



mgr inż. Jakub Szabelski

Badania wpływu obróbki cieplnej doczołowych połączeń klejowych na ich wytrzymałość statyczną

*Promotor:
prof. dr hab. inż. Józef Kuczmaszewski*

*Promotor pomocniczy:
dr inż. Jacek Domińczuk*

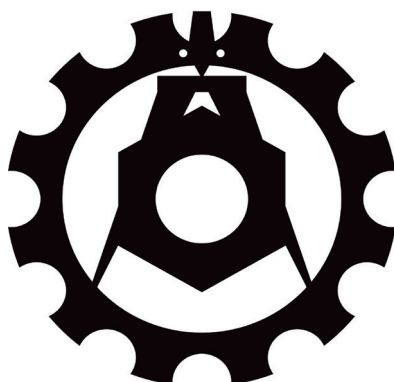
ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania wpływu obróbki cieplnej
doczołowych połączeń klejowych
na ich wytrzymałość statyczną

POLITECHNIKA LUBELSKA

WYDZIAŁ MECHANICZNY

ROZPRAWA DOKTORSKA



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

mgr inż. Jakub Szabelski

Badania wpływu obróbki cieplnej doczołowych połączeń klejowych na ich wytrzymałość statyczną

Promotor:

prof. dr hab. inż. Józef Kuczmaszewski

Promotor pomocniczy:

dr inż. Jacek Domińczuk



Politechnika Lubelska
Lublin 2014

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	7
ABSTRACT	8
Wykaz skrótów i symboli.....	9
1. WSTĘP	12
2. PODSTAWOWE INFORMACJE O PROCESIE KLEJENIA.....	15
2.1. Właściwości adhezyjne i kohezyjne	15
2.2. Typy połączeń klejowych	18
3. METODY PRZYGOTOWANIA I OCENY POWIERZCHNI DO OPERACJI KLEJENIA	24
3.1. Sposoby przygotowania powierzchni	24
3.2. Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej	27
4. SPOSOBY UTWARDZANIA WYBRANYCH KLEJÓW KONSTRUKCYJNYCH.....	33
4.1. Utwardzanie na skutek reakcji kleju i utwardzacza.....	33
4.2. Utwardzanie przez ogrzewanie.....	39
4.3. Inne sposoby utwardzania	41
5. WPLYW CIEPŁA NA WYTRZYMAŁOŚĆ POŁĄCZENIA KLEJOWEGO.....	46
5.1. Odporność cieplna	46
5.2. Starzenie cieplne.....	50
6. OCENA STANU ZAGADNIENIA I WNIOSKI.....	55
7. TEMAT, CEL I ZAKRES ROZPRAWY	58
7.1. Hipotezy badawcze.....	58
7.2. Cele i zakres badań	58

8. WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH	60
8.1. Wytrzymałość doczołowego połączenia klejowego	60
8.1.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań	60
8.1.2. Wyniki badań wytrzymałości doraźnej	67
8.1.3. Analiza typów zniszczenia połączenia	75
8.2. Badania sprężystości podłużnej kleju	81
8.2.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań	81
8.2.2. Wyniki badań i analiza statystyczna	84
8.3. Badania udarnośći kleju	87
8.3.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań	87
8.3.2. Wyniki badań	88
8.4. Badania twardości kleju	91
8.4.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań	91
8.4.2. Wyniki badań i analiza statystyczna	92
9. ANALIZA WYNIKÓW	98
9.1. Wytrzymałość połączenia klejowego	98
9.2. Charakter zniszczenia połączenia	104
9.3. Inne charakterystyki klejów	107
9.3.1. Sprężystość podłużna	107
9.3.2. Udarność	112
9.3.3. Twardość	113
10. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE	118
Wykaz ilustracji	120
Wykaz tabel	125
Bibliografia	126

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska podejmuje problematykę wytrzymałości statycznej doczołowych połączeń klejowych i wpływu na nią wybranych czynników technologicznych i eksploatacyjnych. Przedstawiono stan zagadnienia dotyczący podstawowych informacji o procesie klejenia, jego przebiegu, w tym metod przygotowania i badania powierzchni do klejenia. Przeanalizowane zostały modele utwardzania klejów konstrukcyjnych ze szczególnym uwzględnieniem klejów utwardzanych na skutek reakcji chemicznej między rozdzielnymi składnikami oraz na skutek ogrzewania, w tym klejów epoksydowych. Wyodrębniono proporcję między składowymi jako krytyczny czynnik decydujący o wytrzymałości połączeń wykonanych klejami dwuskładnikowymi. Analizowano ponadto tematykę wpływu ciepła na etapie eksploatacji połączenia na jego wytrzymałość.

Mając za cel określenie zależności między wytrzymałością statyczną połączenia klejowego po utwardzaniu w temperaturze otoczenia i po zastosowaniu dotwardzania w temperaturze podwyższonej i badanie wpływu wielkości odstępstwa od wartości stosunku stechiometrycznego żywicy epoksydowej i utwardzacza na wytrzymałość statyczną połączenia klejowego w temperaturze otoczenia i podwyższonej przeprowadzono badania niszczące doczołowych połączeń klejowych. Badania dotyczyły ponadto charakterystyk badanych klejów epoksydowych: udarności, sztywności i twardości.

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wnioski dotyczące pozytywnych efektów dogrzewania przy niepewności zachowania zalecanej proporcji składników kleju epoksydowego, przede wszystkim w sytuacji zmniejszenia ilości utwardzacza w składzie kleju. Wykazano ponadto, że dogrzewanie doczołowego połączenia klejowego na etapie konstytuowania połączenia albo nie wpływa na zmianę wytrzymałości powodowaną odstępstwami od zalecanej proporcji (kleje badane w temperaturze otoczenia), albo powoduje większe zmiany wytrzymałości w stosunku do zmian w połączeniach niedogrzewanych. Z uzyskanymi wynikami wytrzymałości połączeń zestawiono także pozostałe przebadane cechy klejów.

ABSTRACT

The present doctoral thesis discusses the problem of static strength of butt adhesive joint dependent on selected technological and operational factors. The state of the art regarding the fundamentals of adhesion, the stages of bonding process, including surface treatment and evaluation are presented in the preliminary stage of the work. This is followed by the analysis of cure model of structural adhesives, including epoxy adhesives, in particular those cured by chemical reaction between separate components and thermosetting ones. The proportions between components were distinguished as a critical factor determining the final strength of joints formed with two-component adhesives. The problem of impact of heat on joint strength during joint operation was also analysed.

So as to describe interdependences between the static strength of an adhesive joint cured in room temperature and in elevated temperature, measured in both room and elevated temperatures and examine the influence of varied mix ratios of epoxy resin and curing agent on the static strength of adhesive joint in room and elevated temperature – experimental destructive test were conducted on butt adhesive joints. Further tests were conducted with the purpose of analysing additional parameters of epoxy adhesives: impact strength, stiffness and hardness.

The obtained test results provided the base for the conclusions regarding positive effects of additional heat treatment on adhesive joint strength, in case of conceivable variations from recommended proportion of epoxy adhesive components, and particularly in the conditions of inadequate concentration of curing agent in adhesive. It was also proved that subjecting butt adhesive joint to elevated temperature during cure either fails to exert influence on changes of strength, resulting from wrong mix ratio (adhesives examined in room temperature), or alternatively it can produce considerable changes of strength compared to strength of joints cured in room temperature. Additional parameters obtained in research of adhesives were compiled with strength results.

Wykaz skrótów i symboli

α	– przyjęty poziom istotności,
γ_L	– swobodna energia powierzchniowa cieczy (ang. l – <i>liquid</i>),
γ_L^-	– składowa zasadowa swobodnej energii powierzchniowej cieczy,
γ_L^+	– składowa kwasowa swobodnej energii powierzchniowej cieczy,
γ_L^D	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej cieczy,
γ_L^P	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej cieczy,
γ_S	– swobodna energia powierzchniowa ciała stałego (ang. s – <i>solid</i>),
γ_S^-	– składowa zasadowa swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego,
γ_S^+	– składowa kwasowa swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego,
γ_S^D	– składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego,
γ_S^P	– składowa polarna swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego,
γ_{SL}	– energia powierzchniowa na granicy faz ciała stałego i cieczy,
ε	– odkształcenie względne,
ε_0	– energia wiązania między atomem i jego najbliższym sąsiadem,
ε_r	– względna przenikalność elektryczna,
η	– lepkość cieczy,
Θ	– statyczny kąt zwilżania,
Θ_a	– dynamiczny kąt zwilżania – napływu (ang. a – <i>advancing</i>),
Θ_r	– dynamiczny kąt zwilżania – cofania (ang. r – <i>receding</i>),
σ	– naprężenia, odległość między atomami gdy energia potencjalna równa się zero,
σ_{LV}	– napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz/para nasycona (ang. v – <i>vapor</i>),
σ_{SL}	– napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe/ciecz,
σ_{SV}	– napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe/para nasycona,
τ_n	– naprężenia niszczące spoiny klejowej,
ACFP	– zniszczenie adhezyjne i kohezyjne z oddarciem,
AF	– adhezyjne zniszczenie połączenia,
a_p	– głębokość warstwy skrawanej,
ASTM	– ang. <i>American Society for Testing and Materials</i> , Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów,
b	– grubość (łączonych elementów, kształtek),
BF3MEA	– ang. <i>Boron TriFluoride Monoethyl Amine</i> , etyloaminy trifluoroboran,

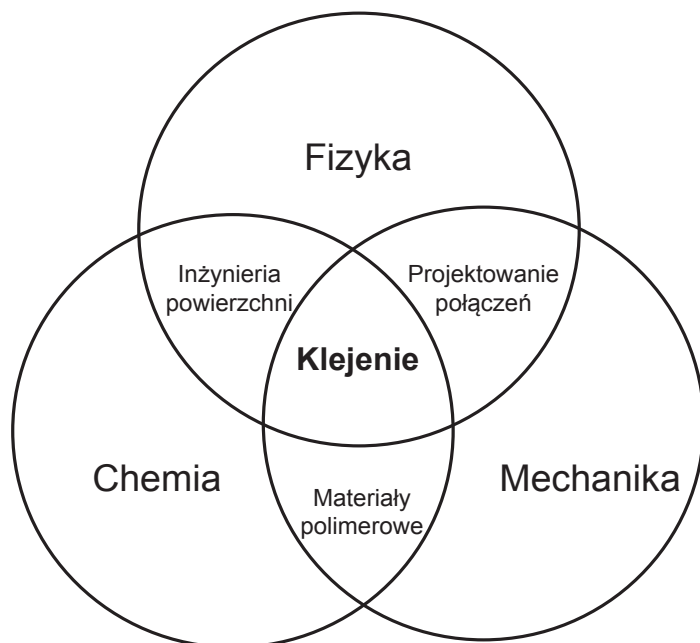
CF	– zniszczenie kohezyjne,
CLP	– ang. <i>Ciba Laser Pretreatment</i> , Laserowa Obróbka Wstępna (firmy Ciba),
d	– średnica,
DADS	– ang. <i>diaminodiphenylsulfone</i> , sulfon diaminodifenyłowy,
DCD	– dicyjanodiamid, dimer cyjanamidu,
DEAPA	– dietyloaminopropylamina,
DETA	– dietylenotriamina,
DGEBA	– ang. <i>diglycidyl ether of bisphenol A</i> , diglicydowy eter bisfenolu A (dianu),
E	– moduł Younga, współczynnik odkształcalności liniowej / sprężystości podłużnej,
EnBA	– ang. <i>ethylene n-butyl acetate</i> , octan etylenowo-n-butyłowy,
EVA	– ang. <i>ethylene vinyl acetate</i> , octan etylenowo-winyłowy,
F	– Fishera test,
f_{pop}	– posuw poprzeczny,
G_k	– moduł Kirchhoffa, współczynnik sprężystości postaciowej (kleju),
h	– wysokość,
IETS	– ang. <i>inelastic electron tunneling spectroscopy</i> , spektroskopia elektronowego tunelowania niesprężystego,
ISO	– ang. <i>International Organization for Standardization</i> , Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna,
K_N	– nominalna energia wahadła,
l	– droga, długość, odległość,
L	– rozstaw podpór,
LED	– ang. <i>light-emitting diode</i> , dioda LED,
m	– masa,
MDA	– metylenodianilina,
MDI	– ang. <i>methylene diphenyl diisocyanate</i> , diizocyjanian metylodifenyłu,
MPDA	– ang. <i>metaphenylene diamine</i> , metafenylenodiamina,
n	– obroty,
NMA	– ang. <i>nadic methyl anhydride</i> , bezwodnik kwasu metylo-5-norborneno-2,3-dikarboksylowego,
p	– poziom istotności testu statystycznego,
P	– wartość siły,
PC	– ang. <i>polycarbonate</i> , poliwęglan,
PCB	– ang. <i>printed circuit board</i> , obwód drukowany,
PE	– polietylen,
PE LD	– polietylen małej gęstości,

PIB	– poliizobuten,
PP	– polipropylen,
PVA	– ang. <i>polyvinyl acetate</i> , polioctan winylu,
PVC	– ang. <i>polyvinyl chloride</i> , polichlorek winylu,
r	– promień (kapilary, próbki), odległość między atomami,
Ra	– średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości,
RTV	– ang. <i>room-temperature-vulcanizing</i> , utwardzanie w temperaturze otoczenia,
SBC	– ang. <i>styrene block copolymers</i> , styrenowy kopolimer blokowy,
SBS	– ang. <i>poly(styrene-butadiene-styrene)</i> , kopolimer styrenu z butadienem,
SEBS	– ang. <i>poly(styrene-ethylene/butylene-styrene)</i> , kopolimer styrenu z etylenem/butenem,
SEP	– swobodna energia powierzchniowa,
SEPS	– ang. <i>poly(styrene-ethylene/propylene-styrene)</i> , kopolimer styrenu z etylenem/propylenem,
SIMS	– ang. <i>static method of secondary ion mass spectroscopy</i> , spektrometria mas jonów wtórnych,
SIS	– ang. <i>poly(styrene-isoprene-styrene)</i> , kopolimer styrenu z izoprenem,
t	– czas (penetracji kleju, utwardzania, dogrzewania, trawienia),
T	– temperatura,
T _g	– temperatura zeszklenia,
TDI	– ang. <i>toluene diisocyanate</i> , diizocyjanian toluene,
ETA	– trietylenotetraamina,
UV(A, B, C)	– ang. <i>ultraviolet</i> , ultrafiolet A, B, C,
v	– prędkość,
w	– proporcja żywicy do utwardzacza zalecana przez producenta lub literaturę, traktowana jako wyjściowa do badań modyfika- cji proporcji,
W _A	– praca adhezji,
XPS	– ang. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , spektroskopia fotoelek- tronów w zakresie promieniowania X,

1. WSTĘP

Przedmioty z elementami klejonymi są ciągle odnajdywane przez archeologów, co potwierdza że technika ta towarzyszy ludzkości od dawna i jest w dużym stopniu efektem „naśladowania” przyrody. W inżynierii produkcji połączenia klejowe odgrywają znaczącą rolę. Zastosowanie kleju do łączenia elementów części maszyn i urządzeń, które podczas pracy przenoszą obciążenia zaczęło być praktykowane dopiero w wieku XX, wraz z rozwojem nauki, w szczególności jej dziedzin: chemii, fizyki i mechaniki. Do powstania wielu stosowanych dziś kompozycji klejowych przyczyniły się badania w zakresie konstrukcji nowoczesnych materiałów polimerowych posiadających właściwości adhezyjne i ich optymalnych warunków eksploatacyjnych. Prowadzono ponadto liczne prace badawcze dotyczące konstrukcyjnych metod projektowania połączeń klejowych i mające na celu poznanie sposobów wykonywania połączeń o maksymalnej wytrzymałości. Analizowane były ponadto aspekty technologiczne, np.: sposoby przygotowania powierzchni do klejenia, czy wpływ operacji odgazowania kleju na wytrzymałość połączenia. Wyniki tych i wielu innych badań spowodowały rozszerzenie wiedzy z zakresu nauki o klejeniu do takiego stopnia, że konstruktorzy zaczęli coraz częściej traktować tę technikę – jeśli nie na równi z innymi technikami wykonywania połączeń – to na pewno jako ich uzupełnienie lub rozszerzenie. Obecnie często zdarza się również, że połączenie klejowe jest jedyną możliwą technologią wykonania połączenia w danej sytuacji (np. wytwarzanie kompozytów o strukturze plastra miodu wykorzystywanych w przemyśle lotniczym). Z wyborem klejenia jako metody wykonywania połączenia wiąże się wiele problemów natury inżynierskiej, które należy brać pod uwagę. Są to czynniki konstrukcyjne, technologiczne, eksploatacyjne czy ekonomiczne. Pośród nich wyróżnić można, np.: koszty klejów i oprzyrządowania, koszt operacji przygotowania powierzchni, czas całkowity wykonania połączenia, eksploatacyjne charakterystyki wytrzymałościowe połączenia, niezawodność w przypadku pracy w agresywnym środowisku, w obecności olejów, lekkich kwasów i zasad, czy podwyższonej lub obniżonej temperatury, wilgoci, itd. Wobec braku odpowiednich modeli uwzględniających wzajemny wpływ powyższych czynników, prognozowanie wytrzymałości doraźnej połączeń klejowych jest wciąż nie zawsze skuteczne. Szczegółowe opracowania konkretnych procesów technologicznych zawierających operacje klejenia są więc najczęściej rezultatem wykorzystania wiedzy i doświadczenia inżyniera technologa oraz wytycznych producenta kleju. W znacznej mierze opierają się również na metodzie prób i błędów, tj. poprzedzających badaniach wstępnych, symulacyjnych, czy niszczących [1]. Inżynieria klejenia jest bezpośrednio związana z wspomnianymi wcześniej dziedzinami nauki, analiza problematyki połączeń klejowych będzie więc często obejmować tematykę z zakresu więcej niż jednej z nich (Rys. 1). Złożoność problemu

klejenia i duża liczba czynników decydujących o wytrzymałości połączeń klejowych powodują, że charakter podejmowanych badań „pokrywa” najczęściej jedynie wybrane, niepoznane i wąskie obszary nauki o klejeniu.



Rys. 1. Klejenie jako problem interdyscyplinarny [2]

Kluczowymi czynnikami technologicznymi wpływającymi na końcową wytrzymałość połączenia klejowego są: właściwe przygotowanie powierzchni łączonych, przestrzeganie zaleceń dotyczących przeprowadzania procesu utwardzania kleju oraz analiza wpływu warunków eksploatacyjnych połączenia klejowego. Część kompozycji klejowych występuje w postaci rozdzielnych składników (np. żywicy i utwardzacza), wykonanie prawidłowego połączenia klejowego łączy się z przestrzeganiem zalecanej proporcji żywicy do utwardzacza. Może ona wynikać z danych zawartych w kartach produktu, analiz stechiometrycznych lub niszczących badań eksperymentalnych. Odstępstwa od tej proporcji są z reguły wynikiem błędów powstających na skutek „nielaboratoryjnych” warunków przygotowywania masy klejowej. Wykazanie jednak celowości takiej modyfikacji poprzez np. umożliwienie uzyskania wyższych parametrów wytrzymałościowych połączenia mogłoby rozszerzyć wiedzę z zakresu wykonywania połączeń klejami dwuskładnikowymi. Kolejnym istotnym aspektem jest proces obróbki cieplnej na etapie konstituowania połączenia klejowego w połączeniu z warunkami cieplnymi jego późniejszej eksploatacji. Dla części kompozycji klejowych dogrzewanie cieplne jest czynnikiem niezbędnym przy utwardzaniu, część klejów utwardza się w temperaturze

otoczenia zaś obróbka cieplna może być operacją dodatkową. Aspekt dogrzewania strefy połączenia w odniesieniu do jego wytrzymałości doraźnej z uwzględnieniem wcześniej wskazanych modyfikacji proporcji składowych kleju staje się więc problemem złożonym.

Warunki eksploatacyjne połączenia klejowego mogą mieć również duży wpływ na jego wytrzymałość. Jednym z najistotniejszych czynników decydujących o wytrzymałości i trwałości połączenia jest temperatura jego eksploatacji. W warunkach podwyższonej temperatury połączenie może na skutek zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych zmieniać odwracalnie lub nieodwracalnie swoją wytrzymałość, co musi być przewidywane już na etapie projektowania połączenia. Problematyka analizowana w rozprawie dotyczy wybranych czynników technologicznych i eksploatacyjnych i ich wpływu na wytrzymałość połączenia klejowego.

2. PODSTAWOWE INFORMACJE O PROCESIE KLEJENIA

Definicja kleju pochodząca z normy PN-EN 923:2008 (Kleje – Terminy i definicje) [3] określa go jako substancję niemetaliczną umożliwiającą łączenie materiałów przez połączenie ich powierzchni, przy czym uzyskane w ten sposób połączenie ma odpowiednią wytrzymałość wewnętrzną. Ze względu na dużą ilość oferowanych kompozycji klejowych, a w konsekwencji ich zróżnicowanie zarówno pod względem struktury chemicznej, sposobu aplikacji i utwardzania, końcowej wytrzymałości oraz możliwości stosowania w określonych warunkach eksploatacyjnych, można podzielić je na dwie zasadnicze grupy: kleje strukturalne i kleje niestukturalne [2]. Pierwszą grupę stanowią rozwiązania służące łączeniu elementów, które przenoszą obciążenia między nimi w czasie typowej eksploatacji w środowisku pracy [4]. Charakteryzują się one wytrzymałością na ścinanie powyżej umownej granicy ok. 6–8 MPa [5] i dobrą odpornością na warunki środowiskowe. W typowych zastosowaniach zakłada się trwałość połączeń wykonanych klejami strukturalnymi na cały okres życia danego produktu. Połączenia wykonane klejami niestukturalnymi charakteryzują się znacznie mniejszą wytrzymałością i trwałością. Wykorzystywane są przede wszystkim do połączeń przenoszących mniejsze obciążenia lub tymczasowych. W tej grupie klejów znajdują się np. taśmy samoprzylepne czy kleje do papieru [6]. Wytrzymałość połączenia warunkowana jest wytrzymałością adhezyjną i kohezyjną.

2.1. Właściwości adhezyjne i kohezyjne

Zjawiska mające bezpośredni wpływ na połączenie związane są z oddziaływaniami jakie zachodzą wewnątrz strefy połączenia i stanowią składowe decydujące o całkowitej wytrzymałości połączenia. W teorii klejenia wyróżnia się więc zjawiska adhezyjne i kohezyjne. Terminem adhezja określa się właściwość lub stan trwałego przywierania kleju do łączonej powierzchni. Źródłem adhezji są siły międzyfazowe w skład których mogą wchodzić oddziaływania mechaniczne, chemiczne, fizyczne, elektryczne lub ich kombinacje.

Adhezję mechaniczną definiuje się jako oddziaływanie między powierzchniami na skutek zakotwiczania się w nich kleju [7, 8]. Przykładem może być tu klejenie materiałów porowatych, gdzie klej wnika w zagłębienia i wypierając powietrze, wytwarza w nich mechaniczne zakotwiczenia, które później przeciwstawiają się rozrywającym siłom zewnętrznym [9, 10].

Droga penetracji porów klejem jest funkcja czasu, parametrów pora i kleju, może być opisana równaniem [11]:

$$x \frac{dx}{dt} = r e^{-bt} \frac{2\gamma \cdot \cos\theta}{8\eta_0} \quad (1)$$

gdzie: x – droga penetracji, t – czas penetracji, r – promień kapilary, b – stała określająca zmianę lepkości cieczy w czasie, γ – napięcie powierzchniowe, Θ – kąt zwilżania, η_0 – lepkość początkowa cieczy. Powyższe równanie zakłada pominięcie ciśnienia cofającego się z pora pęcherzyka powietrza jako znacznie mniejszego od ciśnienia kapilarnego.

Jak wynika z wzoru (1) w celu zapewnienia właściwej penetracji powierzchni klejem konieczne jest jej odpowiednie przygotowanie, nie tylko poprzez usunięcie zanieczyszczeń, ale także jej geometryczne rozwinięcie, tj. zwiększenie powierzchni rzeczywistej dzięki zastosowaniu operacji dodatkowych. Jednak nie tylko powierzchnie chropowate mogą być z powodzeniem sklepane, dlatego też teorię klejenia rozbudowano o inne modele, uzupełniające adhezję mechaniczną o dodatkowe zjawiska.

Adhezję spowodowaną oddziaływaniami między warstwą kleju, a warstwą wierzchnią klejonej powierzchni, pochodzącą od czynników innych niż mechaniczne, określa się jako adhezję właściwą lub specyficzną. Wyróżniane są trzy zasadnicze grupy oddziaływań definiujące określone modele teorii adhezji: adhezja adsorpcyjna, dyfuzyjna, elektryczna (polaryzacyjna) [9, 10].

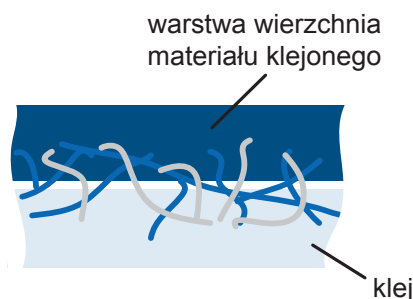
Adsorpcyjny model adhezji dotyczy aktywności energetycznej warstwy wierzchniej, która jest większa niż cząstek w głębszych warstwach materiału i definiuje podstawę adhezji jako oddziaływanie między cząstkami ciała stałego i kleju na granicy faz. Istotną rolę w procesie adhezji odgrywają wiązania chemiczne. Mogą to być zarówno wiązania kowalencyjne, jak i wiązania o charakterze jonowym. W tej grupie sił znajdują się również wiązania kwasowo-zasadowe i mostki wodorowe [12]. Równanie Lennarda-Jonesa (2) przedstawia energię potencjalną między dwoma atomami w funkcji: ε – energii wiązania między atomem i jego najbliższym sąsiadem, r – odległości atomów i σ_0 – odległości między atomami gdy energia potencjalna równa się zero [13].

$$E_p = -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (2)$$

Nowoczesne techniki analizy powierzchni (IETS, XPS, statyczna metoda SIMS) umożliwiły zarejestrowanie pozostałości związków wiążących w strefie uszkodzenia połączenia. Poza siłami wiązań chemicznych istotną rolę w procesie adhezji odgrywają inne oddziaływania międzycząsteczkowe: siły van der Waalsa (siły Keesoma, siły Debye'a i siły dyspersyjne Londona). Siły dyspersyjne określane są w literaturze również jako wtórne wiązania chemiczne

(ang. *secondary chemical bonds*) [14, 15]. Mimo, że siły te są stosunkowo nieduże, to udowodniono, że powodują przyciąganie znacznie większe niż inne siły. Należy pamiętać o ich stosunkowo łatwym zaburzaniu powodującym desorpcyjne uwalnianie, np. na skutek oddziaływania wody [16, 17].

Adhezja dyfuzyjna zakłada proces przenikania i rozprzestrzeniania się cząstek jednej fazy w drugiej, np. w przypadku klejenia tworzyw polimerowych klejami polimerowymi o długich łańcuchach, umożliwiającym wzajemne przemieszczanie się, dochodzi do wzajemnego przemieszczania cząstek z kleju i z powierzchni klejonej. Szacowana grubość warstwy dyfuzyjnej w której zachodzi cały proces to od 1 do 100 nm [18]. Teoria ta wyjaśnia m.in. tzw. samoadhezję (autohezję) niektórych elastomerów takich jak poliizobuten (PIB) lub wybrane silikony o niskiej masie cząsteczkowej, które łączą się przy minimalnych naciskach. Dyfuzyjny model adhezji tłumaczy również możliwość stosowania wybranych klejów na niemodyfikowanych, niskoenergetycznych powierzchniach takich jako np. polipropylen [6]. Na rysunku 2 przedstawiono poglądowo proces dyfuzji wzajemnej:



Rys. 2. Wzajemna dyfuzja cząsteczek między klejem a powierzchnią łączoną

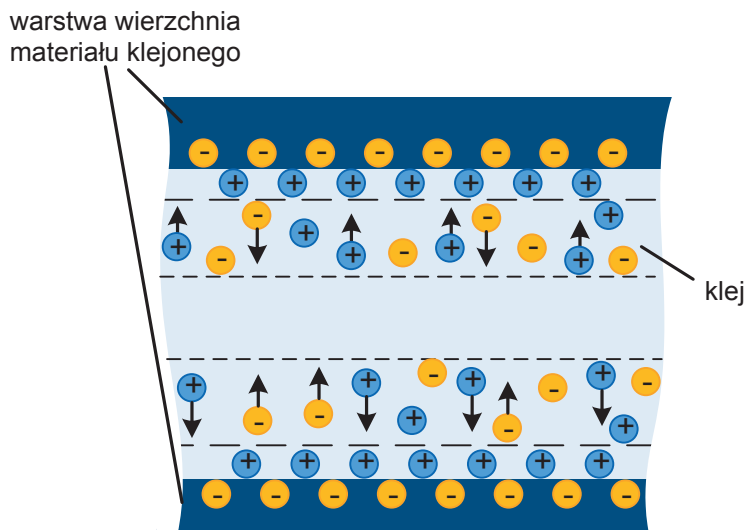
Model elektryczny definiuje adhezję jako skutek zjawisk elektrostatycznych między powierzchnią ciała stałego a klejem (Rys. 3). Między fazami występuje swobodna wymiana elektronów, a siły elektrostatyczne powodują powstanie tzw. podwójnej warstwy elektrycznej. W modelu elektrycznym połączenie klejowe można traktować jako kondensator płytkowy. Praca adhezji układu jest wówczas równa energii rozdzielenia okładek kondensatora, tj.:

$$W_A = \left(\frac{\delta^2 \cdot h}{2\varepsilon_r} \right) \quad (3)$$

gdzie: δ – gęstość ładunku na powierzchni, h – odległość między warstwami, ε_r – względna przenikalność elektryczna [6].

Potwierdzeniem tej teorii są zaobserwowane wyładowania elektryczne podczas próby na odrywanie połączenia klejowego [18]. Wyniki badań z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego, po zastosowaniu metody kontrastowania

potencjału pola elektrycznego, pozwoliły ponadto na ujawnienie obecności podwójnej warstwy elektrycznej oraz na jej precyzyjny pomiar [19].



Rys. 3. Efekt zjawisk elektrostatycznych między fazami [20]

Poza zjawiskiem adhezji między fazami łączonego ciała i kleju, drugim decydującym o wytrzymałości całego połączenia zjawiskiem jest kohezja. Terminem tym określa się działanie wewnętrznych oddziaływań fizycznych prowadzące do zachowania nierozłącznej spójności materiału jednolitego w sensie chemicznym. W teorii klejenia pojęcie to dotyczy zarówno zastosowanej objętości kleju jak i samego materiału klejonego [18].

Zniszczenie połączenia klejowego może mieć więc charakter adhezyjny, kohezyjny, lub pośredni (mieszany). Sposób zniszczenia połączenia uwarunkowany jest układem sił w połączeniu, parametrami kleju, powierzchnią klejonej, oraz warunkami obciążenia a przede wszystkim wzajemnymi proporcjami pomiędzy tymi czynnikami [21]. Uzyskanie optymalnych warunków tworzenia połączenia wymaga budowy złożonych modeli prognostycznych uwzględniających wiele czynników, które będą obejmowały zarówno zjawisko adhezji jak i kohezję. Są pośród nich między innymi: sposób przygotowania powierzchni do klejenia, parametry kleju i sposób jego utwardzania, a także warunki eksploatacyjne, w tym temperatura.

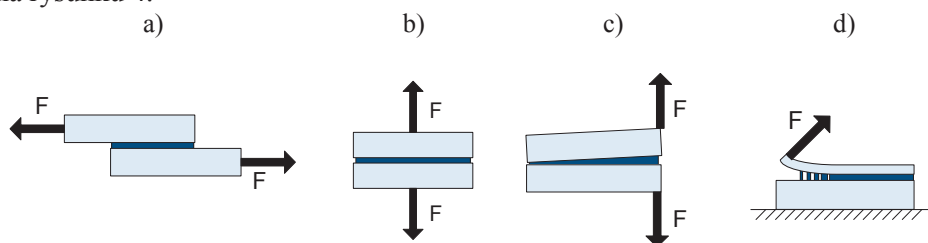
2.2. Typy połączeń klejowych

Jeden ze sposobów klasyfikacji połączeń klejowych podawanych w literaturze opiera się na ich konstrukcji geometrycznej. Wyróżnia się: połączenia współosiowe – czopowe: walcowe i stożkowe oraz połączenia nieczopowe –

płaskie (czołowe lub zakładkowe) i kątowe (teowe i narożne) [10]. Bardziej zasadnym wydaje się jednak podejście, w którym kryterium podziału będą nie tylko cechy konstrukcyjne połączenia, ale również sposób obciążenia połączenia klejowego. W zależności od kierunku działania i miejsca przyłożenia siły oddziałujących na połączenie, wyróżnia się następujące podstawowe rodzaje obciążenia połączenia:

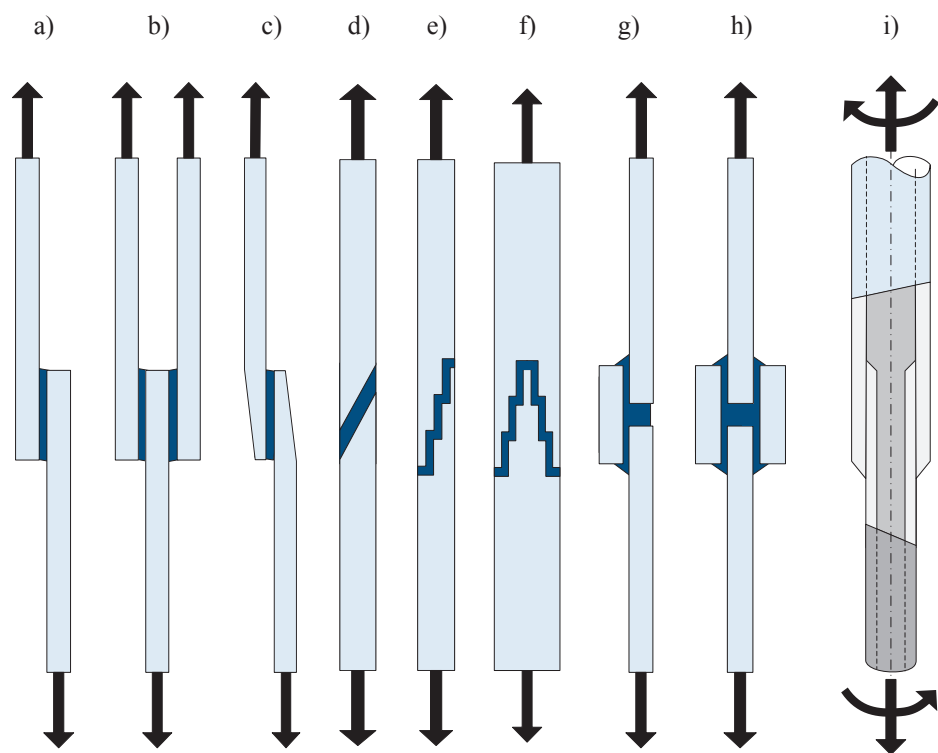
- a) ścinanie (np. połączenia zakładkowe – obciążane równoległe do zakładki lub skręcane połączenie rurowe),
- b) odrywanie/ściskanie (np. próbki sklejące doczołowo, obciążane osiowo),
- c) rozrywanie (np. połączenia doczołowe obciążane mimośrodowo),
- d) oddzieranie (np. długie połączenia zakładkowe lub powierzchniowe obciążane prostopadłe do zakładki lub na skraju powierzchni).

Wymienione wyżej sposoby obciążenia połączeń klejowych przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Podstawowe przypadki obciążeń połączeń klejowych [22]

Ścinanie połączenia klejowego definiowane jest jako oddziaływanie sił w płaszczyźnie kleju, w celu rozdzielenia sklejonnych powierzchni. Typowym połączeniem obciążonym na ścinanie jest zakładkowe połączenie klejowe dwóch płaskich elementów. Poza najprostszym przypadkiem połączenia zakładkowego stosuje się różne metody konstrukcyjne umożliwiające zwiększanie nośności takiego połączenia. Na rysunku 5 przedstawiono inne typowe rozwiązania konstrukcyjne połączeń zakładkowych: a) połączenie zakładkowe, b) połączenie z podwójną zakładką symetryczną, c) połączenie z zakładką zukosowaną, d) połączenie czołowe skośne, e) połączenie stopniowe, f) połączenie stopniowe symetryczne, g) połączenie z nakładką pojedynczą, h) połączenie z podwójną nakładką, i) połączenie rurowe. Poza wyżej wymienionymi wyróżnia się ponadto: połączenie z zakładką odgiętą, połączenie z zakładką obustronną symetryczną i wiele innych [10].



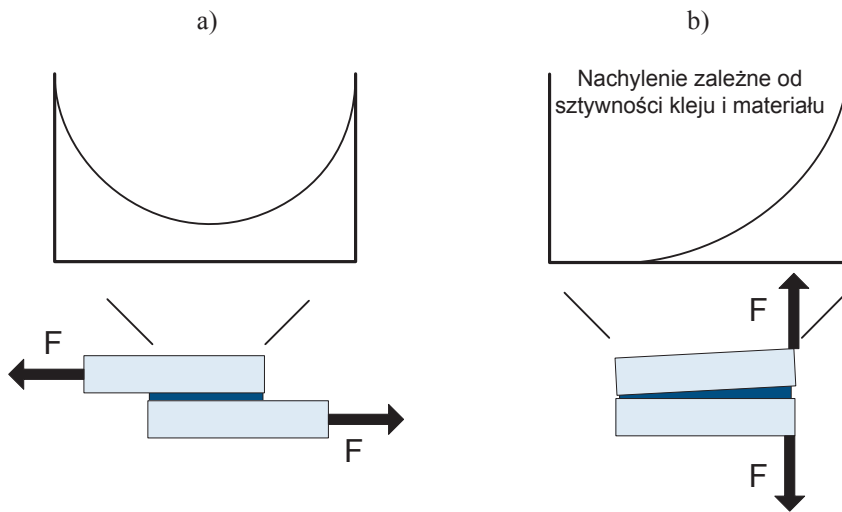
Rys. 5. Typowe rozwiązania konstrukcyjne połączeń klejowych [23]

Zaleca się konstruowanie połączeń klejowych tak, żeby jeśli tylko to możliwe, przenosiły one naprężenia ścinające [18]. Połączenia klejowe obciążone na ścinanie „pracują” całą długością (do długości granicznej) sklejonej powierzchni, zapewniając optymalne warunki pracy połączenia. Na rysunku 6 przedstawiono dla porównania rozkład naprężenia w połączeniu zakładkowym ścinanym i w połączeniu zakładkowym rozrywającym. W przypadku połączenia zakładkowego rozkład ma charakter paraboliczny, symetryczny, z maksymalnymi naprężeniami na obydwu końcach zakładki. Środkowy fragment zakładki przenosi najmniejsze obciążenia.

W pracach [24, 25] przedstawiono szczegółową analizę wpływu długości zakładki na wytrzymałość połączenia oraz wyznaczano graniczną długość zakładki, powyżej której nienotowana jest poprawa parametrów wytrzymałościowych połączenia:

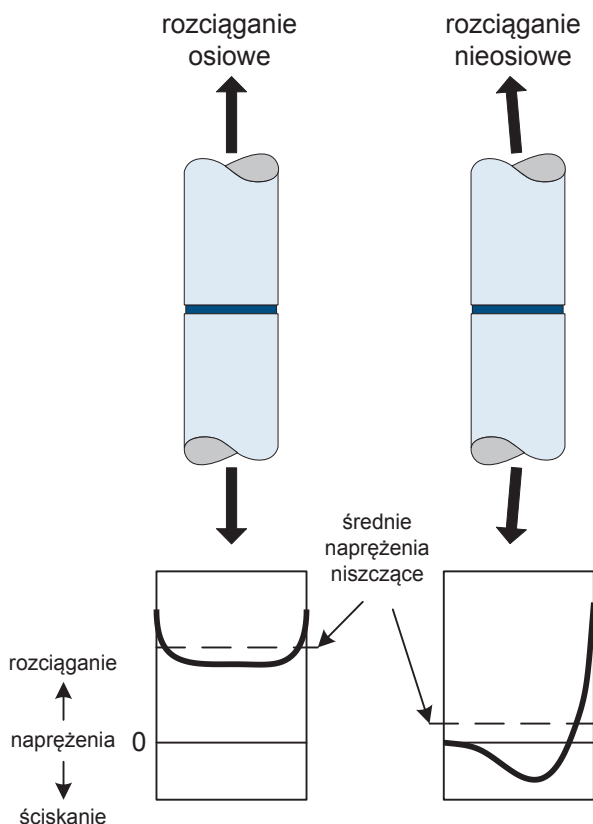
$$l_{gr} \geq 5 \sqrt{\frac{E \cdot \delta \cdot \delta_k}{2G_k}} \quad (4)$$

gdzie: E – moduł Younga klejonych elementów, δ – grubość klejonych elementów, δ_k – grubość warstwy kleju, G_k – moduł Kirchhoffa kleju.



