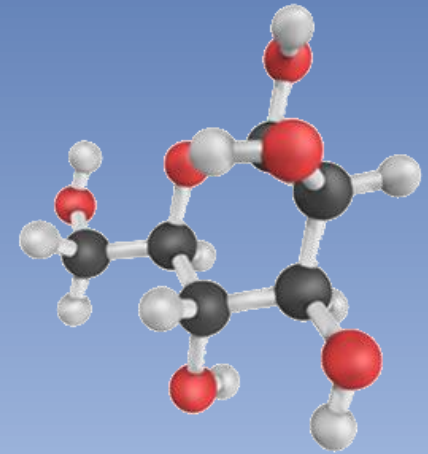


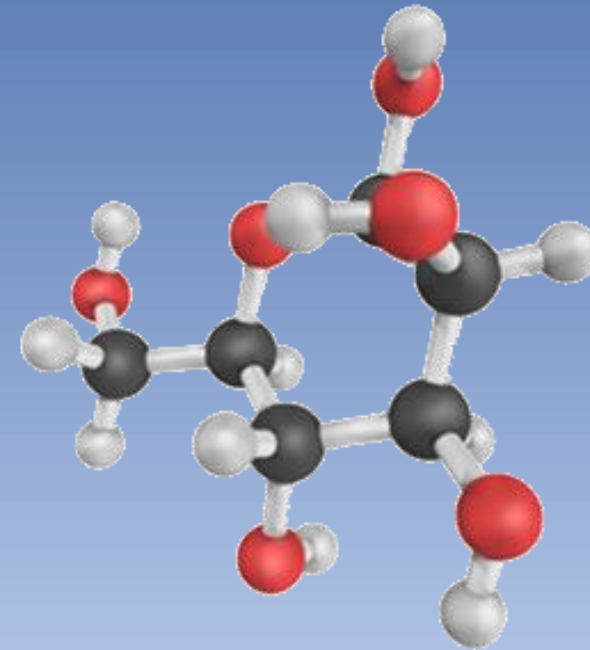


Badania wpływu modyfikacji kompozycji epoksydowych napęłniaczami na wybrane właściwości połączeń klejowych



Plan prezentacji

- Wprowadzenie
 - Analiza obecnego stanu wiedzy
 - Cele i zakres pracy
 - Metodyka badań
 - Wyniki badań
 - Wnioski i podsumowanie





Wprowadzenie

Problematyka klejenia konstrukcyjnego obejmuje:

- teorię adhezji,
- technologię wytwarzania klejów i ich modyfikację,
- technologię wykonywania połączeń klejowych,
- wytrzymałość połączeń klejowych, która zależy m.in. od:
 - właściwości wytrzymałościowych spoin klejowych,
 - kształtu i wymiarów połączenia,
 - sposobów obciążenia połączenia.

Wprowadzenie

Podział klejów ze względu na możliwość uzyskania określonej wytrzymałości połączeń

Przylepcowe

minimalna wytrzymałość wystarcza jedynie do odwracalnego połączenia dwóch elementów

Montażowe

średnia wytrzymałość umożliwia trwałe połączenie, ale nie jest wystarczające do traktowania połączenia jako elementu konstrukcyjnego

Konstrukcyjne

posiadają wytrzymałość, która pozwala klasyfikować połączenia jako element konstrukcyjny

Kleje epoksydowe

Kleje epoksydowe

Wysoka kohezja

Odporność na działanie czynników zewnętrznych

Wysoka adhezja

Analiza obecnego stanu wiedzy

Kleje epoksydowe mogą być charakteryzowane, jako materiały nośne o wysokim module sprężystości i wytrzymałości, które mogą przenosić naprężenia bez utraty integralności strukturalnej.



Analiza obecnego stanu wiedzy

Modyfikacja klejów epoksydowych

chemiczna

Modyfikacja chemiczna zachodzi na drodze przyłączenia do wszystkich lub części merów innych związków chemicznych lub na eliminacji z tych merów określonych grup funkcyjnych.

fizyko-chemiczna

Połączenie modyfikacji chemicznej i fizycznej.

fizyczna

Modyfikacja fizyczna polimerów zachodzi na drodze zjawisk fizycznych, między innymi na drodze mieszania. Modyfikowane polimery (również kleje) różnią się, od tych przed modyfikacją, strukturą, właściwościami fizycznymi, użytkowymi, wizualnymi, itp.



Motywacja

➤ Cele naukowe pracy:

- Określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji epoksydowych napełniaczami na ich wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe, a także na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych.
- Określenie korelacji pomiędzy właściwościami zmodyfikowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, a wytrzymałością połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami.



Motywacja

➤ Cele użyteczne pracy:

- Dokonanie wyboru składników kompozycji epoksydowych do procesu modyfikacji.
- Określenie rodzaju i ilości napełniacza, stosowanego jako środek modyfikujący kompozycje klejowe epoksydowe w celu uzyskania korzystnych właściwości mechanicznych, które następnie zostaną wykorzystane do wykonania połączeń klejowych blach ze stopu aluminium.
- Opracowanie metodyki przygotowania zmodyfikowanej kompozycji epoksydowej, w tym określenie sposobu oraz parametrów technologicznych mieszania składników kompozycji epoksydowych i warunków utwardzania kompozycji.
- Przeprowadzenie analizy metod przygotowania powierzchni stopu aluminium do procesu klejenia na podstawie analizy literaturowej oraz wybór metod przygotowania powierzchni materiału przeznaczonego do klejenia, wraz z doбором parametrów technologicznych obróbki na podstawie badań doświadczalnych.
- Ocena wpływu rodzaju i ilości napełniacza na wybrane właściwości fizyczne (w tym przede wszystkim właściwości wytrzymałościowe) i technologiczne zmodyfikowanych kompozycji klejowych.
- Określenie wpływu modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej epoksydowej na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3.

