość co najmniej 44% wyższą [45].

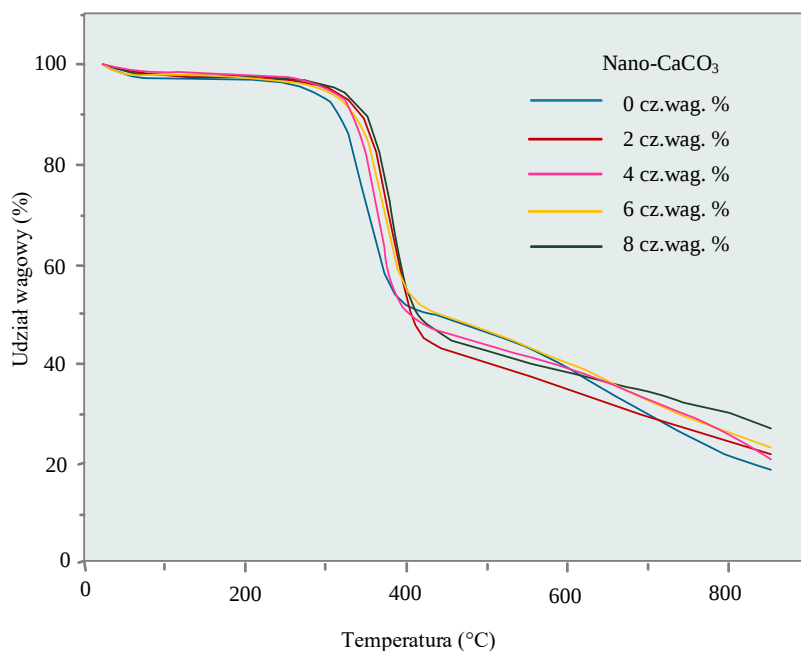


Rys. 4.21. Udarność kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napelniaczy [47]



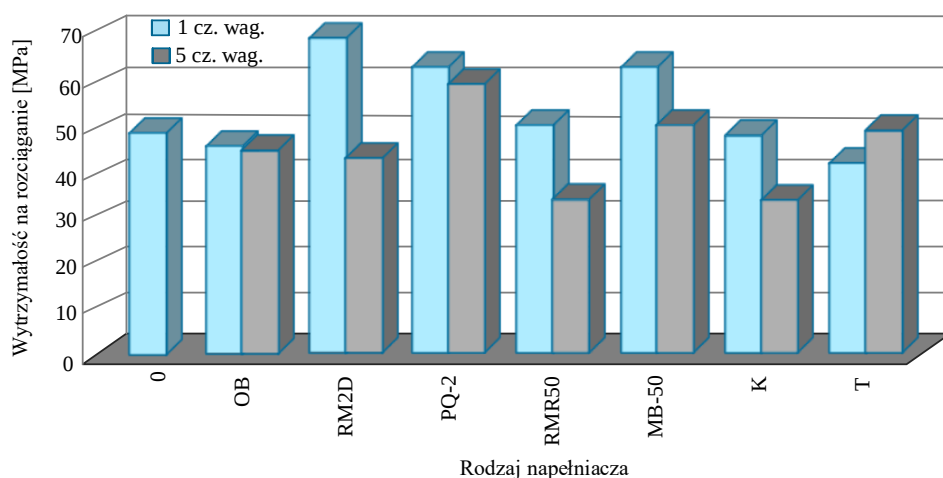
Rys. 4.22. Wpływ zawartości nano- CaCO_3 na udarność nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 [45]

- Stabilność termiczna (rys. 4.23). Na podstawie badań stabilności termicznej i współczynnika rozszerzalności cieplnej nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 zaobserwowano, że nanokompozyty wykazywały większą stabilność termiczną niż czyste żywice epoksydowe. Można to przypisać dodaniu nano- CaCO_3 do matrycy epoksydowej, zwiększając tym samym powierzchnię styku z podłożem między cząsteczkami nano- CaCO_3 a matrycą epoksydową, co z kolei prowadzi do zwiększenia absorpcji energii cieplnej podczas rozkładu nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 [45, 85].



Rys. 4.23. Termogramy TGA nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 jako funkcja zawartości nano- CaCO_3 [85]

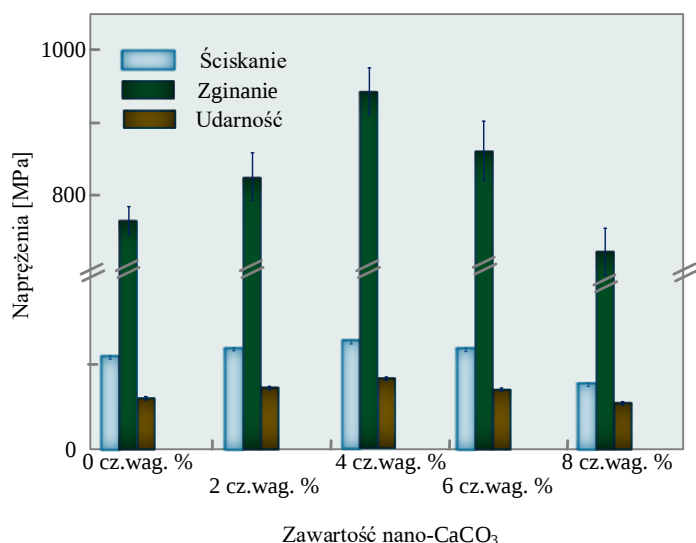
- Wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności, moduł Younga (rys. 4.24). Na podstawie przedstawionych wyników badań można zauważyć, że wytrzymałość na rozciąganie wzrasta tylko dla niektórych z kompozytów zawierających węglan wapnia. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów z klasycznymi wypełniaczami: kredą i talkiem pozostaje na poziomie wytrzymałości żywicy lub poniżej tej wytrzymałości.



Rys. 4.24. Wytężalność na rozciąganie kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy [47]

Według autorów [47] ciekawy jest fakt, że niemal dla wszystkich badanych kompozytów wyższą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się układy z mniejszą zawartością napełniacza (1 cz. wag.). Podobnie jak w przypadku zginania, dodatek napełniaczy prawie nie wpływa na moduł sprężystości przy rozciąganiu. Wyjątkiem są tutaj kompozyty zawierające talk, dla których moduł przy rozciąganiu wzrasta.

- Napreżenia (ściskanie, zginanie, udarność) (rys. 4.25, tabela 4.5). Na podstawie przedstawionych danych, można stwierdzić, że wytrzymałość odlewu wykonanego z żywicy epoksydowej E-51, utwardzacza DDS oraz silanowego środka spajającego KH550 oraz napełniacza w postaci węgla wapnia wzrasta, osiąga maksimum, a następnie stale spada wraz ze wzrostem zawartości nano- CaCO_3 , co wskazuje, że nadmierna ilość cząstek nano- CaCO_3 może negatywnie wpłynąć na wytrzymałość odlewu epoksydowego. Wyniki maksymalnej wytrzymałości na ściskanie, zginanie i udarność wynoszą odpowiednio około 121,95 MPa, 940,57 MPa i 78,39 kJ/m² dla 4 % mas. cząstek nano- CaCO_3 , co może zwiększyć odpowiednio 13,5%, 23,7% i 39,3% dysonans w stosunku do czystego odlewu epoksydowego. Wyniki ten wskazują na fakt, że nanokompozyty takiej konfiguracji mają wyższą wytrzymałość przy niższej zawartości wypełniacza [43].



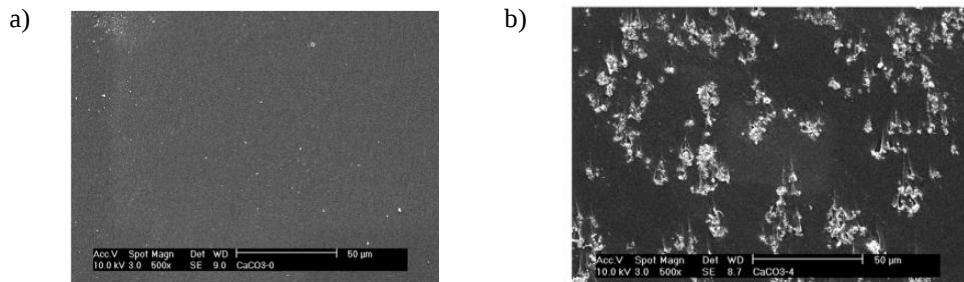
Rys. 4.25. Właściwości mechaniczne czystej żywicy epoksydowej odlewanej i modyfikowanej nano-CaCO₃ [43]

Tabela 4.5. Właściwości wyznaczone w próbie ściskania czystego i nano-CaCO₃/epoksydowego odlewu [43]

Próbka	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Moduł ściskania [GPa]	Odształcenie przy zniszczeniu [mm]	Prace przy zniszczeniu [J]
0 cz.wag. % nano-CaCO ₃	107,41±2,33	2,15±0,13	1,07±0,06	3,97±0,19
2 cz.wag. % nano-CaCO ₃	110,99±4,33	2,17±0,09	1,08±0,04	3,31±0,17
4 cz.wag. % nano-CaCO ₃	121,95±3,13	2,28±0,11	1,86±0,08	8,19±0,23
6 cz.wag. % nano-CaCO ₃	111,08±3,65	2,16±0,08	1,75±0,06	7,09±0,31
8 cz.wag. % nano-CaCO ₃	74,77±4,12	2,09±0,16	1,45±0,07	4,35±0,24

- Struktura materiału (rys. 4.26). Wpływ węglanu wapnia jako napełniacza w postaci cząsteczek nano-CaCO₃ na strukturę materiałów znajdujących zastosowanie jako materiały adhezyjne opisywany jest w literaturze stosunkowo od niedawna [45, 84, 114]. Zdjęcia SEM widoczne poniżej przedstawiają strukturę nanokompozytów wykonanych na bazie

trifunkcjonalnej żywicy epoksydowej (TGPAP) utwardzanej utwardzaczem 4,4-diamonodifenylometanem (DDM), do której wprowadzono 4% mas. nano- CaCO_3 .



Rys. 4.26. Mikrografy SEM nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 (a) 0 lub (b) 4 % mas. nano- CaCO_3 (500 $\times$) [45]

Na podstawie analizy zaprezentowanych zdjęć z SEM nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 , zaobserwowano że obecność cząsteczek CaCO_3 prowadzi do wzrostu odporności na deformację i rozprzestrzenianie się pęknięć, co może być spowodowane zdaniem autorów [45, 84, 114] przez odepoksydowanie cząsteczek, co w następstwie prowadzi do absorpcji większej stopnia energii.

4.6.3. Węgiel

Kolejnym z coraz częściej znajdujących zastosowanie w modyfikacjach fizycznych tworzyw polimerowych i epoksydowych napełniaczem jest węgiel. Dotychczasowo w badaniach [13, 14, 17, 28, 52, 87, 121–123], w tym modyfikowanych kompozycji żywic epoksydowych, napełniacze węglowe były stosowane w postaci nanoczątek grafitu, nanorurek węglowych, jako proszek grafitu, węgiel ortokokosowy, amtarcytowy, węgiel szklisty, a także w postaci włókien węglowych. Ostatnio rozpoczęto stosować napełniacze węglowe w formie bezpostaciowej – sadzy. Zalecana ilość dodatku uzależniona jest od rodzaju dodawanego napełniacza węglowego i waha się w rozbieżnym przedziale 1-20 części wagowych. Dodatek napełniaczy węglowych w kompozycjach żywic epoksydowych wpływa na zmianę wielu właściwości użytkowych i uzależniony jest głównie od postaci, w jakiej ten napełniacz występuje. Zmiany te opisano poniżej.