Rys. 6. Rozkład naprężenia: a) w połączeniu zakładkowym badanym na ścinanie, b) w połączeniu badanym na rozrywanie lub oddzieranie [2]

Innym sposobem obciążenia połączenia jest działanie na nie siłami rozciągającymi lub ściskającymi. Taki przypadek będzie występował, gdy siły działające na połączenie klejowe będą przyłożone prostopadłe do powierzchni klejonych i będą działały na połączenie równomiernie i bez odchyień. Najmniejsze przesunięcie punktu przyłożenia lub pochylenie kierunku działania siły powoduje powstanie naprężeń zmieniających charakter obciążenia – np. na rozrywanie [25]. Pojawienie się dodatkowego momentu zginającego może skutkować zdecydowanie większymi naprężeniami w warstwie kleju, co w rezultacie może prowadzić do szybkiego uszkodzenia połączenia (Rys. 7). Grupę tych połączeń reprezentować może osiowe połączenie doczołowe dwóch wałków lub tulei. W związku z koniecznością zachowania prostopadłości kierunku sił rozrywających w stosunku do klejonej powierzchni, istotnym elementem, decydującym o wytrzymałości takiego połączenia jest zachowanie dokładności w pozycjonowaniu klejonych elementów na etapie ich łączenia.



Rys. 7. Przypadek nieosiowości obciążenia doczołowego połączenia cylindrycznego [2]

O wytrzymałości połączenia decydują naprężenia maksymalne w warstwie kleju, które inicjują zniszczenie połączenia. Niepełna wiedza z zakresu przewidywania wytrzymałości połączeń klejowych powoduje, że najpewniejszą metodą ich oceny są badania niszczące, które często stanowią jeden z etapów przedprodukcyjnych badań wstępnych. Niszczące badania wytrzymałościowe połączeń klejowych powinny być realizowane w oparciu o obowiązujące normy, m.in.:

- PN-EN 1464:2010E – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie połączeń klejowych. Metoda rolki pływającej,
- PN-EN 1465:2009E – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu połączeń na zakładkę,
- PN-EN 2243:2006E – Lotnictwo i kosmonautyka. Materiały niemetale. Kleje konstrukcyjne. Metoda badania,
- PN-EN ISO 11339:2010E – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie, metodą T, połączeń materiału giętkiego z giętkim,

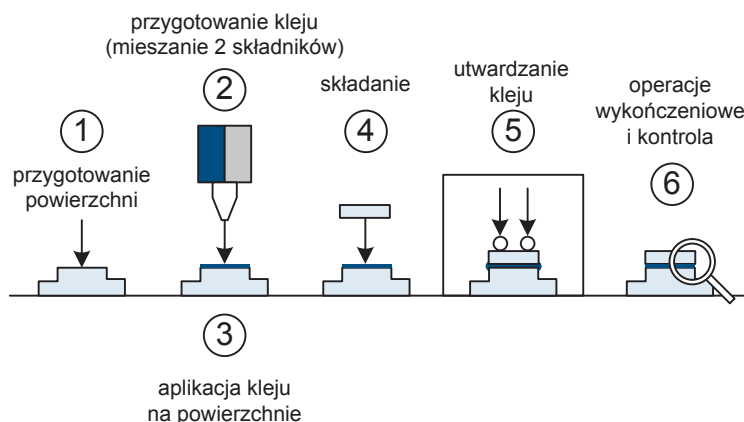
- PN-EN ISO 11343:2007P – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości dynamicznej wysokowytrzymałych połączeń klejowych na rozszczepianie pod wpływem warunków uderowych. Metoda uderzenia klinem,
- PN-EN 28510-1:2000P – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie połączeń elementu giętkiego ze sztywnym. Oddzieranie pod kątem 90 stopni,
- PN-EN ISO 8510-2:2010E – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na oddzieranie połączeń elementu giętkiego ze sztywnym. Część 2: Oddzieranie pod kątem 180 stopni,
- PN-ISO 15108:2002P – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości połączeń klejowych metodą zginania ze ścinaniem,
- PN-EN 15337:2009P – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na ścinanie dla klejów anaerobowych, z zastosowaniem próbek typu trzpień-pierścień,
- PN-EN 15865:2009E – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na odkręcanie połączeń gwintowych zabezpieczonych klejami anaerobowymi,
- PN-EN 15870:2009E – Kleje. Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie połączeń czołowych,

oraz wiele norm dotyczących klejów do drewnianych konstrukcji nośnych, do systemów przewodów rurowych z tworzyw termoplastycznych, klejów do płytek, do połączeń niekonstrukcyjnych, do papieru i tektury, opakowań i jednorazowych wyrobów higienicznych, połączeń drewna z drewnem, do okleinowania drewna i materiałów drewnopochodnych, klejów obuwniczych, skrobiowych i dekstrynowych.

3. METODY PRZYGOTOWANIA I OCENY POWIERZCHNI DO OPERACJI KLEJENIA

Proces klejenia rozumiany jako wykonanie trwałego połączenia dwóch powierzchni składa się z sześciu podstawowych etapów, które schematycznie zaprezentowano na rysunku 8. Każdy z nich wpływa na jakość wykonanego połączenia. W kolejności wykonywania są to:

- 1) przygotowanie powierzchni do klejenia,
- 2) przygotowanie masy klejowej (dotyczy w szczególności kompozycji dwuskładnikowych),
- 3) aplikacja warstwy kleju na jedną lub obydwie łączone powierzchnie,
- 4) składanie powierzchni ze sobą,
- 5) proces utwardzania połączenia (zastosowanie docisku, ewentualne dogrzewanie, oświetlanie UV, itp.),
- 6) obróbka wykończeniowa i kontrola połączenia.



Rys. 8. Schemat technologii klejenia [26]

Dokładny przebieg poszczególnych operacji jest zależny od rodzaju powierzchni, które będą poddawane procesowi klejenia, rodzaju i związanych z nim metod utwardzania stosowanych klejów. Zazwyczaj mają one charakter krytyczny, bezpośrednio decydujący o wytrzymałości wykonywanego połączenia klejowego, choć w niektórych, szczególnych przypadkach, wybrane operacje mogą być pomijane.

3.1. Sposoby przygotowania powierzchni

Zasadniczym celem operacji przygotowania powierzchni jest „wyeksponowanie” warstwy materiału bez zanieczyszczających ją tlenków, powłok czy zanieczyszczeń w postaci osadów, szczególnie tłuszczów. Ponadto przygotowanie powierzchni ma na celu osiągnięcie rozwinięcia geometrycznego,

skutkuje to zwiększeniem powierzchni zwilżania, co pozytywnie wpływa na adhezję mechaniczną i prowadzi do większej wytrzymałości adhezyjnej połączeń. Zadaniem operacji przygotowania powierzchni jest więc poprawa zarówno właściwości połączenia klejowego, jak i jego trwałości w dłuższym okresie – szczególnie, gdy jest ono wystawione na działanie agresywnych warunków środowiskowych [27, 28, 29]. Wymaga to użycia odpowiednich metod, zarówno czyszczenia, jak i modyfikacji powierzchni elementów. Optymalna obróbka powierzchni łączonych elementów jest konieczna w szczególności przy klejeniu konstrukcji krytycznych ze względów bezpieczeństwa. W sytuacji gdy połączenia klejowe będą tylko nieznacznie obciążane, zastosowanie klejów, które mają zdolność rozpuszczania i absorbowania lekkich olejów umożliwia ograniczenie zakresu przygotowania powierzchni, bądź całkowicie wyklucza taką konieczność [30]. Wiele materiałów wykazuje lepsze właściwości adhezyjne powierzchni po obróbce ubytkowej, tj. np. po szlifowaniu, docieraniu lub polerowaniu, obróbce strumieniowej, w szczególności gdy powierzchnia wyjściowa jest względnie „gładka”. Z uwagi na znaczną różnorodność materiałów poddawanych klejeniu, obróbka warstwy wierzchniej zapewniająca maksymalne właściwości wytrzymałościowe połączenia może się od siebie znacznie różnić, a zastosowanie metod odpowiednich dla jednego rodzaju materiału, może skutkować pogorszeniem właściwości adhezyjnych na innym.

Jednym ze sposobów obróbki powierzchni przygotowywanej do klejenia jest trawienie chemiczne, tj. zanurzanie w kąpeli agresywnego roztworu kwasu lub zasady. Normy PN-EN 13887:2005P (Kleje do połączeń konstrukcyjnych, wytyczne przygotowania powierzchni metali i tworzyw sztucznych przed klejeniem) [30] i ASTM D2651 [31] podają wiele sugerowanych parametrów kąpeli trawiącej wraz z warunkami przeprowadzania procesu wytrawiania i ewentualnymi, dodatkowymi operacjami zabezpieczającymi powierzchnię po trawieniu. Są one zależne od rodzaju obrabianego materiału. Wyniki badań eksperymentalnych wpływu różnych parametrów procesu trawienia powierzchni na parametry energetyczne warstwy wierzchniej i wytrzymałość zakładkowego połączenia klejowego oraz porównujące trawienie z innymi metodami przygotowania powierzchni przedstawiono m.in. w pracach [32, 33, 34]. Na ich podstawie można stwierdzić, że operacja trawienia może być z powodzeniem stosowana do przygotowania warstwy wierzchniej wybranych materiałów i pozytywnie wpływa na jakość połączenia.

Kolejnym sposobem usuwania warstwy materiału z powierzchni do klejenia jest obróbka mechaniczna. Metoda ta poza funkcją oczyszczania powierzchni ma podobnie jak trawienie chemiczne powodować również jej modyfikację w celu zapewnienia lepszych właściwości adhezyjnych. Tzw. rozwijanie geometryczne powierzchni w operacji „szorstkowania” polega na zwiększeniu jej rzeczywistej powierzchni na skutek wprowadzania mikronierówności w jej strukturze. Znane są prace, np. [33, 35, 36], dowodzące poprawy wytrzymałości

połączenia poddanego różnym metodom przygotowawczej, mechanicznej modyfikacji powierzchni. Proces ten może być przeprowadzany na kilka sposobów:

- ręcznie – np. z wykorzystaniem włókniny ścierniej lub wodoodpornego papieru ściernego,
- mechanicznie – np. z wykorzystaniem szczotki drucianej, papieru ściernego lub za pomocą obróbki strumieniowo-ścierniej,

Dobór rodzaju ścierniwa zależny jest od rodzaju materiału z którego powierzchnia jest czyszczona. Niewłaściwy dobór może skutkować pogorszeniem właściwości adhezyjnych powierzchni. W pracach [32, 37] przedstawiono wyniki badań wpływu wielkości ziarna papieru ściernego na parametry energetyczne powierzchni i wytrzymałość zakładkowego połączenia klejowego. Zaobserwowano wzrost pracy adhezji większości badanych materiałów wraz ze zmniejszaniem rozmiaru ziarna narzędzia nasypowego. Dla jednego z materiałów wyznaczono również graniczną wielkość ziarna, poniżej której obserwowano zmniejszenie wartości pracy adhezji. Dobór rozmiaru ziarna w celu uzyskania najlepszych parametrów energetycznych jest więc również cechą indywidualną, zależną od badanego materiału.

Powierzchnie materiału przygotowywanego do klejenia można również „ulepszać” poprzez zastosowanie środków sprzęgających (promotorów adhezji). Są to substancje używane do poprawy właściwości adhezyjnych w procesie wykonywania połączeń klejowych, składające się ze związków reagujących z cząsteczkami dwóch różnych substancji (kleju i powierzchni) na skutek czego działają na zasadzie chemicznego mostka między nimi. Norma [30] dopuszcza stosowanie środka sprzęgającego po, albo łącznie z operacją obróbki ścierniej.

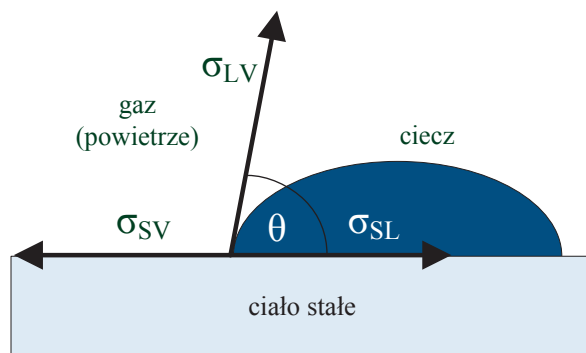
Znane są, lecz rzadko stosowane, również inne metody ubytkowej modyfikacji powierzchni, które można stosować do materiałów stalowych. Jedną z nich jest obróbka laserem, np. technologia CLP (Ciba Laser Pretreatment) firmy Ciba. Jest to dwustopniowa technologia stosowana na stali nierdzewnej, polegająca na pokryciu fragmentu elementu przygotowywanego do klejenia warstwą podkładową (primer) i po jej osuszeniu, obróbce tej warstwy za pomocą lasera. Metoda nie tylko znacznie podnosi wytrzymałość połączenia klejowego, ale jest również szybsza i tańsza oraz bardziej ekologiczna od tradycyjnego trawienia w kąpeli chemicznej [26, 38]. Kolejną metodą, odmienną w sensie technologicznym od obróbki ubytkowej a pozwalającą modyfikować parametry powierzchni, jest napawanie plazmowe, polegające na naniesieniu materiału podanego w postaci proszku, drutu lub pręta, przy wykorzystaniu do tego strumienia gorącego gazu. W przypadku stali mogą być to np. powłoki niklowo-chromowe lub niklowo-chromowo-cynkowe [39]. Mikrochropowatość i stopień rozwinięcia uzyskanej powłoki mogą być kontrolowane za pomocą m.in.: parametrów cząsteczek (temperatury, stopnia stopienia, prędkości i kształtu), parametrów wejściowych powierzchni (kształtu, chropowatości, składu chemicznego), temperatury powierzchni i powłoki na etapach napawania oraz geometrycznych parametrów natryskiwania (kierunku, kształtu czy powtarzalności ścieżek) [40, 41].

Kolejną po czyszczeniu i obróbce ubytkowej techniką modyfikacji powierzchni do celów klejenia, wykorzystywaną również przed procesem malowania jest nanoszenie powłok. Oczyszczenie powierzchni metodami opisanymi wcześniej wymaga niemalże natychmiastowego wykonania połączenia klejowego [42]. Kąpiele lub natryski umożliwiają wykonanie powłoki konwersyjnej o dobrych właściwościach mechanicznych, wysokiej odporności na korozję i przede wszystkim, z uwagi na bardzo rozwiniętą powierzchnię, bardzo dobrych właściwościach adhezyjnych. W sposób podobny do powłok stosowane są również tzw. primery. Często są to rozcieńczone w organicznym rozpuszczalniku roztwory klejów lub substancji chemicznie podobnych do kleju, które tworzą na powierzchni jednolitą warstwę o zdecydowanie lepszych właściwościach adhezyjnych niż lity materiał wyjściowej powierzchni [18, 43]. Efektywność primerów, w szczególności inhibitorów korozji, jest zależna od grubości nałożonej warstwy. W przypadku stosowania primeru z niektórymi klejami – zmiana grubości warstwy primeru z przedziału 2–5 μm do ok. 8–10 μm może skutkować dwukrotnym zmniejszeniem wytrzymałości spoiny na odrywanie [42].

Istnieją również metody wykorzystujące wyładowania koronowe, tj. oddziaływanie plazmy niskotemperaturowej, służące poprawie właściwości adhezyjnych, przede wszystkim zmianie cech warstwy wierzchniej materiałów polimerowych z hydrofobowych na hydrofilowe [44, 45]. Wykazano również pozytywny wpływ operacji ozonowania powierzchni wybranych materiałów polimerowych oraz metalowych (tytanu, aluminium i innych) na parametry energetyczne ich warstwy wierzchniej [46].

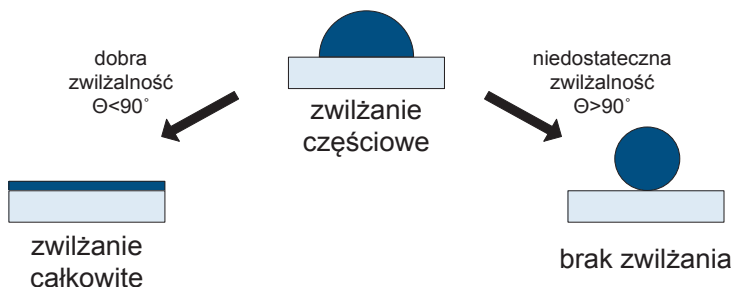
3.2. Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej

Zwilżalność jest cechą fizyczną powierzchni, określającą jej zachowanie w sytuacji kontaktu z cieczą. W przypadku procesu klejenia dotyczy oddziaływania między powierzchnią przygotowaną do klejenia a klejem w postaci cieczy. W układzie ciecz-gaz-ciało stałe, można wyróżnić: σ_{LV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz/para nasycona, σ_{SL} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe/ciecz, σ_{SV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe/para nasycona (Rys. 9). Należy przy tym zauważyć że powierzchnia będzie dobrze zwilżana jeśli kąt zwilżania, tj. kąt równowagowy θ mierzony pomiędzy powierzchnią ciała stałego, a styczną do krzywizny menisku cieczy, wyprowadzoną z punktu zetknięcia trzech faz, będzie mniejszy niż 90°. Powierzchnia będzie zwilżana słabo – jeśli ww. kąt będzie większy.



Rys. 9. Kąt zwilżania ciała stałego cieczą [47]

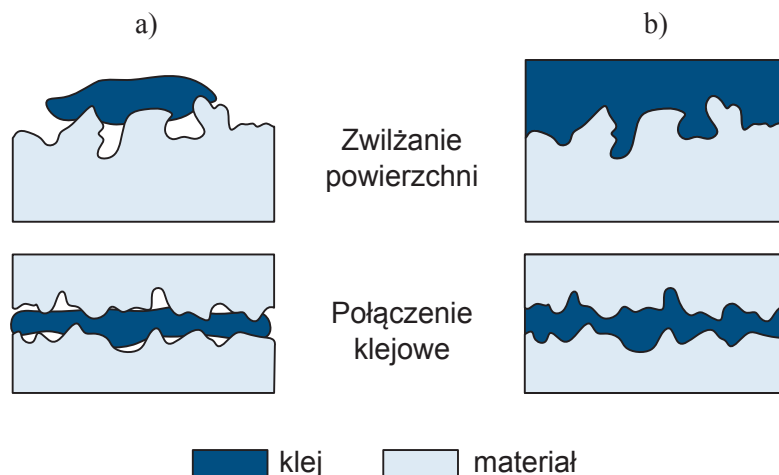
W przypadku zwilżenia całkowitego kropla tworzy kąt $\theta = 0^\circ$ (z cieczy utworzy się wówczas na powierzchni ciała tzw. film). W przypadku braku zwilżania kropla tworzy kąt $\theta = 180^\circ$, w idealnym przypadku kropla staje się kulą a między powierzchnią ciała a cieczą powstaje mikrowarstwa gazu (Rys. 10). Do właściwych pomiarów stosuje się płyny wzorcowe niereagujące z warstwą wierzchnią badanego materiału (np. woda destylowana, diiodometan, glikol etylenowy lub alkohol benzylowy) o znanych parametrach energii powierzchniowej. Pomiar kąta zwilżania realizowany jest z wykorzystaniem goniometru.



Rys. 10. Przypadki zwilżania [48]

Parametry chropowatości opisujące cechy nierówności powierzchni często mylnie kwalifikuje się jako najistotniejszy wyznacznik stanu przygotowania powierzchni do wykonywania połączeń klejowych. W rzeczywistości związek między adhezją a chropowatością jest skomplikowany i możliwe są sytuacje, w których adhezja rośnie wraz ze wzrostem parametrów chropowatości jedynie do pewnej wartości, po której przekroczeniu właściwości adhezyjne zaczynają się zmniejszać. Znaczna chropowatość powierzchni może w szczególnych przypadkach być przeszkodą przy wykonywaniu połączenia klejowego. W zależności od charakteru nierówności, np. obecności zagłębień trudnych do penetracji, a także cech takich jak lepkość i czas utwardzania kleju oraz wartość napięcia powierzchniowego, możliwe są sytuacje w których powierzchnia

„chropowata” danego materiału nie będzie zwilżana klejem na równi z tą samą powierzchnią w stanie „gładkim”. Na rysunku 11 przedstawiono poglądowo problem zwilżania powierzchni chropowatej wraz ze skrajnymi przypadkami: zwilżaniem zupełnym i niecałkowitym, wskazując jednocześnie zakresy dobrej i złej zwilżalności. Słabe zwilżanie powierzchni prowadzi do niskich parametrów wytrzymałościowych wykonanego połączenia z uwagi na pogorszenie właściwości adhezyjnych w tym małą penetrację mikronierówności materiału klejonego [49].



Rys. 11. Zwilżanie powierzchni chropowatej: a) słabe, b) dobre [26]

Przedstawione powyżej parametry opisu adhezji mechanicznej są niewystarczające w przypadku rozszerzenia jej o adhezję specyficzną (adsorpcyjną, dyfuzyjną, elektryczną), która może być objaśniona za pomocą innych sposobów określania stanu przygotowania powierzchni do operacji klejenia. Pracę adhezji przyjmuje się jako energię konieczną do odwracalnego równowagowego rozdziału faz przy stałym ciśnieniu i temperaturze. Jest ona sumą energii powierzchniowych cieczy i ciała stałego, pomniejszoną o energię powierzchniową na granicy ciało stałe/ciecz (równanie Dupré):

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (5)$$

gdzie: γ_S – swobodna energia powierzchniowa ciała, γ_{SL} – energia powierzchniowa na granicy ciało stałe/ciecz i γ_L – swobodna energia powierzchniowa cieczy.

W oparciu o teorię zwilżalności, z warunku równowagi sił w punkcie styku trzech faz (Rys. 9) wyznaczono równanie Younga w postaci:

$$\sigma_s = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos \theta \quad (6)$$

gdzie: σ_{LV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz/para nasycona, σ_{SL} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe/ciecz, σ_{SV} – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciało stałe/para nasycona. W oparciu o równanie termodynamicznej równowagi punktu trzech faz powyższe równanie przedstawiono również w formie energetycznej:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad (7)$$

Składając dwa powyższe równania (5) i (7) uzyskuje się równanie Younga-Dupré:

$$W_A = \gamma_{SL}(1 + \cos \theta) \quad (8)$$

W oparciu o wyżej przedstawione zależności można stwierdzić, że najkorzystniejsze jest zastosowanie takiego sposobu obróbki warstwy wierzchniej, która zapewni największą wartość pracy adhezji, czyli największą zwilżalność ($\cos \theta \rightarrow 1$, tj. $\theta \rightarrow 0^\circ$). W praktyce okazuje się jednak, że w niektórych przypadkach (np. przy obecności warstwy tlenków na powierzchni stali) mimo wysokiego stanu energetycznego warstwy wierzchniej rejestruje się niską wytrzymałość połączeń klejowych. Spowodowane jest to powstawaniem tzw. słabej warstwy granicznej na granicy faz. Warstwa tlenków żelaza ma niską przyczepność do warstwy litego materiału i warstwy kleju, stąd wytrzymałość adhezyjna takiego połączenia jest mniejsza [50, 51].

Swobodna energia powierzchniowa ciała (SEP) jest funkcją: topografii i cech chemicznych powierzchni czynnej, naprężeń w warstwie wierzchniej, parametrów wytrzymałościowych oraz twardości powierzchni [32, 52]. SEP może być rozdzielona na składowe pochodzące od rodzajów oddziaływań na część polarną (pochodzącą np. od wiązań wodorowych, indukcyjnych, kwasowo-zasadowych) i dyspersyjną – niepolarną (np. od sił van der Waalsa) [1]. Pomiar kąta zwilżania może być realizowany na dwa sposoby. Pomiar statyczny polega na pomiarze parametrów nieruchomej kropli, a pomiar dynamiczny – kątów: napływu Θ_a i cofania Θ_r , tj. pomiar w sytuacji zwiększania i zmniejszania objętości cieczy w kropli pomiarowej na skutek jej podawania bądź odciągania z kropli. Uznaje się, że kąt napływu odpowiada cechom apolarnym powierzchni, a kąt cofania mierzy jej polarne cechy. Nie można jednak przełożyć bezpośrednio wartości kąta cofania na wartość składowej polarnej SEP [53]. Właściwości zwilżania powierzchni mogą być opisywane kątem statycznym

jedynie gdy histereza kąta zwilżania (różnica między kątem napływu a cofania) jest pomijalna. Dla powierzchni chropowatych zaleca się pomiary dynamiczne z uwagi na to, że pomiar statyczny może dać praktycznie dowolne wyniki z zakresu wyników pomiaru kąta napływu i cofania tej samej powierzchni [54, 55].

Istnieje kilka metod wyznaczania energii powierzchniowej na podstawie kąta zwilżania ciała cieczami pomiarowymi. Powstawały one na przestrzeni lat, więc na skutek różnych sposobów obliczania wartości energii, w znacznej mierze różnią się również w sensie uzyskiwanych wartości. Poniżej przedstawiono wybrane, najbardziej znane sposoby wyznaczania SEP:

- 1) Metody Fowkesa i Owens-Wendt'a są metodami złożonymi, wymagają dokonania pomiaru dwoma różnymi cieczami pomiarowymi o znanych parametrach składowych energii powierzchniowej. Pozwalają wyznaczać swobodną energię powierzchniową i jej składowe pochodzące od różnych oddziaływań chemiczno-fizycznych: składową polarną i dyspersyjną. Metoda jest dwustopniowa. W pierwszym kroku zostaje określona składowa dyspersyjna SEP ciała korzystając ze wzoru:

$$\gamma_S^D = \frac{\gamma_L^D (1 + \cos \theta)^2}{4} \quad (10)$$

Następnie wykorzystując zależność (11) obliczana jest składowa polarna:

$$\gamma_S^P = \frac{\left(\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2} - \sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} \right)^2}{\gamma_L^P} \quad (11)$$

Zaleca się dobór cieczy pomiarowych tak, żeby jedna z nich charakteryzowała się możliwie dużą wartością składowej polarnej, a druga była cieczą dyspersyjną. Metoda Owens-Wendta należy do najbardziej popularnych metod obliczania SEP, a do pomiarów kątów zwilżania najczęściej stosuje się wodę i diiodometan [56].

- 2) Metoda Wu opiera się na podobnych założeniach co metoda Fowkesa. Różnicę stanowi przyjęcie innej formy zależności składowych polarnej i dyspersyjnej w równaniu napięcia międzyfazowego. Wu w przeciwieństwie do metody Fowkesa założył średnie harmoniczne zamiast geometrycznych, tj.:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P \cdot \gamma_L^P} \right) \quad (12)$$

- 3) Metoda van Oss-Gooda wprowadza inny sposób rozdziału całkowitej SEP na składowe. Wyróżnia się składową apolarną Lifshitz'a – van der Waalsa γ^{LW} (suma oddziaływań dalekiego zasięgu – dyspersyjnych

Londona, dipolowych Keesoma i indukcyjnych Debye'a) oraz składowe polarne: kwasową (+) i zasadową (-). Badanie w tym przypadku wymaga pomiaru trzema cieczami:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} \right) \quad (13)$$

Szczegółowy przebieg otrzymywania poszczególnych równań jest znany i prezentowany w literaturze [47, 56, 57, 58, 59].

Składowe swobodnej energii powierzchniowej w różny sposób wpływają na wytrzymałość połączeń adhezyjnych. Wytrzymałość doraźna połączeń adhezyjnych jest silniej skorelowana ze składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej niż składową polarną [17].

4. SPOSOBY UTWARDZANIA WYBRANYCH KLEJÓW KONSTRUKCYJNYCH

Różnorodność kompozycji klejowych dostępnych na rynku wymusza na konstruktorach znajomość ich podstawowych grup. Związane jest to z często odmiennymi technologiami aplikacji i utwardzania oraz różnymi właściwościami wytrzymałościowymi wykonanego połączenia i determinuje możliwość wykorzystania danego kleju w konkretnej aplikacji. Istnieje kilka kryteriów klasyfikacji materiałów klejowych. Są to m.in.: postać kleju (dwuskładnikowa lub jednoskładnikowa pasta lub płyn, kleje rozpuszczalnikowe, kleje w postaci stałej – np. taśmy samoprzylepne, kleje proszkowe, aerozole), funkcja (strukturalne, niestrukturalne), skład chemiczny. Jednym z kryteriów podziału spoiw klejowych, związanym z ich składem chemicznym jest sposób utwardzania kleju na etapie konstytuowania połączenia. Poniżej przedstawiono i omówiono kilka najważniejszych grup klejów znajdujących największe zastosowanie w inżynierii montażu.

Podział klejów do zastosowań konstrukcyjnych zaproponowany w [2] szczegółowo grupuje i wydziela podkategorie klejów o tych samych mechanizmach utwardzania:

- 1) Kleje utwardzane na skutek reakcji chemicznej:
 - a) kleje dwuskładnikowe,
 - b) kleje jednoskładnikowe aktywowane katalizatorem lub utwardzaczem,
 - c) kleje utwardzane przy obecności wilgoci,
 - d) kleje aktywowane promieniowaniem UV,
 - e) kleje anaerobowe katalizowane przez podłoże,
 - f) kleje w stanie stałym (taśmy, filmy, proszki, itp.),
- 2) Kleje utwardzane przez odparowanie rozpuszczalnika:
 - a) kleje kontaktowe,
 - b) kleje utwardzane pod wpływem nacisku,
 - c) kleje reaktywne,
 - d) kleje na bazie żywic,
- 3) Kleje utwardzane przez „stygnięcie” kleju roztopionego (klejenie na gorąco).

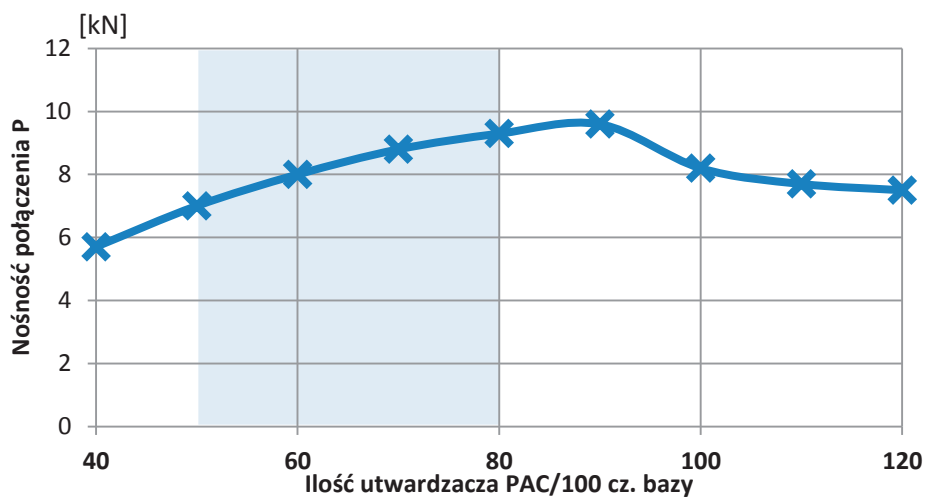
W rzeczywistości okazuje się, że kleje często nie mogą być jednoznacznie przyporządkowane do poszczególnych grup. Istnieją kompozycje oparte o tą samą bazę, np. kleje epoksydowe, które mogą być utwardzane różnymi metodami: na skutek złączenia rozdzielnych składników (żywicy i utwardzacza) lub poprzez utwardzanie kompozycji jednoskładnikowej z wykorzystaniem ciepła.

4.1. Utwardzanie na skutek reakcji kleju i utwardzacza

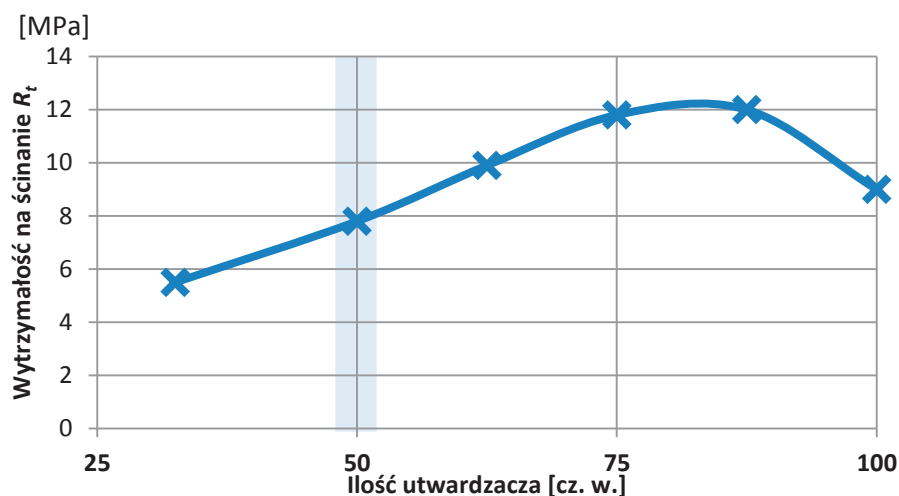
Do grupy klejów, w których połączenie następuje w skutek złączenia i reakcji chemicznej między składnikami, należą poza wcześniej wspomnianymi klejami

epoksydowymi, również m.in.: kleje poliuretanowe, akrylowe, silikonowe, kleje na bazie żywic fenolowych i inne. Ich wspólną cechą jest to, że produkowane są w postaci kompozycji wieloskładnikowej, przy czym utwardzanie zachodzi w skutek reakcji chemicznej między dwoma (lub więcej) rozdzielnymi komponentami. Łączone składniki muszą być mieszane z zachowaniem odpowiednich proporcji. „Baza” i utwardzacz najczęściej różnią się między sobą barwą, co ułatwia późniejszą wizualną kontrolę właściwego wymieszania. Masa klejowa musi zostać użyta przed upływem czasu przydatności. Zalecane proporcje dozowania składowych kleju w zależności od producenta i rodzaju kleju mogą być określone w postaci stałej proporcji (Rys. 12) lub przedziału proporcji, w których należy wykonać masę klejową (Rys. 13) i dotyczą stosunków masowych lub objętościowych. Proporcje określone przez producenta umożliwiają (przy określonych warunkach wiązania) uzyskanie optymalnych właściwości połączenia, nie tylko pod względem kryterium maksymalnej wytrzymałości, ale również przy uwzględnieniu wielu innych cech użytkowych mogących bezpośrednio lub pośrednio wpływać na jakość połączenia. Badania prezentowane w pracy [25] wykazują, że niektóre kleje osiągają maksimum wytrzymałości na ścinanie przy proporcjach innych niż podane przez producenta lub wynikające z analiz stechiometrycznych (Rys. 13).

W przypadku klejów chemoutwardzalnych niewystarczająca ilość utwardzacza na jednostkę żywicy powoduje niekompletną polimeryzację. Z drugiej jednak strony nadmiar utwardzacza prowadzi do „kruchości” i „łamliwości” masy utwardzonej. Nadmiar nieprzereagowanego utwardzacza może również prowadzić do korozji powierzchni metalicznych łączonych elementów [32, 60]. Inne właściwości klejów, takie jak np. odporność cieplna, sztywność, itp., mogą również ulegać zmianie w sytuacji odstępstwa od zalecanych proporcji żywicy do utwardzacza. Rezultaty doboru ilości utwardzacza wymagają więc szerszej analizy służącej poprawie właściwości połączenia.



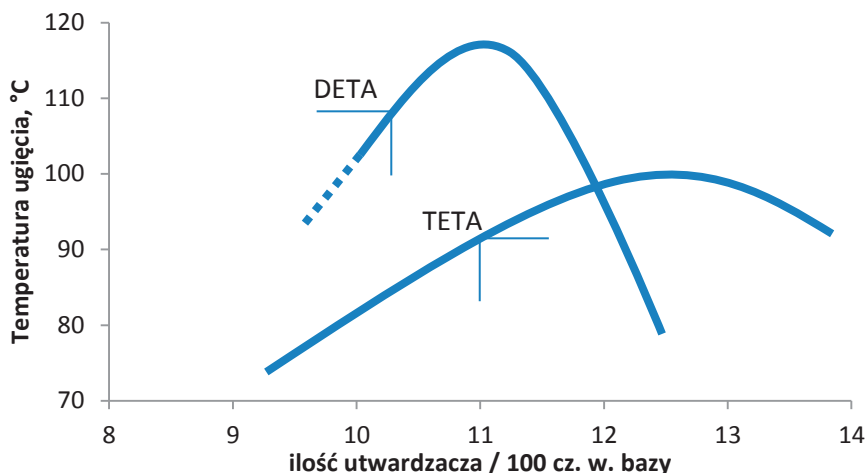
Rys. 12. Wykres nośności klejowego połączenia zakładkowego P od ilości utwardzacza PAC na 100 cz. w. żywicy Epidian57, z zaznaczonym, zalecanym stosunkiem stechiometrycznym składowych [25]



Rys. 13. Wykres wytrzymałości na ścinanie R_t połączenia zakładkowego od ilości utwardzacza na 100 cz. w. kleju Belzona 1221, z zaznaczonym, zalecanym stosunkiem stechiometrycznym składowych [25]

Na rysunku 14 przedstawiono wyniki badań dotyczących temperatury ugięcia pod obciążeniem próbek klejów wykonanych w innej niż zalecana proporcji żywicy do utwardzacza. Pomiar polegał na obciążaniu próbki stałą siłą i rejestracji odkształcenia w warunkach różnej temperatury badania. Z prezentowanych

wyników badań wynika, że parametry odporności cieplnej kleju epoksydowego są zależne od składu kompozycji, tj. ilości utwardzacza. Widoczne jest również zwiększanie odporności cieplnej przez zwiększenie udziału utwardzacza w masie klejowej do osiągnięcia pewnej wartości maksymalnej a następnie pogarszanie właściwości cieplnych kleju.



Rys. 14. Wpływ stężenia utwardzaczy na bazie DETA i TETA na temperaturę ugięcia cieplnego utwardzonej żywicy DGEBA [6]

Badania mające na celu wyznaczenie optymalnej (zgodnie z założonymi kryteriami) proporcji żywicy i utwardzacza w przygotowywanej masie klejowej mają z zasady charakter eksperymentalny, a nie obliczeniowy. Mimo że przeprowadzenie analizy stechiometrycznej może dać odpowiedź na pytanie o bilans cząsteczek w reakcji, a co za tym idzie właściwe stężenia reagentów, wartości uzyskane tą drogą stanowią zazwyczaj jedynie punkt odniesienia do właściwej analizy eksperymentalnej [61, 62]. W przypadku klejów epoksydowych część utwardzaczy poza typową polimeryzacją w wyniku reakcji składowych, jednocześnie katalizuje reakcję polimeryzacji grup epoksydowych między sobą, co zmniejsza udział tych grup w reakcji z utwardzaczem i pozwala na stosowanie ilości utwardzacza mniejszej niż obliczona stechiometrycznie. I tak np. optymalną ilość utwardzaczy na bazie bezwodników kwasowych szacuje się na 85–95% stosunku stechiometrycznego [63, 64].

Kleje epoksydowe mogą być utwardzane za pomocą poliamidu kwasu tłuszczowego o długim łańcuchu, powstałego w reakcji dwuzasadowego kwasu organicznego stosowanego do polikondensacji ze stechiometrycznie nadwyżkowymi ilościami etylenodiaminy lub dietylenotriaminy, na skutek czego powstają amidy posiadają wolne grupy aminowe. Taki układ żywicy i utwardzacza nie wymaga precyzyjnego stosunku składowych, a odmierzanie może być przeprowadzane wizualnie – tak by osiągnąć ilości składników zbliżone do zalecanych [65, 66].

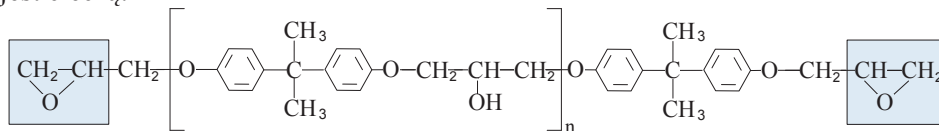
Utwardzanie specyficznych materiałów niesie za sobą ryzyko utraty pewnej ilości żywicy epoksydowej w masie klejowej, wykonanej wstępnie w założonej stechiometrycznej wartości stosunku masy utwardzacza do żywicy. Dzieje się tak na skutek zjawiska adsorpcji, tj. fizycznej koncentracji i wiązania się cząsteczek na powierzchni aktywnej [51, 67]. Sytuacja taka może dotyczyć np. porowatej struktury włókna szklanego utwardzanego układem: żywica epoksydowa – poliamina polietylenu, gdzie zjawisko to powoduje zaburzenie proporcji, a pozostały nadmiar utwardzacza zaczyna pełnić rolę plastyfikatora [68]. Wobec tego planowanie wykorzystania kleju dwuskładnikowego musi być poprzedzone analizą rodzaju łączonych powierzchni z uwzględnieniem możliwości wystąpienia opisanego wyżej oddziaływania.

Na wytrzymałość połączenia wpływa również niedoklejenie. Przyczyną jego powstawania może być np. mieszanie ze zbyt dużą prędkością lub zbyt dużej objętości kleju jednocześnie, co będzie skutkować powstawaniem w objętości przygotowywanego kleju pęcherzyków powietrza, które będą następnie „spieniać” klej w trakcie utwardzania (zwłaszcza w podwyższonej temperaturze). Porowata struktura kleju w strefie połączenia może prowadzić do miejscowych niedoklejeń (błędów adhezyjnych) oraz do zmniejszenia parametrów kohezyjnych kleju. W rezultacie takie połączenia będą znacznie osłabione w stosunku do połączeń wykonanych prawidłowo. Skutkom takich niejednorodności kleju można zapobiegać np. poprzez odgazowywanie próżniowe lub odwirowywanie kleju w wirówkach [6]. Niedoklejenia mogą powstawać również na skutek obecności fizycznych wtrąceń w kleju, np. zanieczyszczeń.