Metodyka badań – I etap badań

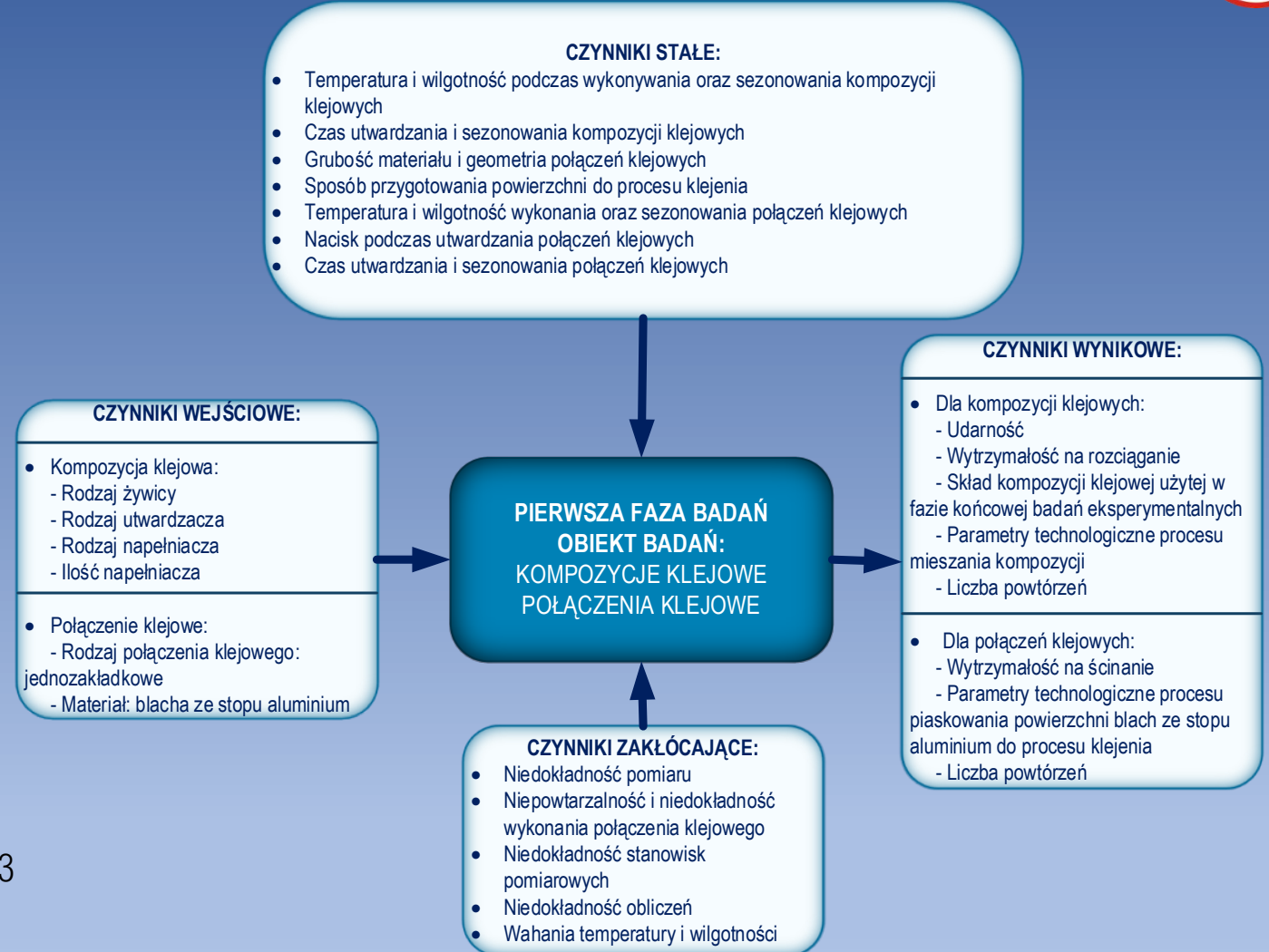


➤ Składniki kompozycji klejowych

- Rodzaj żywicy:
 - Epidian 5
 - Epidian 53
 - Epidian 57
- Rodzaj utwardzacza:
 - zasada Mannicha TFF
 - aminowy Z-1
 - poliamidowy PAC
- Rodzaj i ilość napełniacza:
 - montmorylonit NanoBent ZR2 (1%, 3%, 5% mas.)
 - węglan wapnia CaCO_3 (5%, 10%, 20% mas.)
 - węgiel aktywny CWZ-22 (5%, 10%, 20% mas.)

➤ Rodzaj połączenia klejowego

- Rodzaj materiału:
 - blacha ze stopu aluminium EN AW 2024 T3
- Konstrukcja połączenia:
 - połączenie zakładkowe



Rys. 1. Model planu doświadczenia wieloczynnikowego zrealizowanego w pierwszym etapie badań eksperymentalnych