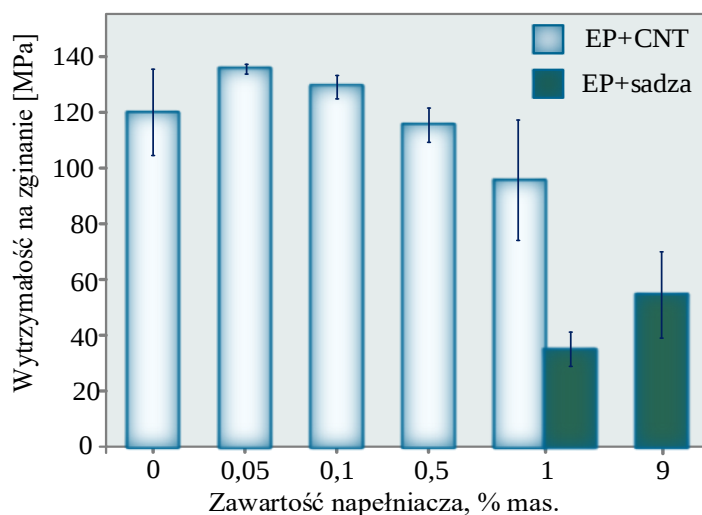
- Właściwości wytrzymałościowe (twardość, uderzalność, ściskanie, odrywanie) (tabela 4.6). Na podstawie danych zestawionych w tabeli poniżej można zauważyć, że węgiel szklisty wpływa na wartości niektórych parametrów mechanicznych [87]. Obecność tego napełniacza w składzie kompozytu zwiększa twardość badanych materiałów. Efekt ten jest

wyraźnie widoczny dla udziału węgla szklanego w ilości 30 części wagowych. Poprawia on również udurowienie kompozytów i dla kompozytu zawierającego 20 cz. wag. tego napelnacza jest ona największa, natomiast powyżej tej zawartości obserwuje się spadek tego parametru. W przypadku wytrzymałości na ściskanie zawartość węgla szklanego w ilości 5 cz. wag. powoduje jej zwiększenie do pewnej wartości, a następnie zdecydowany spadek. Jest on szczególnie zauważalny po przekroczeniu zawartości 20 cz. wag. i dla kompozytu o zawartości 30 cz. wag. węgla szklanego wytrzymałość na ściskanie obniża się o około 30% w porównaniu do próbki o zawartość węgla szklanego w ilości 5 cz. wag. Przy udziale 30 cz. wag. węgla szklanego notuje się około trzykrotne zmniejszenie wytrzymałości na odrywanie, określającej przyczepność kompozytu do materiału podłoża. Według autorów [52, 121–123] pogorszenie niektórych parametrów wytrzymałościowych usieciowanych kompozytów z udziałem amorficznej postaci węgla może wynikać ze zmniejszenia zwilżalności przez osnowę ziaren wszystkich napelnaczy spowodowanej zbyt dużym ich udziałem objętościowym w kompozycie.

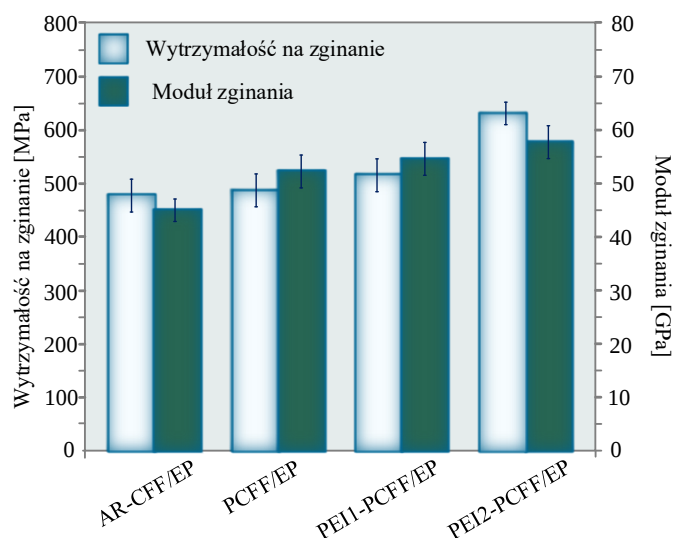
Tabela 4.6. Wpływ węgla szklanego na wybrane właściwości wytrzymałościowe kompozytów metalopolimerowe na osnowie żywicy epoksydowej Epidian 5 (100 cz. wag.), napelnionej proszkiem żelaza - Fe (300 cz. wag.), grafitem (10 cz. wag.) oraz organicznymi włóknami poliamidowymi w postaci pulpy (2 cz. wag.) (WSZ-0) uzupełnionej o węgiel szklany w zmiennych ilościach: 5 cz. wag. (WSZ-5), 10 cz. wag. (WSZ-10), 20 cz. wag. (WSZ-20) i 30 cz. wag. (WSZ-30) [87]

Symbol próbki	Twardość wg Brinella	Udurowienie [kJ/m ²]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Wytrzymałość na odrywanie [MPa]
WSZ-0	230	2,5	95	21,0
WSZ-5	228	2,7	107	18,6
WSZ-10	236	2,8	99	21,1
WSZ-20	242	3,0	91	19,0
WSZ-30	260	2,7	74	6,2

- Wytrzymałość na zginanie (rys. 4.27, rys. 4.28). Na rysunku 4.27 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie dla kompozytów z dodatkiem nanorurek węglowych oraz sadzy [17]. Nanorurki węglowe stosowane jako napelnacz powodowały wzrost wytrzymałości na zginanie (wraz ze wzrostem zawartości wielościennych nanorurek węglowych w polimerze do 0,1% mas.). Dalszy wzrost udziału napelnacza powodował stopniowe obniżanie wytrzymałości kompozytu. W przypadku próbek zawierających 1 i 9% mas. sadzy, wartości wytrzymałości były znacznie niższe niż dla żywicy epoksydowej bez napelnaczy.



Rys. 4.27. Wytrzymałość na zginanie kompozytów z różnymi napelniaczami węglowymi [17]

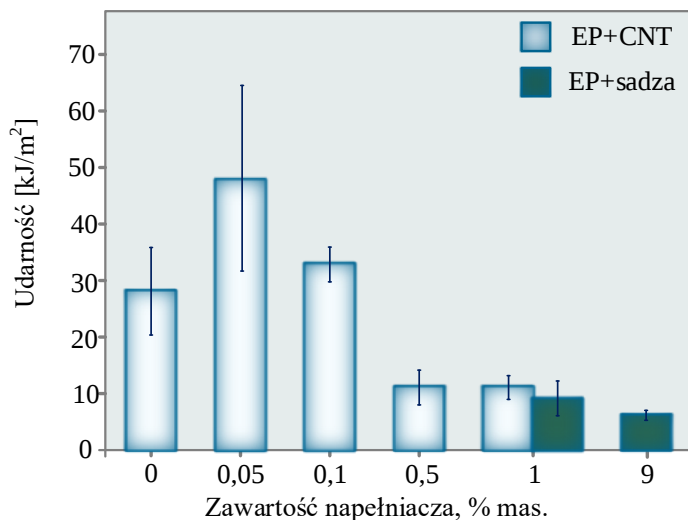


Rys. 4.28. Wytrzymałość na zginanie kompozytu wykonanego z żywicy epoksydowej (EP), polietylenoiminy (PEI) z tkaninami włókna węglowego (CFF) [14]

Na rysunku 4.28 przedstawiono wytrzymałość na zginanie kompozytu wykonanego z żywicy epoksydowej (EP), polietylenoiminy (PEI) z tkaninami włókna węglowego (CFF) [14]. Można zaobserwować, że moduł sprężystości zwiększa się, gdy do matrycy kompozytu dodana jest tkanina

włókna węglowego. Według autorów [13, 14, 28] wynik ten jest zgodny z trendem właściwości zginania i ścinania międzywarstwowego.

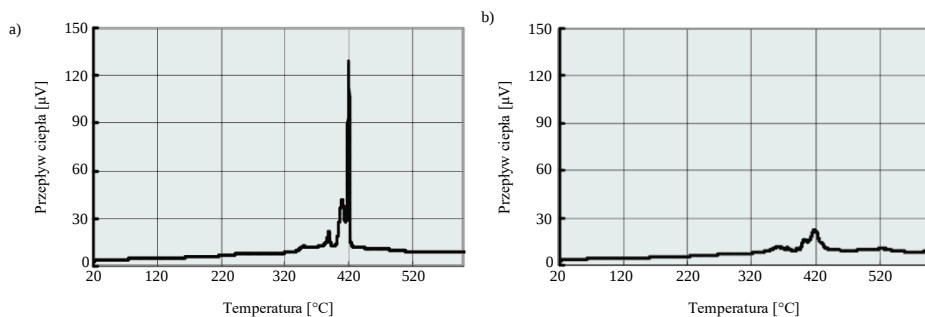
- **Udarność** (rys. 4.29). Na wykresie poniżej przedstawiono wyniki badania udarności kompozytów z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych oraz sadzy. W przypadku nanorurek węglowych zaobserwować można wzrost udarności dla kompozytów do zawartości 0,1% mas. Wraz z dalszym wzrostem masowego udziału napelnacza następowało znaczne obniżenie udarności. Dla próbek z dodatkiem sadzy udarność podobnie znacząco spadała. Różnica w udarności pomiędzy próbką zawierającą 1% a 9% sadzy była niewielka. Według autorów [17] znaczny spadek wytrzymałości mógł być związany nie tylko z obecnością licznych i znacznych rozmiarów pęcherzy powietrza obserwowanych w kompozycie z 9% mas. sadzy, ale również i z zupełnie innym kształtem cząstek sadzy w porównaniu z nanorurkami.