Często stosowanym określeniem „kleje epoksydowe” opisuje się wiele kompozycji zbudowanych w oparciu o różne żywice epoksydowe. Najczęściej jest to DGEBA – eter diglicydowy bisfenolu A, inna nazwa: eter diglicydowy dianu – żywica o średniej masie cząsteczkowej 180–200 [69]. Jednym z krajowych produktów na bazie żywic epoksydowych jest Epidian. Epidiany są czystymi dianowymi żywicami epoksydowymi – nie zawierającymi rozpuszczalników, rozcieńczalników, wypełniaczy i innych dodatków. W zależności od stosunków molowych substratów reakcji (epichlorohydryny, dianu) i warunków kondensacji otrzymywane są Epidiany różniące się między sobą wielkością cząsteczki, ilością grup epoksydowych i hydroksylowych:

- Epidian 1, Epidian 2 – żywice średniocząsteczkowe w postaci stałej, o niskiej temperaturze mięknięcia,
- Epidian 3, Epidian 4, Epidian 5, Epidian 6 – żywice małowcząsteczkowe w postaci lepkich cieczy,
- Epidian 010, Epidian 011, Epidian 011A, Epidian 012, Epidian 013, Epidian 014, Epidian 016 – żywice wielkocząsteczkowe w postaci stałej, o wysokiej temperaturze mięknięcia [70].

Stan skupienia żywicy zależy od ilości merów n (Rys. 15). Dla $n \leq 2$ żywica jest cieczą.



Rys. 15. Częsteczka żywicy epoksydowej z zaznaczonymi grupami epoksydowymi [71]

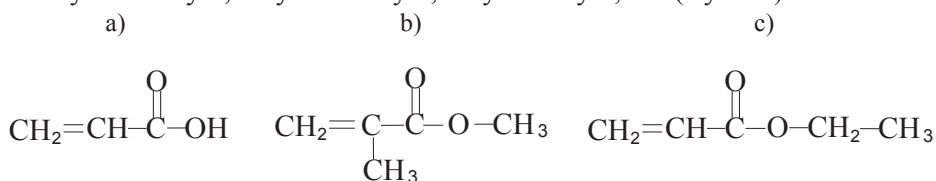
Bazami żywic epoksydowych są również m.in. epoksydowane żywice nowolakowe (fenolowo-formaldehydowe) [72], żywice cykloalifatyczne czy fluoryzowane żywice epoksydowe [73] i inne zbudowane na bazie epoksydów [2].

Żywice epoksydowe poddawane są również uzdatnianiu. Poprzez addycję określonych związków można uzyskać zamierzone właściwości żywicy, a co za tym idzie całej kompozycji klejowej i wykonywanego przy jej wykorzystaniu połączenia klejowego. Kleje epoksydowe uzupełnia się o nityle, fenole, nylony, żywice polisiarczkowe, uretany z bocznymi grupami epoksydowymi czy np. zmiekczaczy kompozycję klejową regenerat gumowy odzyskany z recyklingowanych opon samochodowych [74]. Modyfikacja żywicy epoksydowej kauczukiem akrylonitrylowym uelastycznia żywice i dodatkowo wzmacnia wytrzymałość połączenia klejowego wykonanego z jej wykorzystaniem. Dodatek żywic fenolowych podnosi próg temperatury do której klej zachowuje wytrzymałość. Zastosowanie oligomeru poliuretanowego zwiększa parametry udarowości [75], podobnie jak modyfikacja poliestrami arylenowymi [76]. Inne dodatki wzmacniają odporność na otoczenie agresywne chemicznie, umożliwiając adhezję do materiałów trudnosklejalnych. Poza powyższymi, podstawowymi, nieprzetworzonymi żywicami Epidian, wytwarzane są więc ponadto żywice przetworzone, dedykowane konkretnym zastosowaniom. Pośród nich znajdują się żywice wykorzystywane do produkcji klejów, lakierów, powłok chemoodpornych itd. Typowymi żywicami przetworzonymi, będącymi bazą do wykonywania klejów epoksydowych są: Epidian 52, Epidian 53, Epidian 57, Epidian 62 i inne.

Właściwości klejów zbudowanych w oparciu o ww. żywice epoksydowe zależą również od zastosowanego utwardzacza. Wybór utwardzacza wiąże się między innymi z warunkami w jakich kompozycja klejowa będzie się ustalać, tj.: czasem i temperaturą procesu oraz proporcją w jakiej żywica będzie łączona z utwardzaczem. Najczęściej stosowanymi utwardzaczami są poliamidy (dicyjanodiamid, poliaminoamid), poliaminy (dietylenotriamina DETA, trietylenoamina, trimetylenoamina, trietylenotetraamina TETA), bezwodniki kwasu metylo-5-norborneno-2,3-dikarboksylowego, silne kwasy i zasady (np. monetyloamina trichlorku boru), imidazole, tiole [2, 77].

Poza żywicami epoksydowymi jako kleje wykorzystuje się również żywice o innym bazowym składzie chemicznym. Należą do nich: syntetyczne żywice formaldehydowo-rezynowe (klejenie drewna, celulozy, materiałów polimero-

wych) utwardzane egzotermicznie proszkowanym paraformaldehydem, żywice melaminowe i mocznikowe (np. do produkcji sklejk), żywice fenolowe (drewno, papier ścierny i inne materiały – po zastosowaniu dodatków podobnie jak przy klejach epoksydowych). Dużą grupę stanowią żywice poliestrowe nienasycone. Jedną z postaci poliuretanów są kleje w których w celu utwardzenia zachodzi reakcja chemiczna między prepolimerową bazą izocyjankową a utwardzaczem aminowym. Kleje silikonowe są grupą klejów, których jedną z form utwardzania jest połączenie oddzielnie przechowywanych składników. W utwardzaniu biorą również udział katalizatory – najczęściej: oktanian cyny lub dikaprynian dibutylocyny. Woda niezbędna w procesie polimeryzacji kleju zawarta jest w jednym ze składników. Umożliwia to utwardzanie większych objętości kleju bez zmniejszenia tempa postępu reakcji na skutek niedoboru wody, np. z powodu niskiej wilgotności powietrza [2]. W postaci dwuskładnikowej występują również kleje akrylowe. Ich budowa chemiczna opiera się o kwas akrylowy. Kleje to najczęściej mieszaniny kopolimerów akrylowych: metakrylanu metylu, akrylanu metylu, akrylanu etylu, itd. (Rys. 16).



Rys. 16. Kleje akrylowe a) kwas akrylowy, b) kopolimer akrylu – metakrylan metylu, c) akrylan etylu [78]

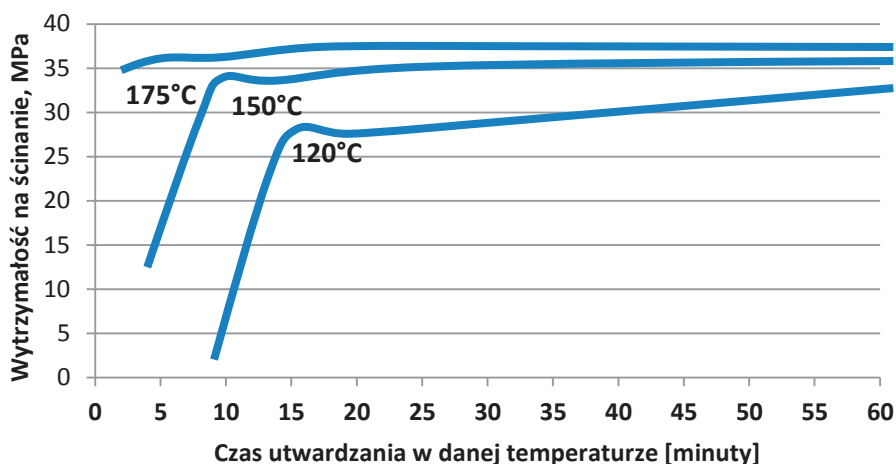
Kleje akrylowe utwardza się najczęściej z wykorzystaniem nadtlenu benzoilu i amin trzeciorzędowych (np. N,N-dimetyloaniliny). Cechą wyróżniającą wybrane kompozycje akrylowe jest to, że są szczególnie odporne na zanieczyszczenie powierzchni. Zanieczyszczenia olejowe rozpraszają się w polimerze i działają jak plastyfikator [2].

4.2. Utwardzanie przez ogrzewanie

Ciepło w przypadku klejów dwuskładnikowych może być wykorzystywane jako przyspieszacz utwardzania kompozycji klejowej i wpływać na zwiększenie końcowej wytrzymałości połączeń. Dla części klejów ciepło wykorzystywane jest jednak jako inicjator reakcji utwardzania dla klejów, gdy utwardzacz znajduje się bezpośrednio w masie klejowej. Typowym klejem utwardzanym ciepłem jest jednoskładnikowa kompozycja żywicy epoksydowej. Najczęściej utwardzaczem jest dicyjanodiamid (DCD) – dimer cyjanamidu, substancja w postaci stałej, sproszkowana, dodawana do żywicy w ilości kilku części wagowych na 100 cz. wagowych kleju epoksydowego. W podobnej postaci występuje wiele innych rodzajów klejów (kleje poliuretanowe, poliiimidowe, fenolowe

i inne) [2]. Kleje te często utwardzane są również innymi sposobami, między innymi w warunkach inicjacji procesu utwardzania przez wilgoć.

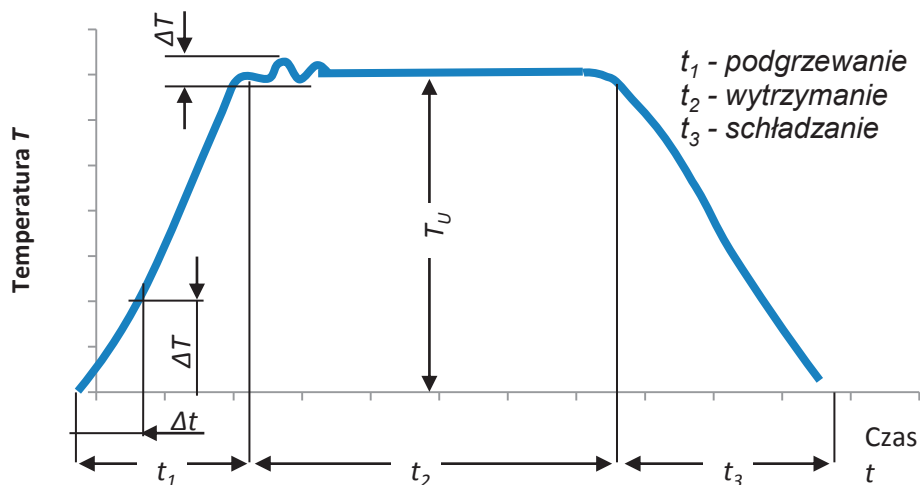
Proces utwardzania poprzez ogrzewanie masy klejowej pozwala na uzyskiwanie różnych właściwości wytrzymałościowych połączenia. Na rysunku 17 przedstawiono wykresy zależności wytrzymałości końcowego połączenia od czasu i temperatury wygrzewania podawane w kartach danych technicznych kleju. Wynika z nich, że wraz ze wzrostem temperatury utwardzania wzrasta wytrzymałość połączenia, przy jednocześnie krótszym czasie utwardzania. Powodem takiego zachowania kleju epoksydowego jest to, że w cząsteczce żywicy epoksydowej (Rys. 15) podwyższona temperatura zwiększa jej funkcjonalność. Reakcja chemiczna między grupą epoksydową a grupą hydroksylową zachodzi wolniej w temperaturze niższej. Powodem tego jest brak możliwości wejścia w dalszą reakcję z drugim łańcuchem epoksydowym tzw. grupy diepoksydowej powstałej w reakcji aminowego utwardzacza z grupą epoksydową [6]. Zastosowanie podwyższonej temperatury doprowadza do sytuacji, w której ta sama cząsteczka z teoretycznie dwufunkcyjnej staje się czterofunkcyjną a wzrost temperatury umożliwia zwiększanie tempa postępu reakcji.



Rys. 17. Przykładowe parametry utwardzania ciepłem kleju Hysol 9502 i wytrzymałość końcowego połączenia klejowego badana w temp. otoczenia na miękkiej stali oczyszczonej strumieniowo ściernie (GBMS) [79]

Proces ogrzewania połączenia klejowego w celu utwardzenia masy klejowej przez wymianę ciepła może być realizowany poprzez: przewodzenie (przekazywanie energii wewnętrznej na skutek bezpośredniego kontaktu między ciałami), konwekcję (przewodzenie ciepła w płynach – swobodne, tj. pod wpływem działania zewnętrznych sił masowych na części płynu o różnych temperaturach, lub wymuszone – przez pompę, sprężarkę, dmuchawę, mieszadło) i radiacyjną wymianę ciepła (bezkontaktowa wymiana ciepła poprzez promie-

niowanie) [80, 81, 82]. Na rysunku 18 przedstawiono przykładowy wykres trój-
etapowego cyklu cieplnego utwardzania połączenia klejowego [9].



Rys. 18. Cykl utwardzania na gorąco spoiny klejowej [9]

Jak wynika z prezentowanego wykresu – czas stabilizowania temperatury wygrzewania został wliczony w czas dogrzewania. Podkreślić należy, że temperatura przedstawiona na wykresie dotyczy warstwy spoiny klejowej, wobec czego, jeśli to technologicznie możliwe, należy pamiętać o kontroli temperatury w strefie złącza, a nie tylko w przestrzeni komory cieplnej.

4.3. Inne sposoby utwardzania

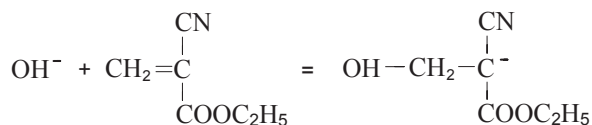
Poza wyżej opisanymi metodami konstytuowania połączenia klejowego istnieją również kompozycje, w których reakcja utwardzania masy klejowej zachodzi na skutek innych reakcji chemicznych lub zjawisk fizycznych. W związku z tym połączenia klejowe mogą wymagać innych warunków w których będą wykonywane oraz operacji jakim będą poddawane. Pośród tych metod, najważniejsze to:

- utwardzanie na skutek reakcji anionowej,
- utwardzanie w reakcji z wodą,
- utwardzanie pod wpływem działania fal światła UV,
- utwardzanie na skutek reakcji anaerobowej,
- utwardzanie przez odparowanie rozpuszczalnika,
- utwardzanie klejów termotopliwych.

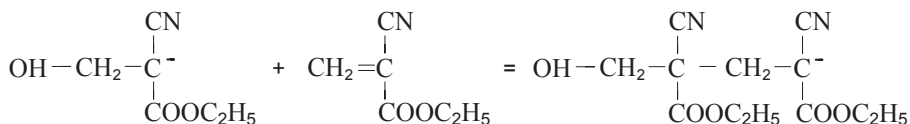
Reakcja anionowa utwardzania jest inicjowana przez jony wodorotlenkowe w postaci wilgoci w powietrzu, które neutralizują stabilizator. Jony wodorotlenkowe reagując następnie z klejem tworzą aniony karbonowe polimeryzujące wzajemnie ze sobą (Rys. 19) [83]. Proces utwardzania zachodzi bardzo szybko,

w czasie nawet kilku sekund. Niedobór wilgoci w powietrzu może jednak zmniejszać prędkość utwardzania, a w skrajnych przypadkach również i końcową wytrzymałość połączenia [7]. Do tej grupy klejów należą kleje cyjanoakrylowe opierające się głównie na dwóch substancjach: cyjanoakrylu metylo-
wym (kleje do metali) i cyjanoakrylu etylowym (kleje do gumy i tworzyw poli-
merowych). Poza metylem i etylem w produkcji wykorzystywane są również
inne estry: n-butyl $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$, alilil $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$, alkoksyetylen: β -metoksyetylen
 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$ i β -etoksyetylen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ [84].

a)

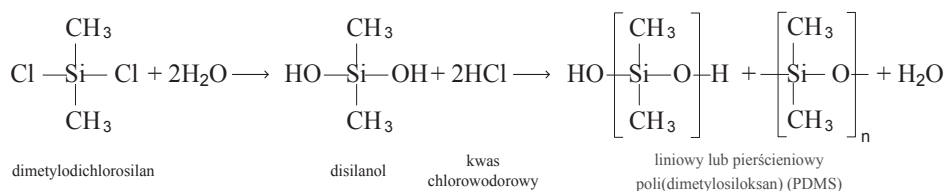


b)



Rys. 19. Mechanizm powstawania połączenia klejów na bazie cyjanoakrylu etylowego:
a) inicjacja, b) propagacja [83]

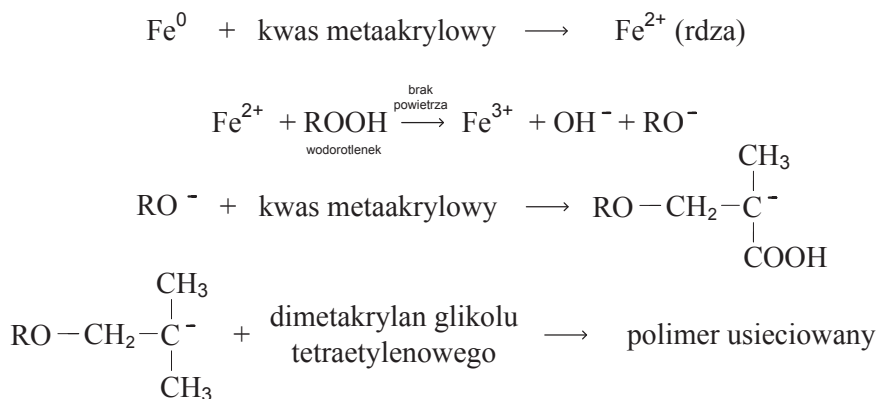
Kleje utwardzane na skutek reakcji anionowej wymagają jonów wodorotlenowych do inicjacji reakcji utwardzania. Woda może być natomiast niezbędna do utwardzania pewnych kompozycji klejowych w charakterze składnika wymaganego w stężeniu stechiometrycznym przy reakcji polimeryzacji. W grupie tej znajdują się zasadniczo dwa rodzaje klejów: kleje silikonowe i poliuretanowe. Kleje silikonowe są polikondensowanymi siloksanami (polimerami krzemooorganicznymi). Bazę dla żywic stanowią najczęściej: metylotrichlorosilan, dimetylodichlorosilan, metylofenylo-dichlorosilan, difenylo-dichlorosilan i fenylotrichlorosilan. Typowymi katalizatorami utwardzania żywic silikonowych są etanolamina, trifenoksylany lub tributoksylany [71]. Na rysunku 20 przedstawiono schematycznie przykładową reakcję polimeryzacji siloksanów. Jak wynika z zapisu reakcji jednym z produktów ubocznych jest kwas chlorowodorowy (solny). Mogą to być również inne kwasy (najczęściej octowy). Ten i inne produkty uboczne (np. zasadowe aminy) mogą utleniać powierzchnie metali, stąd w przypadku np. miedzi czy mosiądzu, gdzie szybko zachodzące procesy korozyjne mogłyby redukować przyczepność kleju, a w rezultacie wytrzymałość połączenia, stosuje się specjalne kompozycje silikonów w których produktem ubocznym są związki neutralne, np. metanol [2]. Ilość jonów wodorotlenkowych w powietrzu ma podobny wpływ na całkowity czas sieciowania – podobnie jak w przypadku klejów cyjanoakrylowych.



Rys. 20. Przykładowy schemat reakcji polimeryzacji kondensacyjnej siloksanów [85]

Kolejną metodą wykonywania połączeń klejowych jest utwardzanie klejów pod wpływem działania fal światła UV, tj. fal o długości z zakresu 100–400 nm. Czas utwardzania jest funkcją natężenia i długości fal światła UV, wobec czego źródła promieniowania musi być dobrane do danego kleju. Proces naświetlania połączenia klejowego może być przeprowadzany dwojako: w oparciu o punktową ekspozycję na skupioną wiązkę promieniowania, bądź poprzez tzw. „zalewaniem światłem” w tunelach UV [86, 87]. Promieniowanie UV powoduje rozszczepianie fotoinicjatorów wrażliwych na określoną długość fali. W zależności od mechanizmu utwardzania, polimeryzacja trwa tak długo jak klej poddany jest działaniu światła UV. Sposób ten polega na polimeryzacji wolnorodnikowej, tj. np. w przypadku klejów akrylowych, promieniowanie wytwarza wolne rodniki pozwalające na kontynuację polimeryzacji kleju. Istnieją również kleje, które po pierwotnym zainicjowaniu sieciują się w sposób ciągły nawet bez dalszej obecności promieniowania UV. W przypadku np. klejów epoksydowych zachodzi wówczas polimeryzacja kationowa polegająca na wytworzeniu na skutek przyłączenia protonu H^+ reaktywnych monomerów – karbokationów [64]. Mała przenikalność światła UV przez łączone elementy lub geometrycznie skomplikowana budowa łączonych części, mogą skutkować brakiem dostępu światła UV do całej objętości kleju. Dlatego opracowano kompozycje klejowe posiadające wtórne mechanizmy pozwalające na utwardzenie kleju w przestrzeniach nieobjętych światłem UV poprzez: utwardzanie anaerobowe, utwardzanie na gorąco, utwardzanie inicjowane przez wilgoć z powietrza oraz poprzez wykorzystanie aktywatora. Utwardzanie mechanizmów wtórnych jest jednak z reguły znacznie wolniejsze niż utwardzanie na skutek światła UV [2].

Kleje mogą być również utwardzane w wyniku reakcji anaerobowej. Reakcja polimeryzacji inicjowana jest wówczas zazwyczaj przez wodoronadtlenki [88] i zachodzi w warunkach zaniku dostępu do tlenu atmosferycznego w szczeliny połączenia (z łaciny: an – przedrostek „bez”, aer – powietrze). Proces jest inicjowany przez kontakt z powierzchniami metalowymi, które działają jak katalizator. Pozbawienie kontaktu z tlenem powoduje, że nadtlenki występujące w kleju, w kontakcie z jonami metalu stają się wolnymi rodnikami, które to z kolei rozpoczynają formowanie łańcuchów polimerowych. Schematycznie przykładową reakcję anaerobową przedstawiono na rysunku 21.

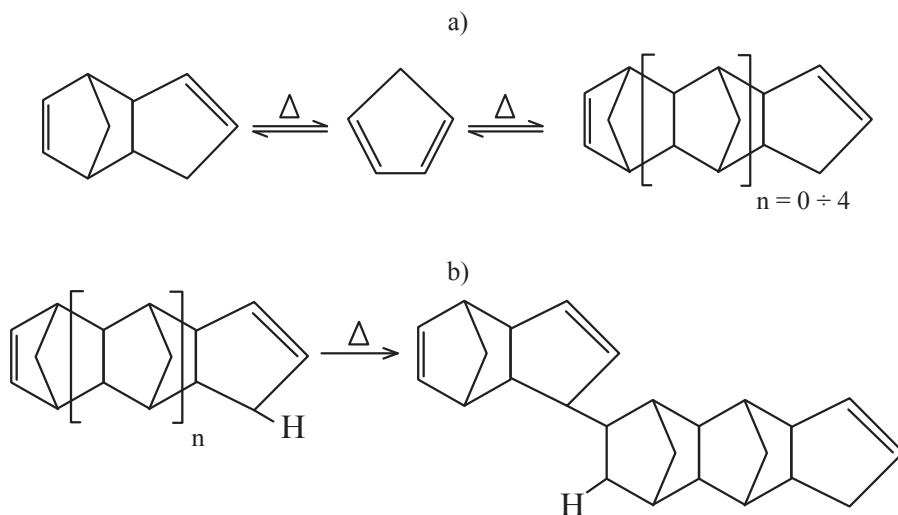


Rys. 21. Przykładowy mechanizm utwardzania anaerobowego [2]

W tej grupie klejów znajdują się przede wszystkim kompozycje zbudowane na bazie monomerów funkcjonalnych kwasu metakrylowego. W przypadku łączenia materiałów pasywnych (np. aluminium, stal nierdzewna, cynk, cyna, nikiel) konieczne jest zastosowanie aktywatora wspomagającego proces polimeryzacji klejów anaerobowych. Zastosowanie dodatkowych aktywatorów lub dogrzewania umożliwia łączenie materiałów uważanych za trudnosklejalne takich jak PP i PE. Dodatkowym efektem stosowania aktywatora jest kilku lub nawet kilkunastokrotne skrócenie czasu polimeryzacji. Brak dostępu powietrza jest kluczowym czynnikiem w procesie utwardzania spoiny, stąd bardzo ważne jest zapewnienie warunków sprzyjających zajściu reakcji chemicznych.

Część kompozycji klejowych występuje w postaci roztworów, utwardzanych na skutek odparowania nośnika lub jego absorpcję przez porowate lub wchłaniające powierzchnie klejone. Rozpuszczalnikiem najczęściej jest woda, natomiast funkcję kleju spełniają różne związki chemiczne: polimery kauczukowe, związki akrylu, silikony, polimery winylowe, itd. Typowymi rozpuszczalnikami dla klejów kauczukowych są węglowodory pochodne ropy naftowej, węglowodory aromatyczne (np. toluen), nasycone tlenem ketony lub estry, rozpuszczalniki chlorowane (wyróżniające się niepalnością) [89]. Funkcją rozpuszczalnika jest obniżenie lepkości kleju, a przez to umożliwienie skuteczniejszego zwilżania powierzchni przygotowanych do łączenia. Ze względu na technologię wykonania połączenia klejami rozpuszczalnikowymi wyróżnia się pośród nich 4 grupy: kleje kontaktowe, kleje przyklepcowe, kleje reaktywne oraz kleje rozpuszczalnikowe żywicowe [2].

Kolejną metodę utwardzania klejów reprezentują kleje termotopliwe, nanoszone w postaci roztopionej, które utwardzają się stygnąc. Na rysunku 22 przedstawiono przykładową reakcję polimeryzacji, odwracalną pod wpływem zmian temperatury.



Rys. 22. Oligomeryzacja dicyklopentadienu pod wpływem ciepła:
a) oligomeryzacja Dielsa-Aldera, b) polimeryzacja wielorodnikowa [90]

Pośród klejów tej grupy znajdują się m.in.: poliolefiny (polietylen LD, olefiny ataktyczne), kopolimery etylenowe (tworzywo EVA, EnBA), kopolimery styrenowe (SBC, SBS, SIS, SEBS, SEPS), a także kompozycje modyfikowane zawierające w swym składzie: poliuretany lub akryle [90]. Kleje te różnią się od parametrami temperatury mięknienia, adhezją w kierunku różnych materiałów oraz właściwościami użytkowymi wykonanego połączenia takimi jak: odporność na zmiany temperatury, elastyczność, odporność na czynniki zewnętrzne, np. działanie wody.

5. WPŁYW CIEPŁA NA WYTRZYMAŁOŚĆ POŁĄCZENIA KLEJOWEGO

Jednym z ważnych parametrów decydujących o wytrzymałości połączenia klejowego na etapie eksploatacji jest temperatura. Wpływa ona na wytrzymałość połączenia poprzez fizyczne lub chemiczne oddziaływanie na klej i warstwę wierzchnią, bądź pośrednio poprzez naprężenia powstające na skutek różnicy współczynników rozszerzalności cieplnej kleju i łączonych elementów. Znajomość cech odporności termicznej klejów jest kluczowa w procesie projektowania połączeń, stąd warunki eksploatacyjne połączenia powinny być analizowane już na etapie jego projektowania.

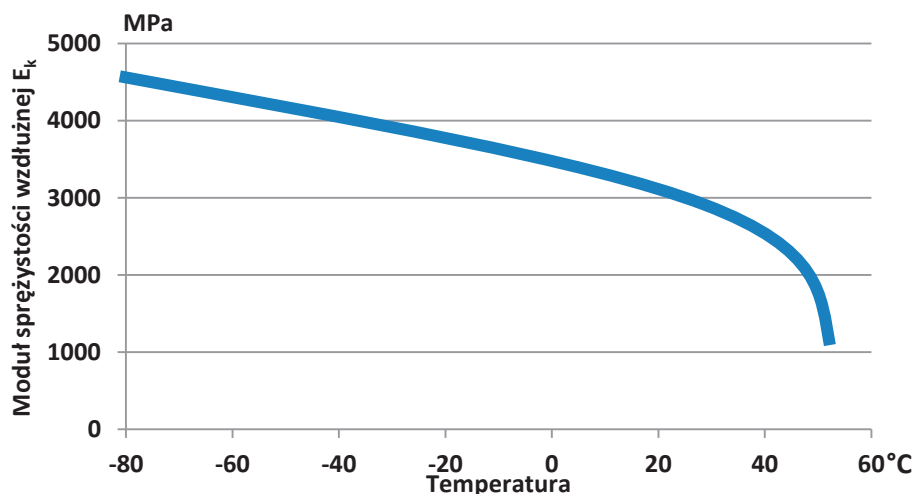
5.1. Odporność cieplna

Dla większości materiałów adhezyjnych wzrost temperatury ich eksploatacji powoduje zmniejszenie wytrzymałości doraźnej połączenia. Wiąże się to w dużym stopniu ze zmianami fizycznymi występującymi w strefie złącza i w samym materiale łączącym. Wzrost temperatury masy klejowej powoduje zmniejszenie modułu Younga kleju (Rys. 23), co w przypadku połączeń charakteryzujących się zniszczeniem adhezyjnym może powodować zwiększenie wytrzymałości połączenia w przypadku dużego spiętrzenia naprężenia na końcach spoiny [9, 25]. Zwiększenie temperatury powoduje również zmniejszenie wytrzymałości kohezynnej polimerów oraz zmniejszenie wytrzymałości adhezyjnej na skutek zmniejszających się sił dipolowych. Powoduje to w rezultacie zmniejszenie całkowitej wytrzymałości połączenia klejowego [17, 25]. Wpływ każdego z wyżej wymienionych czynników na finalną wytrzymałość połączenia jest zależny od rodzaju połączenia i sposobu obciążenia. Wytrzymałość niektórych typów połączeń zależy i od wartości współczynnika sprężystości (wzdłużnej lub postaciowej) i od wartości naprężenia niszczącego spoiny klejowej (ścinięcie, oddzielenie), a innych tylko od naprężenia niszczącego (odrywanie). W tym drugim przypadku wzrost temperatury osłabia takie połączenia podobnie jak zmienia się wartość naprężenia niszczącego kleju w funkcji temperatury. Wartość nośności P połączenia którego wytrzymałość zależy także od wartości jego modułu Younga, może być określana jest za pomocą wzoru [25]:

$$P = A \frac{\tau_n}{\sqrt{G_k}} \quad (14)$$

gdzie: A – stała zależna od wymiarów połączenia i właściwości łączonych materiałów, τ_n – naprężenie niszczące spoiny klejowej, G_k – współczynnik sprężystości postaciowej kleju. Zgodnie z powyższym równaniem spadek modułu Younga kleju zwiększa wytrzymałość połączenia, a spadek naprężenia niszczącego spoiny klejowej działa na połączenie negatywnie – osłabiając je.

W sytuacji poddawania połączenia działaniu podwyższonej energii cieplnej o wartościach mniejszych niż indywidualny dla różnych klejów próg termiczny, charakter wpływu ciepła na wytrzymałość połączenia jest tymczasowy i po późniejszym obniżeniu temperatury – nie wpływa trwale na wytrzymałość połączenia.

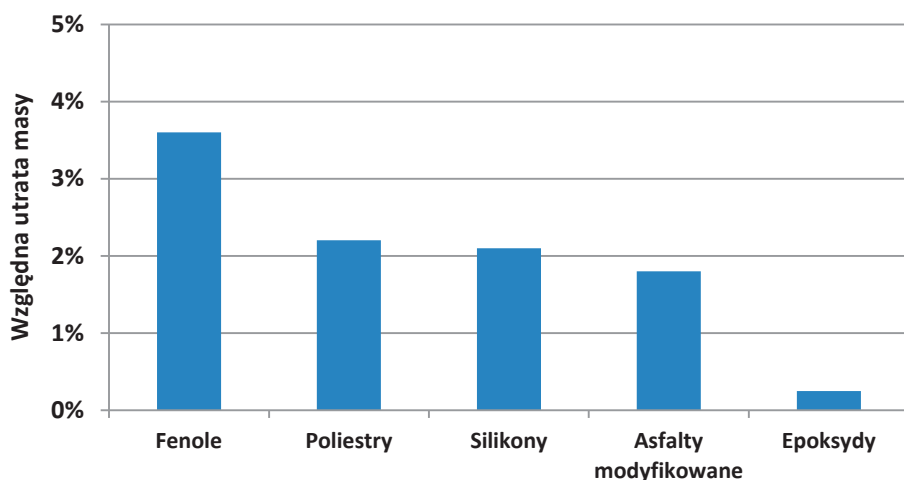


Rys. 23. Zależność modułu Younga od temperatury (Araldit 103) [25]

Do pewnej wartości temperatury, niższej niż próg termiczny, klej wciąż nie traci możliwości repolimeryzacji gdy kompozycja powróci do temperatury otoczenia. Powyżej temperatury granicznej, która np. dla klejów epoksydowych wynosi ok. 350–400°C, klej będzie reagował w sensie chemicznym poprzez modyfikację łańcuchów polimerowych. W rezultacie będzie także ulegał trwałej i nieodwracalnej degradacji. Rozkład cieplny kleju to rozpad wielostopniowy, w zależności od ciepła oddziałującego na spoinę klejową i czasu ekspozycji dla indywidualnych klejów wyróżnia się następujące etapy [91]:

- losowe zapoczątkowanie rozrywania struktury polimerowej (w dowolnym miejscu, w środku łańcucha polimerowego),
- kontynuacja depolimeryzacji (jw., proces zachodzi w całej objętości kleju),
- przeniesienie międzycząsteczkowe (polimer i wolne rodniki reagując tworzą dwa polimery i wolne rodniki),
- zakończenie depolimeryzacji (monomery na końcu łańcucha ulatniają się ze związku),
- jednocząsteczkowe zakończenie łańcucha (krótkie łańcuchy polimerowe rozpadają się na związki),
- zakończenie łańcucha przez dysproporcjonowanie (dwa rodniki polimerowe wymieniają się rodnikami tworząc polimery nieaktywne),
- zakończenie łańcucha przez rekombinację (dwa rodniki polimerowe łączą się tworząc związek nieaktywny).

Moment zakończenia łańcucha polimerowego związany z tworzeniem związków nieaktywnych jest momentem zmiany charakteru degradacji cieplnej z tymczasowej, odwracalnej na trwałą. Parametry trwałej degradacji jak i tymczasowego osłabienia połączenia są indywidualne dla danych grup klejów, co wynika z różnic ich składu chemicznego oraz stosowanych w nich dodatków. Wraz z rozkładem termicznym kleju zachodzą w nim również procesy utleniania dotyczące zarówno materiału kleju, lub związków powstających przy jego rozpadzie. Jednym ze sposobów określenia stopnia degradacji jest pomiar zmniejszenia się masy całkowitej kleju. Na rysunku 24 przedstawiono porównanie procentowej utraty masy wybranych klejów w warunkach oddziaływania temperatury o wartości 175°C przez czas 15 godzin.

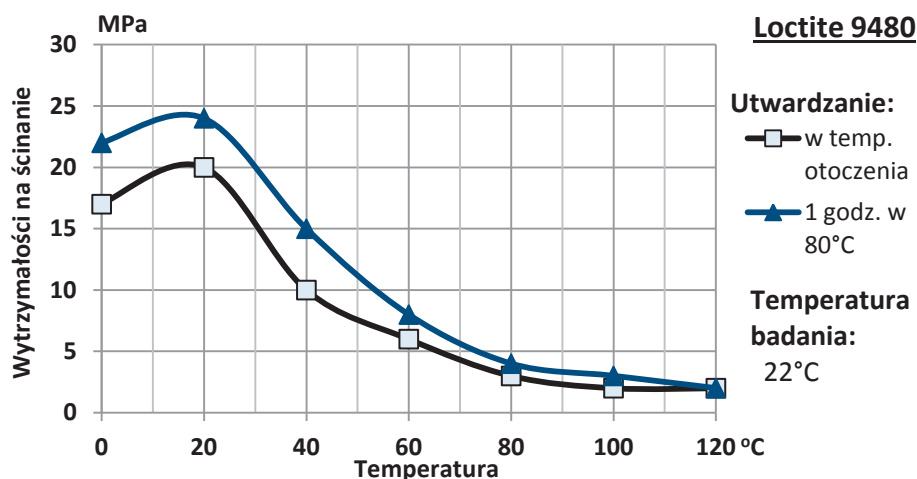


Rys. 24. Porównanie klejów epoksydowych na bazie Bisfenolu A (DGEBA) z innymi wybranymi klejami pod względem utraty masy po 15 godz. ekspozycji w temperaturze 175°C [6]

W celu podniesienia odporności kleju na działanie podwyższonej energii cieplnej kompozycje klejowe poddaje się modyfikacji poprzez wprowadzenie do kleju dodatków. W pracy [92] przedstawiono wyniki badań wpływu modyfikacji żywicy epoksydowych napelniaczem NanoBent ZR-1 na wytrzymałość zakładkowych połączeń klejowych badanych w różnych temperaturach. Wykazano w nich, że dodatek 2% nanonapelniacza NanoBent ZR-1 wpływa na wzrost wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 57 w podwyższonych temperaturach.

Inną metodą poprawy właściwości odporności cieplnej jest dogrzewanie połączenia na etapie konstituowania. Takie połączenia wykazują lepsze parametry wytrzymałościowe w stosunku do połączeń utwardzanych w temperaturze otoczenia. Badania własne [93] wykazały, że proces dogrzewania wpływa pozytywnie na ich charakterystyki odporności cieplnej. Takie zachowanie

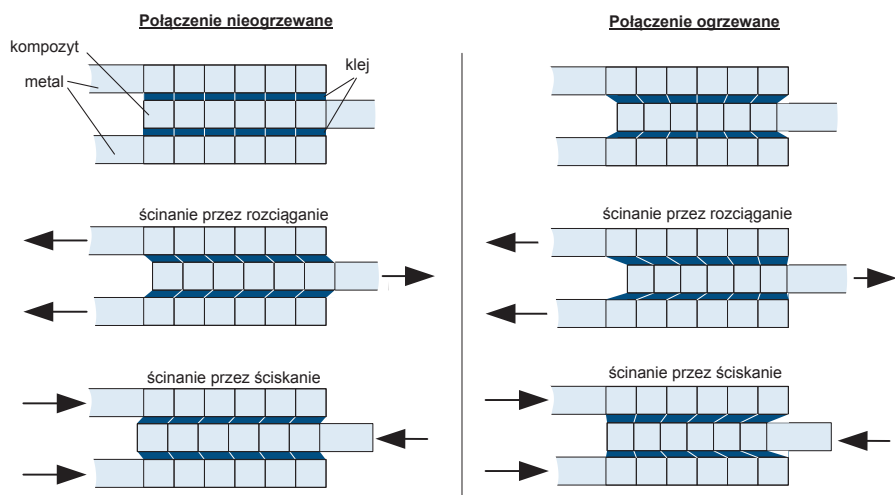
połączenia dogrzewanego wynika z lepszych parametrów gęstości sieciowania polimeru w stosunku do kompozycji utwardzanych dłużej w temperaturze otoczenia [6, 91, 94]. Na rysunku 25 przedstawiono przykładowy wykres zmiany wytrzymałości w funkcji zmiany temperatury eksploatacji w zależności od tego czy na etapie konstituowania połączenia zastosowano operację dogrzewania, czy klej był utwardzany w temperaturze otoczenia. Wynika z niego, że w całym zakresie badanej temperatury eksploatacji połączenia, klej dogrzewany przewyższa wytrzymałością połączenie wykonane klejem utwardzanym w temperaturze otoczenia.



Rys. 25. Porównanie wytrzymałości na ścinanie niedogrzewanego i dogrzewanego kleju Hysol 9480 [93]

Nie tylko podwyższona, ale również obniżona temperatura jest dodatkowym obciążeniem połączenia klejowego. W pracy [25] przedstawiono badania na podstawie których stwierdzono, że obniżanie temperatury połączenia klejowego obciążonego tylko termicznie może szybciej niż podgrzewanie doprowadzić do zniszczenia spoiny klejowej.

Kolejnym czynnikiem związanym z oddziaływaniem ciepła na połączenie klejowe, a wpływającym na jego wytrzymałość, jest powstawanie w połączeniu naprężeń termicznych. Różnica wartości rozszerzalności cieplnej masy klejowej i elementów których powierzchnie połączono, powoduje że w sytuacji zmiany temperatury w strefie połączenia klejowego powstają naprężenia. Po przyłożeniu obciążenia eksploatacyjnego będzie się ono sumowało z naprężeniami cieplnymi zmieniając przez to zdolność przenoszenia obciążenia przez połączenie. Na rysunku 26 przedstawiono porównanie zachowania nieobciążonego i obciążonego połączenia dwuzakładkowego w sytuacji występowania lub braku naprężenia wynikającego z wyżej opisanego zjawiska.



Rys. 26. Porównanie obciążenia połączenia dwuzakładkowego pod wpływem temperatury [95]

W przypadku połączenia niewykazującego naprężenia cieplnego rozkład naprężenia całkowitego jest symetryczny. Połączenie obciążone termicznie będzie zaś wykazywać naprężenie maksymalne po stronie zależącej od kierunku działania siły ścinającej.