Metodyka badań – II etap badań

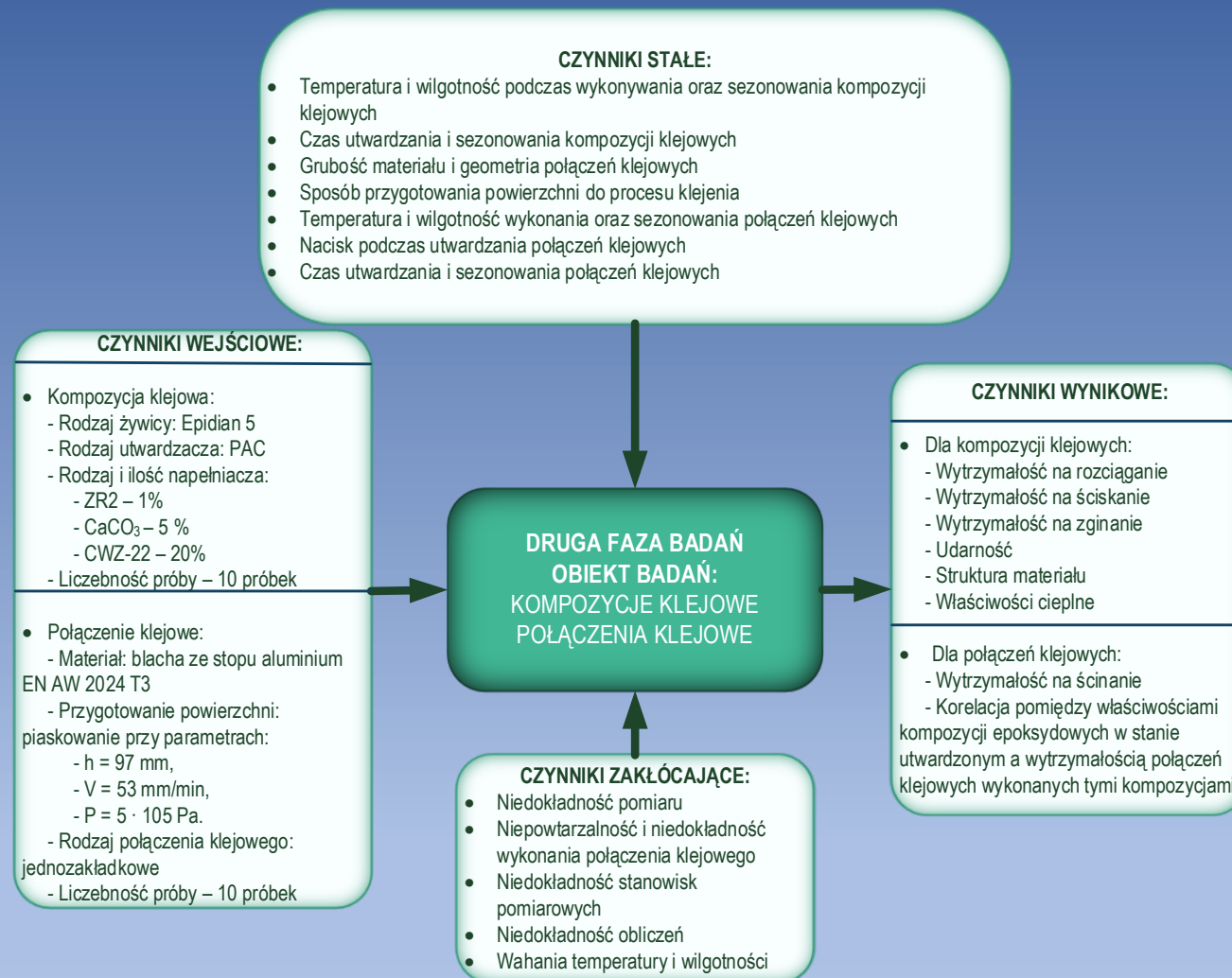


➤ Składniki kompozycji klejowych

- Rodzaj żywicy:
 - Epidian 5
- Rodzaj utwardzacza:
 - poliamidowy PAC
- Rodzaj i ilość napełniacza
 - montmorylonit NanoBent ZR2 - 1% mas.
 - węgiel aktywny CWZ-22 - 20% mas.
- Liczebność próbek
 - 10 próbek

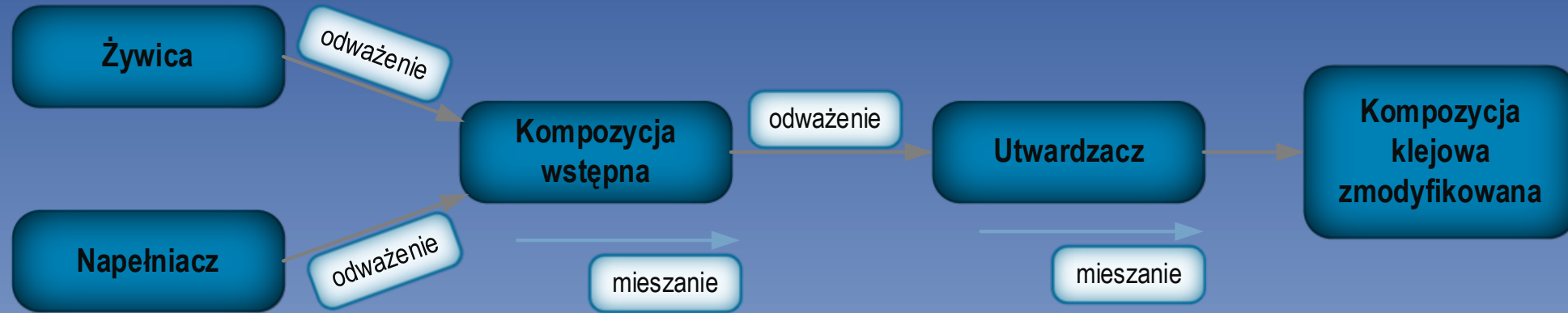
➤ Rodzaj połączenia klejowego

- Rodzaj materiału:
 - blacha ze stopu aluminium EN AW 2024 T3
- Przygotowanie powierzchni:
 - Piaskowanie przy parametrach:
 - $h = 97$ mm
 - $V = 53$ mm/min
 - $p = 5 \cdot 10^5$ Pa
- Konstrukcja połączenia:
 - połączenie jednozakładkowe
- Liczebność próby
 - 10 próbek



Rys. 2. Model planu doświadczenia wieloczynnikowego zrealizowanego w drugim etapie badań eksperymentalnych