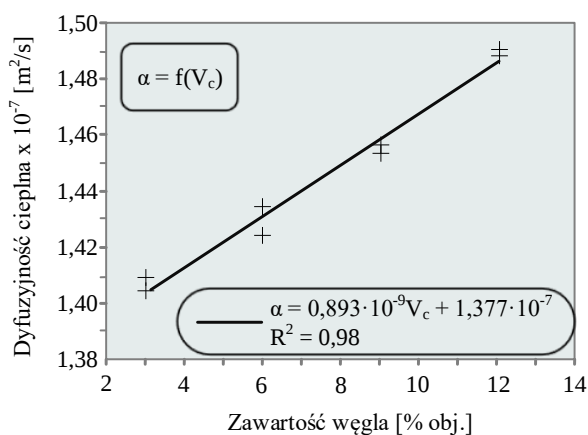
Rys. 4.29. Udarność kompozytów z różnymi napelnierzami węglowymi [17]

- **Właściwości cieplne, dyfuzyjność cieplna** (rys. 4.30 – rys. 4.32). Węgiel szklisty zastosowany jako dodatkowy napelnierz proszkowy kompozytów metalopolimerowych wpływa na przemiany cieplne w kompozytach. Obserwując te zmiany można zauważyć, że obecność węgla szklistego w kompozytach metalopolimerowych stabilizuje je pod względem przemian energetycznych zachodzących w podwyższonej temperaturze. W przypadku próbek modyfikowanych węglem szklistym nie obserwuje się intensywnego piku egzotermicznego w przedziale temperatury

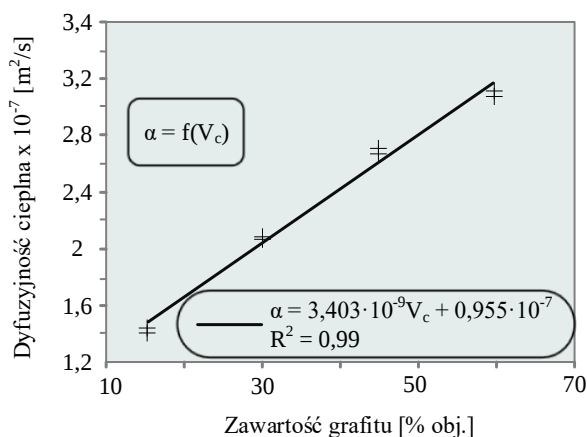
380÷420°C, związanego prawdopodobnie z temperaturą maksymalnej szybkości utlenienia.



Rys. 4.30. Krzywa sygnału DSC: a) kompozytu WSZ-0, b) kompozytu WSZ-20 [87]



Rys. 4.31. Wpływ zawartości proszku węgla antracytowego na dyfuzyjność cieplną kompozytów o osnowie epoksydowej [122, 123]

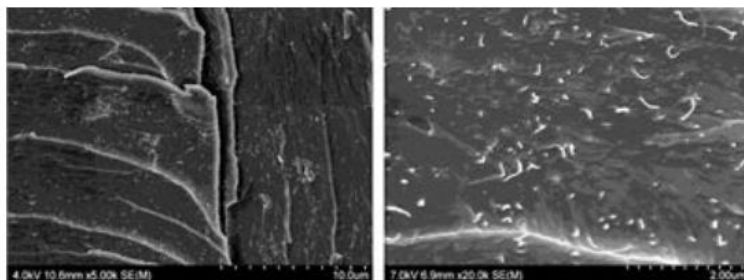


Rys. 4.32. Wpływ zawartości proszku grafitu na dyfuzyjność cieplną kompozytów o osnowie epoksydowej [122, 123]

Analizując wyniki zaprezentowane na rysunkach 4.30, 4.31 oraz 4.32 zauważyć można, że dyfuzyjność cieplna rośnie liniowo wraz ze wzrostem zawartości węgla. W przypadku napelnacza grafitowego zaobserwować można w przybliżeniu dwukrotny wzrost wartości dyfuzyjności cieplnej (od około $1,4$ do około $2,9 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) w rozpatrywanym przedziale zawartości węgla (od 15 do 60% obj.). Natomiast w przypadku proszku węgla antracytowego wzrost wartości dyfuzyjności cieplnej wynosił od około $1,4$ do około $1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ w przedziale zawartości węgla od 3 do 12% obj [87].

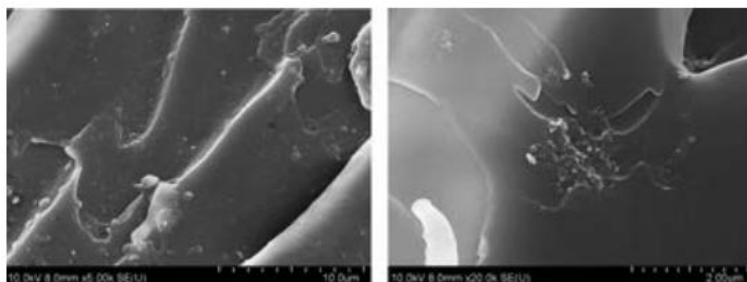
- **Struktura materiału** (rys. 4.33 – rys. 4.36). Nanorurki węglowe charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Ich wytrzymałość na rozciąganie wynosi 11–63 GPa, a moduł Younga 1 TPa. Sadza jest powszechnie używana jako napelnacz do termoplastów i kaucuków, ponieważ zwiększa przewodność elektryczną i umożliwia odprowadzanie ładunków elektrycznych. Zdjęcia SEM widoczne poniżej przedstawiają strukturę kompozytów wykonanych z żywicy EP Biresin CR174 i utwardzacza CH174. Stosunek żywicy do utwardzacza wynosił 100:40. Jako napelnicze zastosowano wielościennie nanorurki węglowe o średniej długości $1,5 \mu\text{m}$, średnicy $9,5 \text{ nm}$ i czystości ok. 90%, oraz sadzę ConductiVe Carbon Black 250, która charakteryzowała się wysoką czystością i zawartością popiołu poniżej 0,01%. Zdjęcia te były wykonane przy kilku powiększeniach [17]. Przy powiększeniu 50x widoczne są pęcherze powietrza o rozmiarach dochodzących nawet do $0,1 \text{ mm}$. Występowanie pęcherzy według autorów było związane ze znacznym wzrostem lepkości po wprowadzeniu nanorurek węglowych, która uniemożliwiły dostateczne odpowietrzenie mieszanki. Przy większych powiększeniach można było

zaobserwować równomierną dyspersję nanorurek węglowych, brak było widocznych aglomeratów.

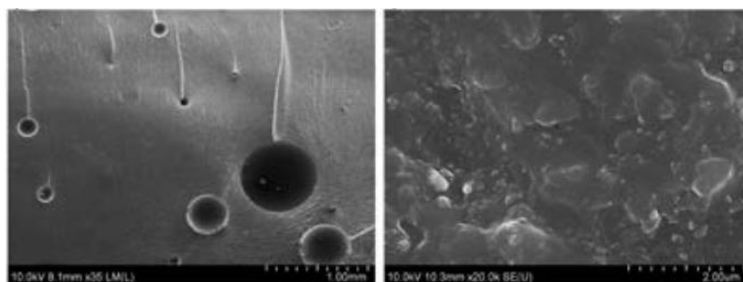


Rys. 4.33. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 1% mas. nanorurek węglowych [17]

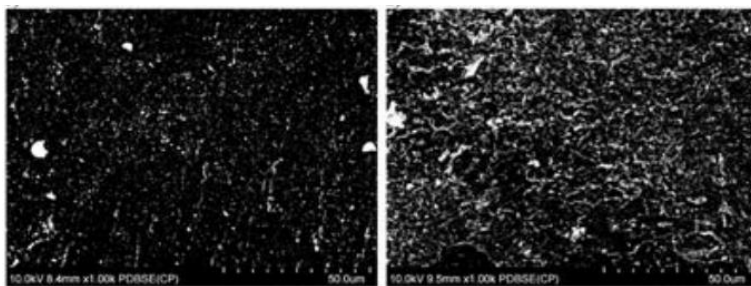
Przedstawiono również strukturę kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej z zawartością odpowiednio 1%, 5% oraz 9% mas. sadzy.



Rys. 4.34. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 1% mas. sadzy [17]



Rys. 4.35. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 5% mas. sadzy [17]



Rys. 4.36. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 9% mas. sadzy [17]

Analizowane obrazy SEM ukazują równomiernie rozprowadzone cząstki sadzy w całej objętości polimeru, jednakże przy mniejszej zawartości widoczne są niewielkie aglomeraty o rozmiarach ok. 2 μm . Zaobserwowana wielkość pojedynczej cząstki sadzy wynosiła ok. 100 nm. W przypadku kompozytów o zawartości 5% mas. wypełniacza zaobserwowano, że cząstki sadzy sedimentują w polimerze w trakcie procesu utwardzania. Na przełomie próbki zawierającej 9% mas. sadzy pojawiły się liczne pęcherze, których rozmiary sięgały nawet 1 mm [17].

5. Klejenie aluminium i stopów aluminium

Aluminium i jego stopy są stosunkowo delikatnymi materiałami, co sprawia, że zastosowanie innego niż klejenie łączenia mogłoby uszkodzić powierzchnię. Klejenie jest najlepszą metodą spajania tego rodzaju materiałów. Klejenie aluminium pozwala również uzyskać dużo większą estetykę w klejonych powierzchniach. Podczas wykonywania połączeń klejowych konieczne jest zapoznanie się z wieloma zagadnieniami technologii klejenia oraz przestrzeganie wytycznych odnoszących się do rodzaju wykonywanego połączenia i materiału z jakiego jest ono wykonywane. Niezwykle istotna jest znajomość rodzaju i właściwości łączonych elementów; bowiem to one decydują m.in. o przygotowaniu powierzchni oraz rodzaju zastosowanego kleju do wykonania połączenia.

5.1. Zastosowanie połączeń klejowych aluminium i stopów aluminium

Stopy aluminium, zaraz obok stopów żelaza, są najbardziej rozpowszechnionymi materiałami konstrukcyjnymi. Ze względu na unikatowe właściwości, bardzo często i chętnie wykorzystywane są w wielu gałęziach przemysłu [18, 24, 99, 107]. W tabeli 5.1 zaprezentowano przegląd obecnie najczęściej stosowanych w dziedzinie budowy i eksploatacji maszyn stopów aluminium wraz z ich kluczowymi właściwościami i obszarem zastosowań, w aspekcie połączeń klejowych wykonywanych za pomocą tych stopów.

Tabela 5.1. Blachy ze stopów aluminium stosowane w budowie i eksploatacji maszyn, ich właściwości oraz zastosowanie [48, 96]

Rodzaj stopu	Właściwości użytkowe	Zastosowanie połączeń klejowych wybranych stopów
EN AW-1050A	• Bardzo dobrą odporność korozyjną. • Bardzo dobrą formowalność. • Wysoka przewodność cieplna i termiczna. • Dobra spawalność i podatność na anodowanie.	• W procesie produkcji folii spożywczej oraz pojemników dla przemysłu spożywczego. • Jako wymienniki ciepła, odbłyśniki, osłony samochodowe. • Zastosowania architektoniczne. • W produkcji transformatorów.
EN AW-1070A	• Aluminium niestopowe o wysokiej czystości i dobrej odporności na korozję. • Dobra podatność na formowanie na zimno.	• Do wyrobu tub i puszek, np. do past do zębów, żywności i preparatów chemicznych.
EN AW-2017A	• Dobre właściwości wytrzymałościowe - wysoka wytrzymałość na rozciąganie, wysoka wytrzymałość zmęczeniowa. • Średnio odporny na korozję. • Dobra spawalność.	• Produkcja elementów konstrukcyjnych samolotów. • Produkcja części do budowy maszyn, sprzętu wojskowego oraz podzespołów dla przemysłu motoryzacyjnego.