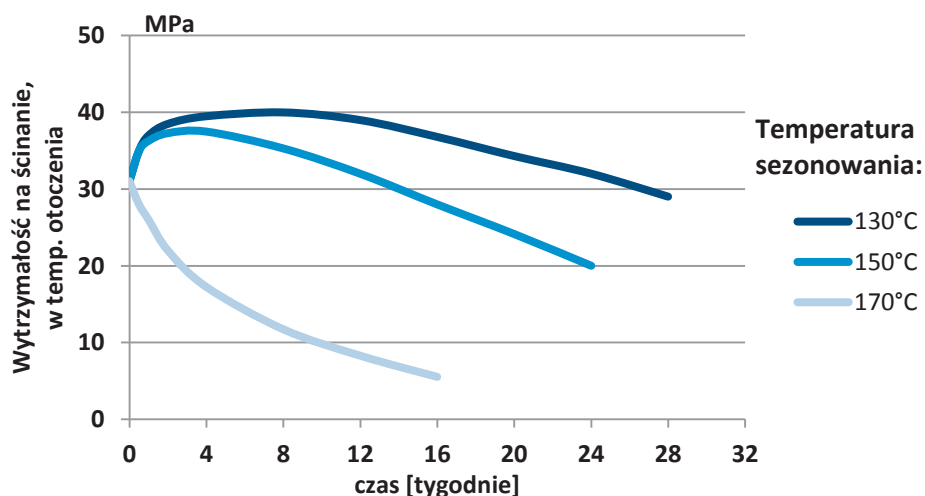
5.2. Starzenie cieplne

Połączenia klejowe ulegają pod wpływem podwyższonej energii cieplnej procesom degradacji termicznej utożsamianym ze starzeniem [96]. W rzeczywistości degradacja połączenia klejowego i wielkość spadku wytrzymałości uzależniona jest od warunków eksploatacyjnych połączenia lub może mieć charakter zmęczeniowy. Pośród czynników eksploatacyjnych określanych jako parametry środowiskowe, tj. wilgotności, czy oddziaływanie agresywnego środowiska (smary, oleje, kwasy i zasady), ciepło odgrywa bardzo ważną rolę. Powodem utraty wytrzymałości jest pogorszenie zarówno parametrów kohezyjnych kleju jak i parametrów adhezyjnych na powierzchni kontaktu faz. Klej poddany długotrwałemu oddziaływaniu podwyższonej energii cieplnej utlenia się i rozkłada termicznie. Powoduje to zwiększenie jego kruchości, a przez to zmniejszenie wytrzymałości kohezyjnej. Z drugiej zaś strony na granicy faz, na skutek skurczu kleju, powstają naprężenia skurczowe oraz zachodzą reakcje chemiczne na powierzchni klejonej [6, 97].

Charakter starzenia zależy od parametrów połączenia (rodzaju kleju i materiałów łączonych) oraz warunków eksploatacji. W pracy [9] podano dwa zasadnicze typy starzenia cieplnego połączeń klejowych. Według nich połączenie zostaje osłabione już na początku pracy w warunkach eksploatacyjnych, po czym część połączeń wykazuje asymptotyczną stabilizację wytrzymałości po

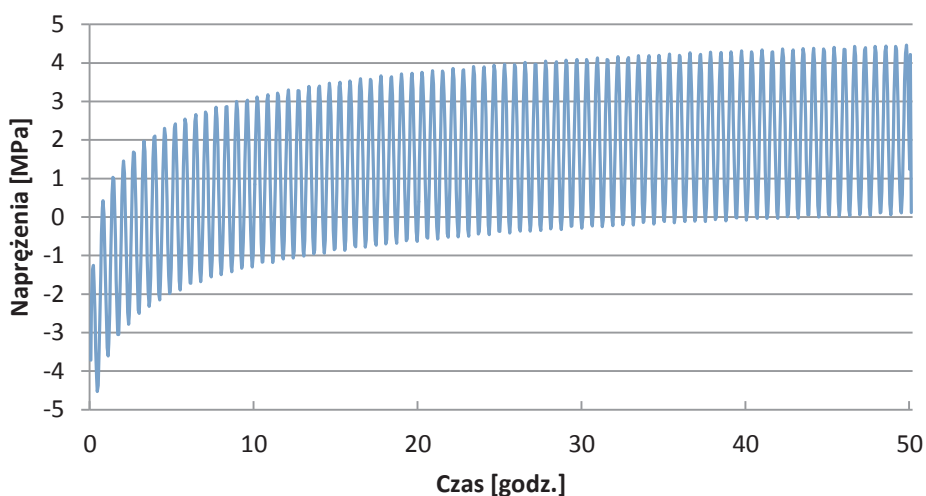
osiągnięciu określonego poziomu osłabienia, inne połączenia tracą wytrzymałość całkowicie.

Charakter zmian wytrzymałości połączenia klejowego podczas starzenia nie musi być zawsze negatywny od początku ekspozycji w podwyższonej temperaturze. Na rysunku 27 przedstawiono wyniki badań połączenia klejowego wykonanego typowym klejem epoksydowym w zależności od czasu i temperatury sezonowania. W przypadku badań w temperaturze 130°C i 150°C, połączenie początkowo, tj. przez czas 4–6 tygodni ulega umocnieniu i dopiero po tym czasie traci wytrzymałość. Wstępna poprawa wytrzymałości połączenia wynika z kontynuacji procesów utwardzania kleju, która choć umacnia połączenia – nie zapewnia takich wartości wytrzymałości jak utwardzanie jednostopniowe w temperaturze podwyższonej [6].



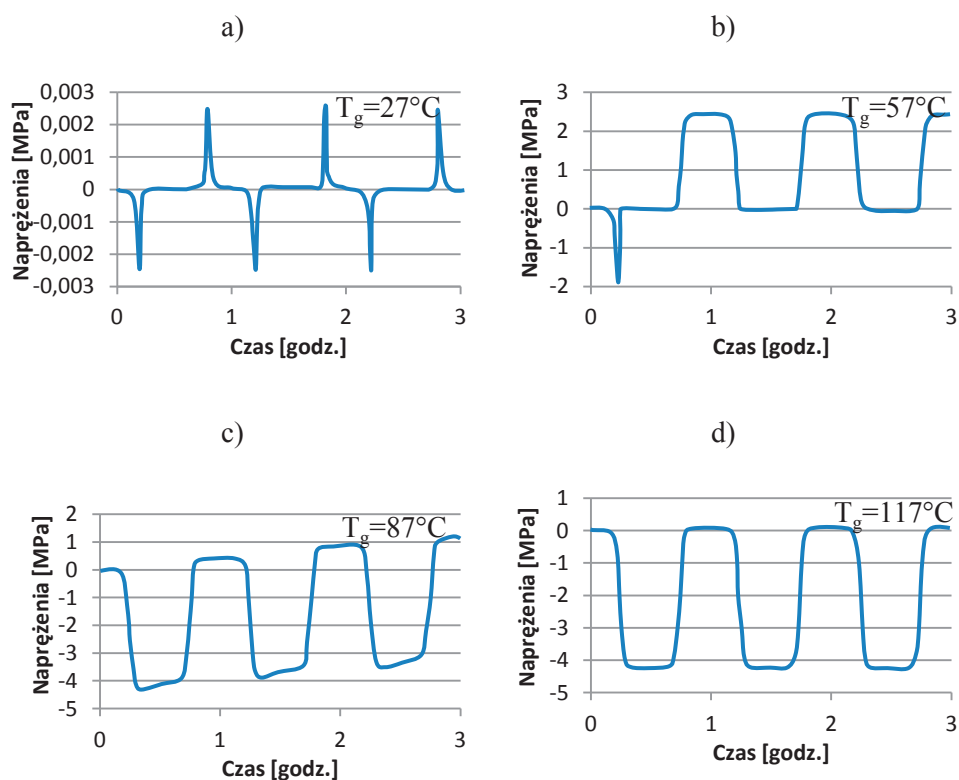
Rys. 27. Wyniki badań wpływu ciepła na wytrzymałość na ścinanie połączenia klejowego wykonanego klejem epoksydowym (DGEBA/TETA) badanym w temperaturze otoczenia [6]

Połączenie klejowe może być narażone na utratę wytrzymałości nie tylko na skutek stałego i niezmiennego oddziaływania podwyższonej energii cieplnej, ale również w wyniku cyklicznych jej zmian [98]. Na rysunku 28 przedstawiono przykładowe wyniki badań analityczno-symulacyjnych naprężenia w warstwie kleju poliuretanowego poddanego symetrycznemu, 1 godzinnemu cyklowi cieplnemu o przebiegu zbliżonym do kwadratowego między $T_0 = 27^\circ\text{C}$ i $T_1 = 70^\circ\text{C}$ w funkcji ilości cykli. Wyniki badań wskazują, że cykliczne zmiany temperatury w długim czasie powodują wzrost oraz stabilizację naprężenia w spoinie klejowej. Daje to podstawę do twierdzenia o możliwości przewidywania wartości maksymalnego naprężenia cieplnego nie powodującego pogorszenia nośności połączenia w dowolnie długim czasie dla spoin obciążonych ustalonymi zmianami energii cieplnej.



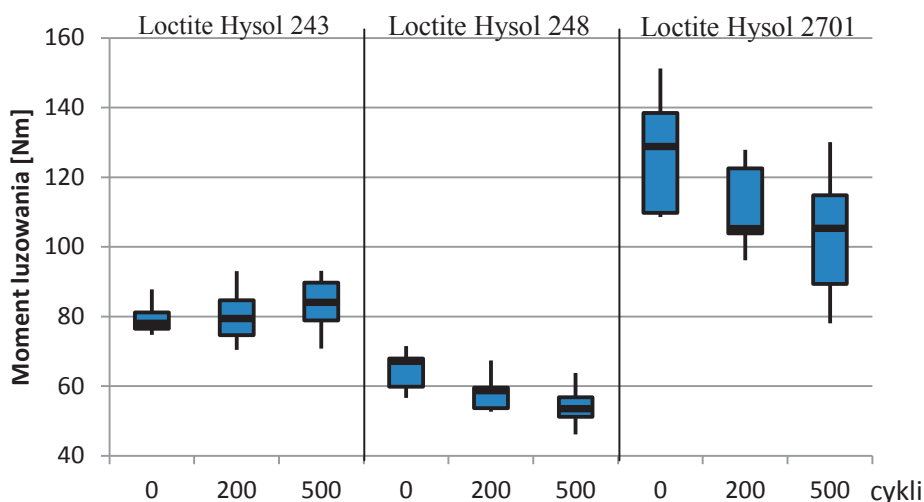
Rys. 28. Powstawanie naprężeń przy cyklicznej zmianie temperatury [99]

Należy przy tym zauważyć, że przebieg zmiany naprężenia nie jest jednakowy dla wszystkich materiałów i zależy od parametrów kleju. W zależności od wartości temperatury zeszklenia kleju T_g , tj. temperatury przemiany fazowej polegającej na przejściu materiału ze stanu elastycznego w stan szklisty, powstawanie własnego naprężenia cieplnego będzie miało różny przebieg. Na rysunku 29 przedstawiono wykresy pierwszych kilku cykli powyżej zdefiniowanego procesu „szkowania cieplnego”. Materiał o T_g zbliżonej do temperatury otoczenia zachowuje się podczas cyklu sprężysto, szybko wracając do stanu bez naprężeń po zdjęciu obciążenia cieplnego. Proces relaksacji naprężenia w klejach o wyższych wartościach T_g przebiega inaczej. Na wykresie c) można zaobserwować powolną relaksację między kolejnymi cyklami powodującą sumowanie naprężeń z poprzednich cykli. Ostatni wykres d) przedstawia naprężenie przy cyklach w temperaturze przekraczającej temperaturę zeszklenia. W tym przypadku powstawanie trwałego naprężenia może być rejestrowane dopiero w długim okresie cyklicznych obciążeń cieplnych [99].



Rys. 29. Napężenie własne w warstwie kleju podczas cyklicznych zmian temperatury w zależności od temperatury zeszklenia materiału: a) 27°C , b) 57°C , c) 87°C , d) 117°C [99]

Napężenie powstające w warstwie kleju na skutek obciążenia cieplnego ma również znaczący wpływ na parametry wytrzymałościowe połączeń klejowych. Wpływ starzenia cieplnego w cyklicznie zmiennej temperaturze połączenia gwintowego M16 zabezpieczonego wybranymi klejami zaprezentowano na rysunku 30. W wyniku badań własnych wykazano statystycznie istotne zmniejszenie momentu luzowania połączenia w zależności od ilości półgodzinnych cykli o przebiegu zbliżonym do kwadratowego między $T_0 = -40^\circ\text{C}$ i $T_1 = 60^\circ\text{C}$ dla klejów Loctite Hysol 248 i Loctite Hysol 2701 i brak reakcji na taką obróbkę dla kleju Loctite Hysol 243.



Rys. 30. Zmiana momentu luzowania połączenia gwintowego zabezpieczonego klejem po cyklicznym oddziaływaniu ciepła

Wyniki badań eksperymentalnych dotyczących starzenia cieplnego i starzenia na skutek szoków termicznych nie służą poznaniu ogólnych charakterystyk odporności kleju na działanie ciepła. Mogą być jedynie opisem zachowania połączenia klejowego w konkretnych warunkach eksploatacyjnych, gdyż dotyczą konkretnych warunków temperaturowych szoku, tj. temperatury minimalnej i maksymalnej, czasu trwania cyklu, ilości cykli. Reakcja połączenia na eksploatację w warunkach badanych może być odmienna niż w warunkach nawet nieznacznie różniących się parametrów np. temperatury czy czasu cyklu.

6. OCENA STANU ZAGADNIENIA I WNIOSKI

Połączenia klejowe odgrywają obecnie znaczącą rolę w inżynierii produkcji, budowie maszyn i urządzeń. Ich rozwój zawdzięcza się wzrostowi zapotrzebowania na produkty lekkie, tanie i wytrzymałe, w każdej dziedzinie działalności człowieka, od najprostszych sprzętów domowych, przez skomplikowane konstrukcje przemysłu precyzyjnego, po wymagające połączenia występujące w statkach powietrznych lub kosmicznych. Metoda ta niejednokrotnie przewyższa dotychczasowe sposoby wykonywania połączeń pod względem stosunku kosztów do uzyskanej wytrzymałości połączenia. Często zdarza się również, że klejenie jest jedynym możliwym sposobem wykonania połączenia danych materiałów lub elementów.

Jako że nie istnieje klej uniwersalny, który sprawdzałby się we wszystkich warunkach i na wszystkich materiałach, proces doboru kleju jest bardzo istotnym ale skomplikowanym aspektem projektowania połączenia klejowego. Wiąże się on z koniecznością przeprowadzania typowych operacji związanych z wykonaniem połączenia klejowego takich jak: przygotowanie i ocena powierzchni do klejenia czy aplikacja kleju i jego utwardzanie. Operacje te mogą mieć dla różnych klejów zbliżony przebieg, ale mogą się także znacząco różnić. Duża ilość kompozycji klejowych wymusza na technologach znajomość różnych modeli utwardzania kompozycji klejowych różniących się chemicznie. Istnieją przy tym chemicznie zbieżne kleje, które mogą być utwardzane różnymi metodami, m.in. kleje utwardzane pod wpływem promieniowania UV z pomocniczymi mechanizmami utwardzającymi anaerobowo. Znany jest również proces dotwardzania cieplnego klejów epoksydowych. W przypadku grupy dwuskładnikowych klejów epoksydowych utwardzanych na skutek reakcji chemicznej między żywicą a utwardzaczem, dogrzewanie powoduje nie tylko zwiększenie tempa postępu reakcji, tj. skrócenia całkowitego czasu uzyskania wytrzymałości końcowej, ale jednocześnie umożliwia, na skutek zwiększenia usieciowania kleju, poprawę tej wytrzymałości nawet o 25–30% w stosunku do połączeń utwardzanych w temperaturze otoczenia.

Powyżej wspomniane kleje epoksydowe są jednymi z klejów częściej stosowanych w inżynierii produkcji do wykonywania połączeń elementów przenoszących obciążenia. Precyzyjne odmierzanie odpowiednich ilości żywicy i utwardzacza jest bardzo ważne w uzyskaniu wytrzymałego połączenia klejowego. W sytuacji popularnych dziś elastycznych i rekonfigurowalnych systemów produkcyjnych i w warunkach zmniejszania produkcji masowej na rzecz produkcji średnioseryjnej oraz ciągłej zmiany produkowanego asortymentu, do stosowanej do szybko zmieniającego się popytu na rynku, rozwiązaniem mogą wydawać się systemy dozująco-mieszające. Są one jednak z reguły bardzo kosztowne. Problem odmierzania odpowiedniej masy żywicy i utwardzacza został również częściowo wyeliminowany, poprzez wprowadzenie klejów w podwójnych kartuszach i stosowanie aplikatorów. Konstrukcja takiego układu

zapewnia automatycznie właściwą proporcję przy wytwarzaniu wychodzącej objętości kleju. Nie wszystkie kleje są jednak produkowane w takiej postaci. W warunkach przemysłowych wykonywanie połączeń klejowych z wykorzystaniem dwuskładnikowych klejów chemoutwardzalnych, w sytuacji ręcznego przygotowywania masy klejowej, może nie być tak łatwe i precyzyjne, jak przy wykorzystaniu zautomatyzowanych systemów dozująco-mieszających lub jak w warunkach laboratoryjnych. W takich przypadkach pojawia się problem właściwego wykonania kompozycji klejowej z zachowaniem odpowiednich proporcji, wynikający z zasady z błędów i pomyłek. Analiza literatury wskazuje, że niedochowanie zalecanych przez producenta proporcji składników kleju będzie powodować zmianę jego podstawowych właściwości użytkowych, przede wszystkim wytrzymałości wykonywanych połączeń klejowych, ale także odporności cieplnej, chemicznej, twardości czy innych cech kleju. Parametry optymalne wykonania masy klejowej nie muszą jednak wynikać z analitycznych badań przebiegu reakcji chemicznych, gdyż rzeczywiste, optymalne parametry mogą się od nich różnić, np. z uwagi na nietypowy, w pewnych warunkach, przebieg reakcji polimeryzacji, np. na skutek polimeryzacji grup epoksydowych między sobą. W takim przypadku do pełnego utwardzenia żywicy mogą wystarczyć mniejsze ilości utwardzacza niż wyliczone. Z drugiej zaś strony nadmiar utwardzacza w składzie kleju może negatywnie wpływać na jego charakterystyki wskutek pozostania w masie klejowej utwardzacza nieprzereagowanego, który może dodatkowo reagować chemicznie z powierzchnią klejoną lub wpływać na nią w sposób fizyczny. Wobec powyższego, jedynym w pełni pewnym badaniem wpływu tego czynnika na wytrzymałość połączenia klejowego są eksperymentalne badania niszczące. Wykazanie celowości wyżej opisanej modyfikacji proporcji mogłoby umożliwić sterowanie właściwościami utwardzonej masy klejowej, a przez to umożliwić wykonywanie połączeń bardziej trwałych i wytrzymałych, bądź bardziej dostosowanych do danych warunków eksploatacji (np. eksploatacji w temperaturze podwyższonej).

Na wytrzymałość eksploatacyjną połączenia klejowego wpływa wiele czynników: wilgoć, eksploatacja w agresywnym środowisku, w obecności olejów, lekkich kwasów czy zasad. Jednym z czynników znacząco wpływających na wytrzymałość połączenia klejowego jest ciepło. Charakterystyki klejów pozwalają trafnie przewidywać odporność termiczną połączenia w sytuacji krótkotrwałej ekspozycji w podwyższonej lub obniżonej temperaturze (odporność termiczna) i znane są mechanizmy odpowiadające za jej zmiany. Częściowo poznane są również procesy degradacji długoterminowej (starzenie cieplne). Mimo, że są one złożone i zależne nie tylko od ciepła ale i innych czynników (wilgoć, długotrwałe obciążenie) są również w pewnym zakresie poznane. Dzięki przyspieszanym badaniom eksperymentalnym, w których połączenia obciąża się z parametrami o wartościach wyższych niż występujące przy normalnej eksploatacji i warunkach pracy bardziej intensywnych – stałych lub cyklicznych, możliwe jest także symulowanie eksploatacji połączenia o charakter-

rze długoterminowym. W szczególnych przypadkach istotne stają się również parametry fizyczne łączonych materiałów i kleju, gdyż tzw. niedopasowanie cieplne może powodować powstawanie w połączeniu dodatkowego naprężenia cieplnego. Wpływ różnych współczynników rozszerzalności cieplnej na wytrzymałość połączenia jest obiektem badań zindywidualizowanych dotyczących konkretnych materiałów, obciążeń i parametrów cieplnych pracy. Znając charakter oddziaływania podwyższonego ciepła na wytrzymałość połączenia w trakcie eksploatacji i mechanizmy jakie odpowiadają za utratę części tej wytrzymałości, celowa wydaje się analiza tego, czy i w jakim stopniu, odchyłki od wyżej przedstawionej proporcji żywicy do utwardzacza będą wpływać na połączenie w sytuacji jego eksploatacji w warunkach temperatury podwyższonej. Zasadna wydaje się również analiza tego, czy sposób utwardzania połączenia (długotrwale w temperaturze otoczenia czy z zastosowaniem dogrzewania cieplnego) będzie wpływać na jego wytrzymałość eksploatacyjną w temperaturze otoczenia i podwyższonej.

W dostępnej literaturze brak jest informacji na temat analizy wzajemnego wpływu wyżej opisanych czynników na wytrzymałość połączenia i inne parametry kleju. Powyższe problemy stały się więc przyczyną podjęcia tematyki badań, tj. badania wpływu obróbki cieplnej doczołowych połączeń klejowych na ich wytrzymałość statyczną i inne właściwości, w szczególności w aspekcie odstępstw od zalecanych proporcji żywicy epoksydowej do utwardzacza przy wykonywaniu masy klejowej oraz różnic wytrzymałości przy eksploatacji takiego połączenia w warunkach temperatury otoczenia i podwyższonej. Zdecydowano się na podjęcie badań dotyczących połączeń doczołowych, gdyż połączenia takie umożliwiają pełniejszą analizę wytrzymałości adhezyjnej, także kohezyjnej. Połączenie doczołowe pozwala wyeliminować wiele czynników o charakterze geometrycznym, także sztywności, na rozciąganie łączonych elementów, co tradycyjnie dotyczy połączeń zakładkowych.

7. TEMAT, CEL I ZAKRES ROZPRAWY

7.1. Hipotezy badawcze

Na podstawie przeprowadzonej oceny stanu zagadnienia w obszarze objętym tematyką rozprawy doktorskiej oraz w oparciu o sformułowane na tej podstawie wnioski, przedstawiono następujące hipotezy badawcze rozprawy:

- 1) Obróbka cieplna połączenia klejowego, w trakcie procesu utwardzania kleju epoksydowego, zwiększa wpływ odstępstwa od wartości stechiometrycznej stosunku masowego żywicy i utwardzacza na wytrzymałość połączenia i jest korzystna dla połączeń o zmniejszonej ilości utwardzacza.
- 2) Kompleksowa analiza procesu obróbki cieplnej, klejowego połączenia doczołowego, z wykorzystaniem chemoutwardzalnej żywicy epoksydowej, wykonana w oparciu o metodę identyfikacji doświadczalnej, umożliwia określenie parametrów procesu pozwalających na poprawę wytrzymałości statycznej połączenia w warunkach nieprecyzyjnego określania ilości żywicy i utwardzacza.

7.2. Cele i zakres badań

Celami pracy są:

- 1) Określenie zależności między wytrzymałością statyczną doczołowego połączenia klejowego po zastosowaniu utwardzania cieplnego w temperaturze otoczenia i dotwardzania w temperaturze podwyższonej dla wybranych klejów.
- 2) Badanie wpływu wielkości odstępstwa od wartości stosunku stechiometrycznego żywicy epoksydowej i utwardzacza na wytrzymałość statyczną doczołowego połączenia klejowego w temperaturze otoczenia i temperaturze podwyższonej.

W celu sprawdzenia postawionych hipotez naukowych i osiągnięcia założonych celów pracy przyjęto następujący zakres pracy:

- Opracowanie technologii przygotowania próbek w aspekcie powtarzalności ich cech stereometrycznych i adhezyjnych,
- Przeprowadzenie badań doświadczalnych wytrzymałości połączeń doczołowych zgodnie z przyjętym planem badań,
- Wyznaczenie modułu Younga klejów wybranych do badań w warunkach temperatury otoczenia i podwyższonej dla wybranych proporcji składników przygotowanej masy klejowej,
- Określenie charakteru pęknięć w strefie połączenia klejowego,
- Przeprowadzenie pomiarów udarnośći wybranych próbek kleju,
- Przeprowadzenie badań mikrotwardości wybranych próbek kleju,
- Analiza wyników badań eksperymentalnych.

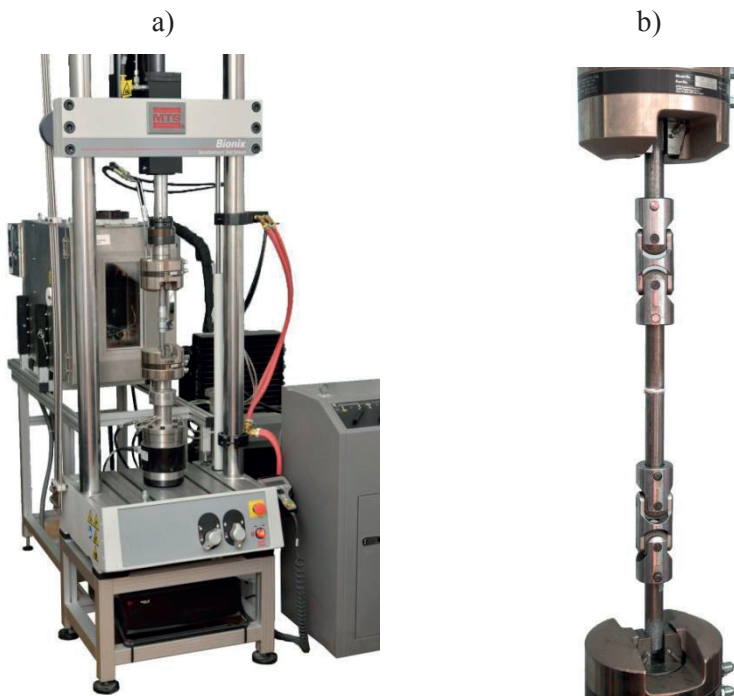
Poznanie dodatkowych charakterystyk kleju takich jak sztywność, udarność i mikrotwardość powierzchni umożliwi zaobserwowanie, których cech klejów będą dotyczyły zmiany na skutek odstępstw od zalecanej proporcji składników (żywicy i utwardzacza) oraz wskutek procesu dogrzewania połączenia, a także jaki będzie charakter tych zmian. Wydaje się to interesujące w szczególności w zestawieniu z wytrzymałością połączeń klejowych wykonanych tak modyfikowanymi klejami i powinno uzupełniać wiedzę dotyczącą zmian stopnia usieciowania tworzywa adhezyjnego a w rezultacie pozwolić na określenie wpływu procesów dogrzewania na poprawę wytrzymałości w sytuacji niepewności określenia ilości żywicy i utwardzacza w masie kleju.

8. WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

8.1. Wytrzymałość doczołowego połączenia klejowego

8.1.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań

Badania służące określeniu wytrzymałości doczołowego połączenia klejowego poddanego sile osiowo-rozciągającej przeprowadzono w oparciu o normę EN 15870:2009 – Kleje – Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie połączeń czołowych (status: aktualna – uznaniowa, angielskojęzyczna) [100]. Badania przeprowadzono na stanowisku badawczym złożonym z maszyny wytrzymałościowej MTS Bionix – Servohydraulic Test System (Rys. 31 a) kalibrowanej w klasie 1 zgodnie z PN-EN ISO 7500-1:2005P (Metale – Sprawdzanie statycznych jednoosiowych maszyn wytrzymałościowych – Część 1: Maszyny wytrzymałościowe rozciągające/ściskające – Sprawdzanie i wzorcowanie układu pomiarowego siły) [101]. W skład stanowiska wchodzi również komora termiczna umożliwiająca przeprowadzanie badań w obniżonej i podwyższonej temperaturze w zakresach od -40°C do $+250^{\circ}\text{C}$.

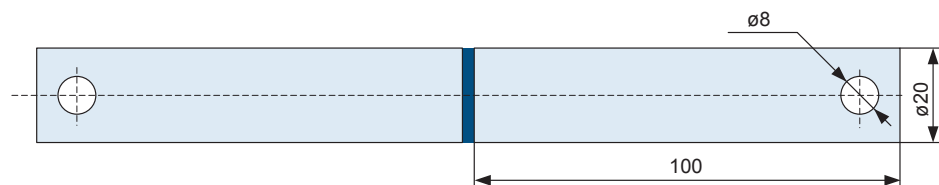


Rys. 31. a) Maszyna wytrzymałościowa MTS Bionix – Servohydraulic Test System
z b) wykonanymi przegubowymi uchwytami do mocowania próbek

Do mocowania próbek użyto współosiowych, samocentrujących zacisków hydraulicznych przeznaczonych do mocowania próbek cylindrycznych w zakresie średnic $\varnothing(14-20,8)\text{mm}$, wraz z dwuprzegubowymi uchwytami konstrukcji własnej umożliwiającymi niwelowanie ewentualnych błędów osiowości wykonanych połączeń przy mocowaniu próbki oraz zapewniającymi osiowe rozciąganie próbek (Rys. 31b). Badania realizowano wykorzystując oprogramowanie MTS Test Works 4 SH.

Materiałem klejonym były próbki cylindryczne wykonane z pręta ciągniego ze stali S235JR o średnicy $d = 20\text{mm}$ i długości $L = 100\text{mm}$ (Rys. 32). Powierzchnie czołowe próbek były przygotowywane do klejenia w oparciu o PN-EN 13887:2005 (Kleje do połączeń konstrukcyjnych – Wytyczne przygotowania powierzchni metali i tworzyw sztucznych przed klejeniem) [30]. Na końcach próbek wykonano otwory służące do zamocowania w przegubowym uchwycie. Badania prowadzono na 80 zestawach próbek, których powierzchnie czołowe po zerwaniu były obrabiane w celu ponownego wykorzystania.

Badaniu poddano dwa kleje: Loctite Hysol 9492 oraz kompozycję zbudowaną w oparciu o żywicę epoksydową Epidian 57 i utwardzacz PAC. Dobór klejów do badań podyktowany był założeniami wstępnymi związanymi z analizą zachowania się środków adhezyjnych różniących się sztywnością po utwardzeniu, a poddanych podobnym przebiegom procesu utwardzania. Do badań wybrano dwie dwuskładnikowe, chemoutwardzalne kompozycje epoksydowe o zbliżonym czasie utwardzania i wytrzymałości tworzonych spoin, ale różniące się elastycznością. Zgodnie z danymi z kart produktu i informacjami literaturowymi, różnica wartości modułu Younga jest ok. pięciokrotnie większa w przypadku kleju Loctite niż kompozycji Epidian57/PAC.



Rys. 32. Próбка cylindryczna składającej się z dwóch prętów sklejonych doczołowo

Loctite Hysol 9492 jest dwuskładnikowym klejem epoksydowym. Jego uniwersalność polega na możliwości wykorzystywania w wielu różnych zastosowaniach. Producent deklaruje jego użyteczność zarówno w funkcji tradycyjnego kleju, jak i uszczelniacza, a także wskazuje że może on służyć do napraw różnorodnych materiałów (np. do usuwania porów i nierówności z powierzchni odlewów lub odkuwek). Klej dostarczany jest w podwójnych kartuszach przystosowanych do mieszania w momencie wychodzenia wstęgi z aplikatora, w zalecanej proporcji objętościowej równej 100:50 (2:1). Klej Hysol 9492 charakteryzuje się większą lepkością w porównaniu z drugim

badanym klejem. Lepkość zgodnie z deklaracją producenta wynosi 30000 mPa·s. Klej jest białą nieprzezroczystą pastą o czasie przydatności do użycia od momentu zakończenia mieszania składników wynoszącym ok. 15 minut. Czas osiągnięcia tzw. wytrzymałości ręcznej (0,1 MPa) w temperaturze otoczenia wynosi ok. 75 minut [79, 102].

Żywica epoksydowa Epidian57 to przezroczysta, żółta, lepka ciecz otrzymywana w reakcji bisfenolu A i epichlorohydryny, modyfikowana nienasyconą żywicą poliestrową. Jej lepkość wynosi ok. 15000 mPa·s. Poza tradycyjnym zastosowaniem, tj. wykonywaniem połączeń klejowych, żywica wykorzystywana jest również do wytwarzania, w połączeniu z włóknem szklanym, bardzo wytrzymałych laminatów szklano-epoksydowych. Do utwardzania Epidianu 57 użyto w badaniach PAC – lepkiej cieczy koloru bursztynowego o składzie: trietylenotetramina o zawartości ok. 8–12% i dopełnionej nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Proporcje zalecane przez producenta przy utwardzaniu Epidianu 57 to: 100:50-80. Jak wynika z analizy literatury, w niektórych aplikacjach uzyskiwano bardziej korzystne wytrzymałości dla proporcji innych niż zalecane przez producenta, co uwzględniono w prowadzonej analizie [25, 102].

Próbki przygotowywano do procesu klejenia poprzez operację toczenia poprzecznego z zachowaniem następujących parametrów obróbki: posuw poprzeczny $f_{pop} = 0,09 \text{ mm/obr.}$, obroty $n = 500 \text{ obr./min.}$, głębokość skrawania $a_p \approx 0,2 \text{ mm}$. Narzędziem skrawającym był nóż tokarski: ISO 2R 2020 P20. W wyniku obróbki uzyskiwano chropowatość powierzchni $Ra = 3,4 \pm 0,6 \text{ }\mu\text{m}$, co odpowiada średniodokładnej obróbce skrawaniem [103]. W celu minimalizacji wpływu procesów korozji na właściwości złącza dbano o to, aby czas od momentu obróbki do momentu klejenia nie wynosił więcej niż 2 godziny.

Zapewnienie współosiowości klejonych próbek podczas procesu łączenia realizowano na wykonanym przyrządzie (Rys. 33). Przyrząd zapewnia wykorzystanie stałej masy górnej próbki jako docisku w strefie złącza. Wartość docisku wynosiła 8kPa.



Rys. 33. Widok próbek na przyrządzie klejarskim

Próbki przed umieszczeniem w przyrządzie pozycjonującym poddawano czyszczeniu i odtłuszczeniu przy wykorzystaniu środka czyszczącego i odtłuszczającego Loctite 7063. Przygotowanie masy klejowej polegało na odważeniu masy żywicy i utwardzacza z wykorzystaniem wagi laboratoryjnej FAWAG TP-2/1 o działce odczytowej 0,1g, przy zachowaniu proporcji określonej planem badań. Ilość jednorazowo przygotowywanego kleju wynosiła ok. 15–20g. Składowe kleju mieszano przez 3 minuty, a następnie poddawano procesowi odgazowania próżniowego przez 5 minut. Łączny czas od odtłuszczenia powierzchni do nanoszenia kleju nie przekraczał 15 minut. Do łączenia sklejanych powierzchni wykorzystywano taką ilość kleju, która gwarantowała brak niedoklejeń wynikających z niedoboru masy klejowej w połączeniu. Po złożeniu próbek powodowało to powstawanie na ich obrzeżach niewielkich, równomiernych wypływek, których nie usuwano [100].

Kompletny proces wykonania serii próbek, tzn. od przygotowania i oczyszczenia powierzchni, przez mieszanie kleju, do wykonania połączenia i ew. dogrzewania próbek, wykonywany był zgodnie z normą, tj. w czasie nie dłuższym niż 4 godziny. W ramach serii wykonywano jednocześnie 4 komplety po 9 próbek (w tej samej proporcji żywicy do utwardzacza): 2 dogrzewane w procesie utwardzania cieplnego, 2 utwardzane w temperaturze pokojowej. Zapewniło to możliwość minimalizacji błędów będących efektem możliwych różnic wynikających z procesu przygotowania klejów. Probki do dotwardzania cieplnego umieszczano w nienagrzanym piecu elektrycznym (Rys. 34) sterowanym numerycznie za pomocą kontrolera cyfrowego Shimaden FP93. Proces dogrzewania realizowano zgodnie z założeniami przyjętymi w planie badań (Tab. 1–Tab. 2). Czas dogrzewania był kontrolowany i rejestrowany od momentu stabilizacji zadanej wartości temperatury [9, 82]. Przykładowy przebieg

ogrzewania próbek, z wydzielonymi sekcjami: osiągnięcia zadanej temperatury, stabilizacji i dogrzewania właściwego (90 minut w 60°C) przedstawiono na rysunku 35. Próbki zarówno po dogrzewaniu jak i niedogrzewane, w przypadku obydwu badanych klejów, kondycjonowane były w temperaturze 25°C i wilgotności względnej 50% zgodnie z planem badań przez okres 3 dni dla kleju Loctite 9492, 7 dni dla kleju E57/PAC.

Tab. 1. Plan badań wytrzymałości doczołowych połączeń klejowych (Epidian 57 / PAC)

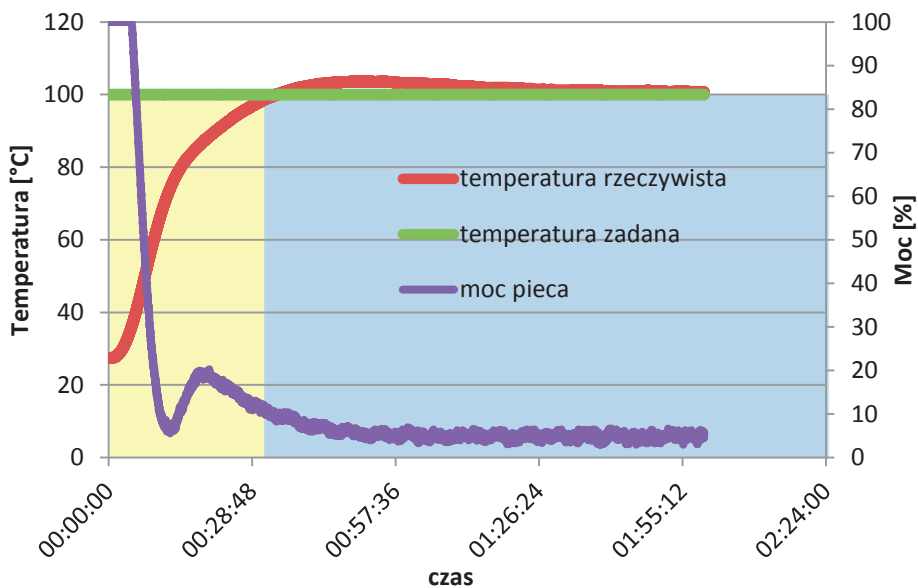
Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania
1 : 0,6	7 dni w 25°C	25°C
		50°C
	2 godz. w 100°C	25°C
		50°C
1 : 0,8	7 dni w 25°C	25°C
		50°C
	2 godz. w 100°C	25°C
		50°C
1 : 0,9	7 dni w 25°C	25°C
		50°C
	2 godz. w 100°C	25°C
		50°C
1 : 1,0	7 dni w 25°C	25°C
		50°C
	2 godz. w 100°C	25°C
		50°C
1 : 1,2	7 dni w 25°C	25°C
		50°C
	2 godz. w 100°C	25°C
		50°C

Tab. 2. Plan badań wytrzymałości doczołowych połączeń klejowych (Loctite 9492)

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania
1 : 0,3	3 dni w 25°C	25°C
		70°C
	1 godz. w 100°C	25°C
		70°C
1 : 0,4	3 dni w 25°C	25°C
		70°C
	1 godz. w 100°C	25°C
		70°C
1 : 0,45	3 dni w 25°C	25°C
		70°C
	1 godz. w 100°C	25°C
		70°C
1 : 0,5	3 dni w 25°C	25°C
		70°C
	1 godz. w 100°C	25°C
		70°C
1 : 0,55	3 dni w 25°C	25°C
		70°C
	1 godz. w 100°C	25°C
		70°C
1 : 0,7	3 dni w 25°C	25°C
		70°C
	1 godz. w 100°C	25°C
		70°C



Rys. 34. Komora grzewcza wykorzystywana do utwardzania cieplnego próbek z trzema wypełnionymi przyrządami do przechowywania próbek przy utwardzaniu



Rys. 35. Przykładowy wykres procesu dogrzewania cieplnego w komorze KC-100/200

Sklejone próbki mocowano na maszynie wytrzymałościowej (Rys. 31) i zrywano przy zachowaniu stałej prędkości 4mm/min. Każdorazowo rejestrowano charakterystykę wytrzymałościową połączenia. Dla każdego złomu notowano charakter zniszczenia zgodnie z normą: EN ISO 10365:1992 (Kleje – Oznaczenie głównych wzorców zniszczenia połączeń klejowych) [21].