Metodyka badań

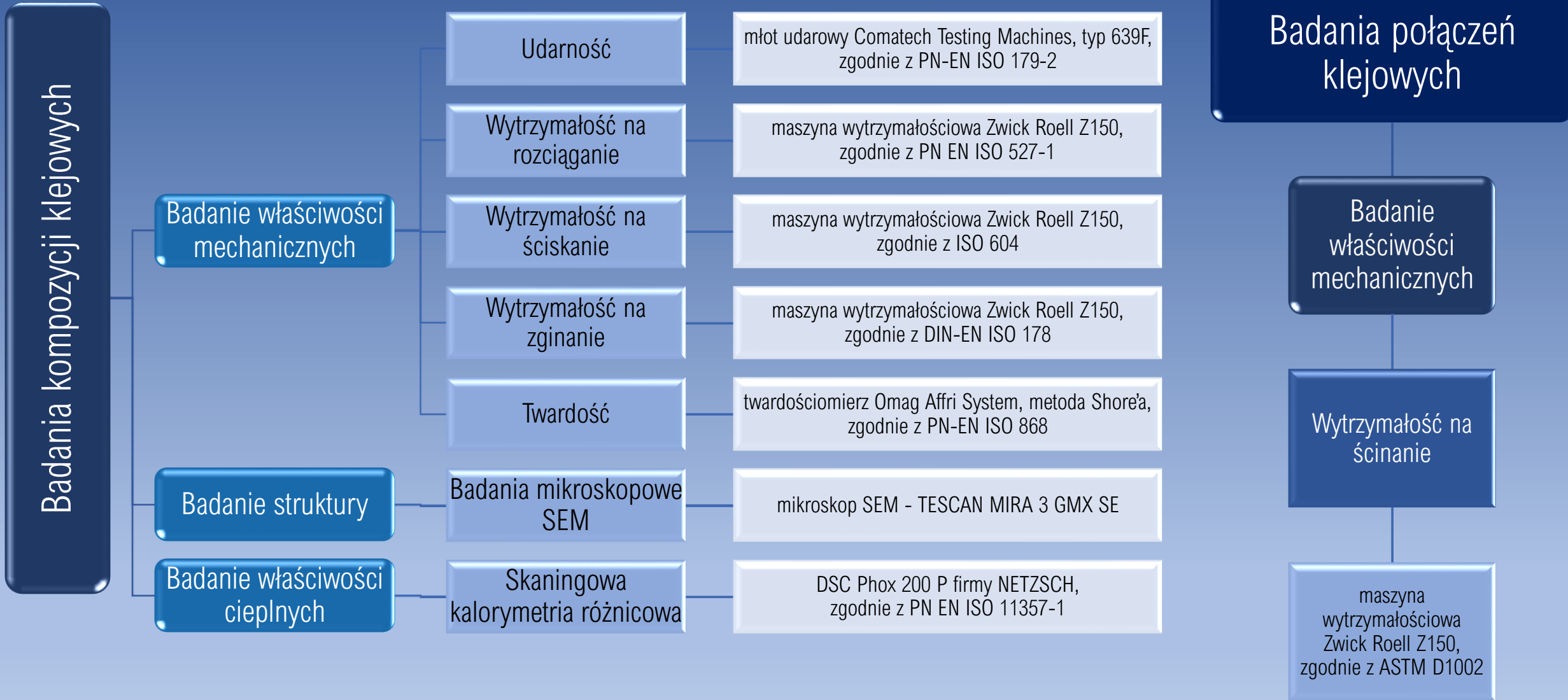


Rys. 3. Schemat kolejności wykonywanych czynności podczas przygotowania modyfikowanych kompozycji klejowych

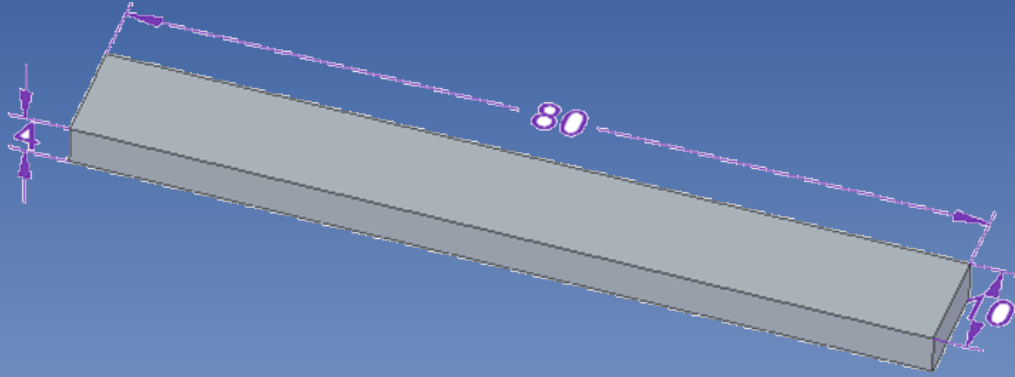
Sposób mieszania	Parametry charakteryzujące sposób mieszania				
	Mieszadło łopatkowe (czas 3 min)	Mieszadło tarczowe dyspergujące (czas 3 min)	Odpowietrzanie w trakcie procesu mieszania (3 min)	Odpowietrzanie po całkowitym wymieszaniu (2 min)	Podgrzanie żywicy (do temperatury 50°C)
W1	+	x	x	x	x
W2	x	+	x	x	x
W3	x	+	+	x	x
W4	x	+	+	+	x
W5	x	+	+	x	+
W6	x	+	+	+	+