Tabela 5.1. cd. Blachy ze stopów aluminium stosowane w budowie i eksploatacji maszyn, ich właściwości oraz zastosowanie [48, 96]

EN AW-5005 EN AW-5005A	• Wysokie właściwości wytrzymałościowe. • Łatwo spawalne. • Dobra formowalność - szczególnie w stanach miękkich. • Doskonała odporność na korozję, również w atmosferze wody morskiej.	• Stosowany w budownictwie i przemyśle morskim. • Budowa zbiorników ciśnieniowych. • Przemysł samochodowy, przy produkcji elementów karoserii. • Jako dekoracyjny materiał anodowany w zastosowaniach fasadowych. • Przy produkcji opakowań.
EN AW-6082	• Wysoka wytrzymałość mechaniczna, udurowalność i dobra odporność na korozję. • Słabo nadaje się do anodowania dekoracyjnego. • Wysoka podatność w procesie polerowania. • Średnią wytrzymałość zmęczeniową. • Dobra podatność w obróbce skrawaniem.	• Produkcja elementów nośnych, ciężarów, autobusów, przyczep, statków, dźwigów, wagonów kolejowych, mostów, barier zabezpieczających, elementów zbiorników, układów hydraulicznych, urządzeń górniczych, masztów, belek, elementów łodzi i statków. • Szerokie zastosowanie w przemyśle stocznym.
EN AW-7020	• Wysoka wytrzymałość zmęczeniowa. • Wysoka podatność do spawania oraz obróbki skrawaniem. • Niska obrabialność plastyczna, podczas której mogą występować pęknięcia i złuszczenia.	• Elementy konstrukcji spawanych, które charakteryzują się wysoką wytrzymałością: – elementy nośne mostów, – dźwigi i podnośniki, – pojazdy, – belki w konstrukcjach dachowych, – fasady okien, – bariery zabezpieczające.
EN AW-7075	• Wysoka wytrzymałość mechaniczna - porównywalną do stali konstrukcyjnych. • Bardzo wysoka wytrzymałość zmęczeniowa. • Dobra obrabialność w obróbce skrawaniem, także głębokich wybrań. • Średnia odporność na korozję. • Dobra podatność w procesie polerowania oraz obróbki elektroerozyjnej.	• Stosowany na formy rozdmuchowe, formy na tworzywa piankowe. • Produkcja elementów tłoczników, wykrojników i wysoce obciążonych części maszyn. • W przemyśle lotniczym, na mocno obciążone elementy konstrukcyjne. • W produkcji sprzętu sportowego.
EN AW-2011	• Bardzo dobra skrawalność. • Wysoka wytrzymałość. • Niska odporność na korozję.	• Używane w obróbce na automatach obróbkowych (tzw. stop automatowy).

Tabela 5.1. cd. Blachy ze stopów aluminium stosowane w budowie i eksploatacji maszyn, ich właściwości oraz zastosowanie [50, 100]

EN AW-2014	• Bardzo wysoka wytrzymałość. • Niska odporność na korozję. • Bardzo słaba spawalność.	• W konstrukcjach wymagających dużej wytrzymałości, gdzie ryzyko wystąpienia korozji jest małe.
EN AW-2024	• Bardzo wysoka wytrzymałość. • Wysoka wytrzymałość zmęczeniowa • Niska odporność na korozję. • Niska podatność do spawania. • Niska odporność na utlenianie. • Trudnoobrabialny.	• W konstrukcjach wymagających dużej wytrzymałości, ale gdzie ryzyko wystąpienia korozji jest małe. • Stosowany często jako zamiennik dla stopu EN AW-6061 w przemyśle lotniczym. • Wykorzystywany w elementach, w których wymagany jest dobry stosunek wytrzymałości do wagi. • Powszechnie stosowany w inżynierii. • Do produkcji: elementów wyposażenia samolotów, przekładni, wałków i śrub, części komputerowych, sprzęgieł, tłoków, przekładni ślimakowych, części zaworów hydraulicznych, części rakiet i amunicji. • Wyrób sprzętu ortopedycznego.
EN AW-3003 EN AW-3103	• Wysokie parametry wytrzymałościowe. • Dobra plastyczność. • Bardzo dobra odporność korozyjna. • Wysoka podatności do spawania.	• W przemyśle samochodowym. • W produkcji wymienników ciepła. • W procesie produkcyjnym opakowań (produkcja puszek, pojemników do artykułów spożywczych). • W przemyśle budowlanym (produkcja kątowników podtynkowych, listew cokołowych, paneli kompozytowych oraz jako wsad do lakierowania).
EN AW-6061	• Dobre właściwości mechaniczne. • Dobra spawalność. • Dobra odporność korozyjna	• Przemysł lotniczy (do budowy skrzydeł, pokryw silników, stateczników). • Przemysł morski (do budowy kadłubów, pojemników dla nurków). • Przemysł samochodowy. • Przemysł spożywczy (produkcja puszek na napoje i żywność). • Do budowy ram rowerowych, kołowrotków wędkarskich.
EN AW-8011A	• Bardzo dobra formowalność ze względu na drobnoziarnistą strukturę. • Dobre właściwości wytrzymałościowe.	• W produkcji elementów wymienników ciepła. • Produkcja wyposażenia w przemyśle spożywczym - folii spożywczej, pojemników, tacek, opakowań, zakrętek. • Wyrób elastycznych przewodów wentylacyjnych.

W trakcie opracowania niniejszej pracy, analizowano konstrukcje wykonane z blachy ze stopu aluminium EN AW 2024 T3. Stop ten cechuje się szerokim wachlarzem możliwości, w związku z czym połączenia klejowe wykonane przy jego użyciu znajdują zastosowanie w takich dziedzinach przemysłu jak:

- przemysł lotniczy – na poszycia skrzydeł i kadłuba, części osprzętu lotniczego, żebra chłodzące, cięgła sterowania, części złączne do samolotów (śruby, wkręty i nakrętki), ramy siedzeń i pokryw wewnątrz samolotów, bariery ochronne, podpory i kolumny sterów, jak również znajduje zastosowanie w budowie paralotni, a dokładniej ramion sterownicy,
- przemysł motoryzacyjny - koła samochodów ciężarowych, elementy nadwozia i karoserii, elementy wyposażenia,
- przemysł medyczny – głównie w produkcji sprzętu ortopedycznego,
- przemysł maszynowy – na części maszyn obrabianych skrawaniem, tłoki, przekładnie ślimakowe czy uszczelki z lachy platerowanej,
- przemysł budowlany – w elementach konstrukcji budowlanych,
- przemysł kosmiczny – przy produkcji amatorskich konstrukcji raket i w elementach silników, gdzie ważna jest odporność na oddziaływanie wysokiej temperatury,
- przemysł komputerowy – w produkcji części komputerowych,
- przemysł zbrojeniowy – na części amunicji,
- przemysł morski i okrętowy – przy produkcji wyposażenia okrętów,
- przemysł hydrauliczny – dławiki zaworów hydrantowych, części zaworów hydraulicznych.

5.2. Sposoby przygotowania powierzchni aluminium i stopów aluminium do procesu klejenia

Powierzchnie aluminium i stopów aluminium najczęściej poddaje się obróbkom chemicznym i elektrochemicznym [1, 18, 109]. Często stosowaną obróbką jest anodowanie, chromianowanie oraz fosforowanie. Ponadto można zastosować nakładanie powłoki z tworzyw polimerowych, stosując technologię składającą się z odtłuszczania, trawienia, płukania oraz nakładania powłok polimerowych. Oczywiście pierwszą operacją w procesie przygotowania powierzchni aluminium i stopów aluminium jest odtłuszczanie, które może być realizowane z użyciem różnych technik oraz środków odtłuszczających. Do przygotowania powierzchni aluminium oraz stopów aluminium można zastosować różne procedury [109].

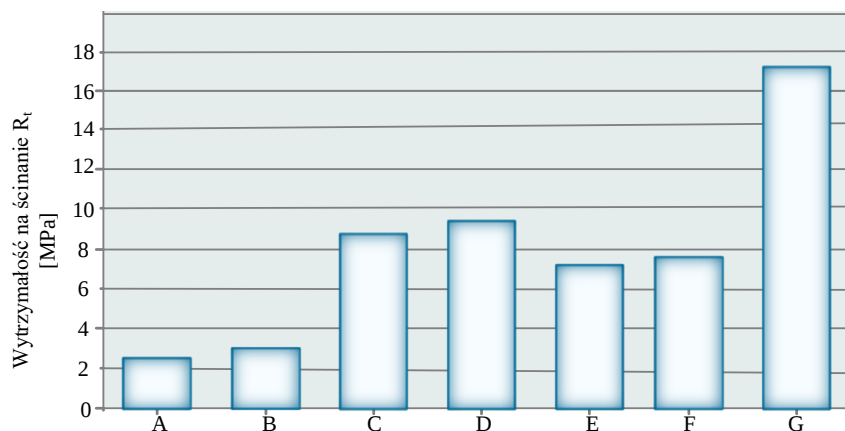
Najczęściej stosowaną obróbką jest obróbka mechaniczna. Jest ona realizowana z użyciem ściernych narzędzi nasypowych. Dzięki niej następuje rozwinięcie geometryczne powierzchni, które istotnie wpływa na wzrost adhezji mechanicznej, co ma związek ze wzrostem czynnej powierzchni styku kleju z materiałem łączonym. Podczas stosowania obróbki mechanicznej kluczowym aspektem jest odpowiedni dobór wielkości ziarna. Zbyt małe ziarno może powodować rozymywanie zanieczyszczeń po powierzchni, natomiast ziarno grube powoduje

tworzenie zbyt głębokich rys, co może być przyczyną zmian właściwości warstwy wierzchniej. Proces obróbki mechanicznej powinien składać się z obróbki ścierniej oraz odtłuszczania, mającego na celu usunięcie kurzu, pyłu, tłuszczów i smarów oraz innych zanieczyszczeń. Odtłuszczanie można zrealizować stosując trichloroetylen, aceton, czterochlorek węgla, benzynę ekstrakcyjną lub inne środki emulgujące zanieczyszczenia.

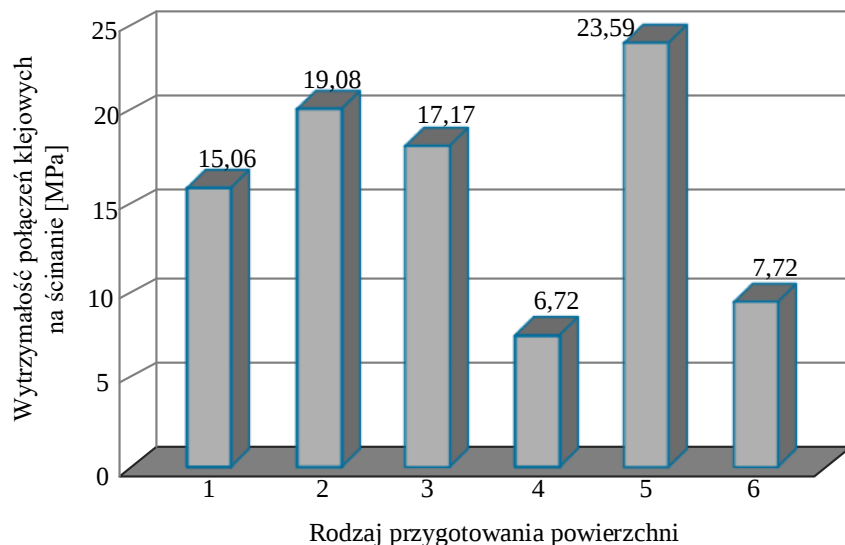
Wśród obróbek mechanicznych, jako najkorzystniejszą, zaleca się stosowanie piaskowania, natomiast najmniej korzystne jest stosowanie obróbki mechanicznej za pomocą gruboziarnistych płócien ściernych [101]. Podczas piaskowania zaleca się wykorzystanie jako ścierniwa tlenku glinu, węglika krzemu oraz kwarcu, które ze względu na nieregularny kształt i ostre krawędzie, skutecznie nadają określoną chropowatość obrabianej powierzchni. Nie należy stosować w przypadku aluminium i jego stopów ścierniwa w postaci perełek szklanych, porcelanowych lub śrutu metalowego, gdyż powodują one jedynie powierzchniowy zgniot. W wielu przypadkach zaleca się, aby po przygotowaniu powierzchni, w czasie nieprzekraczającym pół godziny, przystąpić do operacji nakładania kleju na łączone powierzchnie. W innym przypadku przygotowane powierzchnie należy pokryć powłoką wstępną [12].