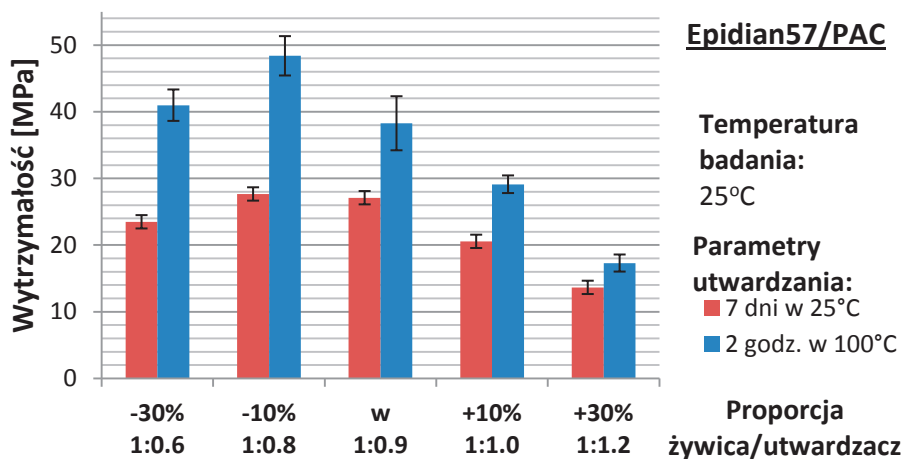
8.1.2. Wyniki badań wytrzymałości doraźnej

Średnie arytmetyczne wartości pomiarów, z uwzględnieniem współczynnika zmienności dla każdej z serii próbek, przedstawiono w Tab. 3 – Epidian 57/PAC i Tab. 4 – Loctite 9492 oraz na rysunkach Rys. 36–Rys. 38. Na wykresach, literą „w” oznaczono wyjściową proporcję żywicy do utwardzacza, tj. zalecaną przez producenta, lub wybraną jako najkorzystniejszą w wyniku przeprowadzonych analiz. Odstępstwa od ww. proporcji oznaczano procentową zmianą ilości żywicy w stosunku do proporcji zalecanej oraz rzeczywistą wartością zastosowanej proporcji. Jako miarę rozkładu wyników w ramach poszczególnych serii podano również wartość współczynnika zmienności, tj. stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej arytmetycznej wyników w ramach danej serii.

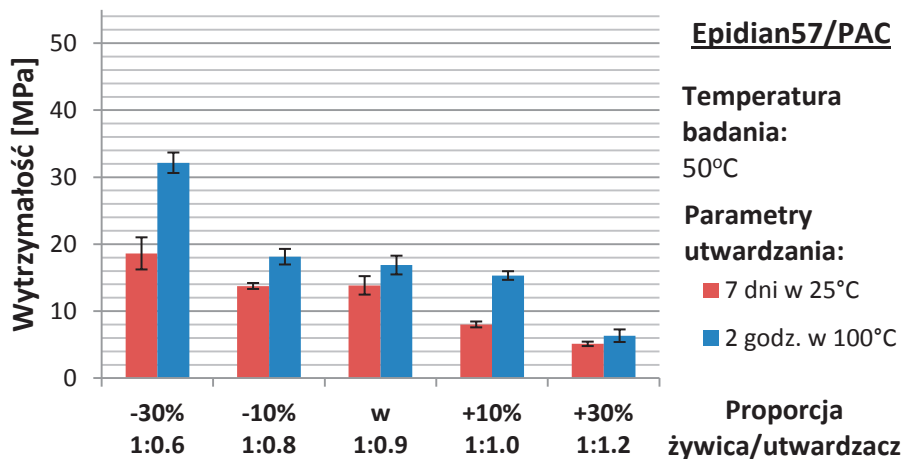
Tab. 3. Średnie wartości wytrzymałości statycznej połączeń doczołowych wykonanych przy użyciu kleju Epidian57/PAC

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Wytrzymałość doraźna połączenia [MPa]	Współczynnik zmienności
1 : 0,6	7 dni w 25°C	25°C	23,5	7%
		50°C	18,6	13%
	2 godz. w 100°C	25°C	41,0	6%
		50°C	32,1	5%
1 : 0,8	7 dni w 25°C	25°C	27,7	10%
		50°C	13,8	3%
	2 godz. w 100°C	25°C	48,4	6%
		50°C	18,1	6%
1 : 0,9 (w)	7 dni w 25°C	25°C	27,1	11%
		50°C	13,8	10%
	2 godz. w 100°C	25°C	38,3	11%
		50°C	16,9	8%
1 : 1,0	7 dni w 25°C	25°C	20,6	6%
		50°C	7,8	7%
	2 godz. w 100°C	25°C	29,1	5%
		50°C	15,6	6%

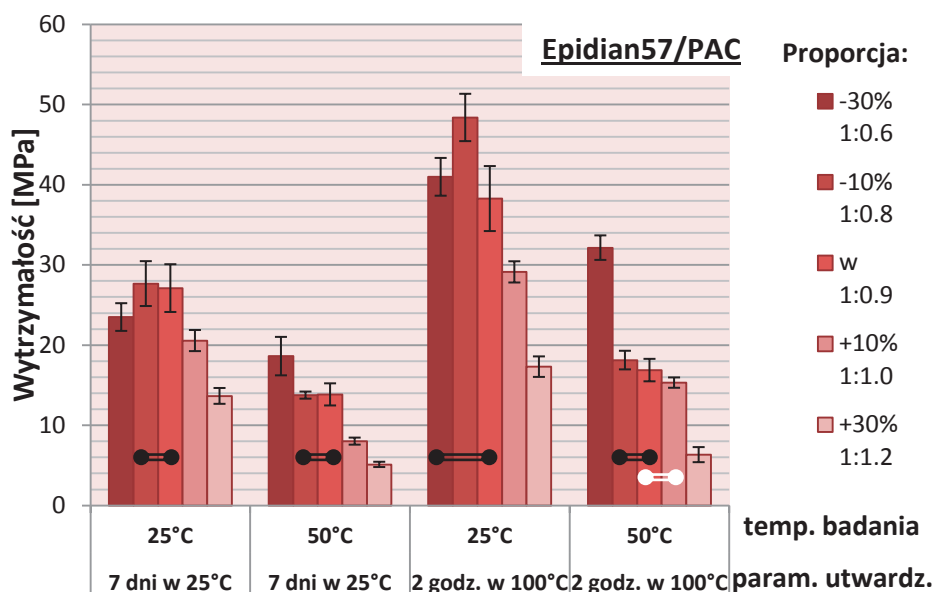
Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Wytrzymałość doraźna połączenia [MPa]	Współczynnik zmienności
1 : 1,2	7 dni w 25°C	25°C	13,7	7%
		50°C	4,7	17%
	2 godz. w 100°C	25°C	17,3	7%
		50°C	6,3	15%



Rys. 36. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju E57/PAC i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 25°C



Rys. 37. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju E57/PAC i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 50°C



Rys. 38. Zbiornicze wyniki wytrzymałości połączeń doczołowych Epidian 57/PAC, z zaznaczonymi wynikami analizy statystycznej (linia biała – różnica średnich, czarna – równość średnich)

W celu sprawdzenia, czy między wybranymi wartościami występują istotne różnice, wyniki badań poddano analizie statystycznej [104, 105] przy wykorzystaniu pakietu Statistica 10. Za poziom istotności przyjęto wartość $\alpha=0,05$. Wykorzystując:

- test W Shapiro-Wilka (do analizy normalności rozkładu uzyskanych serii wyników wytrzymałości połączenia),
- 3 testy: F (Fishera), Levene'a oraz Browna i Forsythe'a (do analizy równości wariancji serii),
- test t-Studenta (dla wyników charakteryzujących się normalnością rozkładu i równością wariancji – do analizy równości średnich wyników wytrzymałości połączenia, na założonym poziomie istotności),
- test t-Studenta z oddzielną estymacją wariancji, inaczej test Cochran-Coxa (dla wyników charakteryzujących się normalnością rozkładu, ale brakiem równości wariancji – do analizy równości średnich wyników wytrzymałości połączenia, na założonym poziomie istotności),

przeanalizowano wybrane, wymagające analizy wyniki badań wytrzymałości.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić że wszystkie wyniki charakteryzują się rozkładem normalnym (dla testu W Shapiro-Wilka poziom $p > \alpha = 0,05$, co nie dawało podstaw do odrzucenia postawionej hipotezy o normalności rozkładu, fakt ten umożliwia wykorzystanie testów t-Studenta do dalszej oceny różnic między średnimi wynikami).

Dla badań w temperaturze otoczenia (Rys. 36), stwierdzono że:

- 1) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego wykonanego w stosunku masowym żywicy i utwardzacza 1:0,8 i 1:0,9, utwardzanego w temperaturze otoczenia,
- 2) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego wykonanego w stosunku masowym żywicy i utwardzacza 1:0,6 i 1:0,9, utwardzanego w podwyższonej temperaturze,

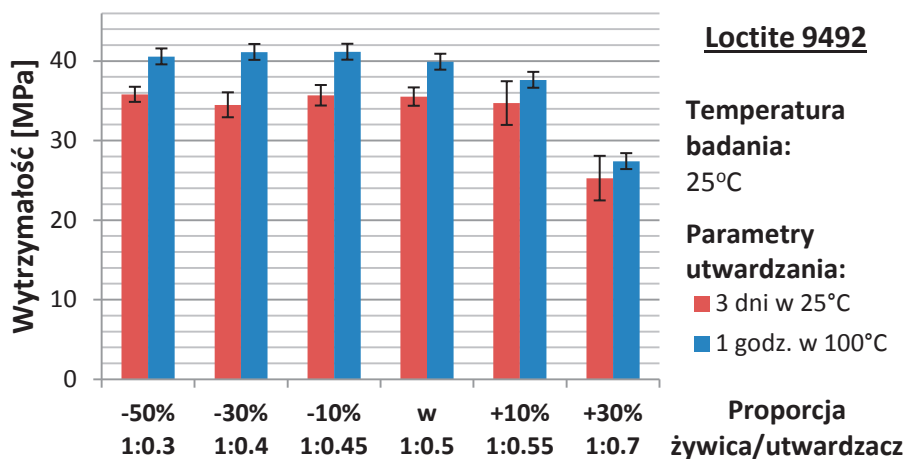
Dla badań w temperaturze podwyższonej (Rys. 37), stwierdzono że:

- 1) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości, połączenia klejowego wykonanego w stosunku masowym żywicy i utwardzacza 1:0,8 i 1:0,9, utwardzanego w temperaturze podwyższonej,
- 2) pomiędzy średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego wykonanego w stosunku masowym żywicy i utwardzacza 1:0,9 i 1:1,0, utwardzanego w temperaturze podwyższonej wykazano statystycznie istotną różnicę,
- 3) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego wykonanego w stosunku masowym żywicy i utwardzacza 1:0,8 i 1:0,9, utwardzanego w temperaturze otoczenia,
- 4) w powyższej analizie test Levene'a i test Browna i Forsythe'a wykazały równość wariancji, gdy jednocześnie test F wykazał jej nierówność, jednak dalsza analiza równości średnich (testem t-Studenta i testem Cochran-Coxa) wykazały w obydwu metodach brak istotnej różnicy między ww. średnimi.

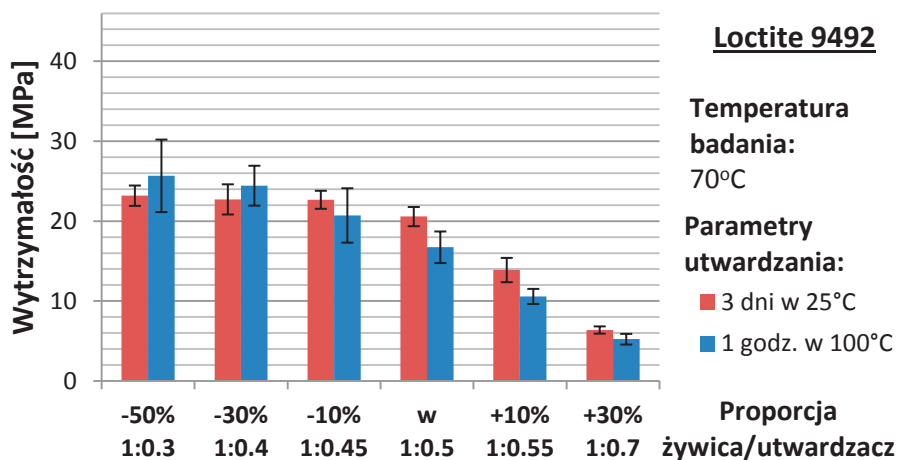
Przeanalizowane wartości, zgodnie z przyjętym poziomem istotności nie różniące się od siebie, połączono na zbiorczym rysunku 38 podwójnymi, czarnymi liniami, a różniące się – linią białą.

Tab. 4. Średnie wartości wytrzymałości statycznej połączeń doczołowych wykonanych przy użyciu kleju Loctite 9492

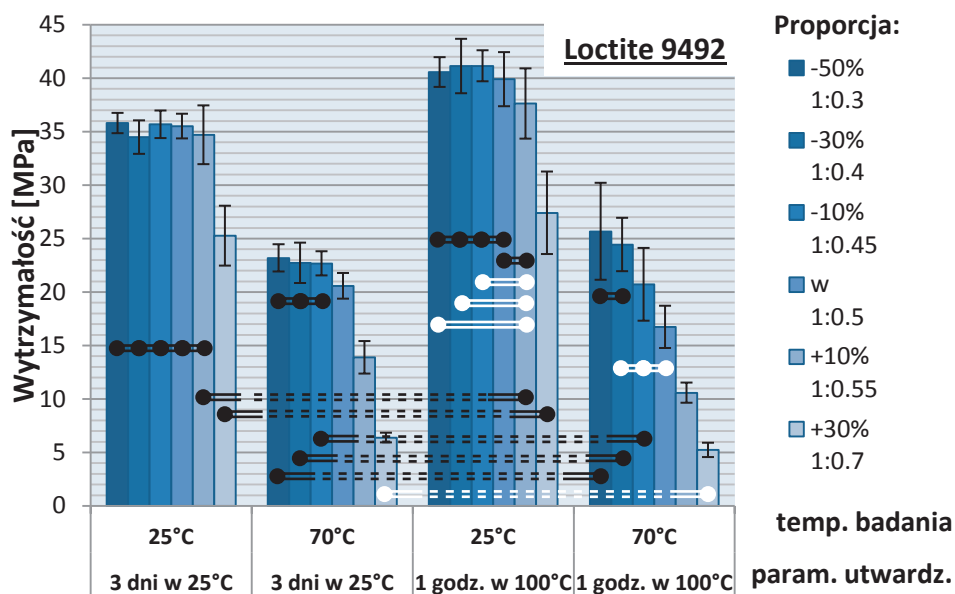
Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Wytrzymałość doraźna połączenia [MPa]	Współczynnik zmienności
1 : 0,3	3 dni w 25°C	25°C	35,8	3%
		70°C	23,2	5%
	1 godz. w 100°C	25°C	40,6	3%
		70°C	25,7	18%
1 : 0,4	3 dni w 25°C	25°C	33,5	7%
		70°C	22,7	8%
	1 godz. w 100°C	25°C	41,1	6%
		70°C	24,4	10%
1 : 0,45	3 dni w 25°C	25°C	35,7	4%
		70°C	22,7	5%
	1 godz. w 100°C	25°C	39,9	6%
		70°C	20,7	16%
1 : 0,5 (w)	3 dni w 25°C	25°C	35,5	3%
		70°C	20,6	6%
	1 godz. w 100°C	25°C	39,9	6%
		70°C	16,7	12%
1 : 0,55	3 dni w 25°C	25°C	34,7	8%
		70°C	13,9	11%
	1 godz. w 100°C	25°C	37,6	9%
		70°C	10,6	9%
1 : 0,7	3 dni w 25°C	25°C	25,3	11%
		70°C	6,4	7%
	1 godz. w 100°C	25°C	27,4	14%
		70°C	5,2	13%



Rys. 39. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju Loctite 9492 i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 25°C



Rys. 40. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju Loctite 9492 i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 70°C



Rys. 41. Zbiorne wyniki wytrzymałości połączeń doczołowych Loctite 9492, z zaznaczonymi wynikami analizy statystycznej (linia biała – różnica średnich, czarna – równość średnich)

Na podstawie analizy statystycznej wyników badań połączeń wykonanych klejem Loctite 9492 stwierdzono, że wszystkie uzyskane wyniki z pomiarów charakteryzują się rozkładem normalnym (dla testu W Shapiro-Wilka poziom $p > \alpha = 0,05$, co nie dawało podstaw do odrzucenia postawionej hipotezy o normalności rozkładu, fakt ten umożliwia wykorzystanie testów t-Studenta do dalszej oceny różnic między średnimi wynikami.

Dla badań w temperaturze otoczenia (Rys. 39), stwierdzono że:

- 1) nie ma statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego wykonanego w stosunkach masowym składników 1:0,3, 1:0,4, 1:0,45, 1:0,5 i 1:0,55, utwardzanego w temperaturze otoczenia, przy badaniu metodą „każdy z każdym”,
- 2) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego wykonanego w stosunkach masowym składników 1:0,3, 1:0,4, 1:0,45, 1:0,5, utwardzanego w temperaturze podwyższonej, badanej metodą „każdy z każdym”, oraz między wytrzymałością tych połączeń wykonanych w stosunkach masowym składników 1:0,5 i 1:0,55,
- 3) pomiędzy średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego wykonanego w stosunkach masowym składników 1:0,3, 1:0,4, 1:0,45 a 1:0,55, utwardzanego w temperaturze podwyższonej wykazano statystycznie istotną różnicę,

- 4) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego utwardzanego w temperaturze otoczenia i temperaturze podwyższonej wykonanego w stosunku masowym składników 1:0,55 i między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego utwardzanego w temperaturze otoczenia i temperaturze podwyższonej wykonanego w stosunku masowym składników 1:0,7,

Dla badań przeprowadzonych w temperaturze podwyższonej (Rys. 40), stwierdzono że:

- 1) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości dla połączenia klejowego wykonanego w stosunkach masowym składników 1:0,3, 1:0,4, 1:0,45, utwardzanego w temperaturze otoczenia, przy badaniu metodą „każdy z każdym”,
- 2) pomiędzy średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego utwardzanego w temperaturze otoczenia, wykonanego w stosunkach masowym składników 1:0,45 i 1:0,5 wykazano statystycznie istotną różnicę,
- 3) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego utwardzanego w temperaturze podwyższonej, wykonanego w stosunkach masowym składników 1:0,3 i 1:0,4,
- 4) pomiędzy średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego, wykonanego w stosunkach masowym składników 1:0,4, 1:0,45, 1:0,5, utwardzanego w temperaturze podwyższonej, przy badaniu metodą „każdy z każdym” wykazano statystycznie istotną różnicę,
- 5) w powyższej analizie, przy porównywaniu proporcji masowym składników: 1:0,45 z 1:0,5, test Levene’a wykazał nierówność wariancji, gdy jednocześnie testy F oraz Browna i Forsythe’a wykazały jej równość, jednak dalsza analiza równości średnich (testem t-Studenta i testem t-Studenta z oddzielną estymacją wariancji, inaczej testem Cochran-Coxa) wykazały w obydwu metodach istotną różnicę między ww. średnimi,
- 6) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego utwardzanego w temperaturze otoczenia i podwyższonej, wykonanego kolejno: w stosunku masowym składników 1:0,3, w stosunku 1:0,4 oraz w stosunku 1:0,45,
- 7) pomiędzy średnimi wartościami wytrzymałości połączenia klejowego, wykonanego w stosunkach masowych składników 1:0,7, utwardzanego w temperaturze podwyższonej, mimo małych wartości, wykazano statystycznie istotną różnicę.

Przeanalizowane wartości, zgodnie z przyjętym poziomem istotności nie różniące się od siebie, połączono na zbiorczym rysunku 41 podwójnymi, czarnymi liniami, a różniące się – linią białą.

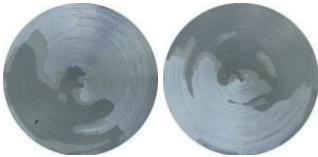
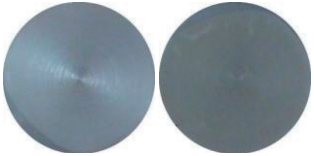
8.1.3. Analiza typów zniszczenia połączenia

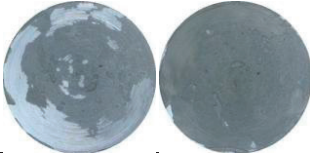
W oparciu o normę PN-EN ISO 10365:1998P (Kleje – Oznaczenie głównych wzorców zniszczenia połączeń klejowych) [21], w celu zbadania wpływu składu kleju i warunków jego utwardzania na charakter zniszczenia połączenia, przeanalizowano powierzchnie każdej z badanych próbek w seriach. Kwalifikacji dokonano na podstawie inspekcji wizualnej. W tabelach 5-8 przedstawiono reprezentacyjne powierzchnie po zerwaniu, dla przykładowych serii próbek dobranych według zasady:

- minimalna badana proporcja żywicy do utwardzacza,
- proporcja wejściowa do badań wytrzymałości opisana jak w badaniach wytrzymałościowych,
- maksymalna badana proporcja żywicy do utwardzacza.

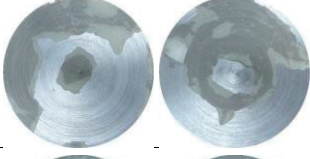
Tabele 5-8 zawierają analizę przełomów połączeń utwardzanych zarówno w temperaturze otoczenia jak i dotwardzanych cieplnie, badanych w temperaturze otoczenia oraz w podwyższonej. Typy zniszczenia zgodnie z normą oznaczają: AF – zniszczenie adhezyjne, CF – zniszczenie kohezyjne, AC + AF – zniszczenie adhezyjno-kohezyjne, ACFP – zniszczenie adhezyjne z oderwaniem warstwy kleju. W przypadku serii o niejednorodnym charakterze zniszczenia, procentowo określono udział w ramach serii dla powyższych sposobów oznaczeń.

Tab. 5. Typy zniszczenia połączeń z kleju Epidian 57/PAC wykonanych w temperaturze otoczenia

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przełomu
1 : 0,6	7 dni w 25°C	25°C	78% AF 22% ACFP	
1 : 0,9	7 dni w 25°C	25°C	ACFP	
1 : 1,2	7 dni w 25°C	25°C	AF	

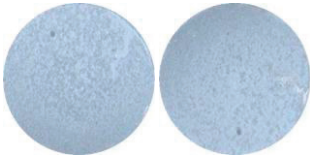
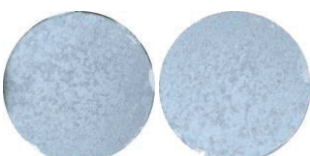
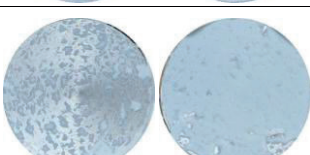
Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przełomu
1 : 0,6	2 godz. w 100°C	25°C	AF + CF	
1 : 0,9	2 godz. w 100°C	25°C	AF + CF	
1 : 1,2	2 godz. w 100°C	25°C	AF	

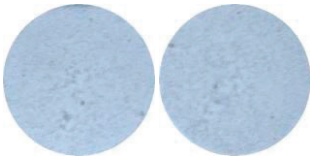
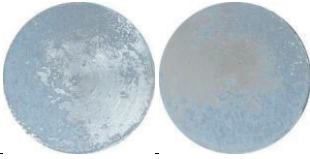
Tab. 6. Typy zniszczenia połączeń z kleju Epidian 57/PAC wykonanych w temperaturze podwyższonej 50°C

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przełomu
1 : 0,6	7 dni w 25°C	50°C	ACFP	
1 : 0,9	7 dni w 25°C	50°C	ACFP	
1 : 1,2	7 dni w 25°C	50°C	ACFP	

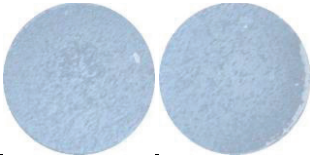
Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przełomu
1 : 0,6	2 godz. w 100°C	50°C	AF	
1 : 0,9	2 godz. w 100°C	50°C	AF	
1 : 1,2	2 godz. w 100°C	50°C	AF	

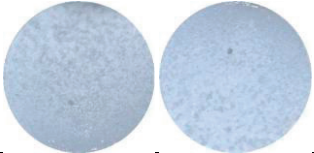
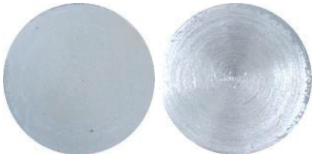
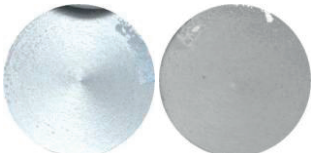
Tab. 7. Typy zniszczenia połączeń dla kleju Loctite 9494 wykonanych w temperaturze otoczenia

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przełomu
1 : 0,3	3 dni w 25°C	25°C	CF	
1 : 0,5	3 dni w 25°C	25°C	CF	
1 : 0,7	3 dni w 25°C	25°C	89%AF+CF 11%CF	

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przelomu
1 : 0,3	1 godz. w 100°C	25°C	CF	
1 : 0,5	1 godz. w 100°C	25°C	CF	
1 : 0,7	1 godz. w 100°C	25°C	AF + CF	

Tab. 8. Typy zniszczeń połączeń dla kleju Loctite 9494 wykonanych w temperaturze podwyższonej 70°C

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przelomu
1 : 0,3	3 dni w 25°C	70°C	CF	
1 : 0,5	3 dni w 25°C	70°C	56%AF+CF 44% CF	
1 : 0,7	3 dni w 25°C	70°C	AFCP	

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia	Przykładowy widok przelomu
1 : 0,3	1 godz. w 100°C	70°C	CF	
1 : 0,5	1 godz. w 100°C	70°C	78% AF+CF 22% AF	
1 : 0,7	1 godz. w 100°C	70°C	AF	

Zestawienie typów zniszczenia połączenia dla poszczególnych proporcji składników klejów przedstawiono w Tab. 9 (Epidian57/PAC) i Tab. 10 (Loctite 9492).

Tab. 9. Zestawienie typów zniszczenia połączeń wykonanych klejem Epidian57/PAC dla poszczególnych proporcji żywicy do utwardzacza

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia
1 : 0,6	7 dni w 25°C	25°C	78% AF, 22% ACFP
		50°C	ACFP
	2 godz. w 100°C	25°C	AC+CF
		50°C	AF
1 : 0,8	7 dni w 25°C	25°C	ACFP
		50°C	67% AF, 33% ACFP
	2 godz. w 100°C	25°C	AC+CF
		50°C	AF

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia
1 : 0,9	7 dni w 25°C	25°C	ACFP
		50°C	ACFP
	2 godz. w 100°C	25°C	AC+CF
		50°C	AF
1 : 1,0	7 dni w 25°C	25°C	78% ACFP, 22% AF
		50°C	ACFP
	2 godz. w 100°C	25°C	AF
		50°C	78% AF, 22% ACFP
1 : 1,2	7 dni w 25°C	25°C	AF
		50°C	ACFP
	2 godz. w 100°C	25°C	AF
		50°C	AF

Tab. 10. Szczegółowe zestawienie typów zniszczenia połączeń wykonanych klejem Loctite 9492

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia
1 : 0,3	3 dni w 25°C	25°C	CF
		70°C	CF
	1 godz. w 100°C	25°C	CF
		70°C	CF
1 : 0,4	3 dni w 25°C	25°C	CF
		70°C	AF+CF
	1 godz. w 100°C	25°C	CF
		70°C	AF+CF

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Typ zniszczenia
1 : 0,45	3 dni w 25°C	25°C	CF
		70°C	78% CF, 22% AF+CF
	1 godz. w 100°C	25°C	CF
		70°C	AF+CF
1 : 0,5	3 dni w 25°C	25°C	CF
		70°C	56% AF+CF, 44% CF
	1 godz. w 100°C	25°C	CF
		70°C	78% AF+CF, 22% AF
1 : 0,55	3 dni w 25°C	25°C	CF
		70°C	AF+CF
	1 godz. w 100°C	25°C	78% AF+CF, 22% CF
		70°C	56% AF+CF, 44% AF
1 : 0,7	3 dni w 25°C	25°C	89% AF+CF, 11% CF
		70°C	ACFP
	1 godz. w 100°C	25°C	AF+CF
		70°C	AF

Analizę merytoryczną uzyskanych wyników badań wytrzymałości połączeń klejowych wraz z typami ich zniszczeń przeprowadzono w kolejnym rozdziale.

8.2. Badania sprężystości podłużnej kleju

8.2.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań

W celu poznania wpływu modyfikacji składu połączenia klejowego oraz do-
twardzania cieplnego na parametry sztywności kleju w warunkach temperatury
otoczenia i podwyższonej, które jak opisano wcześniej mogą mieć wpływ na
wytrzymałość doraźną połączenia, przeprowadzono badania współczynnika

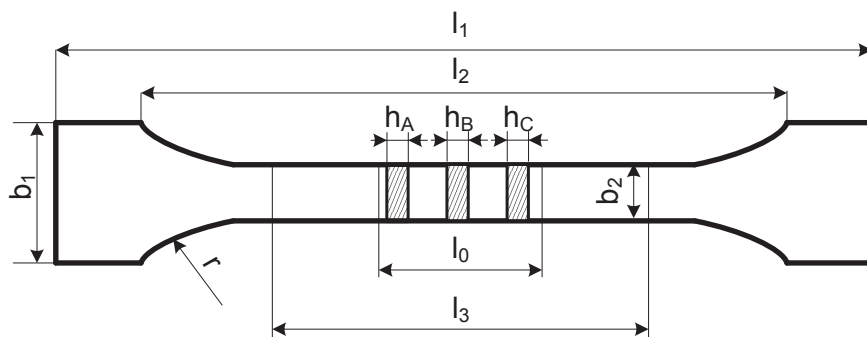
sprężystości podłużnej. Badania przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN ISO 527-2:2012P (Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do różnych technik formowania) [106]. Badaniom poddano kształtki wioselkowe wykonane z klejów stosowanych w badaniach. Próbkę wykonano poprzez odlanie ich w formach. Badaniom poddano kleje dla których wytrzymałość na odrywanie połączeń doczołowych była największa oraz kleje uzyskane poprzez zastosowanie maksymalnej i minimalnej ilości utwardzacza. Masę klejową po rozmieszaniu odgazowano w komorze próżniowej. Próbkę podzielono na dwie grupy – jedna utwardzana była w podwyższonej temperaturze, druga w warunkach normalnych. Czas utwardzania był zgodny z przyjętym przy badaniu wytrzymałości doraźnej. Tabela 11 przedstawia kombinacje proporcji i czasu utwardzania badanych próbek.

Tab. 11. Plan badań modułu Younga klejów

Klej	Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temperatura badania
Epidian 57 / PAC	1 : 0,6	7 dni w 25°C	25°C / 50°C
	1 : 0,9		
	1 : 1,2		
	1 : 0,6	2 godz. w 100°C	
	1 : 0,9		
	1 : 1,2		
Locite 9492	1 : 0,3	3 dni w 25°C	25°C / 70°C
	1 : 0,5		
	1 : 0,7		
	1 : 0,3	1 godzina w 100°C	
	1 : 0,5		
	1 : 0,7		

Próbki do badań Modułu Younga po utwardzeniu poddawano obróbce ścierniej narzędziem nasypowym P320 z wykorzystaniem szlifierki oscylacyjnej, w celu usunięcia nierówności i uzyskania jednorodnej grubości próbek. Grubość h próbek mierzono w 3 punktach, rozmieszczonych na długości pomiarowej w środku kształtki oraz w odległości 5mm po obu stronach od końca odcinka

pomiarowego. Do pomiarów użyto mikrometru o dokładności 0,02mm (Rys. 42). Obliczono średnie arytmetyczne grubości każdej z próbek, którą to wartość wykorzystywano do obliczeń. W analogiczny sposób dokonano pomiaru szerokości b próbek.



Rys. 42. Kształtka woselkowa do badania modułu Younga kleju o wymiarach:
 $l_0=45\text{mm}$, $l_1=155\text{mm}$, $l_2=112\text{mm}$, $l_3=75\text{mm}$, $b_1=20\text{ mm}$, $b_2=10\text{ mm}$.

Badania współczynnika sprężystości przy rozciąganiu przeprowadzono w dwóch temperaturach: w warunkach otoczenia (25°C) oraz w temperaturze podwyższonej (50°C dla kształtek E57/PAC i 70°C dla kształtek 9492). Pomiar polegał na rejestracji naprężenia σ w funkcji odkształcenia względnego ε na odcinku pomiarowym ε od 0,05% do 0,25% [106].



Rys. 43. Ekstensometr MTS 634.31F-25

Do pomiaru wydłużenia kształtek na maszynie wytrzymałościowej MTS Bionix – Servohydraulic Test System (Rys. 31) wykorzystano ekstensometr MTS 634.31F-25. Zastosowano hydrauliczne uchwyty zrywarki do próbek płaskich. Stosowano naciski mocowania o wartości 3,5 MPa. Minimalne wymagane naciski wyznaczono w badaniach wstępnych, z warunków obciążenia kształtek przy osiowym rozciąganiu po wyznaczeniu maksymalnych sił wymaganych w badaniu. Prędkość rozciągania ustalono w oparciu o badania wstępne i przyjęto 2mm/min. Wykonano po 5 pomiarów dla każdego typu próbki wg. kombinacji proporcji żywicy do utwardzacza, warunków utwardzania masy klejowej i temperatury pomiaru.

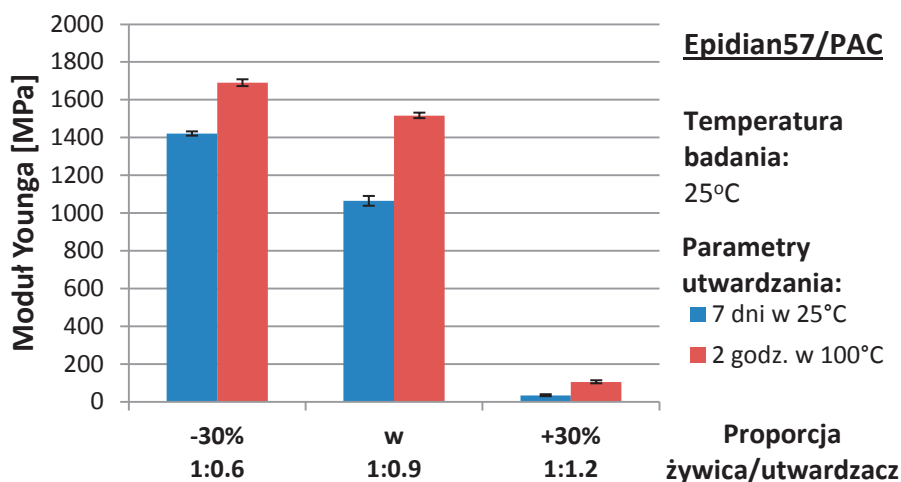
8.2.2. Wyniki badań i analiza statystyczna

Średnie wartości modułu Younga dla założonych w planie badań kombinacji przedstawiono w tabeli 12 – Epidian57/PAC i tabeli 13 – Loctite 9492, oraz na wykresach (Rys. 44–Rys. 69). Badanie modułu dla klejów uzyskanych na chemicznej podstawie Epidianu57 przeprowadzono dla wszystkich zaplanowanych serii z wyłączeniem proporcji 1:1,2 badanych w temperaturze podwyższonej. Pomiaru modułu dla tej serii nie udało się przeprowadzić z uwagi na znaczną elastyczność próbek.

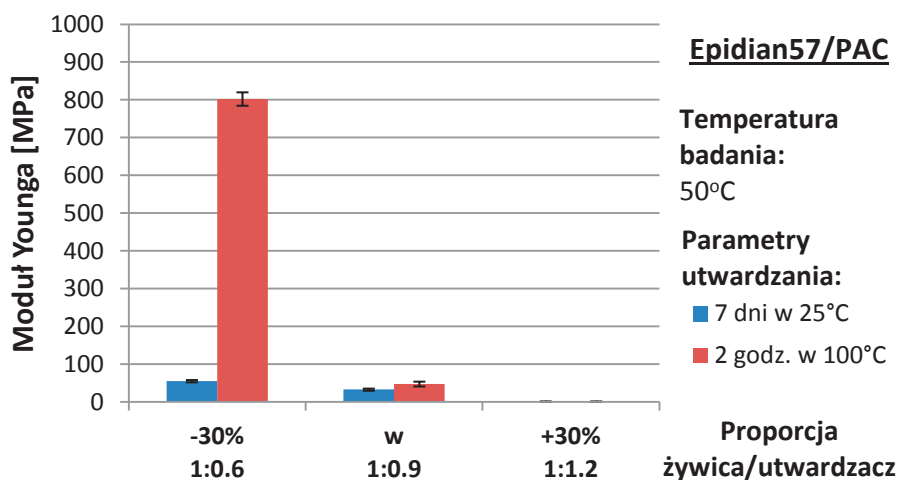
Tab. 12. Wyniki pomiarów średniej wartości modułu Younga dla kleju Epidian 57/PAC

Proporcja żywica/ utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Wartość średnia Modułu Younga [MPa]	Współczynnik zmienności
1 : 0,6	7 dni w 25°C	25°C	1420	0,8 %
1 : 0,9			1064	2,4 %
1 : 1,2			35	14,8 %
1 : 0,6	2 godz. w 100°C		1690	1,1 %
1 : 0,9			1517	1 %
1 : 1,2			106	7,6 %
1 : 0,6	7 dni w 25°C	50°C	55	5,5 %
1 : 0,9			33	8,7 %
1 : 1,2			*	-
1 : 0,6	2 godz. w 100°C		802	2,2 %
1 : 0,9			48	13,5 %
1 : 1,2			*	-

* brak możliwości wyznaczenia



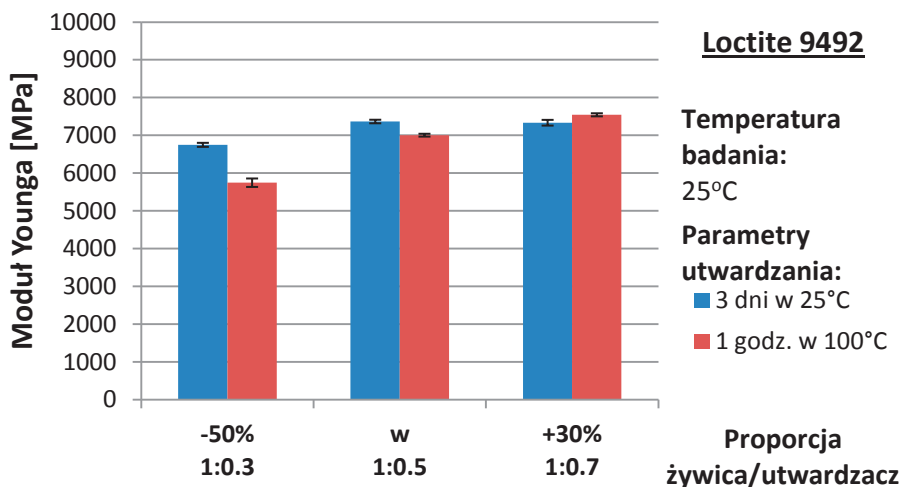
Rys. 44. Średnia wartość modułu Younga kleju Epidian57/PAC przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza, dla dwóch sposobów utwardzania



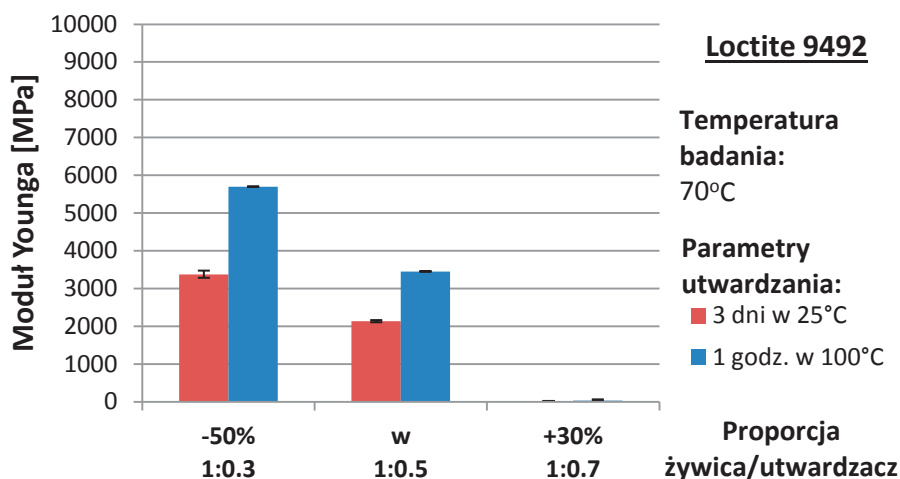
Rys. 45. Średnia wartość modułu Younga kleju Epidian57/PAC przy badaniu w temperaturze 50°C, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza i dwóch sposobów utwardzania

Tab. 13. Wyniki pomiarów średniej wartości modułu Younga dla kleju Loctite 9492

Proporcja żywica/utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Wartość średnia Modułu Younga [MPa]	Współczynnik zmienności
1 : 0,3	3 dni w 25°C	25°C	6749	0,8 %
1 : 0,5			7366	0,6 %
1 : 0,7			7334	1 %
1 : 0,3			5746	2 %
1 : 0,5			7005	0,5 %
1 : 0,7	1 godz. w 100°C		7544	0,5 %
1 : 0,3	3 dni w 25°C	70°C	3378	2,8 %
1 : 0,5			2135	1,4 %
1 : 0,7			22	7 %
1 : 0,3	5698		0,4 %	
1 : 0,5	3453		5,1 %	
1 : 0,7	39		3,2 %	



Rys. 46. Średnia wartość modułu Younga kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza i dwóch sposobów utwardzania



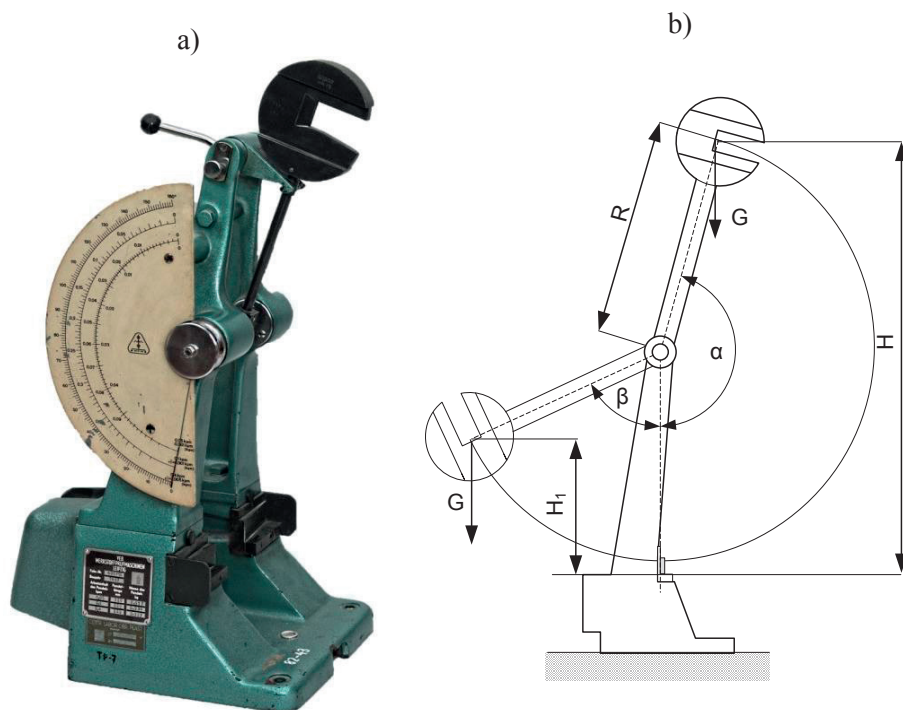
Rys. 47. Średnia wartość modułu Younga kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 70°C, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza i dwóch sposobów utwardzania

Wyniki badań modułu Younga próbek kleju będą przedmiotem analizy w kolejnym rozdziale.