Tabela 1. Parametry poszczególnych sposobów mieszania

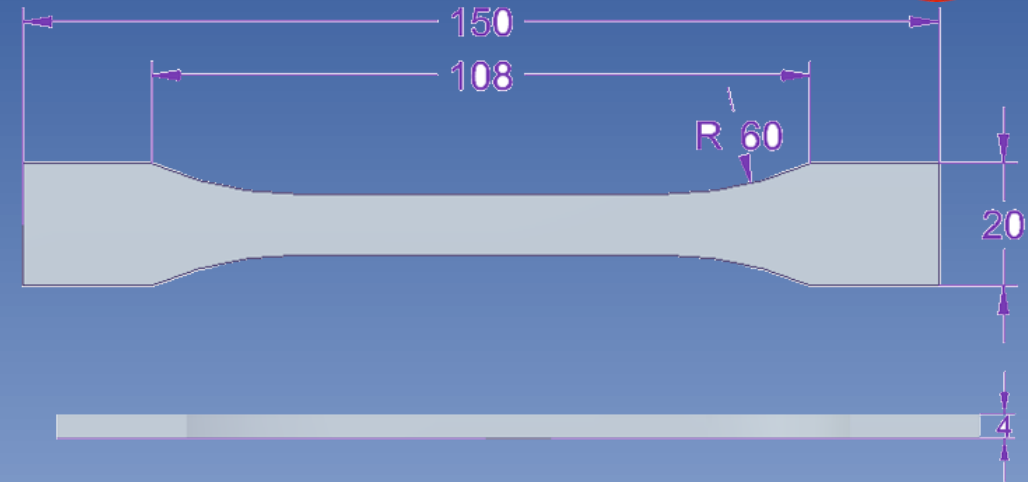
Metodyka badań



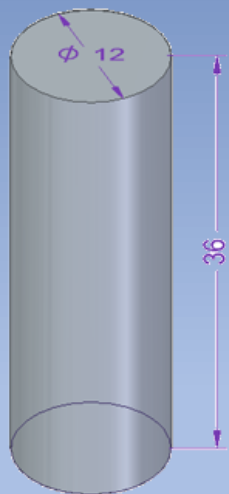
Metodyka badań



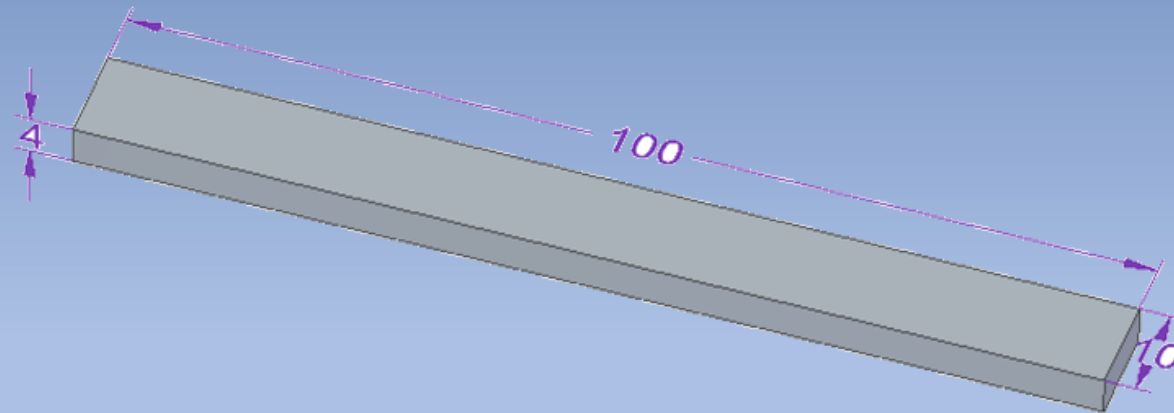
Rys. 4. Kształt i wymiar próbki kompozycji klejowych do badania udarności



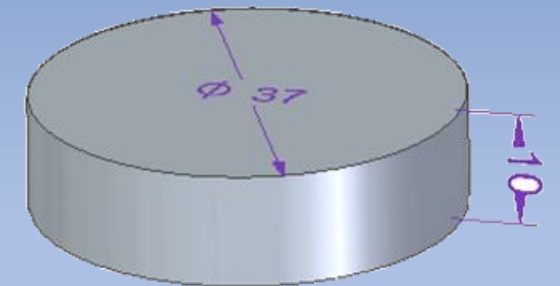
Rys. 5. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania wytrzymałości na rozciąganie



Rys. 6. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania wytrzymałości na ściskanie



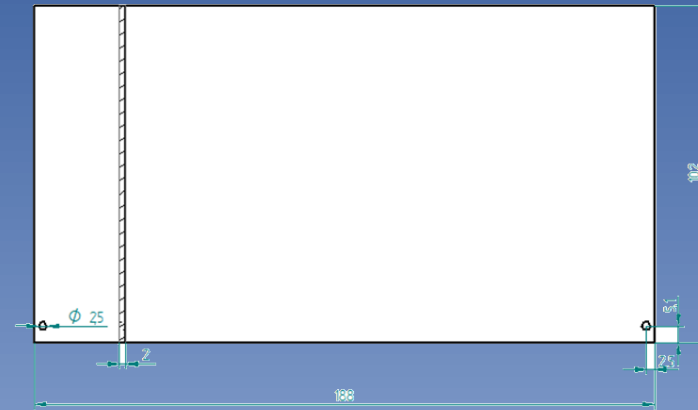
Rys. 7. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania wytrzymałości na zginanie



Rys. 8. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania twardości

➤ Plan przygotowania połączeń klejowych:

- Cięcie arkuszy blachy
- Nawiercanie otworów ustalających długość zakładki
- Przygotowanie powierzchni płyt przeznaczonych do klejenia
- Składanie paneli
- Klejenie paneli
- Cięcie klejonych paneli na pojedyncze próbki
- Kontrola jakości

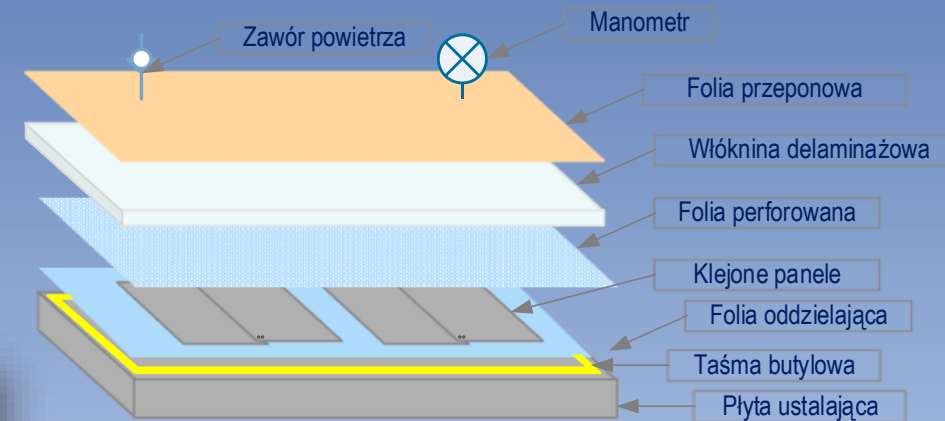


Rys. 9. Wycięty arkusz blachy EN AW 2024 T3 przeznaczony do klejenia



Rys. 11. Widok sklejonych próbek w worku próżniowym

Norma ASTM D1002



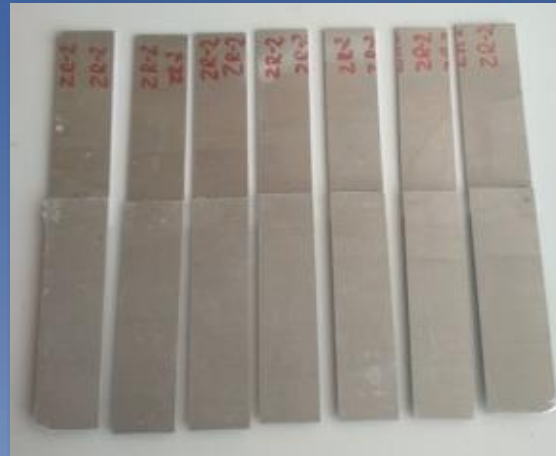
Rys. 10. Schemat ułożenia elementów worka próżniowego, w którym klejono panele

Metodyka badań

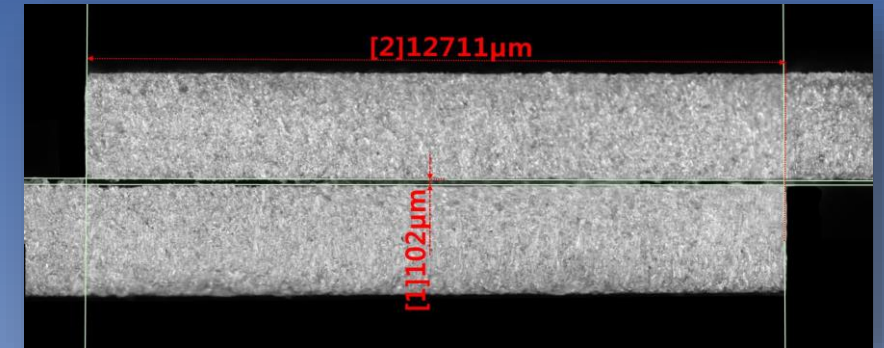


➤ Plan przygotowania połączeń klejowych:

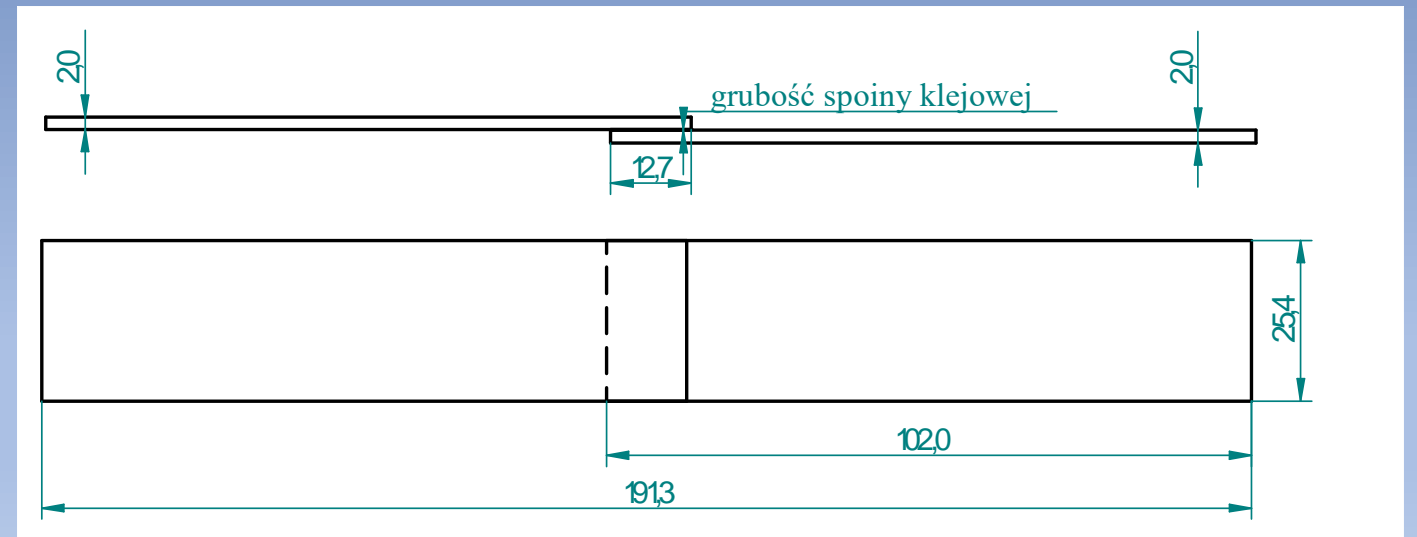
- Cięcie arkuszy blachy
- Nawiercanie otworów ustalających długość zakładki
- Przygotowanie powierzchni płyt przeznaczonych do klejenia
- Składanie paneli
- Klejenie paneli
- Cięcie klejonych paneli na pojedyncze próbki
- Kontrola jakości



Rys. 12. Pojedyncze próbki wycięte z panela



Rys. 13. Przykładowe zdjęcia próbek połączeń zakładkowych wykonanych za pomocą mikroskopu Keyence VHX-5000



Rys. 14. Jednozakładkowe połączenia użyte w badaniach wg normy ASTM D1002

Wyniki badań

Badania wpływu sposobu modyfikacji na właściwości mechaniczne kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Udarność [kJ/m ²]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartyłowy	Wariancja	Odchylenie standardowe
E5/PAC/100:80	54,03	53,67	3,77	5,72	2,39
E5/PAC/ZR2/100:80:1	19,91	19,45	1,14	1,46	1,21
E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	33,31	33,27	3,90	7,50	2,74
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	10,13	9,62	0,75	1,81	1,34

Tabela 2. Wyniki badania udarności kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartyłowy	Wariancja	Odchylenie standardowe
E5/PAC/100:80	53,86	54,44	2,38	9,61	3,10
E5/PAC/ZR2/100:80:1	55,70	55,79	2,61	3,61	1,90
E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	54,91	54,88	1,92	4,47	2,11
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	46,79	46,35	0,85	0,97	0,99

Tabela 3. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych

Wyniki badań



Badania wpływu sposobu modyfikacji na właściwości mechaniczne kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Wytrzymałość na ściskanie σ_c [MPa]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartyłowy	Wariancja	Odchylenie standardowe
E5/PAC/100:80	71,72	73,79	3,09	15,24	3,90
E5/PAC/ZR2/100:80:1	76,17	76,41	1,18	0,56	0,75
E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	77,04	77,41	1,28	0,90	0,95
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	81,43	80,88	2,28	1,67	1,29

Tabela 4. Wytrzymałość na ściskanie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Wytrzymałość na zginanie σ_f [MPa]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartyłowy	Wariancja	Odchylenie standardowe
E5/PAC/100:80	81,92	81,73	3,97	4,01	2,00
E5/PAC/ZR2/100:80:1	74,47	74,29	2,45	1,60	1,26
E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	79,29	79,67	1,10	0,70	0,84
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	74,35	75,34	4,14	12,52	3,54