Wytrzymałość adhezyjna spoiny połączenia klejowego istotnie zależy od stanu fizyczno-chemicznego warstw wierzchnich klejonych powierzchni, który może być różny w zależności od obróbki jakiej ta warstwa została poddana, co można zaobserwować na podstawie wyników zaprezentowanych na rysunku 5.1 [35]. Dzięki zastosowaniu odpowiedniej dla danego materiału obróbki powierzchniowej można spodziewać się wzrostu aktywności fizycznej powierzchni, a rozwinięcie powierzchni elementów przeznaczonych do klejenia może umożliwić pozbycie się tzw. „słabych warstw granicznych”, zwiększenie chropowatości powierzchni, tworzenie specyficznych wiązań chemicznych lub homogenizację powierzchni, co w następstwie może skutkować, np. poprawą powtarzalności wyników badań [35, 89, 110].

Znaczący wpływ obróbki mechanicznej na wytrzymałość połączeń klejowych można zaobserwować w wynikach badań publikowanych w dotychczasowych opracowaniach [35, 101, 105], co zaprezentowano również na rysunku 5.2.



Rys. 5.1. Wpływ sposobu przygotowania powierzchni blach gatunku PA7 na wytrzymałość na ścinanie klejowej masy regeneracyjnej Belzona 1221: A – schropowacenie papierem ściernym nr 150 i mycie benzyną, B – schropowacenie papierem ściernym nr 150 i mycie odtłuszcaczem firmowym, C – piaskowanie gruboziarnistym elektrokorundem i mycie odtłuszcaczem firmowym, D – piaskowanie drobnoziarnistym elektrokorundem i mycie odtłuszcaczem firmowym, E – piaskowanie gruboziarnistym elektrokorundem za pomocą pistoletu laboratoryjnego i mycie odtłuszcaczem firmowym, F – piaskowanie drobnoziarnistym elektrokorundem za pomocą pistoletu laboratoryjnego i mycie odtłuszcaczem firmowym, G – trawienie zgodnie z PN-69/C-89300 [35]



Rys. 5.2. Wytrzymałość połączeń klejowych blach ze stopu aluminium 2024 po różnych sposobach przygotowania powierzchni: 1 – odtłuszczenie, 2 – piaskowanie, 3 – szlifowanie, 4 – trawienie, 5 – anodowanie, 6 – chromianowanie [101]

Na podstawie wyników zaprezentowanych na rysunku 5.2 można zauważyć, że w przypadku stopu aluminium, lepsze rezultaty w odniesieniu do wytrzymałości połączeń, można uzyskać stosując obróbkę elektrochemiczną. Jednak dobierając obróbkę powierzchniową należy mieć na względzie, oprócz właściwości materiału, z jakiego wykonywane jest połączenie, również wymiary i kształt konstrukcji. Wynika to z takich czynników, jak np. koszty czy złożoność procesu. Obróbka mechaniczna będzie relatywnie tańsza oraz mniej inwazyjna i mniej szkodliwa jako sposób przygotowania powierzchni od obróbki elektrochemicznej. Należy podkreślić, że np. niewłaściwy skład kąpieli trawiącej, jak również zbyt długi czas trawienia przyczyniają się do dużej porowatości warstewki konwersyjnej, co w następstwie może pogorszyć odporność korozyjną.

5.3. Rodzaje klejów do klejenia aluminium i stopów aluminium

Klejenie aluminium jest skomplikowanym procesem, gdyż zastosowanie niewłaściwego kleju może skutkować niepowodzeniem. Wynika to z faktu, że aluminium jest materiałem, który szybko się utlenia i z tego powodu kleje traktowane jako środki uniwersalne mogą wykazywać brak przylegania do powierzchni elementów aluminiowych.

Według wskazań zarówno producentów jak i specjalistów w dziedzinie klejenia do klejenia aluminium najlepiej sprawdzają się kleje epoksydowe. Jako klej do aluminium mogą posłużyć również kleje anaerobowe [16, 75]. Z kolei do klejenia jedynie małych powierzchni może sprawdzić się klej cyjanoakrylowy.

Kleje epoksydowe występują zwykle jako kleje dwuskładnikowe, w przypadku których miesza się dwa monomery: żywicę i utwardzacz. W klejach dwuskładnikowych, utwardzających się przez poliaddycję, wiązanie następuje w zależności od utwardzacza po kilku, kilkunastu minutach lub 2 godzinach (dla dużych powierzchni). Utwardzone spoiny klejowe epoksydowe są odporne na działanie wody, benzyny, olejów mineralnych, wodnych roztworów soli i kwasów. Nie są odporne natomiast na działanie substancji utleniających i takich rozpuszczalników jak: ketony, estry, chloropochodne.

Kleje anaerobowe są to kleje jednoskładnikowe o różnym stopniu lepkości. Nie ulegają polimeryzacji, dopóki mają kontakt z tlenem z otaczającego powietrza. Dopiero po odcięciu dostępu tlenu z powietrza oraz w kontakcie z metalową powierzchnią łączonych elementów dochodzi do ich utwardzania. Jony metalu w obecności kleju działają katalizująco. Jednak w przypadku stosowania klejów anaerobowych do klejenia aluminium i jego stopów, należy pamiętać, że zalicza się ono do materiałów pasywnych, w związku z czym, aby kleić materiały tego rodzaju, należy przed nałożeniem kleju, nanieść na jedną lub dwie klejone powierzchnie ciekłe aktywatory.

Kleje cyjanoakrylowe wytwarzane są bez rozpuszczalnika i znane są pod nazwą klejów „sekundowych”, ponieważ utwardzają się w ciągu kilku, kilkunastu sekund. Z tego względu nadają się tylko do klejenia małych powierzchni, nie

przekraczających 1 cm^2 . Pobierają przy utwardzaniu chemicznym wilgoć z powietrza, co doprowadza do ich polimeryzacji. Zwykle wystarcza do tego powietrze o wilgotności względnej w granicach $40 \div 60\%$.

W literaturze najczęściej wykorzystywanymi klejami do łączenia elementów wykonanych ze stopu aluminium są właśnie kleje epoksydowe [32, 99, 100]. Brak jest jednak publikacji, które podejmowały analizę porównawczą właściwości połączeń klejowych aluminium i jego stopów przy użyciu klejów różnego typu.

6. Podsumowanie i wnioski

Ideę modyfikacji fizycznej kompozycji klejowych w stanie utwardzonym traktowanym jako tworzywa polimerowe stanowi nadanie tym kompozycjom nowych właściwości oraz cech użytkowych. Rezultaty, w postaci mierzalnych cech wytrzymałościowych czy fizycznych, uzależnione są od wielu czynników, wśród których można wyróżnić rodzaj zastosowanych składników kompozycji klejowej, rodzaj i zawartość wykorzystanego napełniacza, jak i sposób przygotowania tej kompozycji. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na fakt, że materiały polimerowe, którymi są również kleje w stanie utwardzonym są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu jako materiały konstrukcyjne. Wynika to z wielu czynników, wśród których można wymienić możliwość uzyskiwania określonych, pożądanych właściwości, właśnie poprzez dodanie odpowiednich napełniaczy. Ponadto, dotychczasowe publikacje przedstawiają wyniki badań wskazujące na istnienie optymalnej zawartości napełniacza, przy której uzyskuje się najkorzystniejsze właściwości kleju i samych połączeń.

Żywice epoksydowe, które są głównym składnikiem kompozycji klejowych będących jednym z przedmiotów niniejszej pracy, są jednym z częściej stosowanych w przemyśle surowcem do produkcji klejów. Kleje epoksydowe są stosowane do klejenia elementów codziennego użytku, ale również w technologii klejenia elementów, które narażone są na duże obciążenia, np. w lotnictwie. I skoro modyfikacja fizyczna wpływa na „ulepszenie” właściwości kompozycji klejowych w stanie utwardzonym traktowanych jako tworzywa konstrukcyjne, to czy wprowadzenie napełniacza do kompozycji klejowych może również „ulepszyć” rezultaty połączeń klejowych ukonstruowanych za ich pomocą? Analizując źródła literaturowe można wnioskować, że napełniacze mogą mieć pozytywny wpływ na właściwości zarówno mechaniczne jak i fizyczne samych klejów jak i połączeń, w których modyfikowane kompozycje klejowe są stosowane.

Na podstawie przedstawionej analizy źródeł literaturowych można zaobserwować, że w publikacjach poruszana jest głównie problematyka obejmująca modyfikację fizyczną samych kompozycji klejowych, jednak brakuje informacji dotyczących modyfikowanych kompozycji klejowych z punktu widzenia technologii klejenia. Czy modyfikowane kompozycje klejowe epoksydowe, traktowane jako kleje z przeznaczeniem do klejenia metali będą charakteryzowały się poprawą określonych właściwości? Można spodziewać się, że podobnie jak w przypadku modyfikowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, traktowanych jako tworzywo konstrukcyjne, na uzyskiwane właściwości będzie mieć wpływ rodzaj zastosowanego napełniacza, jego zawartość, sposób wprowadzenia do żywicy, odpowiednie zdyspergowanie, itp.

W mojej ocenie dostępna literatura nie zajmuje się tematem modyfikacji fizycznej kompozycji klejowych w pełnym zakresie. Wiedza o parametrach wytrzymałościowych i użytkowych połączeń klejowych, wykonanych przy użyciu

modyfikowanych klejów jest nadal niewystarczająca. Nie ma również precyzyjnie określonej zależności pomiędzy właściwościami zmodyfikowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, a prognozowaną wytrzymałością połączeń klejowych wykonanych za pomocą tych kompozycji. Dlatego też przewidziana jest kontynuacja opracowania, poszerzona o własne badania doświadczalne, których celem będzie określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji epoksydowych napełniaczami na wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe zmodyfikowanych kompozycji klejowych epoksydowych w aspekcie zastosowania ich, jako nowoczesnych klejów odznaczających się „lepszymi” właściwościami w porównaniu z niemodyfikowanymi epoksydowymi kompozycjami klejowymi. Znajomość tego rodzaju zagadnień mogłaby ułatwić prawidłowe i powszechniejsze stosowanie połączeń klejowych z fizycznie modyfikowanymi spoinami w procesie projektowania i produkcji maszyn, statków powietrznych, pojazdów czy też innych urządzeń technicznych.