8.3. Badania udarności kleju

8.3.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań

W celu oznaczenia udarności próbek wykonanych z klejów będących przedmiotem badań wykonano badania w oparciu o normę PN-EN ISO 179-1:2000 (Tworzywa sztuczne – Oznaczanie udarności metodą Charpy’ego – Nieinstrukturalne badanie udarności) [107]. Badania udarności przeprowadzono metodą ISO 179-1/1fU na młocie Charpy’ego (Rys. 48a) o długości wahadła $l = 0,22\text{m}$ i masie $m = 0,937\text{kg}$. Prędkość uderzenia wynosiła $v = 2,93\text{ m/s}$, co zapewniało energię wahadła równą energii potencjalnej w położeniu początkowym $K_N = 4\text{J}$ (0,4 kpm). Przedmiotem badań były kształtki typu 1 [107] o wymiarach $l = 80\text{mm}$, $b = 10\text{mm}$, $h = 4\text{mm}$, bez karbu, umieszczone między podporami o rozstawie $L = 62\text{mm}$ (Rys. 48b).



Rys. 48. a) Młot Charpy'ego wykorzystywany w badaniach udarności z zamocowaną próbką, b) schemat próby udarnościowej

Próbki wykonano w kombinacjach różnych proporcji żywicy do utwardzacza i warunkach utwardzania analogicznych do stosowanych przy badaniach sprężystości podłużnej (Tab. 11). Badania przeprowadzono w temperaturze: w warunkach otoczenia (25°C) oraz w temperaturze podwyższonej (50°C dla próbek E57/PAC i 70°C dla Loctite 9492). Próbki były wygrzewane do założonej temperatury w komorze cieplnej.

8.3.2. Wyniki badań

Średnie wartości udarności poszczególnych grup próbek dla założonych w planie badań kombinacji przedstawiono z uwzględnieniem współczynnika zmienności dla każdej z serii próbek w tabelach 14 i 15 oraz na wykresach (Rys. 49, Rys. 56).

Tab. 14. Wyniki pomiarów udarności kleju Epidian57/PAC

Proporcja żywica/ utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Udarność [J/cm ²]	Współczynnik zmienności	Uwagi
1 : 0,6	7 dni w 25°C	25°C	3137	4,4%	-
1 : 0,9			2941	4,9%	-
1 : 1,2			*	-	-
1 : 0,6	2 godz. w 100°C		2553	3,0%	-
1 : 0,9			3676	2,5%	-
1 : 1,2			*	-	(N)
1 : 0,6	7 dni w 25°C	50°C	*	-	(N)
1 : 0,9			*	-	(N)
1 : 1,2			*	-	(N)
1 : 0,6	2 godz. w 100°C		*	-	(N)
1 : 0,9			*	-	(N)
1 : 1,2			*	-	(N)

(N) – nie łamały się,

* Próbkę elastyczno-sprężyste po uderzeniu młota przechodziły przez podpory, rozprostowywały się i hamowały młot.

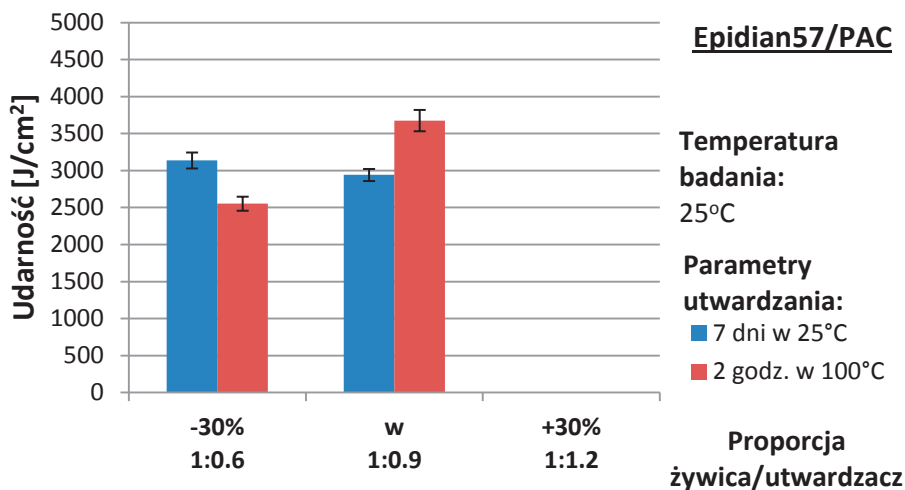
Tab. 15. Wyniki pomiarów udarności kleju Loctite 9492

Proporcja żywica/ utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Udarność [J/cm ²]	Współczynnik zmienności	Uwagi
1 : 0,3	3 dni w 25°C	25°C	567	6,7%	-
1 : 0,5			854	1,2%	-
1 : 0,7			462	4,8%	-
1 : 0,3	1 godz. w 100°C		722	6,2%	-
1 : 0,5			813	2,6%	-
1 : 0,7			504	6,2%	-
1 : 0,3	3 dni w 25°C	70°C	301	9,6%	-
1 : 0,5			980	3,3%	-
1 : 0,7			*	-	(N)

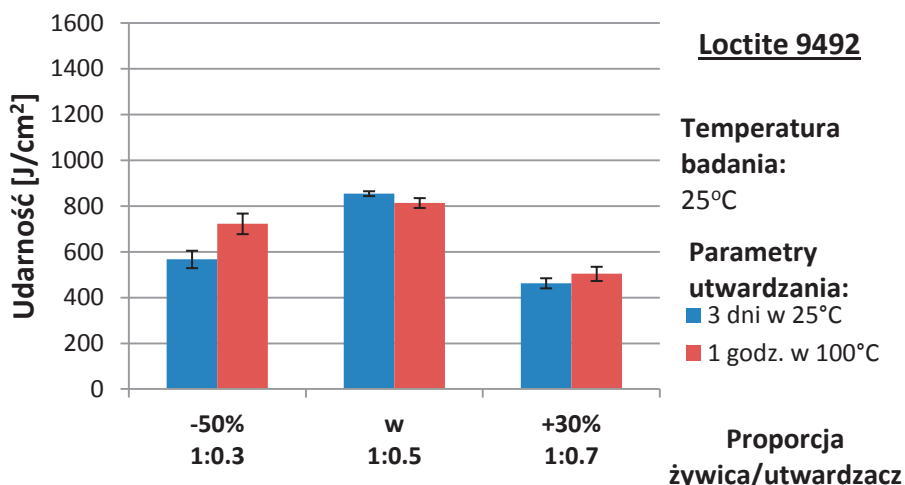
Proporcja żywica/ utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Udarność [J/cm ²]	Współczynnik zmienności	Uwagi
1 : 0,3	1 godz. w 100°C		961	3,1%	-
1 : 0,5			589	1,9%	-
1 : 0,7			350	3,4%	-

(N) – nie łamały się,

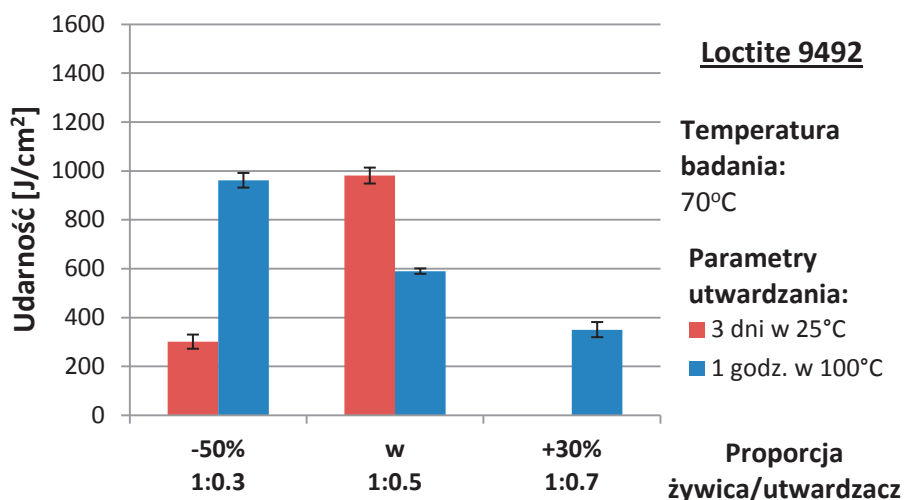
* Próbkki elastyczno-sprężyste po uderzeniu młota przechodziły przez podpory, rozprostowywały się i hamowały młot.



Rys. 49. Wyniki pomiarów udarności kleju Epidian57/PAC, przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza, dla dwóch sposobów utwardzania



Rys. 50. Wyniki pomiarów udarności kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza i dwóch sposobów utwardzania



Rys. 51. Wyniki pomiarów udarności kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 70°C, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza i sposobów utwardzania

Wyniki badań udarności są przedmiotem analizy w kolejnym rozdziale.

8.4. Badania twardości kleju

8.4.1. Narzędzia, przedmiot i przebieg badań

W celu oznaczenia twardości próbek wykonanych z klejów będących przedmiotem badań przeprowadzono badania umożliwiające pomiar statyczny twardości sztywnych tworzyw sztucznych metodą Shore'a w oparciu o normę PN-EN ISO 868:2005 (Tworzywa sztuczne i ebonit. Oznaczenie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a)) [108].

Badaniom poddano próbki wykonane w proporcji żywicy do utwardzacza zgodnej ze stosowanymi do wyznaczania moduły Younga i udarności. Badania twardości przeprowadzono w temperaturze otoczenia oraz w temperaturze podwyższonej: odpowiednio 50°C dla próbek E57/PAC i 70°C dla 9492. Próbki były wygrzewane w komorze cieplnej do założonej temperatury.

Badania przeprowadzono wykorzystując twardościomierz AFFRI do materiałów polimerowych (w uchwycie ART13) o dokładności 0,1 stopnia Shore'a, z czujnikiem elektronicznym i wymiennymi sondami pomiarowymi. Pomiary przeprowadzano zgodnie z normą PN-ISO 868 [108]. Przed pomiarem próbki poddano inspekcji wizualnej by sprawdzić, czy w wybranych punktach pomiarowych nie są one wgniecione ani odkształcone i oczyszczono je materiałem nasączonym alkoholem. W trakcie pomiarów zwracaną szczególną uwagę na to, by badana próbka była ustawiona prostopadle do sondy pomiarowej.



Rys. 52. Twardościomierz AFFRI

W oparciu o badania wstępne, określono jako właściwą do realizacji pomiarów skalę D dla której badanie przeprowadzane jest wgłębnikiem w kształcie stożka o nachyleniu 30° , przy użyciu siły nacisku 44,5N.

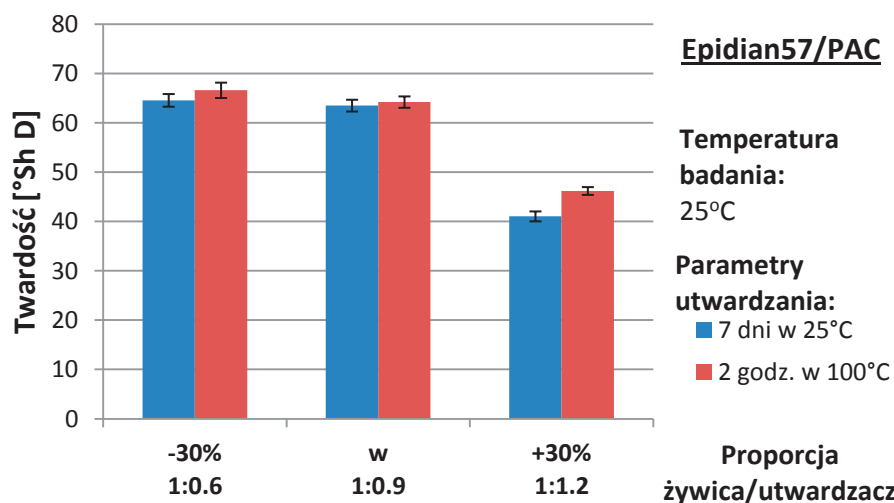
Dla próbek w każdej z kombinacji parametrów: proporcji żywicy do utwardzacza, warunków utwardzania masy klejowej i temperatury pomiaru wykonano po 8 pomiarów. Punkty pomiarowe rozmieszczone były na próbce w odległości 10mm od siebie oraz odległości mniejszej niż 9mm od krawędzi próbki. W celu zapewnienia przeprowadzenia pomiaru po osiągnięciu stanu równowagi między naciskiem wgłębnika a reakcją badanego kleju pomiar realizowano, zgodnie z normą [108], w czasie 15 sekund.

8.4.2. Wyniki badań i analiza statystyczna

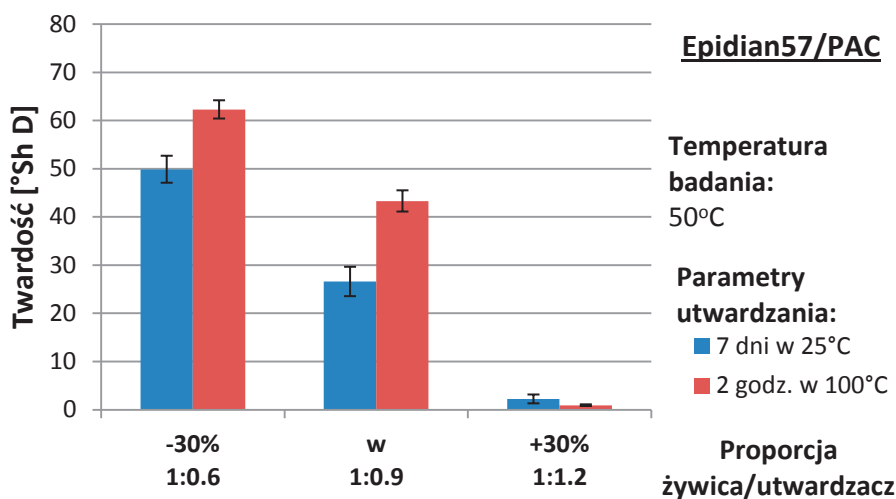
Uzyskane średnie arytmetyczne wartości pomiarów twardości, przedstawiono, w tabelach 16 i 17 oraz wykresach (Rys. 53, Rys. 56). Prezentowane w tabeli wartości współczynników zmienności w większości przypadków wykazują brak istotnego zróżnicowania wyników w ramach serii. W przypadku badania w temperaturze podwyższonej kleju Epidian57/PAC, wykonanego w proporcji 1:1,2 zaobserwowano, duże zróżnicowanie wyników w ramach serii, jednak rejestrowane wówczas wartości były na tyle małe w stosunku do pozostałych serii, że analizy porównawcze w tym kontekście mogą być przeprowadzane.

Tab. 16. Wyniki pomiarów twardości dla kleju Epidian57/PAC

Proporcja żywica/utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Wartość średnia twardości Shore D	Współczynnik zmienności
1 : 0,6	7 dni w 25°C 2 godz. w 100°C	25°C	64,59	2%
1 : 0,9			63,53	2%
1 : 1,2			41,06	2%
1 : 0,6			66,63	2%
1 : 0,9			64,24	2%
1 : 1,2			46,21	2%
1 : 0,6			49,86	6%
1 : 0,9	7 dni w 25°C 2 godz. w 100°C	50°C	26,59	11%
1 : 1,2			2,23	41%
1 : 0,6			62,28	3%
1 : 0,9			43,29	5%
1 : 1,2			0,93	19%



Rys. 53. Średnia wartość twardości kleju Epidian57/PAC, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze otoczenia



Rys. 54. Średnia wartość twardości kleju Epidian57/PAC, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 50°C

W celu sprawdzenia, czy między wybranymi wartościami twardości kleju Epidian57/PAC występują istotne różnice, przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników. Na tej podstawie stwierdzono, że analiza normalności rozkładu uzyskanych wyników potwierdza, że wszystkie wyniki charakteryzują się rozkładem normalnym

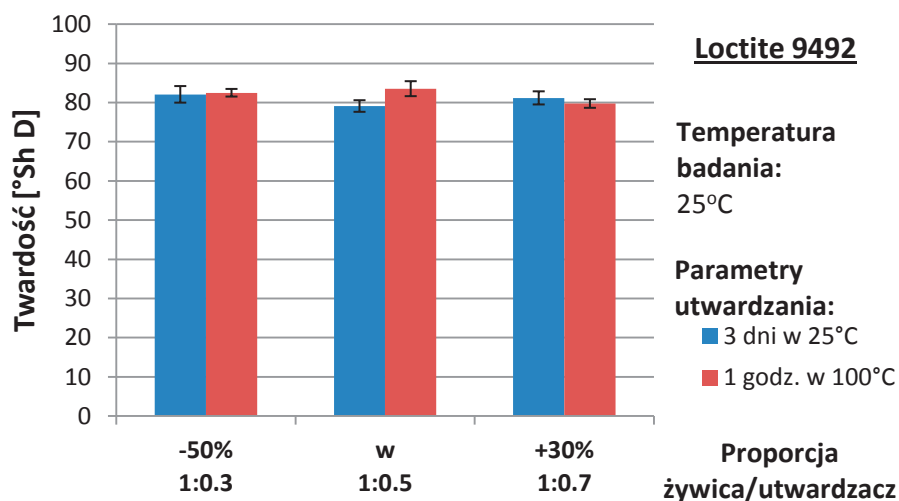
Dla badań w temperaturze otoczenia (Rys. 53), stwierdzono że:

- 1) nie zaobserwowano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami twardości kleju utwardzanego w temperaturze otoczenia, wykonanego w stosunkach masowych żywica/utwardzacz 1:0,6 i 1:0,9,
- 2) pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunkach masowych żywica/utwardzacz 1:0,6 i 1:0,9 utwardzanego w temperaturze podwyższonej, zaobserwowano niewielką, lecz statystycznie istotną różnicę,
- 3) pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,6, utwardzonego w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej, odnotowano małą, lecz statystycznie istotną różnicę,
- 4) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,9, utwardzonego w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej,

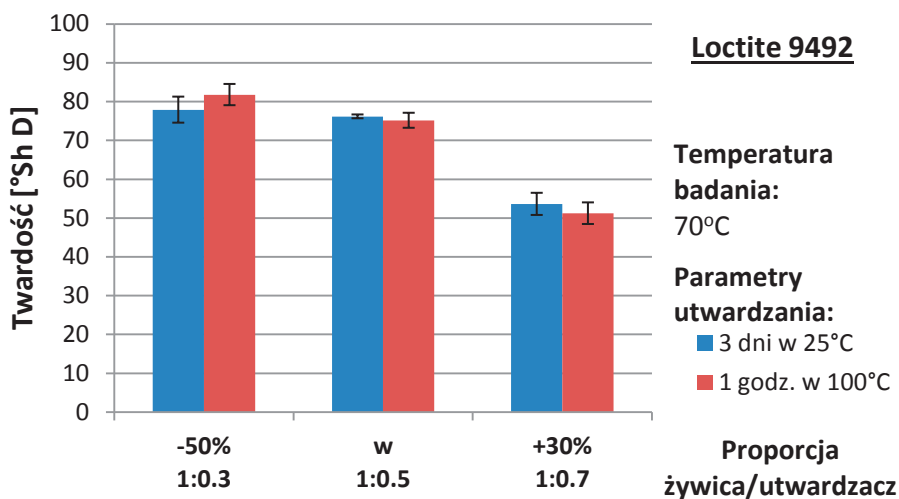
Przeanalizowane wartości, zgodnie z przyjętym poziomem istotności nie różniące się od siebie, połączono na zbiorczym wykresie (Rys. 73) podwójnymi, czarnymi liniami, a różniące się – pojedynczą linią białą.

Tab. 17. Wyniki pomiarów twardości dla kleju Loctite 9492

Proporcja żywica / utwardzacz	Warunki utwardzania	Temp. badania	Wartość średnia twardości Shore D	Współczynnik zmienności	
1 : 0,3	3 dni w 25°C 1 godz. w 100°C	25°C	82,08	3%	
1 : 0,5			79,10	2%	
1 : 0,7			81,17	2%	
1 : 0,3			82,49	1%	
1 : 0,5			83,53	2%	
1 : 0,7			79,74	1%	
1 : 0,3			77,91	4%	
1 : 0,5	3 dni w 25°C	70°C	76,19	1%	
1 : 0,7			53,63	5%	
1 : 0,3			81,80	3%	
1 : 0,5	1 godz. w 100°C		75,18	3%	
1 : 0,7			51,23	5%	



Rys. 55. Średnia wartość twardości kleju Loctite 9492, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze otoczenia



Rys. 56. Średnia wartość twardości kleju Loctite 9492, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 70°C

W celu sprawdzenia, czy między wybranymi wartościami twardości kleju Loctite 9492 występują istotne różnice przeprowadzono analizę statystyczną, na której podstawie stwierdzono, że wszystkie wyniki charakteryzują się rozkładem normalnym.

Dla badań w temperaturze otoczenia (Rys. 55), stwierdzono że:

- 1) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami twardości kleju utwardzanego w temperaturze otoczenia, wykonanego w stosunkach masowych żywica/utwardzacz 1:0,3 i 1:0,7,
- 2) pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunkach masowych żywica/utwardzacz 1:0,3 i 1:0,5, oraz między 1:0,5 i 1:0,7, utwardzanego w temperaturze otoczenia, jest niewielka, lecz istotna statystycznie różnica,
- 3) pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunkach masowych żywica/utwardzacz 1:0,3 i 1:0,7, oraz między 1:0,5 i 1:0,7, utwardzanego w temperaturze podwyższonej, jest niewielka, lecz istotna statystycznie różnica,
- 4) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,3, między próbkami utwardzanymi w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej,
- 5) pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,5, między próbkami utwardzanymi w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej, istnieje nieznaczna, lecz istotna statystycznie różnica,

- 6) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,7, między próbkami utwardzanymi w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej.

Dla badań w temperaturze podwyższonej (Rys. 56), stwierdzono że:

- 1) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami twardości kleju utwardzanego w temperaturze otoczenia, wykonanego w stosunkach masowych żywica/utwardzacz 1:0,3 i 1:0,5,
- 2) pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunkach masowych żywica/utwardzacz 1:0,5 i 1:0,7 utwardzanego w temperaturze podwyższonej, jest niewielka, lecz istotna statystycznie różnica,
- 3) pomiędzy średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,3, utwardzonego w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej, istnieje nieznaczna, lecz istotna statystycznie różnica,
- 4) nie wykazano statystycznie istotnej różnicy między średnimi wartościami twardości kleju wykonanego w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,5, między próbkami utwardzanymi w temperaturze otoczenia, a w temperaturze podwyższonej,
- 5) podobnie nie ma różnicy między próbkami wykonanymi w stosunku masowym żywica/utwardzacz 1:0,7, utwardzonymi w temperaturze otoczenia i w temperaturze podwyższonej.

Przeanalizowane wartości, zgodnie z przyjętym poziomem istotności nie różniące się od siebie, połączono na zbiorczym wykresie (Rys. 74) podwójnymi, czarnymi liniami, a różniące się – pojedynczą linią białą.

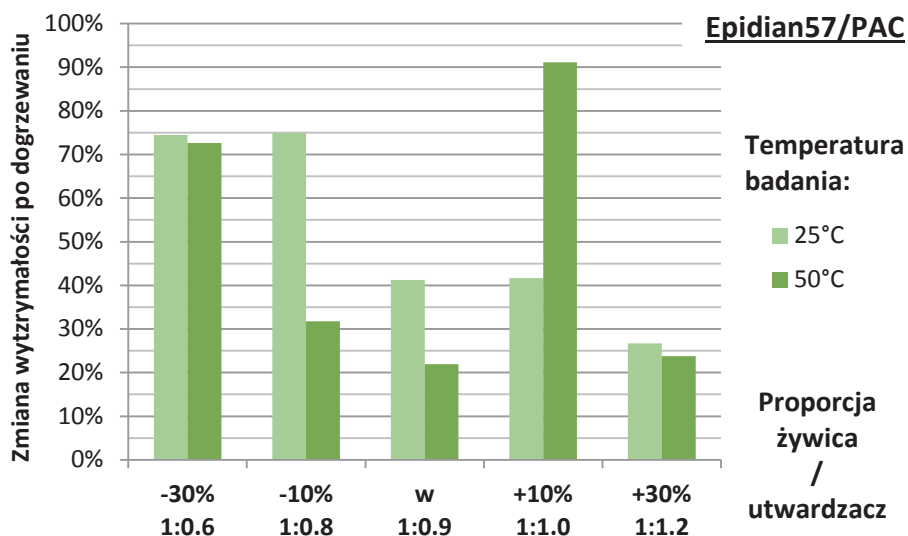
Wyniki przeprowadzonych badań twardości kleju są przedmiotem analizy w kolejnym rozdziale.

9. ANALIZA WYNIKÓW

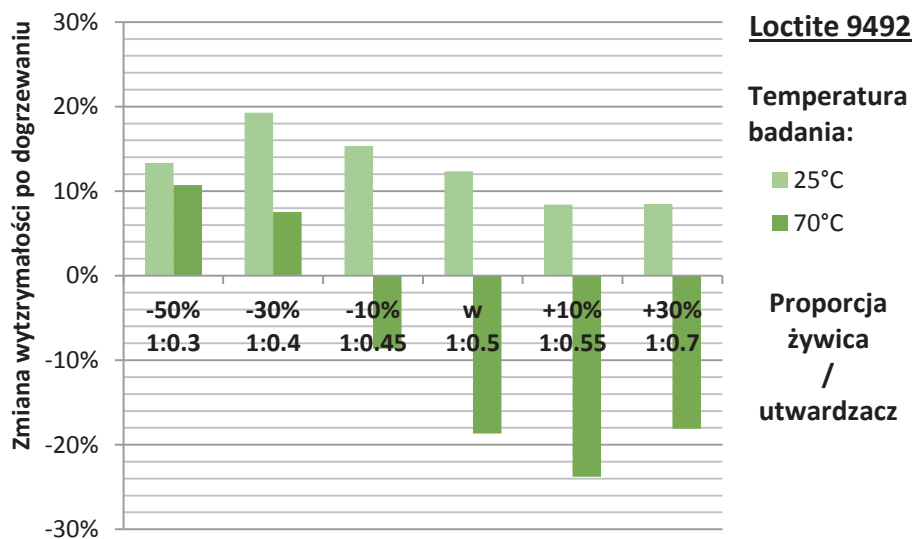
9.1. Wytrzymałość połączenia klejowego

Wyniki badań wytrzymałości doczołowego połączenia klejowego uzyskane na drodze eksperymentalnej charakteryzują się dobrą jednorodnością w ramach poszczególnych serii, o czym świadczy wartość współczynnika zmienności, który dla większości serii jest mniejszy niż 10%. Przeprowadzona analiza statystyczna równości średnich (testy t-Studenta i Cochрана-Coxa), poprzedzona testami normalności rozkładu serii (testy W Shapiro-Wilka i Lilleforsа) oraz testami równości wariancji porównywanych serii (test F Fishera, test Levene'a oraz test Browna i Forsythа), umożliwiła sprawdzenie, czy uzyskane wartości średnie z uwzględnieniem rozrzutu wyników dla wybranych, porównywanych prób – są sobie równe.

Analizy wyników potwierdzają zwiększenie wytrzymałości w temperaturze otoczenia, połączenia klejowego poddanego dogrzewaniu cieplnemu na etapie konstituowania połączenia, w stosunku do wytrzymałości połączenia utwardzanego w temperaturze otoczenia. W odniesieniu do średnich wartości wytrzymałości uzyskanych przy zalecanych proporcjach utwardzacza do żywicy epoksydowej, w przypadku kleju Loctite 9492 (1:0,5) był to wzrost o 12%, dla Epidianu 57/PAC (1:0,9) o 41%. W sytuacji prowadzenia badań w temperaturze podwyższonej stwierdzono zdecydowanie inne zmiany wytrzymałości połączenia „dogrzanego” w stosunku do „niedogrzanego”. W przypadku kleju Epidian 57/PAC odnotowano wzrost wytrzymałości o 22%, natomiast dla kleju Loctite 9492 – spadek o 19% (Rys. 57, Rys. 58). Odstępstwa od proporcji wyjściowej również istotnie wpływały na wpływ dogrzewania na wytrzymałość połączenia. W temperaturze otoczenia wzrost ilości utwardzacza PAC w składzie kleju opartego o żywicę Epidian 57 powodował mniejszy wpływ dogrzewania na wytrzymałość połączenia. Podobnie zachowywały się połączenia wykonane klejem Loctite 9492, przy czym w temperaturze podwyższonej, wraz ze zwiększaniem udziału utwardzacza, rozpoczynając od proporcji 1:0,45, notowano spadek wytrzymałości połączenia po dogrzewaniu. W przypadku kleju Loctite 9492 wykazano niekorzystny charakter dogrzewania cieplnego połączeń klejowych wykonanych w większym niż zalecany składzie utwardzacza w składzie tworzywa adhezyjnego w sytuacji konieczności pracy takiego połączenia w temperaturze podwyższonej. Takie warunki utwardzania połączenia wskazują na wysycenie wiązań i działanie nadmiaru utwardzacza w charakterze rozcieńczalnika lub plastyfikatora. Skutkuje to zmniejszeniem stopnia usieciowania tworzywa polimerowego i spadkiem wytrzymałości połączenia. Może także prowadzić do zmniejszenia odporności cieplnej i chemicznej.



Rys. 57. Względna zmiana średniej wytrzymałości statycznej połączenia doczołowego wykonanego klejem Epidian57/PAC między połączeniem po dotwardzaniu cieplnym a niedogrzanym

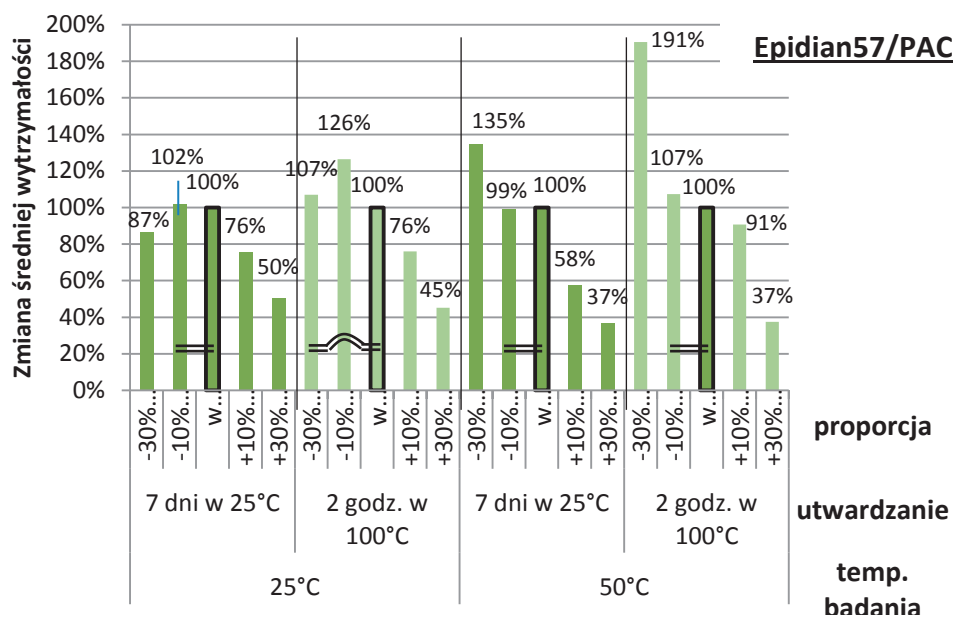


Rys. 58. Względna zmiana średniej wytrzymałości statycznej połączenia doczołowego wykonanego klejem Loctite 9492 między połączeniem po dotwardzaniu cieplnym a niedogrzanym

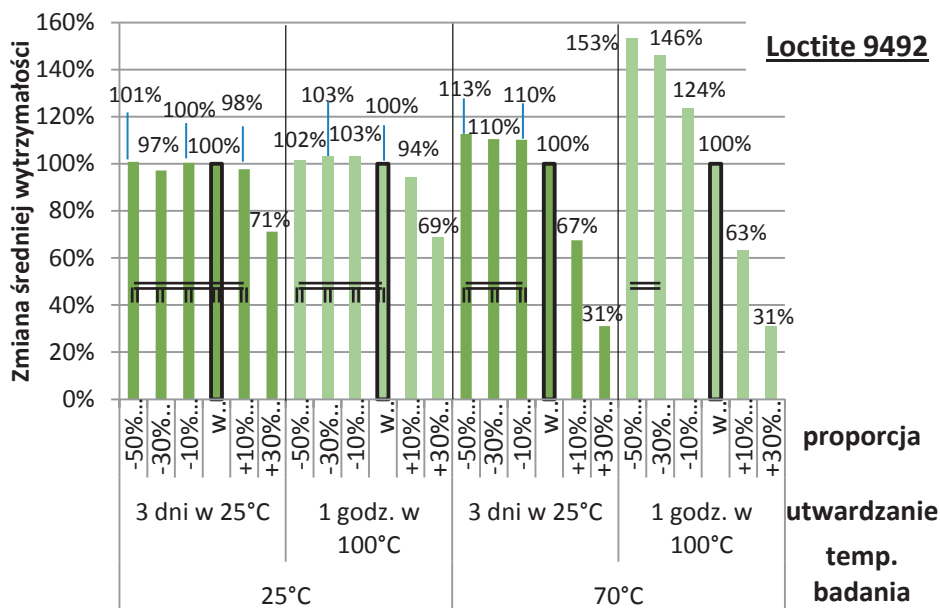
W przypadku obydwu klejów wyniki badań wskazują, że obróbka cieplna połączenia w trakcie procesu utwardzania kleju epoksydowego, zwiększa wpływ odstępstwa od proporcji wyjściowej na wytrzymałość połączenia. Na rysunku 59

(Epidian57/PAC) i rysunku 60 (Loctite 9492) porównano wytrzymałość względną połączenia w odniesieniu do średniej wytrzymałości przy proporcji wyjściowej ($w = 100\%$) w danej grupie. Część parametrów wytrzymałościowych uzyskanych przy modyfikacji składu przedstawionych klejów, nie wykazywała istotnych różnic między sobą. Dotyczyło to wytrzymałości połączeń wykonanych z wykorzystaniem kleju Epidian57/PAC, w sytuacji nieznacznego (10%) zmniejszania ilości utwardzacza w składzie kleju i niedogrzewaniu połączenia, niezależnie od temperatury badania oraz po dogrzewaniu połączenia i badaniu go w temperaturze podwyższonej. W pozostałych przypadkach notowano zmniejszanie wytrzymałości połączenia w sytuacji nadmiaru utwardzacza i jej zwiększanie przy niedoborze utwardzacza w stosunku do proporcji wyjściowej. Dla kleju Loctite 9492, przy zmniejszaniu ilości utwardzacza w składzie kleju do 40% w stosunku do proporcji zalecanej, dla połączeń niedogrzewanych, niezależnie od temperatury badania nie notowano istotnej różnicy wytrzymałości połączeń. Należy spodziewać się jednak, że dalsze zmniejszanie ilości utwardzacza powyżej 50% powinno prowadzić do zauważalnego spadku wytrzymałości połączenia, przypadek taki nie był jednak ujęty planem badań. W sytuacji połączenia utwardzanego cieplnie i badanego w temperaturze podwyższonej, zarejestrowano znaczące zwiększenie wytrzymałości (46–51%: Loctite 9492) w stosunku do połączenia wykonanego w zalecanej proporcji po zmniejszeniu ilości utwardzacza o 30%. Podobne połączenie niepoddane dogrzewaniu wykazywało wytrzymałość wyższą o ok. 10%. Wytrzymałość spadała zaś o ok. 30% przy 10% zwiększeniu ilości utwardzacza i o 50–60% przy 30% zwiększeniu ilości utwardzacza w składzie kleju (Rys. 60).

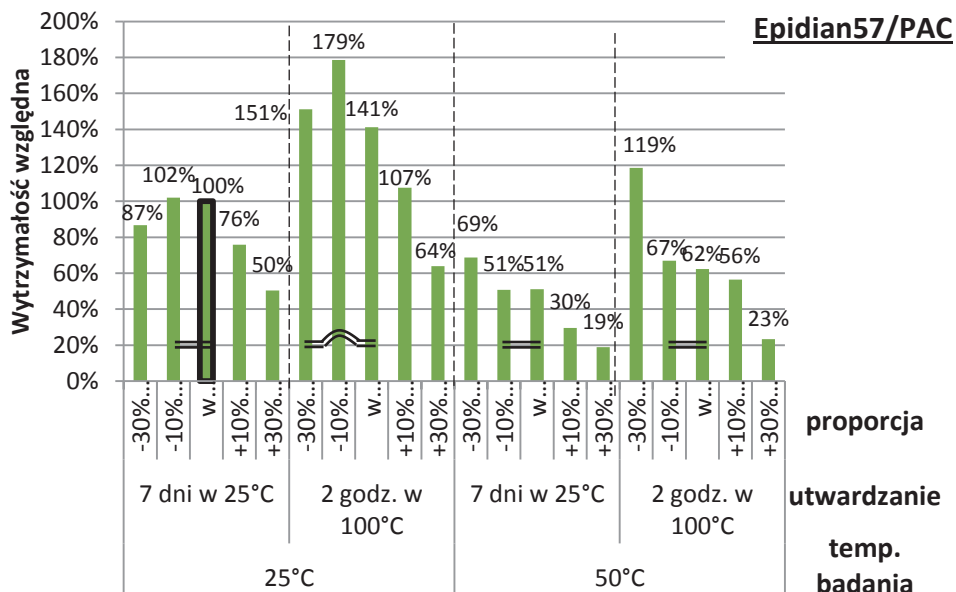
Na rysunku 61 (Epidian57/PAC) i rysunku 62 (Loctite 9492) przedstawiono zestawienie wartości wytrzymałości względem wytrzymałości połączenia niedogrzewanego, wykonanego w proporcji wyjściowej i badanego w temperaturze 25°C ($w = 100\%$). Ich przebiegi zazwyczaj wskazywały zmniejszenie wytrzymałości przy wzroście stosunku utwardzacza do żywicy od ilości zalecanej. Zwiększenie wytrzymałości wraz ze zmniejszeniem ilości utwardzacza było odnotowywane w badanym zakresie proporcji w przypadku badania połączenia w temperaturze podwyższonej (niezależnie od sposobu utwardzania). W temperaturze otoczenia, przy zmniejszeniu proporcji utwardzacza, wytrzymałość osiągała maksimum przy 10% niedoboru utwardzacza, następnie zaczynała spadać przy dalszym zmniejszaniu ilości utwardzacza (Rys. 61). W przypadku kleju Loctite 9492 zaobserwowano, że zwiększanie ilości utwardzacza w stosunku do wartości zalecanej nie zmienia wytrzymałości połączenia w temperaturze otoczenia, wykonanego z dogrzewaniem, w porównaniu do połączenia niedogrzewanego. Z kolei przy badaniu w temperaturze podwyższonej 70°C odnotowano brak statystycznie istotnych zmian wytrzymałości w sytuacji zmniejszenia ilości utwardzacza od proporcji zalecanej.