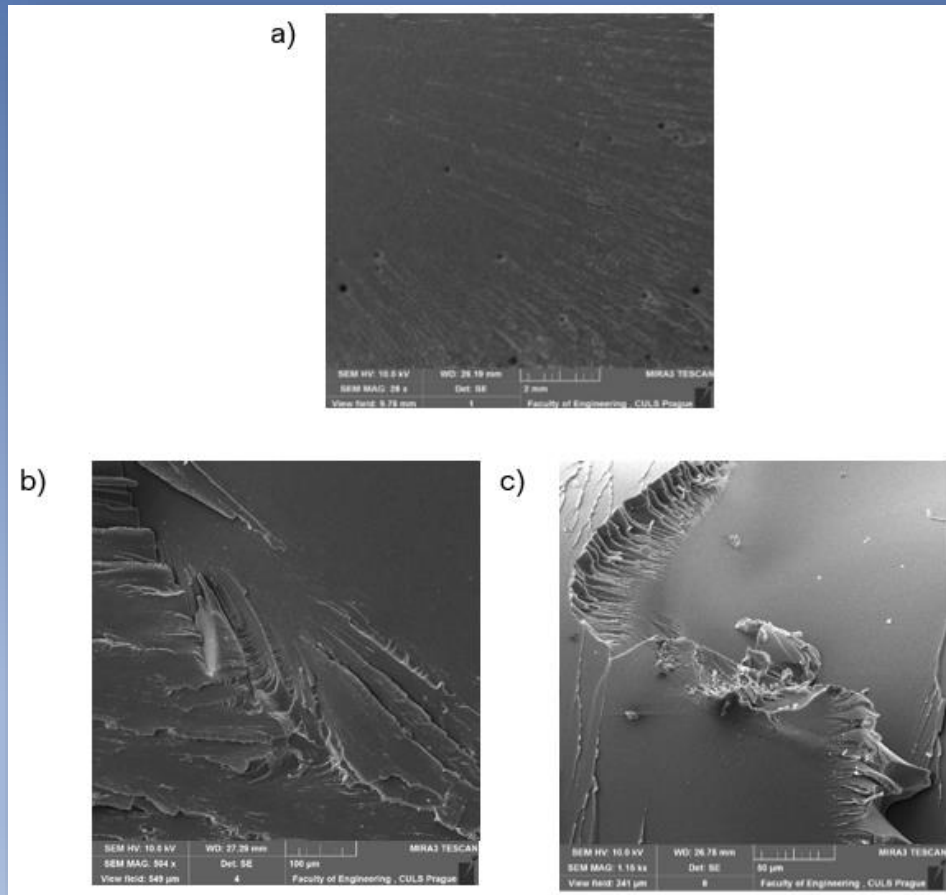
Tabela 5. Wytrzymałość na zginanie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Twardość [°ShD]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartyłowy	Wariancja	Odchylenie standardowe
E5/PAC/100:80	72,02	72,10	0,60	0,30	0,55
E5/PAC/ZR2/100:80:1	73,54	73,60	0,20	0,16	0,40
E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	76,60	76,50	0,90	0,44	0,66
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	84,26	84,20	0,70	0,14	0,38

Tabela 6. Wyniki badania twardości kompozycji klejowych

Wyniki badań

Badania wpływu sposobu modyfikacji na strukturę kompozycji klejowych

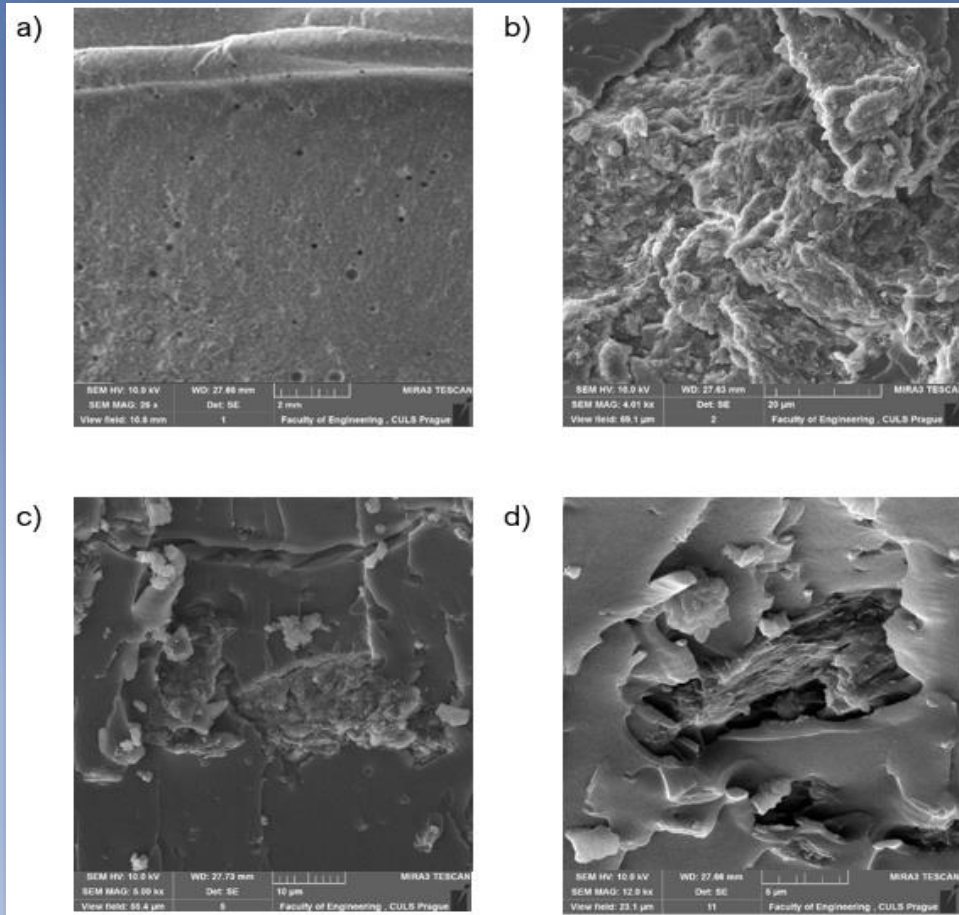


Niemodyfikowana kompozycja klejowa charakteryzuje się jednorodną, litą strukturą. Na powierzchni widoczne są nieliczne pęcherze gazowe, a przełom jest miękki i ciągnący się.