Literatura

1. Adams R.D., Comyn J., Wake W.C., *Structural adhesive joints in engineering*. Londyn, wyd. Chapman & Hall, 1997.
2. Association of Plastics Manufacturers, *Bisphenol A and Material Benefits – Fact Sheet Material Benefits*. PlasticsEurope. 2011.
3. Biruk-Urban K., Kuczmazewski J., *Badania charakterystyki sigma(epsilon) dla żywicy epoksydowej epidian 57 modyfikowanej nanobentonitem*. Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją, 12, 2012, s. 25–31.
4. Biruk-Urban K., Kuczmazewski J., *Badania wytrzymałości połączeń klejowych w podwyższonej temperaturze po modyfikacji żywicy epoksydowej montmorylonitem*. Przetwórstwo Tworzyw, 18, 2012, s. 414–417.
5. Biruk-Urban K., Kuczmazewski J., *Modyfikacja klejów epoksydowych w aspekcie ich właściwości cieplnych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 2, 2013, s. 31–34.
6. Bittmann B., Hauptert F., Schlarb A.K., *Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin*. Ultrasonics Sonochemistry, 16, 2009, s. 622–628.
7. Brack N., Rider A.N., *The influence of mechanical and chemical treatments on the environmental resistance of epoxy adhesive bonds to titanium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 48, 2014, s. 20–27.
8. Brockmann W. ed., *Adhesive bonding: materials, applications and technology*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
9. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P., *Żywice epoksydowe*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1982.
10. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.
11. Broughton B., Gower M., *Measurement Good Practice Guide No. 47 – Preparation and Testing of Adhesive Joints*. United Kingdom, NPL Materials Centre National Physical Laboratory, 2001.
12. Cagle Ch.V., *Kleje i klejenie*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1977.
13. Chen Q., Zhao Y., Zhou Z., Rahman A., Wu X.-F., Wu W., Xu T., Fong H., *Fabrication and mechanical properties of hybrid multi-scale epoxy composites reinforced with conventional carbon fiber fabrics surface-attached with electrospun carbon nanofiber mats*. Composites Part B: Engineering, 44, 2013, s. 1–7.
14. Chen S., Feng J., *Epoxy laminated composites reinforced with polyethyleneimine functionalized carbon fiber fabric: Mechanical and thermal properties*. Composites Science and Technology, 101, 2014, s. 145–151.

15. Chikhi N., Fellahi S., Bakar M., *Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber*. European Polymer Journal, 38, 2002, s. 251–264.
16. Chruścielski G., Korusiewicz L., *Badania wytrzymałościowe połączeń klejowych profili aluminiowych z zastosowaniem klejów poliuretanowych i akrylowych*. Przegląd Mechaniczny, 2, 2013, s. 13–17.
17. Ciecierska E., *Epoxy composites with carbon fillers. Structure and properties Kompozyty żywicy epoksydowej z napelniaczami węglowymi. Struktura i właściwości*. Przemysł Chemiczny, 1, 2015, s. 159–163.
18. Critchlow G.W., Yendall K.A., Bahrani D., Quinn A., Andrews F., *Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 26, 2006, s. 419–453.
19. Czaplicki J., *Klejenie tworzyw konstrukcyjnych*. Warszawa, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, 1987.
20. Czub P., Penczek P., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002.
21. Czub P., Pielichowski J., Mazela W., *Nowe kierunki modyfikacji żywic epoksydowych*, Przemysł Chemiczny, 82, 2003, s. 899–901.
22. Demjén Z., Pukánszky B., *Effect of surface coverage of silane treated CaCO_3 on the tensile properties of polypropylene composites: Effect of Surface Coverage*. Polymer Composites, 18, 1997, s. 741–747.
23. Dillard D.A., *Advances in structural adhesive bonding*, Boca Raton Boston New York Washington, DC, Woodhead Publishing Limited, 2010.
24. Dobrzański L.A., *Metalowe materiały inżynierskie*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2004.
25. Domański W., *Dianowe żywice epoksydowe – zagrożenia czynnikami chemicznymi*. Bezpieczeństwo Pracy, 9, 2004, s. 16–20.
26. Dunn D.J., *Engineering and structural adhesives*, Shrewsbury, Rapra Technology, 2004.
27. Feldmann M., Völling B., Geßler A., Wellershoff F., Geiß P.-L., Wagner A., *Kleben im Stahlbau*. Stahlbau, 75, 2006, s. 834–846.
28. Feller J.F., Linossier I., Grohens Y., *Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties*. Materials Letters, 57, 2002, s. 64–71.
29. Florjańczyk Z., Dębowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J., *Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach polimerowych*. Polimery, LIV, 2009, s. 611–625.
30. Gierenz G., Karmann W., *Adhesives and adhesive tapes*. Weinheim, New York, Wiley-VCH, 2001.
31. Godzimirski J., *Konstrukcyjne połączenia klejowe elementów metalowych w budowie maszyn*. Rzeszów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 1997.

32. Godzimirski J., *Problemy klejenia konstrukcyjnego*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 1, 2009, s. 25–31.
33. Godzimirski J., *Technologia produkcji płatowców*. Warszawa, Wojskowa Akademia Techniczna, 2000.
34. Godzimirski J., *Wpływ czynników konstrukcyjnych i technologicznych na wytrzymałość połączeń klejowych*. Przegląd Mechaniczny, 13, 2003, s. 18–22.
35. Godzimirski J., *Wytrzymałość doraźna konstrukcyjnych połączeń klejowych*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002.
36. Gołębiewski J., *Badanie procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorylonitem*. Polimery, 11–12, 2006, s. 374–378.
37. Gołębiewski J., *Nanokompozyty polimerowe Struktura, metody wytwarzania i właściwości*. Przemysł Chemiczny, 83, 2004, s. 15–20.
38. Griner S., Nowosielski R., *Wytrzymałość adhezyjna połączeń szkieł metalicznych z polimerami*, *Inżynieria Materiałowa*, 1996, s. 106–110.
39. Habenicht G., *Applied adhesive bonding: a practical guide for flawless results*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
40. Habenicht G., *Kleben*. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
41. Halder S., Ghosh P.K., Goyat M.S., Ray S., *Ultrasonic dual mode mixing and its effect on tensile properties of SiO₂-epoxy nanocomposite*. Journal of Adhesion Science and Technology, 27, 2013, s. 111–124.
42. Hashim S.A., *Adhesive bonding of thick steel adherends for marine structures*. Marine Structures, 12, 1999, s. 405–423.
43. He H., Li K., Wang J., Sun G., Li Y., Wang J., *Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites*. Materials & Design, 32, 2011, s. 4521–4527.
44. Hop T., *Konstrukcje warstwowe*. Warszawa, Arkady, 1980.
45. Jin F.-L., Park S.-J., *Interfacial toughness properties of trifunctional epoxy resins/calcium carbonate nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 475, 2008, s. 190–193.
46. Kacperski M., *Nanokompozyty polimerowe. Cz. 1. Charakterystyka ogólna, napelniacze oraz nanokompozyty na podstawie polimerów utwardzalnych*. Polimery, 47, 2002, s. 801–807.
47. Kacperski M., *Wstępne badania nad wpływem rodzaju modyfikatora na właściwości nanokompozytów epoksyd/bentonit*. Kompozyty, 9, 2004, s. 28–32.
48. Kadłuczka A., Mazur M., *Odporność na korozję wieloskładnikowych stopów na osnowie Al-Mg*. Archiwum Odlewnictwa, 6, 2006, s. 101–106.
49. Kasperek D., Rudawska A., *Wybrane aspekty procesu montażu autobusów z wykorzystaniem technologii klejenia*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 1, 2018, s. 20–25.

50. Kaspersek D., Rudawska A., *Zastosowanie klejenia w budowie autobusów*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 4, 2017, s. 42–46.
51. Komorek A., Zmysłony D., Bieńczak R., Kowalik R., *Wpływ modyfikacji fizycznej na udarność kleju konstrukcyjnego*. Autobusy : technika, eksploatacja, systemy transportowe, 17, 2016, s. 921–923.
52. Kostrzewa M., Bakar M., Pawelec Z., Szymańska J., *Właściwości mechaniczne i triboelektryczne nanokompozytów na bazie żywicy epoksydowej zmodyfikowanej glinokrzemianami warstwowymi*. Przetwórstwo Tworzyw, 4, 2013, s. 355–359.
53. Kowalczyk J., *Perspektywy rozwoju metod kontroli połączeń klejowych*. Foresight w przedsiębiorstwach, Nauka - technologia - wdrożenie, Instytut Zachodni, Poznań, 2012, 241–251.
54. Królikowski W., *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*. Warszawa, PWN, 2017.
55. Królikowski W., Rosłaniec Z., *Nanokompozyty polimerowe*. Kompozyty, 9, 2004, s. 3–16.
56. Kuczaszewski J., *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*. Lublin, Lublin University of Technology : Polish Academy of Sciences, 2006.
57. Kuczaszewski J., *Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny wytrzymałości adhezyjnych połączeń metali*. Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1995.
58. Kuczaszewski J., *Technologia śmigłowców: teoria i technika klejenia*. Lublin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1990.
59. Kuczaszewski J., Rudawska A., *Modyfikacja kleju epoksydowego napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia – badania porównawcze wytrzymałości połączeń klejowych*. Przetwórstwo Tworzyw, 5, 2012, s. 446–451.
60. Kumar A., Kumar K., Ghosh P.K., Rathi A., Yadav K.L., Raman, *MWCNTs toward superior strength of epoxy adhesive joint on mild steel adherent*. Composites Part B: Engineering, 143, 2018, s. 207–216.
61. Kurzydłowski K.J., Lewandowska M., Andrzejczuk M., *Nanomateriały inżynierskie: konstrukcyjne i funkcjonalne*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
62. Landrock A.H., Ebnesajjad S., *Adhesives technology handbook*. Amsterdam, Boston, Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2015.
63. Łaźniewska J., Haponiuk J., *Computational modelling of the modification of epoxy resins*. Politechnika Gdańska, 2005.
64. Litchfield R.E., Critchlow G.W., Wilson S., *Surface cleaning technologies for the removal of crosslinked epoxide resin*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 26, 2006, s. 295–303.
65. Łunarski J., Zielecki W., *Wpływ struktury geometrycznej powierzchni na wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 2, 1994, s. 13–16.