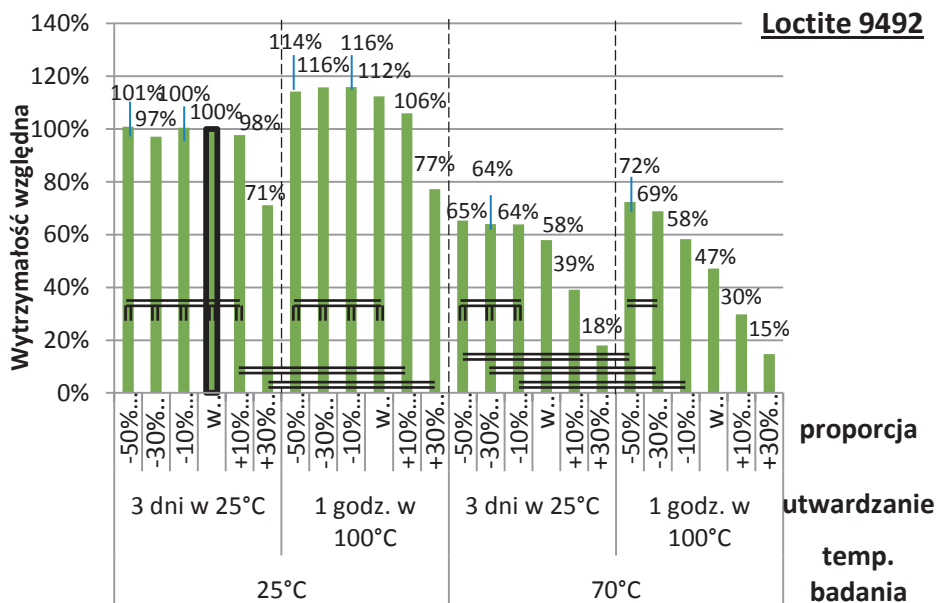
Rys. 59. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Epidian57/PAC



Rys. 60. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Loctite 9492

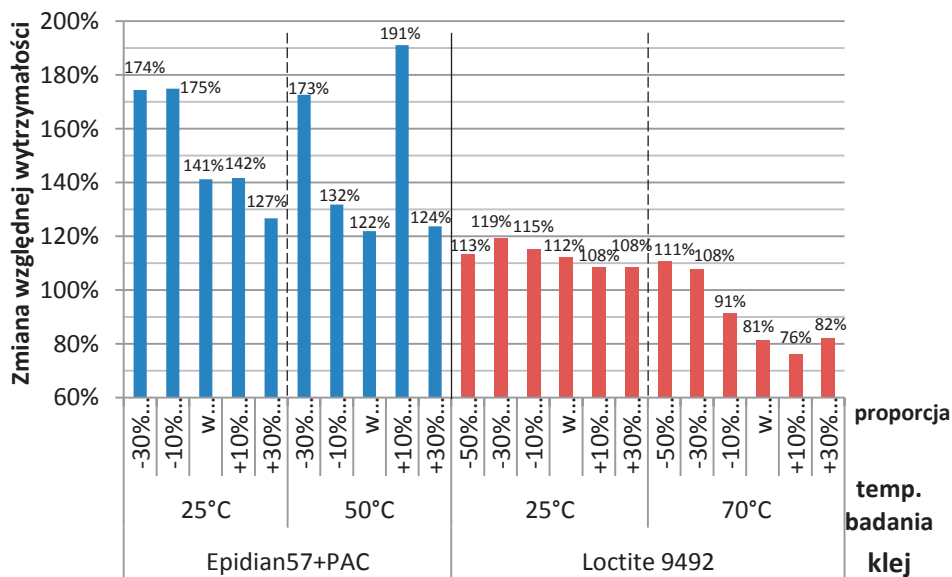


Rys. 61. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji, sposobu utwardzania i temperatury badania na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Epidian57/PAC



Rys. 62. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji, sposobu utwardzania i temperatury badania na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Loctite 9492

W sytuacji 30% zwiększenia udziału utwardzacza w masie klejowej i badania połączenia w temperaturze podwyższonej, obydwa badane kleje wykazywały utratę wytrzymałości o 15–23% wytrzymałości połączenia niedogrzanego wykonanego w zalecanej proporcji i badanego w temperaturze otoczenia, co przekłada się na wytrzymałość na poziomie 5–8 MPa (Rys. 62).



Rys. 63. Zmiana względna średniej wytrzymałości po zastosowaniu dogrzewania cieplnego w zależności od odstępstwa od wyjściowej proporcji żywicy do utwardzacza

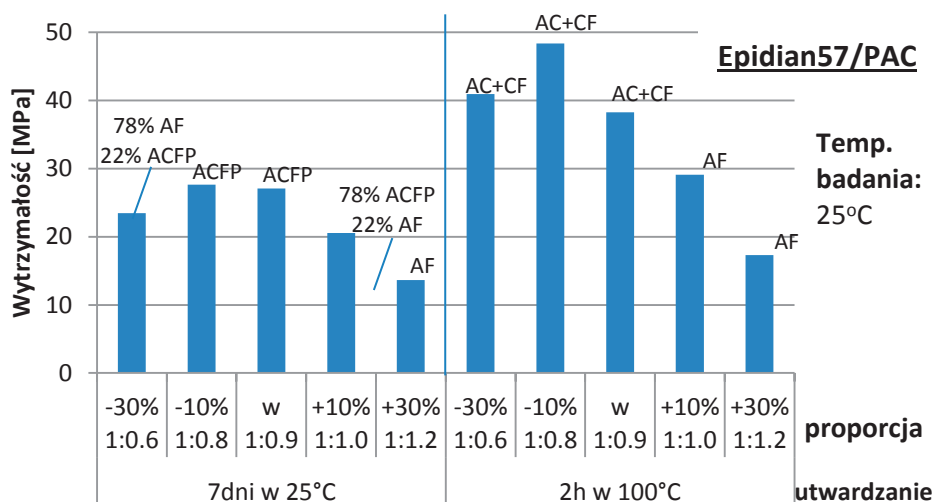
Na rysunku 63 przedstawiono całościowe zestawienie wyników badań wytrzymałościowych, tj. względny wzrost wytrzymałości doczołowego połączenia klejowego, wykonanego w różnych proporcjach utwardzacza, poddanego dogrzewaniu na etapie konstytuowania połączenia, w odniesieniu do połączenia niedogrzanego wykonanego w tej samej proporcji. Wynika z niego, że zmiana względna wytrzymałości po zastosowaniu dogrzewania cieplnego w różnych temperaturach badania jest korzystna w szczególności dla połączeń o zmniejszonej ilości utwardzacza od wyjściowej proporcji żywicy do utwardzacza. Klej poddany wpływowi ciepła jest w stanie utworzyć trwałe połączenie nawet przy niedoborze utwardzacza na skutek większej mobilności cząsteczek, co zwiększa możliwość ich reagowania i tworzenia łańcuchów. Przyczyn większej wytrzymałości połączeń dogrzewanych z niedoborem utwardzacza należy więc doszukiwać się w pozytywnym wpływie: polimeryzacji wzajemnej między cząsteczkami żywicy oraz wzrostu stopnia polimeryzacji na skutek zwiększenia funkcjonalności chemicznej cząsteczek żywicy epoksydowej niż negatywnych efektów braku utwardzacza w kleju. Z drugiej zaś strony, zwiększanie ilości utwardzacza

w składzie kleju powoduje, że zaczyna on działać w pewnym sensie jak rozcieńczalnik, co skutkuje zmniejszeniem stopnia polimeryzacji. Ponadto, w przypadku reakcji chemicznej mogącej zachodzić między nieprzereagowanym utwardzaczem a powierzchnią materiału klejonego – dochodzić może do pogorszenia właściwości adhezyjnych powierzchni na skutek zanieczyszczenia lub uszkodzenia materiału klejonego. Wyżej opisane defekty mogą znacząco wpływać na wytrzymałość całkowitą gotowego połączenia klejowego.

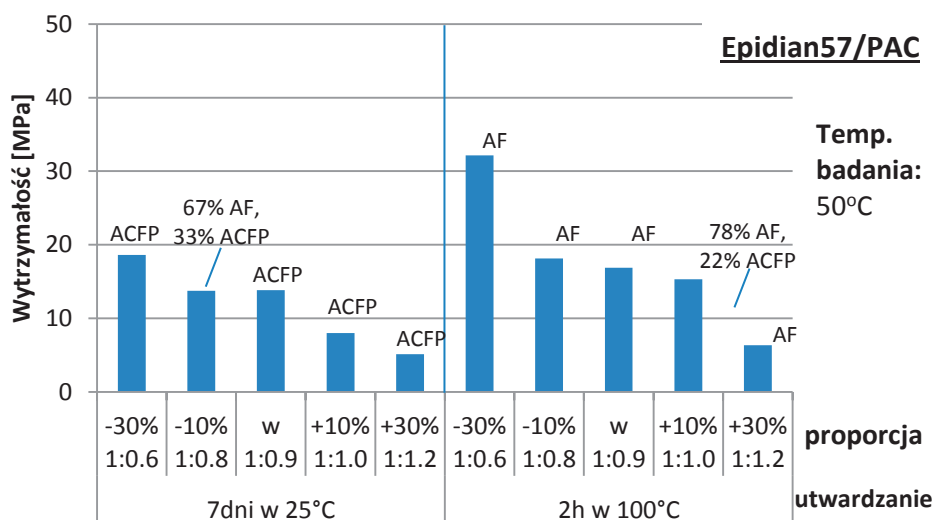
9.2. Charakter zniszczenia połączenia

W wyniku przeprowadzonej analizy charakteru zniszczenia, w zależności od sposobu dotwardzania połączenia oraz temperatury badania, stwierdzono kilka prawidłowości (Rys. 64–Rys. 67). W odniesieniu do kleju Epidian57/PAC, badania próbek niedogrzewanych wykazały w znacznej większości model uszkodzenia adhezyjno-kohezyjny z oderwaniem, tj. część masy klejowej została oderwana od powierzchni klejonej z rozdzieleniem, ale widoczne były również uszkodzenia kohezyjne polegające na rozdzieleniu wewnątrz warstwy kleju. Próbki dogrzewane charakteryzowały się zaś adhezyjnym lub mieszanym typem zniszczenia połączenia. Połączenia wykonane przy wykorzystaniu kleju Loctite 9492 charakteryzowały się zniszczeniem o charakterze kohezyjnym przy badaniu w temperaturze otoczenia. Jedynie w przypadku połączeń wykonanych z 30% nadmiarem utwardzacza, niezależnie od sposobu utwardzania, rejestrowano w seriach zniszczenie mieszane poza przypadkiem badania w temperaturze podwyższonej połączenia dotwardzanego. Szczegółowe zestawienie modeli zniszczenia doczołowego połączenia klejowego ze średnią wytrzymałością doraźną połączeń w zależności od sposobu utwardzania, temperatury badania i odstępstw od proporcji wyjściowej żywicy do utwardzacza przedstawiono dla połączeń wykonanych klejem Epidian57/PAC na rysunku 64 i 65, zaś dla połączeń wykonanych klejem Loctite 9492 na rysunku 66 i 67. Klej Epidian57/PAC wykazywał częściowo kohezyjny typ zniszczenia (kohezyjno-adhezyjny w ramach próbki) tylko w przypadku połączeń charakteryzujących się wysokimi wartościami wytrzymałości – powyżej 35MPa. Miało to miejsce gdy połączenia wykonano w proporcji wyjściowej lub przy niedoborze utwardzacza z zastosowaniem obróbki cieplnej i przy badaniu połączenia w temperaturze otoczenia. Poniżej tych wartości wytrzymałości, połączenia dogrzewane wykonane ze zwiększoną od wyjściowej ilości utwardzacza (10–30%) wykazywały uszkodzenie typu adhezyjnego. W połączeniach niedogrzewanych zniszczenia miały charakter adhezyjny z oderwaniem – gdy połączenie wykonywano w proporcji zalecanej lub z niewielkim ($\pm 10\%$) odstępstwem. Kiedy zmiana ilości utwardzacza w składzie kleju była duża (30%) niezależnie od tego czy był to jego nadmiar czy niedomiar obserwowano dominujący charakter adhezyjny z oderwaniem (Rys. 64). Połączenia wykonane klejem Epidian57/PAC badane w temperaturze podwyższonej 50°C charakteryzowały się

jednakowym typem zniszczenia, na który nie miały wpływu odstępstwa od wyjściowej proporcji żywicy i utwardzacza i wynikające z nich różnice w wytrzymałości połączenia. Na rodzaj pęknięcia wpływ miał sposób utwardzania kleju. Próbkki niedogrzewane niszczone były w sposób adhezyjny z oderwaniem, a dogrzewane wykazywały zniszczenia czysto adhezyjne (Rys. 65).

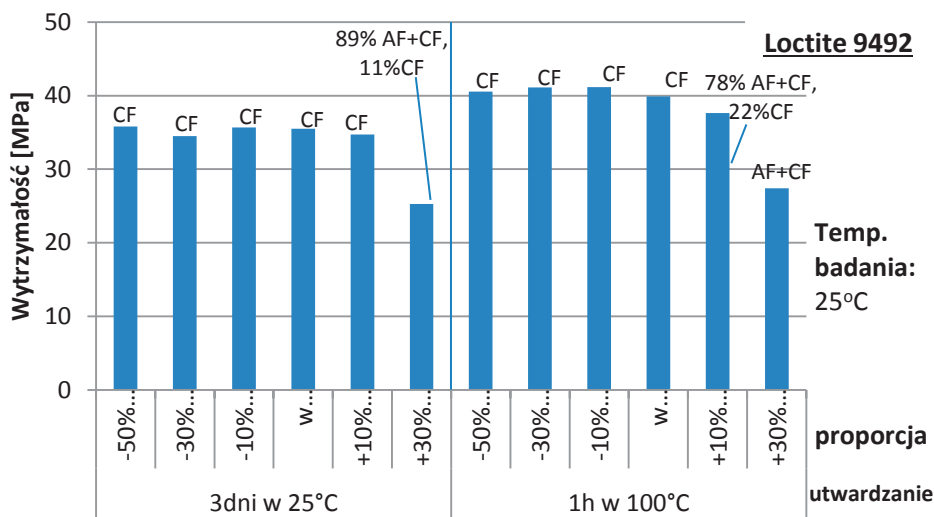


Rys. 64. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 25°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian57/PAC, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.

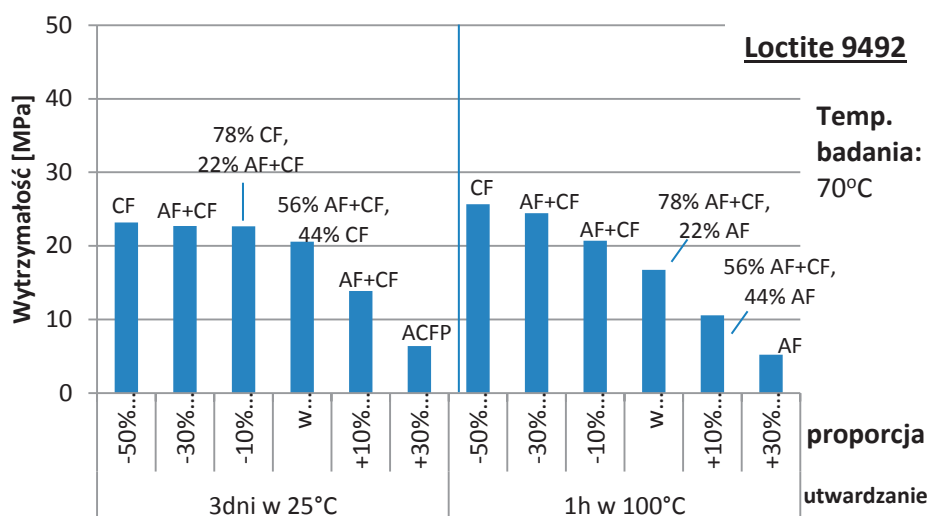


Rys. 65. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 50°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian57/PAC, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.

Próbki łączone z wykorzystaniem kleju Loctite 9492 badane w temperaturze otoczenia wykazywały kohezyjny charakter zniszczenia gdy rejestrowano największe wytrzymałości połączeń tj. ponad 35MPa. Takie wartości wytrzymałości osiągnęto w przypadku wykonania kleju w proporcji zalecanej lub ze zmniejszoną ilością utwardzacza. Zwiększanie ilości utwardzacza w składzie kleju, badanego w temperaturze otoczenia o 30%, powodowało zmianę typu zniszczenia na mieszany: adhezyjny i kohezyjny w ramach próbki. Podobną zależność odnotowano w przypadku kleju dogrzewanego, przy czym charakter zniszczenia zmieniał się w adhezyjno-kohezyjny już po zwiększeniu ilości utwardzacza o 10%, mimo wciąż znacznych wartości wytrzymałości. Wskazuje to na zmniejszenie zdolności adhezyjnych kleju w sytuacji nadmiaru utwardzacza wynikające prawdopodobnie z powstawania niedoklejeń na powierzchni próbki na skutek gromadzenia się nieprzereagowanego utwardzacza w masie klejowej (Rys. 66). Próbki badane w temperaturze podwyższonej 70°C wykazywały z reguły zbliżony, adhezyjno-kohezyjny charakter zniszczenia w strefie małych ($\pm 10\%$) odstępów od zalecanej proporcji, niezależnie od sposobu utwardzania kleju. Zmniejszanie ilości utwardzacza w składzie kleju powodowało zwiększanie wytrzymałości końcowej ale także zmianę typu zniszczenia, na zniszczenia o charakterze w większym stopniu kohezyjnym, a w przypadku zmniejszenia składu utwardzacza o 50% – czysto kohezyjnym.



Rys. 66. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 25°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.



Rys. 67. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 70°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.

Z kolei zwiększenie ilości utwardzacza w kleju w przypadku połączenia niedogrzanego stopniowo zmieniało charakter zniszczenia na jednorodnie adhezyjno-kohezyjny, a przy nadmiarze utwardzacza o 30% na adhezyjny z oderwaniem. Połączenia dogrzewane zmieniały wraz ze wzrostem ilości utwardzacza typ zniszczenia na adhezyjny. W obydwu przypadkach, tj. połączeń utwardzanych w temperaturze otoczenia i dogrzewanych zwiększanie składu utwardzacza zmniejszało wytrzymałość połączenia (Rys. 67).

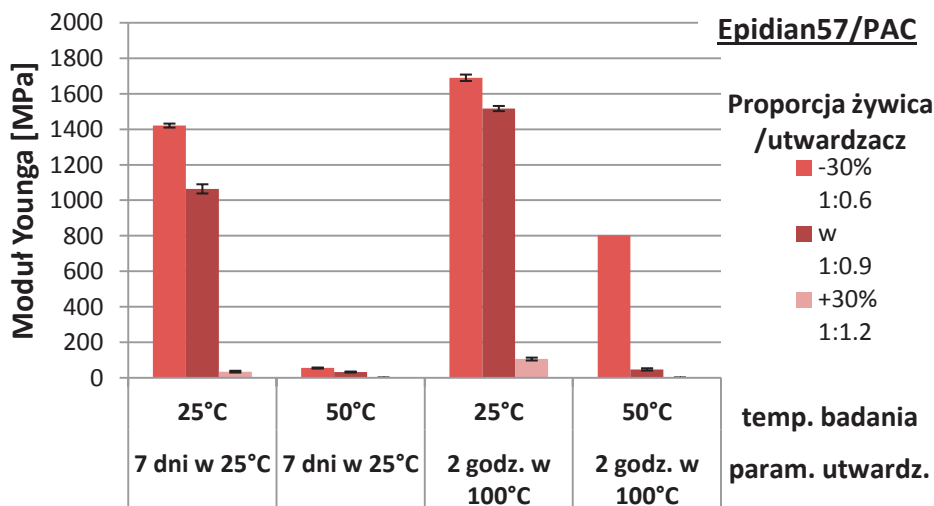
9.3. Inne charakterystyki klejów

9.3.1. Sprężystość podłużna

Charakter zniszczenia i osiągane wartości wytrzymałości połączenia związane są ze sprężystością podłużną, która zależy w znacznej mierze od stopnia usieciowania struktury polimerowej. Klej o długich łańcuchach będzie charakteryzował się większymi wartościami modułu Younga – większą sztywnością. Nie zawsze jest to jednak pożądane. Kleje mniej wytrzymałe kohezyjnie, ale charakteryzujące się większym wydłużeniem względnym pozwalają często wykonywać połączenia o większej wytrzymałości, w szczególności w przypadku obciążeń nierównomiernych, z uwagi na bardziej równomierny rozkład naprężenia.

Analiza uzyskanych wyników pomiarów wykonanych na próbkach z Epidianu 57 utwardzanego utwardzaczem PAC, wykazuje znaczne obniżenie modułu Younga dla połączeń badanych w temperaturze podwyższonej. Zaobserwowano też wyraźną tendencję zmniejszania wartości modułu Younga wraz

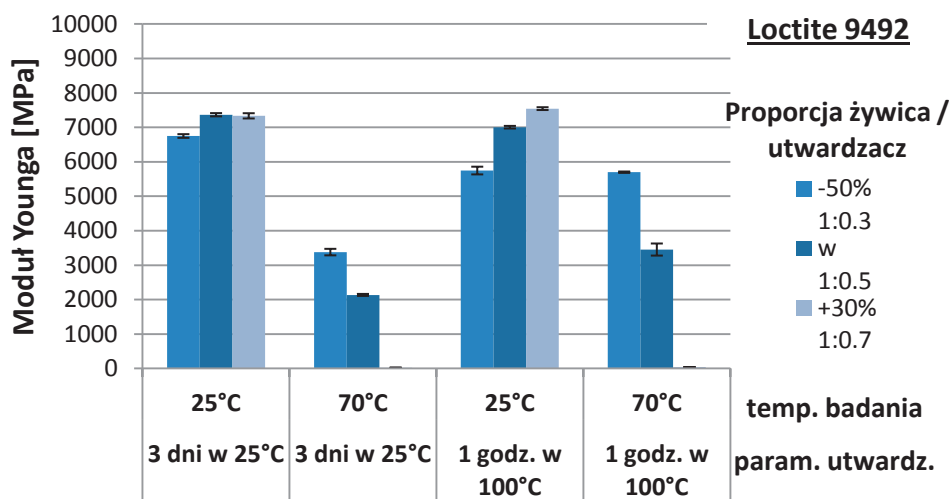
z zwiększaniem ilości utwardzacza w masie klejowej. Porównując różnice wartości modułu między próbkami niedogrzanymi a dogrzanymi, zaobserwowano wzrost średniej sztywności kleju w temperaturze otoczenia po jego dogrzewaniu na etapie utwardzania. Jest to szczególnie widoczne w przypadku badania próbek w temperaturze podwyższonej 50°C. Próbki z kleju dotwardzanego wykonanego w proporcji niedoboru utwardzacza (o 50%) zachowywały w temperaturze podwyższonej sprężystość zbliżoną do sprężystości kleju utwardzanego bez dogrzewania i badanego w temperaturze otoczenia, podczas gdy moduł Younga próbek dogrzewanych, wykonanych w proporcji wyjściowej lub z nadmiarem utwardzacza i próbek niedogrzanymi, niezależnie od proporcji składowych stawał się na tyle mały, że uniemożliwiał realizację pomiaru (Rys. 68). Wynika stąd, że znaczne zmniejszenie ilości utwardzacza w składzie kleju (50%) pozwala na zachowanie jego sztywności w warunkach eksploatacji połączenia w temperaturze podwyższonej. Przekładało się to również na znacząco większą wytrzymałość połączenia uzyskiwaną w takich warunkach w porównaniu z innymi przypadkami zmiany proporcji składu kleju (Rys. 70).



Rys. 68. Zbiorcze wyniki badań modułu Younga kleju Epidian57/PAC

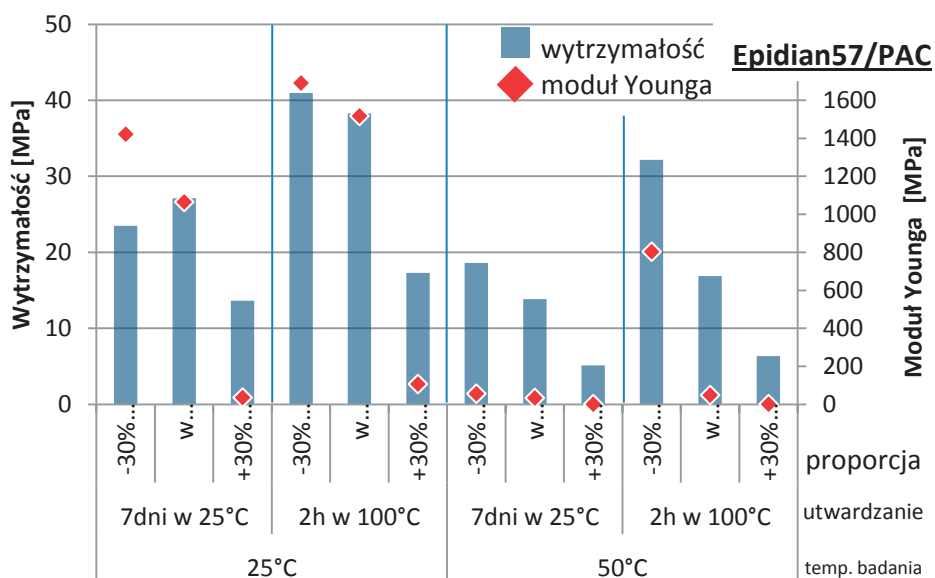
Klej Loctite 9492 analizowany w aspekcie porównania sztywności w temperaturze otoczenia i podwyższonej oraz wpływu na nią zmian proporcji żywicy i utwardzacza – zachowywał się odmiennie. Jego sztywność znacznie zmniejszała się w przypadku badania próbek w temperaturze podwyższonej w stosunku do sztywności w temperaturze otoczenia. Również podobnie jak w przypadku kleju Epidian57/PAC w temperaturze podwyższonej, rejestrowano zmniejszanie sztywności wraz ze wzrostem ilości utwardzacza w kleju. Również przy nadmiarze utwardzacza o 30% próbki wykazywały na tyle małe wartości modułu

Younga, że pomiar był niemożliwy. W temperaturze otoczenia, w sytuacji zmian proporcji kleju, obserwowano trend przeciwny niż przy kleju Epidian57/PAC. Klej zarówno utwardzany przez dogrzewanie jak i niedogrzewany wykazywał wzrost sztywności wraz ze zwiększaniem ilości utwardzacza w składzie kleju. Próbkki niedogrzewane wykonane przy niedoborze (50%) utwardzacza i w proporcji zalecanej były bardziej sztywne niż takie same, ale dotwardzane cieplnie. Może to wskazywać na krótsze łańcuchy polimerowe, na skutek obecności w kleju cząsteczek nieprzereagowanej żywicy, oraz większą elastyczność żywicy utwardzonej przez zastosowanie obróbki cieplnej niż utwardzanej w temperaturze otoczenia. Przy 30% nadmiarze utwardzacza, próbki dogrzewane wykazywały nieznaczne zwiększenie wartości modułu Younga w stosunku do niedogrzewanych (Rys. 69).

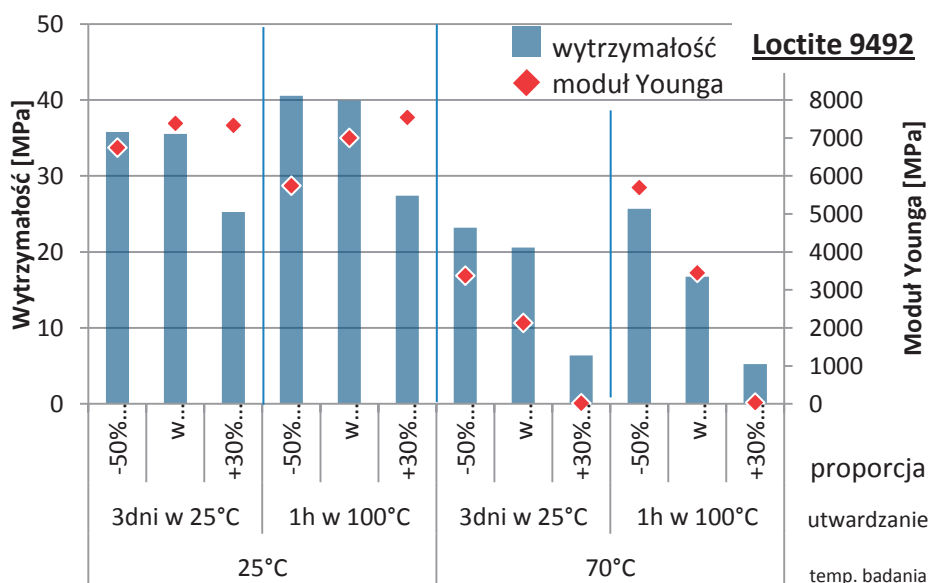


Rys. 69. Zbiorcze wyniki badań modułu Younga kleju Loctite 9492

Parametry sztywności uzyskane dla klejów, w zależności od sposobu ich utwardzania i temperatury badania, w zestawieniu z wytrzymałością doraźną połączenia przedstawiono dla kleju Epidian57 utwardzanego PAC na rysunku 70, a dla kleju Loctite 9492 na rysunku 71.



Rys. 70. Zestawienie średniej wartości modułu Younga ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian 57 utwardzanego PAC, w zależności od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania.



Rys. 71. Zestawienie średniej wartości modułu Younga ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania.

Wyniki badań wskazują, że nadmiar utwardzacza może bardziej negatywnie wpływać na tę cechę kleju niż jego niedobór. Za mała ilość utwardzacza w składzie kleju powoduje, że staje się on sztywniejszy. Wynika to z większego stopnia polimeryzacji cząsteczek żywicy między sobą przy niedobrze utwardzacza, co prowadzi do większej sztywności tak wykonanego kleju. Wprowadzenie do masy klejowej zbyt dużej ilości utwardzacza skutkuje zaś pozostawieniem w utwardzonym kleju nieprzereagowanych ilości utwardzacza, które działają jak plastifikator modyfikujący właściwości lepkością tworzywa adhezyjnego. W rezultacie łańcuchy polimerowe zostają rozdzielane co umożliwia ich łatwiejsze odkształcanie. Klej zaś może znacząco pogorszyć swoje parametry kohezyjne i staje się bardziej elastyczny. Dodatkowo na granicy klej / powierzchnia klejona mogą powstawać wówczas niedoklejenia. Zachodzące między utwardzaczem a materiałem klejonym reakcje chemiczne mogą ponadto powodować degradację i pogorszenie właściwości adhezyjnych powierzchni. Zaobserwowano także wyraźny wpływ dogrzewania cieplnego, który niemal zawsze powodował zwiększenie modułu Younga kleju niezależnie od temperatury jego badania i proporcji w której klej został wykonany co tłumaczy większą mobilność ogrzewanych cząstek podczas utwardzania wspomagająca polimeryzację.

W większości przypadków obserwowano zbieżność charakteru zmian sztywności kleju i zmian właściwości wytrzymałościowych połączenia w zależności od ilości utwardzacza w składzie masy klejowej. Zarejestrowano spadek wartości modułu Younga i wytrzymałości połączenia wraz ze zwiększaniem ilości utwardzacza w stosunku do żywicy epoksydowej w masie klejowej. W przypadku kleju Epidian57/PAC (Rys. 70) w badanym zakresie odstępstwa od wyjściowej proporcji, poza przypadkiem 30% niedoboru utwardzacza w kleju niedogrzewanym, badanym w 25°C, wzrost sztywności kleju był zawsze związany ze wzrostem wytrzymałości połączenia. W tym jednym przypadku, mimo znacznych wartości sztywności notowano stosunkowo niedużą wytrzymałość. Interesujący jest ponadto fakt znacznego zwiększenia wartości modułu Younga dogrzewanego kleju Epidian57/PAC wykonanego w proporcji wyjściowej, oraz z 30% niedoborem utwardzacza, który przekładał się również na wzrost parametrów wytrzymałościowych a także zmianę sposobu zniszczenia próbki z adhezyjnego na adhezyjno-kohezyjny. Klej poddany operacji utwardzania cieplnego uzyskuje znacznie większy stopień usieciowania, staje się sztywniejszy a jednocześnie wzrasta jego wytrzymałość kohezyjna. Klej Loctite 9492, w temperaturze otoczenia, niezależnie od parametrów utwardzania i w sytuacji zmniejszania ilości utwardzacza stawał się bardziej sprężysty. Nie powodowało to jednak zmian wytrzymałości, ani zmiany typu zniszczenia (model kohezyjny). Badania przeprowadzone w temperaturze podwyższonej wykazywały przebiegi zgodne z zaobserwowanymi przy kleju Epidian57/PAC, tj. niezależnie od sposobu utwardzania kleju, największe sztywności, ale i największą wytrzymałość, rejestrowano po zmniejszeniu ilości utwardzacza (nawet o 50%), najmniejsze – przy nadmiarze utwardzacza (Rys. 71).

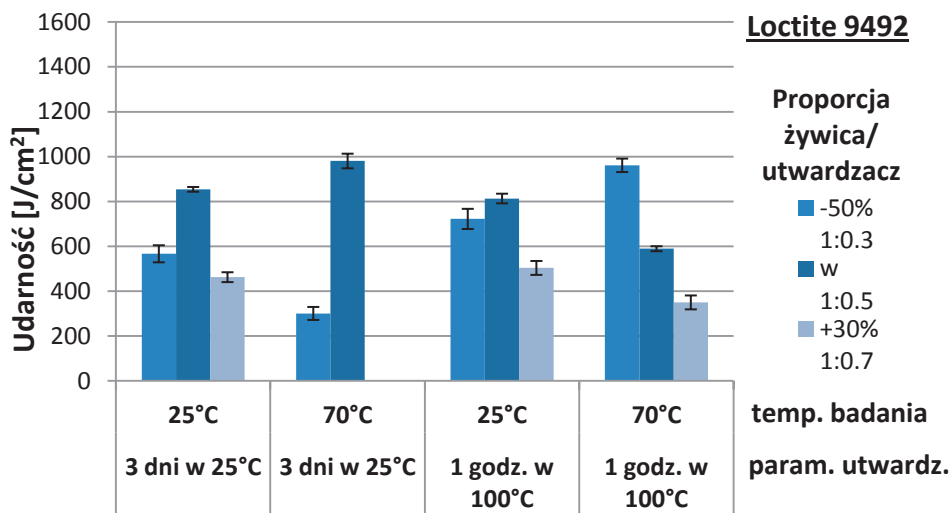
Pomimo wykazania w większości przypadków zbieżności kierunku zmian parametrów sprężystości podłużnej ze zmianami wytrzymałości na odrywanie, parametr ten nie ma bezpośredniego przełożenia na uzyskiwane wartości wytrzymałości połączenia klejowego, która jak wiadomo zależy również od cech adhezyjnych kleju i łączonych powierzchni. W różnych warunkach przygotowania kleju (składu i obróbki cieplnej) oraz temperatury badania – rejestrowanie równych wartości modułu Younga nie przekładało się na równe wartości sił niszczących połączenie.

9.3.2. Udarność

Udarność określa zdolność materiału do przeciwstawienia się obciążeniu impulsowemu przez zaabsorbowanie w krótkim czasie energii uderzenia. Ciała kruche charakteryzują się niską udarnością, elastyczne i ciągliwe dużą [109]. Badanie odporności na pękanie przy obciążeniu dynamicznym próbek kleju Epidian57/PAC, wykonanych w proporcji zawierającej nadmiar utwardzacza w stosunku do wartości zalecanej, w sytuacji badania w temperaturze otoczenia, a także wszystkich próbek badanych w temperaturze podwyższonej, z uwagi na ich znaczną elastyczność nie skutkowało ich łamaniem. W przypadku pomiaru udarności wykonanego w temperaturze otoczenia na próbkach niedogrzewanych odnotowano zmniejszenie udarności wraz z 30% zmniejszeniem ilości utwardzacza w kleju. Podobne zmniejszenie ilości utwardzacza próbek dogrzewanych ciepłnie skutkowało nieznacznym wzrostem udarności.

Kształtki wykonane z kleju Loctite 9492 poddane badaniu udarności wykazywały jej spadek w temperaturze otoczenia dla przypadków odstępstw (zarówno 50% niedoboru jak i 30% nadmiaru) od zalecanej przez producenta proporcji żywicy do utwardzacza niezależnie od sposobu utwardzania. Niezależnie od zastosowania lub niezastosowania operacji dogrzewania cieplnego, spadek udarności kleju z 50% niedoborem utwardzacza był względnie mniejszy niż w przypadku 30% nadmiaru, tj. w sytuacji mniejszego względnego odstępstwa od proporcji zalecanej. W przypadku próbek z kleju niedogrzanego niedobór utwardzacza powodował spadek udarności o 34% a nadmiar o 46%. Półki dogrzewane wykazywały spadek o kolejno: 11% i 38%. Wskazuje to z jednej strony na większą odporność kleju na zmianę udarności w przypadku odstępstw od proporcji zalecanej polegających na zmniejszaniu ilości utwardzacza niż powodowanych jego zwiększaniem. Z drugiej strony stwierdzono, że zmiany udarności próbek dogrzewanych powodowane zmianą składu kleju są zauważalnie mniejsze w stosunku do kleju niedogrzanego. Jednocześnie warto zauważyć, że wartości zmierzonej udarności w temperaturze otoczenia, w szczególności dla kleju wykonanego w proporcji zalecanej i z nadmiarem utwardzacza, są dla próbek dogrzewanych i niedogrzewanych zbliżone, co wskazuje na brak wpływu operacji dogrzewania cieplnego na udarność tak wykonanego kleju. W temperaturze podwyższonej (70°C), w przypadku próbek niedogrze-

wanych odnotowano zwiększenie udarności w stosunku do udarności w temperaturze otoczenia dla próbki wykonanej w proporcji zalecanej i spadek przy niedoborze utwardzacza w składzie kleju. Klej dogrzewany wykazywał spadek udarności w proporcji zalecanej oraz przy 30% nadmiarze utwardzacza natomiast przy niedoborze utwardzacza (o 50%) notowano wzrost udarności (Rys. 72).



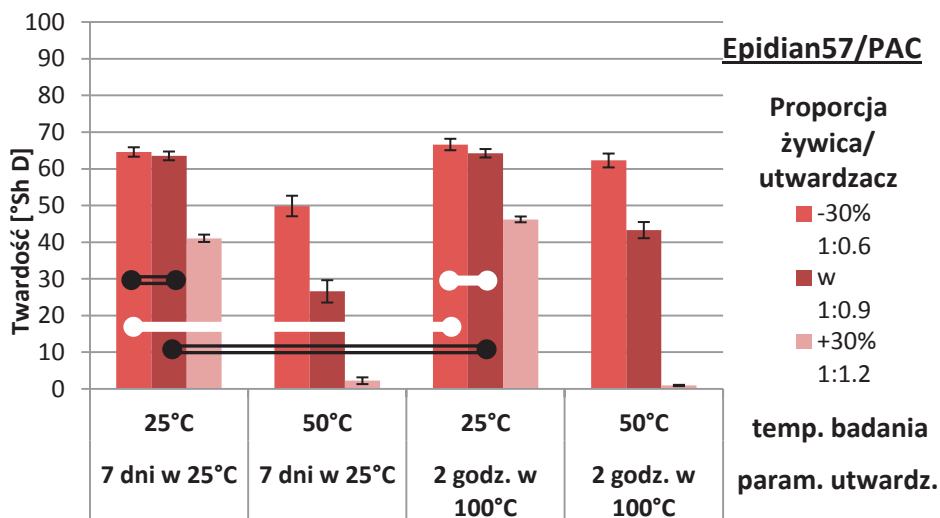
Rys. 72. Zbiorne wyniki badań udarności kleju Loctite 9492

Kompleksową analizę parametrów udarnościowych utrudniał brak możliwości zniszczenia w próbie udarności części serii próbek, na skutek ich sprężystego prostowania się po przejściu przez podpory dochodziło do mechanicznego zakłócania odczytu prawidłowych wyników. Odniesienie wyników badań udarności klejów do ich zmierzonej sztywności oraz wytrzymałości połączenia wykonanego z jego użyciem podobnie jak w przypadku analizy ww. cech pozwala jednak na wskazanie zmian zachodzących w tworzywie adhezyjnym. Kleje, które na skutek zmian proporcji lub obróbki cieplnej stawały się twarde i sztywne, charakteryzowały się niską udarnością, natomiast elastyczne i ciągliwe – dużą.