66. Majda P., Skrodzewicz J., *A modified creep model of epoxy adhesive at ambient temperature*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 29, 2009, s. 396–404.
67. Majidi C., Adams G.G., *Adhesion and delamination boundary conditions for elastic plates with arbitrary contact shape*. Mechanics Research Communications, 37, 2010, s. 214–218.
68. Malesa M., *Nanonapełniacze kompozytów polimerowych. Część I. Krzemiany warstwowe*. Elastomery, 8, 2004, s. 12–17.
69. May C.A., *Epoxy resins: chemistry and technology*. New York, M. Dekker, 1988.
70. Mazela W., Czub P., Pielichowski J., *Modyfikacja małowcząsteczkowych żywic epoksydowych pochodnymi karbazolu*. Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej. Konferencje, 50, 2001, s. 446–449.
71. Meinz J., *Kleben im Stahlbau: Betrachtungen zum Trag- und Verformungsverhalten und zum Nachweis geklebter Trapezprofilanschlüsse und verstärkter Hohlprofile in Pfosten-Riegel-Fassaden*. Berlin, Weißensee-Verlag, 2010.
72. Michels J., Sena Cruz J., Christen R., Czaderski C., Motavalli M., *Mechanical performance of cold-curing epoxy adhesives after different mixing and curing procedures*. Composites Part B: Engineering, 98, 2016, s. 434–443.
73. Miravalles M., *The creep behaviour of adhesives*. Göteborg, Sweden, Chalmers University of Technology, 2007.
74. Mirski Z., Pięłowski J., Piwowarczyk T., *Badania właściwości warstwy wierzchniej węglików spiekanych przygotowanych do procesu klejenia*. Przegląd Spawalnictwa, 2007, s. 12–16.
75. Mirski Z., Piwowarczyk T., *Historia klejenia - od prehistorii do dzisiaj*. Przegląd Spawalnictwa, 80, 2008, s. 3–11.
76. Mirski Z., Piwowarczyk T., *Podstawy klejenia, kleje i ich właściwości*. Przegląd Spawalnictwa, 80, 2008, s.12–21.
77. Miturska I., Rudawska A., *Mechanical properties of selected epoxy adhesives*. Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska, 7, 2017, s. 88–91.
78. Miturska I., Rudawska A., Müller M., Valášek P., *The Influence of Modification with Natural Fillers on the Mechanical Properties of Epoxy Adhesive Compositions after Storage Time*. Materials, 13, 2020, s. 291.
79. Mylavarapu P., Woldesenbet E., *Non-destructive characterization of bondlines in composite adhesive joints*. Journal of Adhesion Science and Technology, 20, 2006, s. 647–660.
80. Nezhad H.Y., Stratakis D., *Performance of aerospace composites in the presence of process-induced defects*. Unpublished, 2017.
81. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe - rola nanododatków*. Techniczne Wyroby Włókiennicze, 2, 2008, s. 25–31.

82. Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*. Techniczne Wyroby Włókiennicze, 1, 2008, s. 67–74.
83. Oleksy M., *Kompozyty handlowych nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem nanonapełniaczy Nanobent*. Polimery, 57, 2012, s. 212–220.
84. Park S.-J., Jin F.-L., Lee C., *Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins*. Materials Science and Engineering: A, 402, 2005, s. 335–340.
85. Park, S.-J., *Thermal Stability of Trifunctional Epoxy Resins Modified with Nanosized Calcium Carbonate*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 30, 2009, s. 334–338.
86. Pawelec Z., Dasiewicz J., *Oligomery Poliuretanowe Jako Modyfikatory Właściwości Ślizgowych Kompozytów Polimerowych*. Tribologia, 2006, s. 91–103.
87. Pawelec Z., Molenda J., Wolszczak M., *Wpływ węgla szklanego na właściwości cieplne i mechaniczne epoksydowych kompozytów regeneracyjnych*. Kompozyty, 10, 2010, s. 110–114.
88. Pizzi A., Mittal K.L., *Handbook of adhesive technology*. Boca Raton London New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018.
89. Prolongo S.G., Gude M.R., Urena A., *Diversity of Nanofibers from Electrospinning: from Graphitic Carbons to Ternary Oxides*. INTECH Open Access Publisher, 2010.
90. Ramos V.D., da Costa H.M., Soares V.L.P., Nascimento R.S.V., *Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer*. Polymer Testing, 24, 2005, s. 387–394.
91. Rashmi, Renukappa N.M., Suresha B., Devarajaiah R.M., Shivakumar K.N., *Dry sliding wear behaviour of organo-modified montmorillonite filled epoxy nanocomposites using Taguchi's techniques*. Materials & Design, 32, 2011, s. 4528–4536.
92. Ratna D., *Modification of epoxy resins for improvement of adhesion: a critical review*. Journal of Adhesion Science and Technology, 17, 2003, s. 1655–1668.
93. Rośkowicz M., *Wpływ lepkości klejów na wytrzymałość połączeń klejowych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 2, 2010, s. 48–51.
94. Rośkowicz M., Rożek M., *Właściwości mechaniczne i użytkowe połączeń klejowych ze spoinami modyfikowanymi ceramiką*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 2, 2015, s. 46–49.
95. Rośkowicz M., Rożek M., Zasada D., *Wpływ sposobu mieszania kleju na wytrzymałość doraźną połączeń klejowych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 3, 2014, s. 67–70.
96. Rozumek D., Hepner M., Faszyńska S., *Badania zmęczeniowe na zginanie stopów PA6 i PA7 nieutwardzonych i po utwardzaniu wydzieleniowym*. Mechanik, 3, 2015, s. 246–249.

97. Rudawska A., *Operacje specjalne w technologii klejenia blach ocynkowanych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 2-3, 2007, s. 100–103.
98. Rudawska A., *Pressure during curing and the strength of 2024, 2017A and 1050 aluminium alloy sheet adhesive joints*. Advances in Science and Technology Research Journal, 9, 2015, s. 96–103.
99. Rudawska A., *Wytrzymałość połączeń klejowych blach aluminiowych w aspekcie montażu połączeń nierozłącznych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 2, 2009, s. 35–38.
100. Rudawska A., Białasz J., *Wpływ czynników technologicznych na wytrzymałość połączeń klejowych blach aluminiowych 2024*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 1, 2013, s. 63–67.
101. Rudawska A., Chruściel M., *Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na wytrzymałość połączeń klejowych lotniczego stopu aluminium*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 2, 2011, s. 42–46.
102. Rudawska A., Kuczmazewski J., *Badania porównawcze efektów modyfikacji żywic epoksydowych napelniającymi o dużym stopniu rozdrobnienia dla wybranych utwardzaczy*. Przetwórstwo Tworzyw, 5, 2012, s. 500–504.
103. Rudawska A., Kuczmazewski J., *Klejenie blach ocynkowanych*. Lublin, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2005.
104. Rudawska A., Łukasiewicz M., *Wpływ obróbki mechanicznej na wytrzymałość połączeń klejowych wybranych materiałów konstrukcyjnych*. Przegląd Spawalnictwa, 8, 2008, s. 27–30.
105. Rudawska A., Miturska I., *Impact study of single stage and multi stage abrasive machining on static strength of lap adhesive joints of mild steel*, [W:] MATEC Web of Conferences, 244, 2018, s. 02006.
106. Rudawska A., Miturska I., *Wpływ warunków utwardzania i sezonowania na wytrzymałość połączeń klejowych doczołowych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 4, 2018, s. 48–52.
107. Rudawska A., Miturska I., Warda T., *Określenie nośności wybranych połączeń montażowych blach ze stopu aluminium EN AW-5754*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 4, 2017, s. 6–10.
108. Rudawska A., *Oprządkowanie w technologii klejenia*. Lublin, Politechnika Lubelska, 2016.
109. Rudawska A., *Przygotowanie powierzchni do klejenia wybranych materiałów konstrukcyjnych*. Lublin, Politechnika Lubelska, 2017.
110. Rudawska A., *Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*. Lublin, Politechnika Lubelska, 2013.
111. Schindel-Bidinelli E., Gutherz W., *Konstruktives Kleben: ein Lehrgang*. Weinheim, Wiley-VCH, 1988.
112. Sedlaček M., Podgornik B., Vižintin J., *Influence of surface preparation on roughness parameters, friction and wear*. Wear, 266, 2009, s. 482–487.
113. Sedlačik J., Mamiński M., *Kleje i procesy klejenia*. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2016.

114. Shi Q., Wang L., Yu H., Jiang S., Zhao Z., Dong X., *A Novel Epoxy Resin/CaCO₃ Nanocomposite and its Mechanism of Toughness Improvement*. Macromolecular Materials and Engineering, 291, 2006, s. 53–58.
115. Shields J., *Adhesives handbook*. London, Boston, Butterworths, 1984.
116. Sikora R., *Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych*. Lublin, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1992.
117. Sikora R., *Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych*. Lublin, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2006.
118. Silva L.F.M. da, Öchsner A., Adams R.D., *Handbook of adhesion technology*. Heidelberg, Springer, 2011.
119. Skrzypczak A., *Badania nad opracowaniem nowych procedur przygotowania próbki, rozdzielania, oznaczania i izolacji metabolitów roślinnych z zastosowaniem elucyjnej chromatografii cieczowej*. Gdańsk, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, 2011.
120. Spychaj T., Spychaj S., *Farby i kleje wodorozcieńczalne*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1996.
121. Stabik J., Chomiak M., *Struktura gradientowego kompozytu epoksydowego z napelniaczem węglowym*. Przetwórstwo Tworzyw, 1, 2013, s. 46–53.
122. Stabik J., Dybowska A., *Electrical and tribological properties of gradient epoxy-graphite composites*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 27, 2008, s. 39–42.
123. Stabik J., Pawlak S., Chomiak M., Muzia G., *Ilościowa ocena zawartości proszku węgla w kompozytach o osnowie polimerowej metodą termografii aktywnej*. Przetwórstwo Tworzyw, 4, 2012, s. 361–364.
124. Stepnowski P., *Techniki separacyjne*. Gdańsk, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 2010.
125. Stręk F., *Mieszanie i mieszalniki*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1981.
126. Suwanprateeb J., Tiemprateeb S., Kangwantrakool S., Hemachandra K., *The role of filler volume fraction in the strain-rate dependence of calcium carbonate-reinforced polyethylene*. Journal of applied polymer science, 70, 1998, s. 1717–1724.
127. Szlezyngier W., Brzozowski Z.K., *Tworzywa sztuczne: chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie. T. 2*. Rzeszów, Wydawnictwo Oświatowe Fosze, 2012.
128. Szymańska J., Bakar M., *Właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej zmodyfikowanej nanobentem i poliuretanem*. Przetwórstwo Tworzyw, 4, 2015, s. 355–359.
129. Tamborrino R., Palumbo D., Galiotti U., Aversa P., Chiozzi S., Luprano V.A.M., *Assessment of the effect of defects on mechanical properties of adhesive bonded joints by using nondestructive methods*. Composites Part B: Engineering, 91, 2016, s. 337–345.