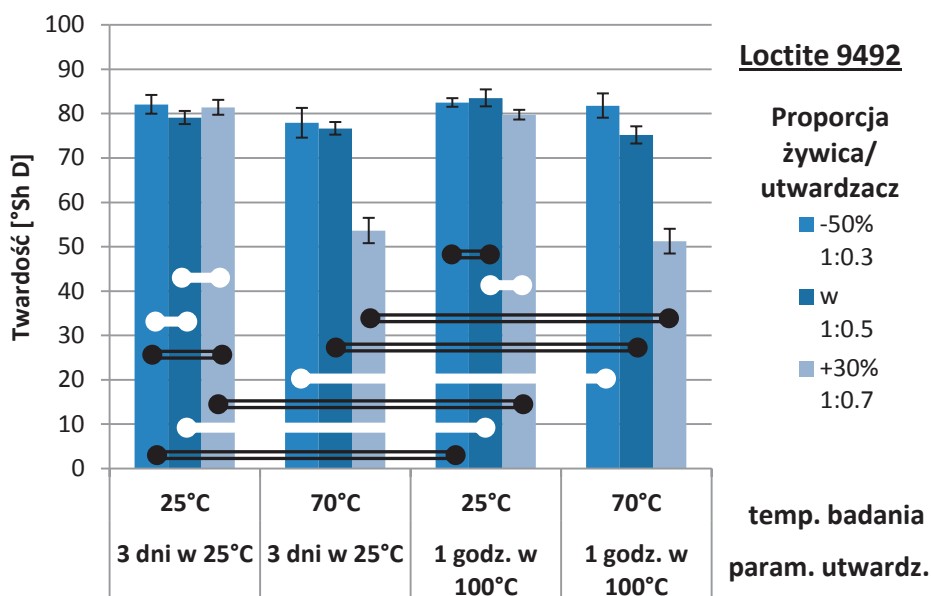
9.3.3. Twardość

Twardość jest miarą tworzywa polimerowego, która określa jego odporność na trwałe odkształcenie powstałe na powierzchni w wyniku wciskania w nią węgelnika. Dla obydwu badanych klejów, w zdecydowanej większości serii obserwowano zauważalne zmniejszenie twardości powierzchniowej próbek kleju w sytuacji zwiększania (o 30%) i nieznaczny wzrost twardości przy zmniejszaniu ilości utwardzacza (o 30% dla Epidian57/PAC i 50% dla Loctite 9492) w składzie kleju, niezależnie od temperatury badania i sposobu utwardzania (Rys. 73–Rys. 74). Analizując wpływ sposobu utwardzania kleju na parametry mikrotwardości powierzchniowej należy zauważyć mały wpływ

operacji dogrzewania na zmianę wartości twardości zarówno przy badaniu w temperaturze otoczenia, jak i podwyższonej (50°C dla Epidianu57/PAC i 70°C dla Loctite 9492). W sytuacji wykonania kleju w proporcji wyjściowej i z 30% niedoborem utwardzacza w składzie kleju Epidian 57/PAC, badanego w temperaturze podwyższonej, wykazano istotne zwiększenie twardości po dogrzewaniu. Podobnie jak w przypadku parametrów udarności i wartości modułu Younga również twardość wykazywała istotne zmniejszenie na skutek skrócenia łańcuchów polimerowych i kohezyjnego osłabienia struktury kleju w sytuacji poddania kleju badaniu w temperaturze podwyższonej. Pomiędzy twardością a modułem Younga istnieje bezpośrednia, wykładnicza zależność przedstawiona między innymi w pracach [110, 111]. Modele obliczeniowe charakteryzują się precyzją jedynie w środku zakresu skali D Shore'a. Mimo to, pozwalają na przewidywanie zgodnych trendów zmian twardości i sprężystości podłużnej. W przypadku Epidianu 57/PAC spadek twardości był zależny od sposobu utwardzania. Twardość kleju niedogrzanego, badanego w temperaturze podwyższonej, zmniejszała się w większym stopniu niż kleju dogrzanego. W sytuacji niedoboru utwardzacza (o 30%) względny spadek był znacznie mniejszy niż w przypadku jego nadmiaru (o 30%). Dla kleju Loctite 9492 spadek twardości był nie-zależny od sposobu utwardzania kleju i rejestrowany w sytuacji 30% nadmiaru utwardzacza w kleju. W przypadku kleju w proporcji zalecanej i kleju z 50% niedoborem utwardzacza rejestrowano statystycznie istotne, lecz niewielkie zmiany twardości.

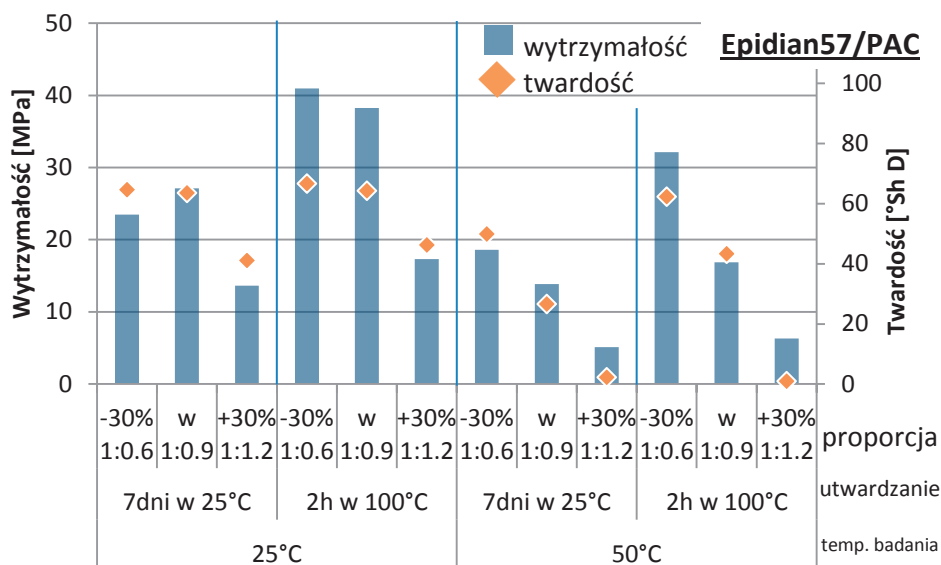


Rys. 73. Zbiorne wyniki badań twardości kleju Epidian57/PAC, z zaznaczonymi wynikami analizy statystycznej (linia biała - różnica średnich, czarna - równość średnich)

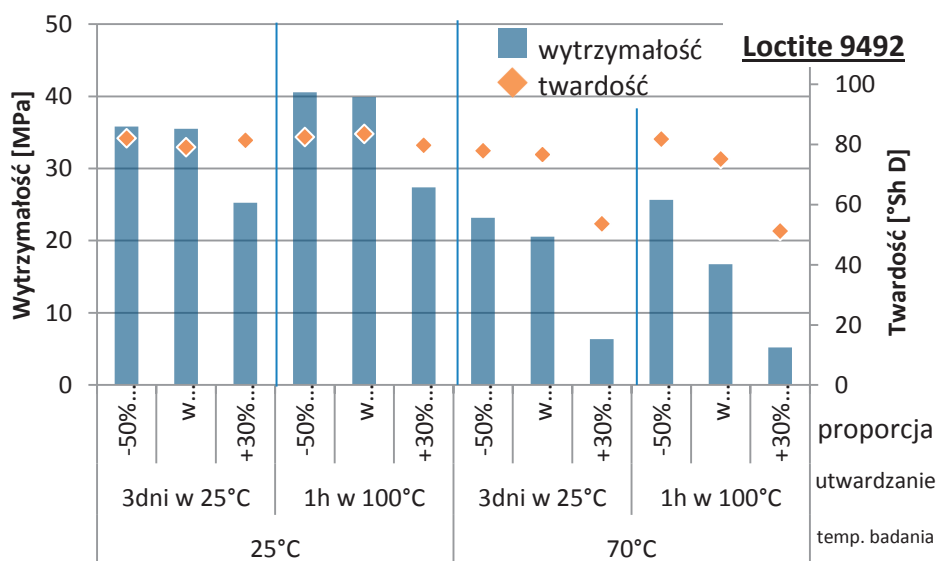


Rys. 74. Zbiorne wyniki badań twardości kleju Loctite 9492, z zaznaczonymi wynikami analizy statystycznej (linia biała - różnica średnich, czarna - równość średnich)

Wyniki badań twardości klejów w zależności od sposobu ich utwardzania i temperatury badania w zestawieniu z wytrzymałością doraźną połączenia przedstawiono dla kleju Epidian57 utwardzanego PAC na rysunku 75, a dla kleju Loctite 9492 na rysunku 76.



Rys. 75. Zestawienie średniej twardości kleju ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian57 utwardzanego PAC, w zależności od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania



Rys. 76. Zestawienie średniej twardości kleju ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania

Badania eksperymentalne wykazały, że przebieg zmian twardości próbek obydwu badanych klejów, zarówno przy analizie wpływu zmian składu, jak i do-grzewania cieplnego i temperatury badania jest zbieżny z przebiegiem zmian wytrzymałości wykonanego doczołowego połączenia klejowego. Uzyskane wyniki są zgodne z zależnościami przedstawionymi w literaturze [110, 111] łączącymi bezpośrednio parametr twardości i wartości modułu Younga. Mimo że nie są one precyzyjne w całym zakresie skali twardości, pozwalają na przewidywanie zgodnych trendów zmian twardości i sprężystości podłużnej.

10. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE

Wyniki przeprowadzonej analizy literatury oraz badań eksperymentalnych pozwalają na stwierdzenie, że istnieje możliwość określenia parametrów procesu, pozwalających na poprawę wytrzymałości statycznej doczołowego połączenia klejowego, wykonanego analizowanymi w pracy dwuskładnikowymi, epoksydowymi kompozycjami klejowymi, w warunkach nieprecyzyjnego określenia ilości żywicy i utwardzacza. Można przypuszczać, że wniosek ten będzie także prawdziwy dla innych klejów epoksydowych. Potwierdzono również zwiększenie wpływu odstępstw od wartości stechiometrycznej stosunku masowego żywicy i utwardzacza na wytrzymałość połączenia w sytuacji zastosowania obróbki cieplnej połączenia klejowego. Przeprowadzone badania własne pozwalają na stwierdzenie, że hipotezy badawcze formułowane w rozprawie zostały w całości zweryfikowane, a wszystkie założone cele – osiągnięte. Na tej podstawie przedstawiono następujące istotne wnioski ogólne będące podsumowaniem rozprawy:

1. Przeprowadzenie operacji dotwardzania cieplnego na etapie konstytuowania doczołowego połączenia klejowego prowadzi do zwiększenia jego wytrzymałości statycznej w temperaturze otoczenia również w przypadku połączeń wykonanych klejami z odstępstwem od wyjściowej proporcji żywicy do utwardzacza, uznanej za optymalną.
2. Zmiana wytrzymałości statycznej doczołowego połączenia klejowego na skutek dogrzewania cieplnego może prowadzić do jego osłabienia w warunkach eksploatacji w temperaturze podwyższonej w sytuacji nadmiaru utwardzacza w składzie kleju, wobec czego operacji dogrzewania cieplnego nie można traktować jako uniwersalnie poprawiającej wytrzymałość połączenia we wszystkich przypadkach.
3. Pozytywne efekty dogrzewania rejestrowano w przebadanym zakresie odstępstw od proporcji wyjściowej, przede wszystkim w sytuacji zmniejszenia ilości utwardzacza w składzie kleju w stosunku do proporcji wyjściowej.
4. Nadmiar utwardzacza w składzie kleju jest mniej bezpieczny niż jego niedobór w odniesieniu do parametrów wytrzymałości połączenia klejowego, co można potraktować jako rekomendację przy wykonywaniu epoksydowych klejów dwuskładnikowych w sytuacji niepewności poprawności zastosowanej proporcji żywicy do utwardzacza w kleju.
5. Nadmiar utwardzacza prowadzi w szczególności do pogorszenia właściwości adhezyjnych kleju, co obserwowano w zmianie charakteru zniszczenia takich połączeń klejowych z kohezyjnego lub mieszanego, w zależności od rodzaju kleju i warunków wykonania i badania połączenia, w kierunku typu adhezyjnego.

6. Nadmiar utwardzacza powoduje z reguły także pogorszenie innych cech klejów takich jak sztywność, twardość czy udarność, w różnym stopniu, w zależności od jego rodzaju, warunków wykonania i badania połączenia.
7. Przewiduje się, że zmniejszanie ilości utwardzacza w kleju poniżej hipotetycznej granicy, którą można uznać za działanie przypadkowe, wynikające z niedokładności, a nie objętej w planie badań rozprawy, będzie od pewnego momentu prowadzić do istotnego pogorszenia wytrzymałości połączenia klejowego i cech fizycznych kleju.
8. W przypadku klejów badanych w temperaturze otoczenia, zmiana wytrzymałości na skutek odstępstwa od zalecanej proporcji, po zastosowaniu operacji dogrzewania połączenia, jest w niemalże wszystkich przypadkach porównywalna ze zmianą wytrzymałości w podobnej sytuacji dotyczącej połączenia niedogrzewanego,
9. W temperaturze podwyższonej, zmiana wytrzymałości powodowana odstępstwami od zalecanej proporcji, po zastosowaniu operacji dogrzewania połączenia, w stosunku do zmiany wytrzymałości powodowanej odstępstwami od zalecanej proporcji połączeń niedogrzewanych, wskazuje na zwiększenie wpływu tych odstępstw po dogrzewaniu.

Dodatkowe poznanie innych cech klejów (sztywności, udarności i twardości) w zależności od sposobu utwardzania lub nieprecyzyjnego wykonania kleju pod względem proporcji ilości żywicy do utwardzacza, uzupełniło wiedzę dotyczącą wpływu wyżej wymienionych czynników na właściwości kleju, a tym samym na połączenie klejowe. Pozwoliło również wskazać prawidłowości dotyczące wspólnych zależności pomiędzy ww. czynnikami.

Wykaz ilustracji

Rys. 1. Klejenie jako problem interdyscyplinarny [2].....	13
Rys. 2. Wzajemna dyfuzja cząsteczek między klejem a powierzchnią łączoną	17
Rys. 3. Efekt zjawisk elektrostatycznych między fazami [20]	18
Rys. 4. Podstawowe przypadki obciążeń połączeń klejowych [22]	19
Rys. 5. Typowe rozwiązania konstrukcyjne połączeń klejowych [23]	20
Rys. 6. Rozkład naprężenia: a) w połączeniu zakładkowym badanym na ścinanie, b) w połączeniu badanym na rozrywanie lub oddzieranie [2]	21
Rys. 7. Przypadek nieosiowości obciążenia doczołowego połączenia cylindrycznego [2]	22
Rys. 8. Schemat technologii klejenia [26]	24
Rys. 9. Kąt zwilżania ciała stałego cieczą [47]	28
Rys. 10. Przypadki zwilżania [48]	28
Rys. 11. Zwilżanie powierzchni chropowatej: a) słabe, b) dobre [26]	29
Rys. 12. Wykres nośności klejowego połączenia zakładkowego P od ilości utwardza- cza PAC na 100 cz. w. żywicy Epidian57, z zaznaczonym, zalecanym sto- sunkiem stechiometrycznym składowych [25]	35
Rys. 13. Wykres wytrzymałości na ścinanie R_t połączenia zakładkowego od ilości utwardzacza na 100 cz. w. kleju Belzona 1221, z zaznaczonym, zalecanym stosunkiem stechiometrycznym składowych [25].....	35
Rys. 14. Wpływ stężenia utwardzaczy na bazie DETA i TETA na temperaturę ugięcia ciepłego utwardzonej żywicy DGEBA [6].....	36
Rys. 15. Cząsteczka żywicy epoksydowej z zaznaczonymi grupami epoksydo- wymi [71].....	38
Rys. 16. Kleje akrylowe a) kwas akrylowy, b) kopolimer akrylu – metakrylan mety- lu, c) akrylan etylu [78]	39
Rys. 17. Przykładowe parametry utwardzania ciepłem kleju Hysol 9502 i wytrzyma- łość końcowego połączenia klejowego badana w temp. otoczenia na mięk- kiej stali oczyszczanej strumieniowo ściernie (GBMS) [79].....	40
Rys. 18. Cykl utwardzania na gorąco spoiny klejowej [9].....	41
Rys. 19. Mechanizm powstawania połączenia klejów na bazie cyjanoakrylu etylowe- go: a) inicjacja, b) propagacja [83]	42
Rys. 20. Przykładowy schemat reakcji polimeryzacji kondensacyjnej siloksa- nów [85].....	43
Rys. 21. Przykładowy mechanizm utwardzania anaerobowego [2]	44

Rys. 22. Oligomeryzacja dicyklopentadienu pod wpływem ciepła: a) oligomeryzacja Dielsa-Aldera, b) polimeryzacja wielorodnikowa [90].....	45
Rys. 23. Zależność modułu Younga od temperatury (Araldit 103) [25].....	47
Rys. 24. Porównanie klejów epoksydowych na bazie Bisfenolu A (DGEBA) z innymi wybranymi klejami pod względem utraty masy po 15 godz. Ekspozycji w temperaturze 175°C [6].....	48
Rys. 25. Porównanie wytrzymałości na ścinanie niedogrzewanego i dogrzewanego kleju Hysol 9480 [93].....	49
Rys. 26. Porównanie obciążenia połączenia dwuzakładkowego pod wpływem temperatury [95].....	50
Rys. 27. Wyniki badań wpływu ciepła na wytrzymałość na ścinanie połączenia klejowego wykonanego typowym klejem epoksydowym badanym w temperaturze otoczenia [6].....	51
Rys. 28. Powstawanie naprężenia przy cyklicznej zmianie temperatury [99].....	52
Rys. 29. Naprężenie własne w warstwie kleju podczas cyklicznych zmian temperatury w zależności od temperatury zeszklenia materiału: a) 27°C, b) 57°C, c) 87°C, d) 117°C [99].....	53
Rys. 30. Zmiana momentu luzowania połączenia gwintowego zabezpieczonego klejem po cyklicznym oddziaływaniu ciepła.....	54
Rys. 31. a) Maszyna wytrzymałościowa MTS Bionix – Servohydraulic Test System z b) wykonanymi przegubowymi uchwytami do mocowania próbek.....	60
Rys. 32. Próbką cylindryczną składającej się z dwóch prętów sklejonych doczołowo ..	61
Rys. 33. Widok próbek na przyrządzie klejarским	63
Rys. 34. Komora grzewcza wykorzystywana do utwardzania cieplnego próbek z trzema wypełnionymi przyrządami do przechowywania próbek przy utwardzaniu	66
Rys. 35. Przykładowy wykres procesu dogrzewania cieplnego w komorze KC-100/200. 66	
Rys. 36. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju E57/PAC i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 25°C	68
Rys. 37. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju E57/PAC i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 50°C	68
Rys. 38. Zbiorcze wyniki wytrzymałości połączeń doczołowych Epidian 57/PAC, z zaznaczonymi wynikami analizy statystycznej (linia biała – różnica średnich, czarna – równość średnich).....	69
Rys. 39. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju Loc-tite 9492 i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 25°C	72
Rys. 40. Średnia wytrzymałość statyczna połączenia doczołowego dla kleju Loc-tite 9492 i dwóch sposobów utwardzania kleju, przy badaniu w temperaturze 70°C	72

Rys. 41. Zbiorcze wyniki wytrzymałości połączeń doczołowych Loctite 9492, z zaznaczonymi wynikami analizy statystycznej (linia biała – różnica średnich, czarna – równość średnich).....	73
Rys. 42. Kształtka wiosełkowa do badania modułu Younga kleju o wymiarach: $l_0=45\text{mm}$, $l_1=155\text{mm}$, $l_2=112\text{mm}$, $l_3=75\text{mm}$, $b_1=20\text{ mm}$, $b_2=10\text{ mm}$	83
Rys. 43. Ekstensometr MTS 634.31F-25.....	83
Rys. 44. Średnia wartość modułu Younga kleju Epidian57/PAC przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza, dla dwóch sposobów utwardzania	85
Rys. 45. Średnia wartość modułu Younga kleju Epidian57/PAC przy badaniu w temperaturze 50°C, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza i dwóch sposobów utwardzania	85
Rys. 46. Średnia wartość modułu Younga kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza i dwóch sposobów utwardzania	86
Rys. 47. Średnia wartość modułu Younga kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 70°C, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza, dla dwóch sposobów utwardzania.....	87
Rys. 48. a) Młot Charpy'ego wykorzystywany w badaniach udarności z zamocowaną próbką, b) schemat próby udarnościowej	88
Rys. 49. Wyniki pomiarów udarności kleju Epidian57/PAC, przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza, dla dwóch sposobów utwardzania	90
Rys. 50. Wyniki pomiarów udarności kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze otoczenia, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza, dla dwóch sposobów utwardzania	90
Rys. 51. Wyniki pomiarów udarności kleju Loctite 9492, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 70°C, dla różnych proporcji żywicy do utwardzacza, dla dwóch sposobów utwardzania	91
Rys. 52. Twardościomierz AFFRI	92
Rys. 53. Średnia wartość twardości kleju Epidian57/PAC, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze otoczenia	93
Rys. 54. Średnia wartość twardości kleju Epidian57/PAC, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 50°C.....	94
Rys. 55. Średnia wartość twardości kleju Loctite 9492, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze otoczenia	95
Rys. 56. Średnia wartość twardości kleju Loctite 9492, dla dwóch sposobów utwardzania, przy badaniu w temperaturze podwyższonej 70°C	96

Rys. 57. Względna zmiana średniej wytrzymałości statycznej połączenia doczołowego wykonanego klejem Epidian57/PAC między połączeniem po dotwardzaniu cieplnym a niedogrzewanym	99
Rys. 58. Względna zmiana średniej wytrzymałości statycznej połączenia doczołowego wykonanego klejem Loctite 9492 między połączeniem po dotwardzaniu cieplnym a niedogrzewanym.....	99
Rys. 59. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Epidian57/PAC ..	101
Rys. 60. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Loctite 9492 ..	101
Rys. 61. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji, sposobu utwardzania i temperatury badania na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Epidian57/PAC	102
Rys. 62. Względny wpływ odstępstwa od zalecanej proporcji, sposobu utwardzania i temperatury badania na zmianę średniej wytrzymałości połączenia doczołowego wykonanego klejem Loctite 9492	102
Rys. 63. Zmiana względna średniej wytrzymałości po zastosowaniu dogrzewania cieplnego w zależności od odstępstwa od wyjściowej proporcji żywicy do utwardzacza	103
Rys. 64. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 25°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian57/PAC, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.	105
Rys. 65. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 50°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian57/PAC, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.	105
Rys. 66. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 25°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.	106
Rys. 67. Zestawienie typu zniszczenia próbki w temperaturze 70°C ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od sposobu utwardzania i składu kleju.	107
Rys. 68. Zbiórce wyniki badań modułu Younga kleju Epidian57/PAC	108
Rys. 69. Zbiórce wyniki badań modułu Younga kleju Loctite 9492	109
Rys. 70. Zestawienie średniej wartości modułu Younga ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian 57 utwardzanego PAC, w zależności od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania. ..	110
Rys. 71. Zestawienie średniej wartości modułu Younga ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania.	110

Rys. 72. Zbiorcze wyniki badań udarności kleju Loctite 9492	113
Rys. 73. Zbiorcze wyniki badań twardości kleju Epidian57/PAC, z zaznaczonymi wynikami analizy statystycznej (linia biała – różnica średnich, czarna – rów- ność średnich).....	114
Rys. 74. Zbiorcze wyniki badań twardości kleju Loctite 9492, z zaznaczonymi wyni- kami analizy statystycznej (linia biała – różnica średnich, czarna – równość średnich)	115
Rys. 75. Zestawienie średniej twardości kleju ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Epidian57 utwardzanego PAC, w zależnoś- ci od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania	116
Rys. 76. Zestawienie średniej twardości kleju ze średnią wytrzymałością połączenia klejowego wykonanego klejem Loctite 9492, w zależności od składu kleju, sposobu utwardzania i temperatury badania.....	116

Wykaz tabel

Tab. 1. Plan badań wytrzymałości doczołowych połączeń klejowych (Epidian57 / PAC)	64
Tab. 2. Plan badań wytrzymałości doczołowych połączeń klejowych (Loctite 9492).....	65
Tab. 3. Średnie wartości wytrzymałości statycznej połączeń doczołowych wykonanych przy użyciu kleju Epidian57/PAC.....	67
Tab. 4. Średnie wartości wytrzymałości statycznej połączeń doczołowych wykonanych przy użyciu kleju Loctite 9492	71
Tab. 5. Typy zniszczenia połączeń z kleju Epidian57/PAC wykonanych w temperaturze otoczenia.....	75
Tab. 6. Typy zniszczenia połączeń z kleju Epidian57/PAC wykonanych w temperaturze podwyższonej 50°C	76
Tab. 7. Typy zniszczenia połączeń dla kleju Loctite 9494 wykonanych w temperaturze otoczenia.....	77
Tab. 8. Typy zniszczeń połączeń dla kleju Loctite 9494 wykonanych w temperaturze podwyższonej 70°C	78
Tab. 9. Zestawienie typów zniszczenia połączeń wykonanych klejem Epidian57/PAC dla poszczególnych proporcji żywicy do utwardzacza	79
Tab. 10. Szczegółowe zestawienie typów zniszczenia połączeń wykonanych klejem Loctite 9492	80
Tab. 11. Plan badań modułu Younga klejów	82
Tab. 12. Wyniki pomiarów średniej wartości modułu Younga dla kleju Epidian57/PAC ...	84
Tab. 13. Wyniki pomiarów średniej wartości modułu Younga dla kleju Loctite 9492	86
Tab. 14. Wyniki pomiarów udarności kleju Epidian57/PAC	89
Tab. 15. Wyniki pomiarów udarności kleju Loctite 9492.....	89
Tab. 16. Wyniki pomiarów twardości dla kleju Epidian57/PAC.....	93
Tab. 17. Wyniki pomiarów twardości dla kleju Loctite 9492	95

Bibliografia

- [1] Duncan B., Mera R., Leatherdale D., Taylor M. i Musgrove R., *Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces*, Teddington, 2005.
- [2] Petrie E. M., *Handbook of Adhesives & Sealants*, Wydanie pierwsze, McGraw-Hill Professional, 1999.
- [3] *PN-EN 923:2006E - Kleje - Terminy i definicje*.
- [4] *ASTM Standard D907, Standard Terminology of Adhesives*.
- [5] Kneafsey B., *Structural Adhesives*, [W:] "Handbook of Adhesion", pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 505–508.
- [6] Petrie E. M., *Epoxy Adhesive Formulations*, McGraw-Hill Professional, 2006.
- [7] Henkel Company, *Loctite Worldwide Design Handbook*, Monachium, Loctite, 1998.
- [8] Gooch J. W., *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer, 2007.
- [9] Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P., *Klejenie Tworzyw Konstrukcyjnych*, Warszawa: WKŁ, 1987.
- [10] Porębska M., Skorupa A., *Połączenia spójnościowe*, Wydanie drugie poprawione i uzupełnione, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1997.
- [11] Packham D. E., *Surface roughness and adhesion* [W:] Adhesion Science and Engineering – 2, Surfaces, Chemistry and Applications, pod red. Chaudhury M., Pocius A. V., Elsevier, 2002, s. 317–350.
- [12] Allen K. W., *Theories of adhesion*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 535–538.
- [13] Rimai D. S., Quesnel D. J., *Particle Adhesion*, [W:] Adhesion Science and Engineering – 2, Surfaces, Chemistry and Applications, pod red. Chaudhury M., Pocius A. V., Elsevier, 2002, s. 139-192.
- [14] Askeland D. R., Fulay P. P., *Essentials of Materials Science and Engineering*, Wydanie Drugie, Stamford, Cengage Learning, 2010.
- [15] Callister J. W. D., Retwisch D. G., *Fundamentals of Materials Science and Engineering. An Integrated Approach*, Wydanie Trzecie, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [16] Allen K. W., *Adhesion and Adhesives*, [W:] Encyclopedia of Physical Science and Technology, pod red. Meyers R. A., Academic Press, 2001, s. 237–250.
- [17] Rudawska A., *Wybrane zagadnienia konstituowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*, Lublin, Politechnika Lubelska, 2013.
- [18] Ebnasajjad S., *Adhesives Technology Handbook*, Wydanie Drugie, Norwich, William Andrew, 2008.

-
- [19] Allen K. W., *Electrostatic theory of adhesion*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 132–133.
- [20] Paumier G., *Guillaumepaumier*, 2008, [online], Dostępny w World Wide Web: <http://guillaumepaumier.com>.
- [21] *PN-EN ISO 10365:1998P – Kleje – Oznaczenie głównych wzorców zniszczenia połączeń klejowych*.
- [22] Groover M. P., *Fundamentals of modern manufacturing: Materials, Processes, and Systems*, Wydanie Czwarte, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [23] Budynas R., Nisbett K., *Shigley's Mechanical Engineering Design*, Wydanie Ósme, McGraw-Hill, 2006.
- [24] Czapla A., Kłonica M., *Analiza granicznej długości zakładki w połączeniach klejowych jednozakładowych*, [W:] Postęp w technikach wytwarzania i konstrukcji maszyn: wybrane zagadnienia problemowe, pod red. Jachowicz T., Kłonica M., Rudawska A., Lublin, Perfekta info, 2013, s. 47–60.
- [25] Godzimirski J., *Wytrzymałość doraźna konstrukcyjnych połączeń klejowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [26] Cognard P., *Technical Characteristics and Testing Methods for Adhesives and Sealants*, [W:] Adhesives and Sealants: Basic Concepts and High Tech Bonding - Handbook of Adhesives and Sealants, pod red. Cognard P., Elsevier, 2005.
- [27] Watts J. F., *Degreasing*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 101-103.
- [28] Watts J. F., *Pre-treatment of steel*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2005, s. 377-379.
- [29] Bishopp J., *Surface Pretreatment for Structural Bonding* [W:] Adhesives and Sealants: Basic Concepts and High Tech Bonding – Handbook of Adhesives and Sealants, pod red. Cognard P., Elsevier, 2005.
- [30] *PN-EN 13887:2005P – Kleje do połączeń konstrukcyjnych. Wytyczne przygotowania powierzchni metali i tworzyw sztucznych przed klejeniem*.
- [31] *ASTM Standard D2651, Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding*.
- [32] Kuczmazewski J., *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*, Politechnika Lubelska, Lublin, 2004.
- [33] Davis G. D., *Durability of Adhesive Joints*, [W:] *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*, pod red. Pizzi A., Mittal K. L., Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [34] Rudawska A., Chruściel M., *Wpływ Sposobu Przygotowania Powierzchni Na Wytrzymałość Połączeń Klejowych Lotniczego Stopu Aluminium*, Technologia i Automatyzacja Montażu, nr 2, 2011, s. 42–46.
- [35] Rudawska A., *Wpływ sposobu przygotowania powierzchni na wytrzymałość połączeń klejowych blach ze stali odpornej na korozję* [W:] Technologia i Automatyzacja Montażu, nr 3, 2010, s. 36–39.

- [36] Rudawska A., *Wytrzymałość połączeń klejowych blach tytanowych po różnych sposobach przygotowania powierzchni*, [W:] Inżyniera Materiałowa, nr 5, 2009, s. 341–345.
- [37] Domińczuk J., *Badania właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tworzyw polimerowych*, IX Seminarium Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn, 2010, s. 211–216.
- [38] Broad R., French J., Sauer J., *CLP: New, effective, ecological surface pretreatment for highly durable adhesively bonded metal joints*, [W:] International Journal of Adhesion & Adhesives, nr 19, 1999, s. 193–198.
- [39] Ružić J., Vilotijević M., Božić D., Raić K., *Understanding Plasma Spraying Process and Characteristics of DC-Arc Plasma Gun (PJ-100)*, [W:] Metallurgical & Materials Engineering, tom 4, nr 18, 2012, s. 273–282.
- [40] Fauchais P., Vardelle A., *Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear*, [W:] Advanced Plasma Spray Applications, pod red. Salimi Jazi H., InTech, 2012, s. 3–38.
- [41] Davis G. D., Venables J. D., *Surface treatments of metal adherends*, [W:] Adhesion Science and Engineering – 2, Surfaces, Chemistry and Applications, pod red. Chaudhury M., Pocius A. V., Elsevier, 2002, s. 947–1008.
- [42] Bishopp J., *Primers for adhesive bonding*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 389–393.
- [43] Yang J., Garton A., *Primers for Adhesive Bonding to Polyolefins*, [W:] Journal of Applied Polymer Science, nr 48, 1993, s. 359–370.
- [44] Ebnesajjad S., *Adhesives Technology Handbook*, Wydanie Drugie, Norwich, William Andrew, 2008.
- [45] Żenkiewicz M., *Wyladowania koronowe w powietrzu jako metoda modyfikowania warstwy wierzchniej*, [W:] Polimery, nr 1, 2008, s. 3–13.
- [46] Kłonica M., Kuczmazewski J., Kwiatkowski M., Satoh S., *Comparative analysis of energetic properties of Ti6Al4V titanium and EN-AW-2017A(PA6) aluminum alloy surface layers for an adhesive bonding application*, [W:] OZONE-SCIENCE & ENGINEERING, nr 3, 2013, s. 220–228.
- [47] Domińczuk J., Szabelski J., *Analysis of Energetic Properties of the Surface Layer – Overview of Methods for Measuring the Contact Angle and the Surface Free Energy*, [W:] Computer Aided Production Engineering, pod red. Świąć A., Lublin, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, 2013, s. 42–53.
- [48] Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E., *Wetting and spreading*, [W:] Reviews of Modern Physics, nr 81, Kwiecień-Czerwiec 2009, s. 739–805.
- [49] Packham D. E., *Roughness and adhesion*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 407–408.
- [50] Domińczuk J., Szabelski J., *Measurements of the Work of Adhesion for Different Structural Materials Typical Surface Treatment Methods*, [W:] Management and Control of Manufacturing Processes, pod red. Świąć A., Lipski J., Lublin, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, 2011, s. 137–147.

-
- [51] Vesolovski R., Kestelman V., *Adhesion of Polymers*, McGraw-Hill Professional, 2001.
- [52] Kuczmazewski J., *Podstawy konstrukcyjne i technologiczne oceny adhezyjnych połączeń metali*, Lublin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1995.
- [53] van Oss C. J., *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Nowy Jork, CRC Press, 1994.
- [54] Attension – Biolin Scientific, *Dynamic contact angles on superhydrophobic surfaces*, Espoo, 2011.
- [55] Yuan Y., Lee R. T., *Contact Angle and Wetting Properties*, [W:] *Surface Science Techniques*, tom 51, pod red. Bracco G., Holst B., Springer, 2013, s. 3–34.
- [56] Żenkiewicz M., *Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej*, [W:] *Polimery*, tom 52, nr 10, 2007, s. 760–767.
- [57] Żenkiewicz M., *Methods for the calculation of surface free energy of solids*, [W:] *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, tom 24, nr 1, Wrzesień 2007, s. 137–145.
- [58] KRUSS GmbH Hamburg, *KRUS Software for Drop Shape Analysis for contact angle measurement systems, User manual*, 2012.
- [59] Clint J. H., *Adhesion and components of solid surface energies*, [W:] *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, nr 6, 2001, s. 28–33.
- [60] Shields J., *Adhesives Handbook*, Wydanie Trzecie, Londyn, Newnes-Butterworth, 1983.
- [61] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*, Wydanie Czwarte Zmienione, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002.
- [62] Bishopp J., *Epoxide adhesives: curatives*, [W:] *Handbook of Adhesion*, pod red. Packham D., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2005, s. 150–155.
- [63] Nicholson J. W., *Chemia Polimerów*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1996.
- [64] Pielichowski J., Puszyński A., *Chemia Polimerów*, Kraków, TEZA, 2004.
- [65] Chanda M., Roy S. K., *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*, CRC Press, 2009.
- [66] Rudawska A., Czarnota M., *Selected aspects of epoxy adhesive compositions curing process*, [W:] *Journal of Adhesion Science and Technology*, tom 27, nr 13, 2013, s. 1933–1950.
- [67] Kreith F., *Mechanical Engineering Handbook*, CRC Press LLC, 1999.
- [68] Lipatov Y. S., *Polymer Reinforcement*, Ontario, ChemTec Publishing, 1995.
- [69] Association of Plastics Manufacturers, *Bisphenol A and Material Benefits – Fact Sheet Material Benefits*, PlasticsEurope, 2011.
- [70] Domański W., *Dianowe żywice epoksydowe – zagrożenia czynnikami chemicznymi*, [W:] *Bezpieczeństwo Pracy*, nr 9, 2004, s. 16–20.
- [71] Szlezyngier W., *Tworzywa Sztuczne*, Rzeszów, Fosze, 1998.

- [72] Dow Chemical Company, *Dow Epoxy Novolac Resins: High-Temperature, High Performance Epoxy Resins*, 1998.
- [73] Yan Z., Liu W., Gao N., Sun Y., Chen H., *Surface properties of the epoxy resin modified by a novel functional fluorinated oligomer*, [W:] Iranian Polymer Journal, tom 10, nr 21, 2012, s. 721–730.
- [74] Gerace M., *Surface Activated Rubber Particles Improve Structural Adhesives* [W:] Adhesives Age, nr 12, 1995.
- [75] Pawelec Z., Dasiewicz J., *Oligomery Poliuretanowe Jako Modyfikatory Właściwości Ślizgowych Kompozytów Polimerowych*, [W:] Tribologia, nr 6, 2006, s. 91–103.
- [76] Yang J., *Modification Of Epoxy Resins With Functional Hyperbranched Poly (Arlene Ester)s*, Rozprawa Doktorska, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1998.
- [77] Roberts J. D., Caserio M. C., *Basic Principles of Organic Chemistry*, Wydanie Drugie, W. A. Benjamin, Inc., 1977.
- [78] Bortel E., *Wprowadzenie do chemii polimerów*, Kraków, Uniwersytet Jagielloński, 1994.
- [79] Loctite Research, Development & Engineering, *Arkusze Danych Technicznych: Hysol*, Dublin.
- [80] Hauser J., *Elektrotechnika. Podstawy elektrotermii i techniki świetlnej*, Poznań, Politechnika Poznańska, 2006.
- [81] Hering M., *Podstawy elektrotermii. Część 2.*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1998.
- [82] Wiśniewski S., Wiśniewski T., *Wymiana Ciepła*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.
- [83] Comyn J., *Moisture Cure of Adhesives and Sealants*, [W:] International Journal of Adhesion and Adhesives, 1998, s. 247–253.
- [84] Guthrie J., *Alkyl-2-cyanoacrylates*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2005, s. 42–44.
- [85] Dow Chemical Company, *Silicone Chemistry Overview*, Dow Corning Company, 1997.
- [86] Harper C. A., *Modern Plastics Handbook*, McGraw-Hill, 2000.
- [87] Szypulski G., *Kleje i Lakiery UV w Elektronice*, [online], 3 czerwca 2013, [dostęp: 17 stycznia 2014], Dostępny w World Wide Web: http://amb.pl/pubWiecej_192/Kleje_i_lakiery_UV_w_elektronice.html.
- [88] Melody D. P., *Anaerobic adhesives*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 44–47.
- [89] Pritchard J., *Solvent-based adhesives*, [W:] Handbook of Adhesion, pod red. Packham D., Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2005, s. 481–483.
- [90] Paul C. W., *Hot melt adhesives*, [W:] Adhesion Science and Engineering – 2, Surfaces, Chemistry and Applications, pod red. Chaudhury M., Pocius A. V., Elsevier, 2002, s. 711–757.

-
- [91] Pielichowski K., Njuguna J., *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Shawbury, iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [92] Kuczmazewski J., Biruk-Urban K., *Modyfikacja klejów epoksydowych w aspekcie ich właściwości cieplnych*, [W:] *Technologia i Automatyzacja Montażu*, nr 2, 2013, s. 31–34.
- [93] Szabelski J., *Heat Resistance of Selected Two Component Epoxy Adhesives*, [W:] *Meždunarodnaja naučno-tehničeskaja konferencija studentov, aspirantov i molodyh učenych "Progressivnye napravlenija razvitija mašinopriporostroenija, transporta i êkologii"*, Sewastopol, s. 183–184.
- [94] Adams R. D., Comyn J., Wake W. C., *Structural Adhesive Joints in Engineering*, Wydanie Drugie, Chapman & Hall, 1997.
- [95] Hart-Smith L. J., *The design of adhesively bonded joints*, [W:] *Adhesion Science and Engineering – I, The Mechanics of Adhesion*, pod. red. Dillard D. A., Pocius A. V., Elsevier, 2002, s. 725–778.
- [96] Rojek M., *Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o podstawie polimerowej*, [W:] *Open Access Library*, 2011.
- [97] Rośkowicz M., *Wybrane Problemy Długotrwałej Eksploatacji Połączeń Klejowych*, [W:] *Problemy Eksploatacji*, nr 3, 2006, s. 91–105.
- [98] Brockmann W., Geiß P. L., Klingen J., Schröder B. K., *Adhesive Bonding: Adhesives, Applications and Processes*, Wiley-VCH, 2009.
- [99] Humfeld R. G. J., *Mechanical Behavior Of Adhesive Joints Subjected To Thermal Cycling*, Blacksburg, 1997.
- [100] *PN-EN 15870:2009E – Kleje – Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie połączeń czółowych*.
- [101] *PN-EN ISO 7500-1:2005P – Metale – Sprawdzanie statycznych jednoosiowych maszyn wytrzymałościowych – Część 1: Maszyny wytrzymałościowe rozciągające/ściskające – Sprawdzanie i wzorcowanie układu pomiarowego siły*.
- [102] Szabelski J., Domińczuk J., *Analiza Wpływu Obróbki Termicznej Na Wytrzymałość Połączeń Gwintowo-Klejowych*, [W:] *Innowacje w Zarządzaniu i Inżynierii Produkcji*, tom 1, pod red. Knosala R., Opole, 2014, s. 805–814.
- [103] *PN-M-04252:1958P – Struktura geometryczna powierzchni – Oznaczanie chropowatość, kierunkowości struktury i sposobu obróbki*.
- [104] Krysiński W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K., Wasilewski M., *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach, część II., Statystyka matematyczna*, Wydanie Szóste, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
- [105] Rabiej M., *Statystyka z programem Statistica*, Gliwice, Helion, 2012.
- [106] *PN-EN ISO 527-2:2012P – Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu – Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do różnych technik formowania*.
- [107] *PN-EN ISO 179-1:2000 – Tworzywa sztuczne – Oznaczanie uderności metodą Charpy'ego – Nieinstrumentalne badanie uderności*.

- [108] *PN-EN ISO 868:2005 – Tworzywa sztuczne i ebonit. Oznaczenie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a).*
- [109] Fisher P. E., Lawrence W., *Selection of Engineering Materials and Adhesives*, Wydanie Pierwsze, CRC Press, 2005.
- [110] Qi H. J., Joyce K., Boyce M. C., *Durometer Hardness and the Stress-Strain Behavior of Elastomeric Materials*, [W:] *Rubber Chemistry and Technology*, tom 2, nr 76, Maj 2003, s. 419–435.
- [111] Meththananda I. M., Parker S., Patel M. P., Braden M., *The relationship between Shore hardness of elastomeric dental materials and Young's modulus*, [W:] *Dental Materials*, tom 25, nr 8, Sierpień 2009, s. 956–959.