130. Tang Z., Cheng G., Chen Y., Yu X., Wang H., *Characteristics evaluation of calcium carbonate particles modified by surface functionalization*. Advanced Powder Technology, 25, 2014, s. 1618–1623.
131. Wingfield J.R.J., *Treatment of composite surfaces for adhesive bonding*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 13, 1993, s. 151–156.
132. Winnicki T., *Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska*. Warszawa, Arkady, 1978.
133. Xiaocong H., *Effect of mechanical properties of adhesives on stress distributions in structural bonded joints*. Hong Kong, IAENG, 2010.
134. Yang J., *Modification Of Epoxy Resins Functional Hyperbranched Poly (Arlene Esters)*. Blacksburg, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998.
135. Yoon I.-N., Lee Y., Kang D., Min J., Won J., Kim M., Soo Kang Y., Kim S., Kim J.-J., *Modification of hydrogenated Bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 31, 2011, s. 119–125.
136. Zebarjad S.M., Sajjadi S.A., *On the strain rate sensitivity of HDPE/CaCO₃ nanocomposites*. Materials Science and Engineering: A, 475, 2008, s. 365–367.
137. Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.
138. Zhou Y., Pervin F., Rangari V.K., Jeelani S., *Influence of montmorillonite clay on the thermal and mechanical properties of conventional carbon fiber reinforced composites*. Journal of Materials Processing Technology, 191, 2007, s. 347–351.
139. Zielecki W., Kubit A., *Wpływ proszkowych nanonapełniaczy ceramicznych na wytrzymałość statyczną połączeń klejowych*. Technologia i Automatyzacja Montażu, 4, 2013, s. 45–48.
140. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne: wprowadzenie do technologii i stosowania*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.
141. BN-85 2225-19 – *Norma branżowa – Aparaty z mechanicznymi urządzeniami mieszającymi, pionowe o pojemności do 50m³. Typy, podstawowe parametry i wymiary*

Spis rysunków

Rys. 2.1. Klasyfikacja podziału rodzajów adhezji i sił wiązań adhezyjnych [56]	15
Rys. 2.2. Graficzne przedstawienie idei teorii mechanicznej / zwilżania powierzchni materiałów: a) z charakterystycznym zamkniętym pęcherzykiem powietrza w porach mikronierówności, b) pełne zwilżanie [55, 102]	16
Rys. 2.3. Zwilżanie powierzchni klejami o dużej i małej lepkości [73]	17
Rys. 2.4. Graficzna interpretacja pojęcia kąta zwilżania [112].....	18
Rys. 2.5. Schematyczne wyjaśnienie powstawania obszaru międzyfazowego [112]	21
Rys. 3.1. Schemat połączenia adhezyjnego o rozwiniętej powierzchni łączonych elementów, gdzie 1, 3 – łączone powierzchnie, 2 – puste przestrzenie inieciągłości łączonych materiałów nie wypełnione warstwą kleju [136]	23
Rys. 3.2. Schematyczny rozkład naprężeń w połączeniach montażowych [39, 110]	24
Rys. 3.3. Defekty połączenia klejowego [59, 79]	25
Rys. 3.4. Korzystne i niekorzystne obciążenia spoin klejowych [70]	27
Rys. 3.5. Zasada działania mieszadła łopatkowego [124]	32
Rys. 3.6. Zasada działania mieszadła tarczowego [124].....	33
Rys. 3.7. Metody kontroli połączeń klejowych [107].....	38
Rys. 3.8. Rozkład sił adhezyjnych i kohezyjnych w modelu połączenia klejowego [65].....	39
Rys. 3.9. Postacie zniszczenia połączenia klejowego [65]	40
Rys. 3.10. Typy procesów technologicznych przy konstituowaniu połączeń klejowych [39].....	42
Rys. 3.11. Bezwzględna trwałość zmęczeniowa połączeń jednozakładkowych, klejonych Epidianem 57+Z-1, obciążonych jednakowym cyklem (0,1 ... 2,1 kN) [31].....	43
Rys. 3.12. Względna trwałość zmęczeniowa połączeń jednozakładkowych, klejonych Epidianem 57+Z-1, przy maksymalnym obciążeniu cyklu zmęczeniowego równym 0,5 wartości siły niszczącej [31].....	43
Rys. 3.13. Wpływ sposobu przygotowania do klejenia (P – piaskowanie, T – trawienie) powierzchni blach ze stopu aluminium PA7T4 na wytrzymałość doraźną na ścinanie (Rt) oraz względną i bezwzględną trwałość zmęczeniową połączeń jednozakładkowych klejonych Epidianem 57 + Z-1 [31]	44
Rys. 3.14. Porównanie wytrzymałości doraźnej połączeń klejowych ze spoinami niemodyfikowanymi oraz modyfikowanymi dla dwóch sposobów mieszania kleju [94]	46

Rys. 3.15. Zależność wytrzymałości na ścinanie kleju Epidian 57 (utwardzanego Akwanilem 70E) od temperatury i czasu utwardzania (dla temperatury 293 K czas utwardzania podany w dobach, dla pozostałych temperatur w godzinach) [34].....	47
Rys. 3.16. Zależność wytrzymałości na ścinanie kleju ME-1B od nacisków klejenia (blachy stalowe schropowane papierem ściernym) [34]....	50
Rys. 3.17. Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych wykonanych z użyciem kleju 9466 w zależności od wartości nacisku [99].....	50
Rys. 4.1. Uproszczony schemat procesu utwardzania	52
Rys. 4.2. Klasyfikacja klejów według sposobu utwardzania [26]	52
Rys. 4.3. Struktura DGEBA z zaznaczonymi grupami epoksydowymi [25].....	54
Rys. 4.4. Konfiguracja grupy epoksydowej [19]	54
Rys. 4.5. Reakcja utleniania bezpośredniego [19].....	55
Rys. 4.6. Reakcja utleniania pośredniego [19].....	55
Rys. 4.7. Ogólna klasyfikacja żywic epoksydowych w zależności od ich budowy chemicznej [68]	57
Rys. 4.8. Podział modyfikatorów użytych w badaniach	66
Rys. 4.9. Struktura montmorylonitu [60].....	67
Rys. 4.10. Typy kompozytów polimerowych zawierających warstwowe glinokrzemiany: a) mikrokompozyt z separacją faz, b) interkalowany nanokompozyt, c) eksfoliowany nanokompozyt [28]	68
Rys. 4.11. Krzywe zginania próbek kleju epoksydowego niemodyfikowanego oraz modyfikowanego montmorylonitem [137].....	69
Rys. 4.12. Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych blach stalowych wykonanych z zastosowaniem kompozycji klejowej złożonej z żywicy epoksydowej: a) Epidian 57/Z-1/10:1, b) Epidian 57/PF/100:50, c) Epidian 57/PAC/1:1 oraz nanonapełniacza ZS 1 i ZR2: 1) bez napełniacza, 2) 1%, 3) 2%, 4) 3% [101].....	70
Rys. 4.13. Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych zakładkowych	71
Rys. 4.14. Indeks tlenowy (LOI) kompozytów żywicy poliestrowej UP napełnionej bentonitami ZR1 lub ZR2 [82]	74
Rys. 4.15. Obraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) prezentujący dyspersję montmorylonitu w matrycy epoksydowej: a) EPZ/0, b) EPZ/ZR1, c) EPZ/ZW1 [51]	75
Rys. 4.16. Wzór molekularny cząsteczki węgla wapnia [129]	75
Rys. 4.17. Wytrzymałość na zginanie kompozytów zawierających 1 i 5 cz.wag. różnych napełniaczy [46]	77
Rys. 4.18. Moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów zawierających 1 i 5 cz.wag. różnych napełniaczy [46]	77
Rys. 4.19. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy [46]	78
Rys. 4.20. Wydłużenie względne przy rozciąganiu kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy [46]	78

Rys. 4.21. Udarność kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy [46]	79
Rys. 4.22. Wpływ zawartości nano- CaCO_3 na udarność nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 [44].....	79
Rys. 4.23. Termogramy TGA nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 jako funkcja zawartości nano- CaCO_3 [84].....	80
Rys. 4.24. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów zawierających 1 i 5 cz. wag. różnych napełniaczy [49]	81
Rys. 4.25. Właściwości mechaniczne czystej żywicy epoksydowej odlewanej i modyfikowanej nano- CaCO_3 [42]	82
Rys. 4.26. Mikrografy SEM nanokompozytów TGPAP/ CaCO_3 (a) 0 lub (b) 4 % mas. nano- CaCO_3 (500 $\times$) [44].....	83
Rys. 4.27. Wytrzymałość na zginanie kompozytów z różnymi napełniaczami węglowymi [16]	85
Rys. 4.28. Wytrzymałość na zginanie kompozytu wykonanego z żywicy epoksydowej (EP), polietylenoiminy (PEI) z tkaninami włókna węglowego (CFF) [13]	85
Rys. 4.29. Udarność kompozytów z różnymi napełniaczami węglowymi [16]..	86
Rys. 4.30. Krzywa sygnału DSC: a) kompozytu WSZ-0, b) kompozytu WSZ-20 [86].....	87
Rys. 4.31. Wpływ zawartości proszku węgla antracytowego na dyfuzyjność cieplną kompozytów o osnowie epoksydowej [121, 122].....	87
Rys. 4.32. Wpływ zawartości proszku grafitu na dyfuzyjność cieplną kompozytów o osnowie epoksydowej [121, 122]	88
Rys. 4.33. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 1% mas. nanorurek węglowych [16]	89
Rys. 4.34. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 1% mas. sadzy [16].....	89
Rys. 4.35. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 5% mas. sadzy [16].....	89
Rys. 4.36. Struktura kruchego przełomu kompozytu żywicy epoksydowej zawierającego 9% mas. sadzy [16].....	90
Rys. 5.1. Wpływ sposobu przygotowania powierzchni blach gatunku PA7 na wytrzymałość na ścinanie klejowej masy regeneracyjnej Belzona 1221: ... [34]	96
Rys. 5.2. Wytrzymałość połączeń klejowych blach ze stopu aluminium 2024 po różnych sposobach przygotowania powierzchni: 1 – odtłuszczenie, 2 – piaskowanie, 3 – szlifowanie, 4 – trawienie, 5 – anodowanie, 6 – chromianowanie [100].....	96

Spis tabel

Tabela 3.1. Typowe rozwiązania konstrukcyjne połączeń klejowych [22]	28
Tabela 3.2. Zastosowane warianty utwardzania i sezonowania połączeń klejowych [105]	47
Tabela 3.3. Zestawienie wyników wytrzymałości na odrywanie dla wszystkich wariantów utwardzania i sezonowania połączeń klejowych doczołowych [105]	48
Tabela 4.1. Przykłady najczęściej wykorzystywanych napełniaczy i właściwości na jakie mają wpływ [19, 28, 133, 138]	64
Tabela 4.2. Właściwości mechaniczne kompozytów zawierających wybrane glinokrzemiany [51]	72
Tabela 4.3. Wpływ zawartości napełniacza Nanobent® (ZR1 lub ZR2) na właściwości mechaniczne kompozytów na osnowie nienasyconej żywicy poliestrowej Polimal® (UP103 lub UP109) [82]	73
Tabela 4.4. Opis skrótów stosowanych do oznaczenia napełniaczy [46]	76
Tabela 4.5. Właściwości wyznaczone w próbie ściskania czystego i nano- CaCO ₃ /epoksydowego odlewu [42]	82
Tabela 4.6. Wpływ węgla szklanego na wybrane właściwości wytrzymałościowe kompozytów metalopolimerowe na osnowie żywicy epoksydowej Epidian 5 ... [86]	84
Tabela 5.1. Blachy ze stopów aluminium stosowane w budowie i eksploatacji maszyn, ich właściwości oraz zastosowanie [47, 95]	91