Rys. 15. Mikrofotografia SEM niemodyfikowanej kompozycji klejowej E5/PAC/100:80:
a) powiększenie 28 x,
b) powiększenie 504 x,
c) powiększenie 1 150 x

Wyniki badań

Badania wpływu sposobu modyfikacji na strukturę kompozycji klejowych



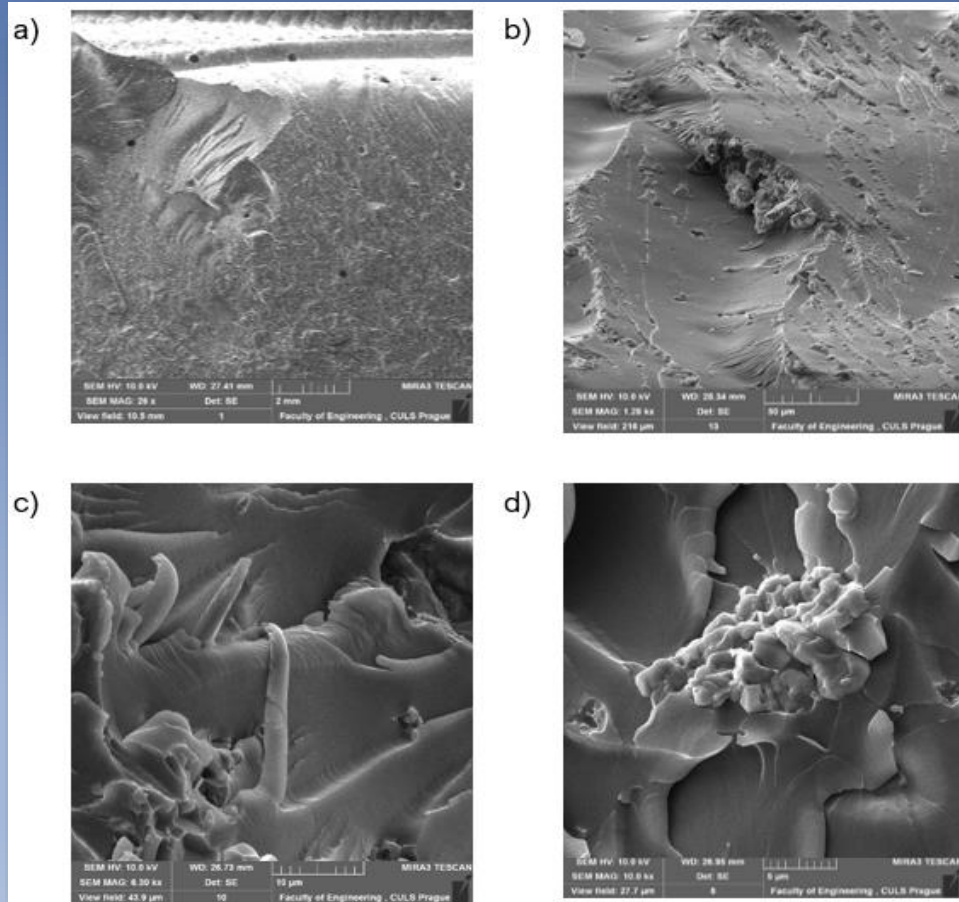
Silna interakcja napełniacza z osnową.
W strukturze kompozycji występuje dobra
zwilżalność na powierzchni międzyfazowej.
Można zaobserwować także duże zróżnicowanie
wielkości cząsteczek napełniacza, o
nieregularnym, płytkowym kształcie.

Rys. 16. Mikrofotografia SEM kompozycji
modyfikowanej 1% NanoBentu ZR2 –
E5/PAC/ZR2/100:80:1:

- a) powiększenie 26 x,
- b) powiększenie 4 010 x,
- c) powiększenie 7 000 x,
- d) powiększenie 12 000 x

Wyniki badań

Badania wpływu sposobu modyfikacji na strukturę kompozycji klejowych



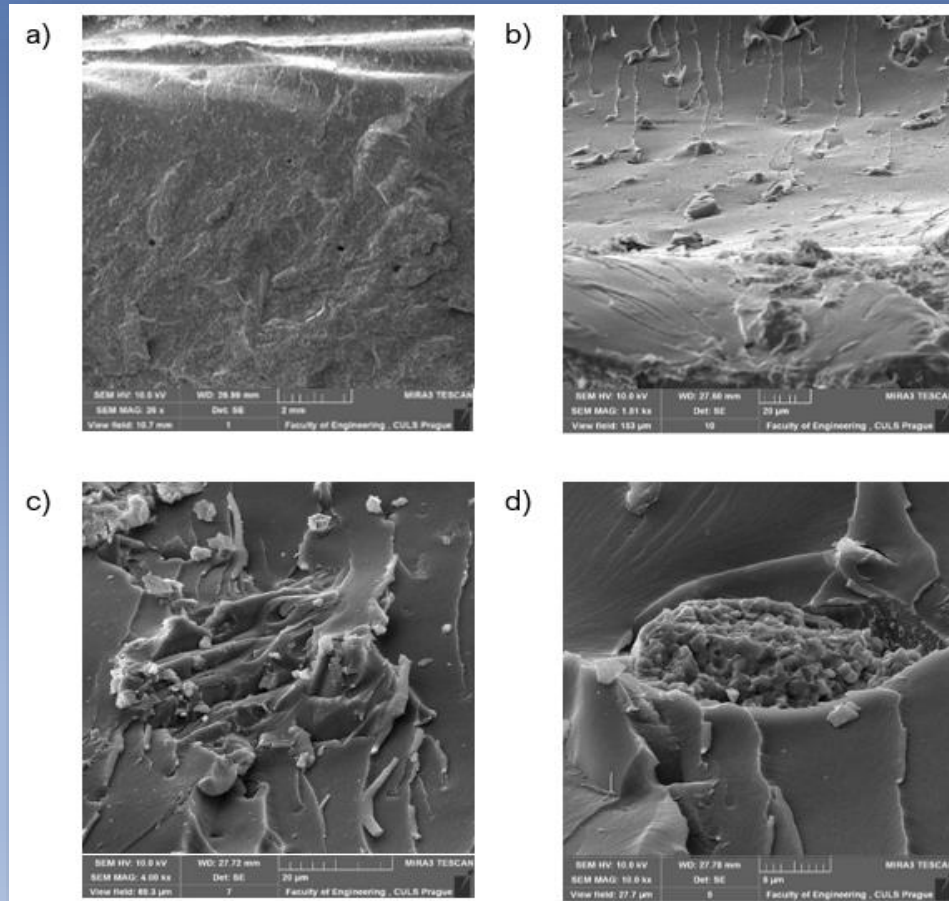
Dobra zwilżalność na styku napełniacza i matrycy, która wynika z interakcji napełniacza z osnową.
Zauważyć również można nierównomierny rozkład napełniacza w matrycy.

Rys. 17. Mikrofotografia SEM kompozycji modyfikowanej 5% węglanu wapnia – E5/PAC/CaCO₃/100:80:5:

- a) powiększenie 26 x,
- b) powiększenie 1 280 x,
- c) powiększenie 6 300 x,
- d) powiększenie 10 000 x

Wyniki badań

Badania wpływu sposobu modyfikacji na strukturę kompozycji klejowych



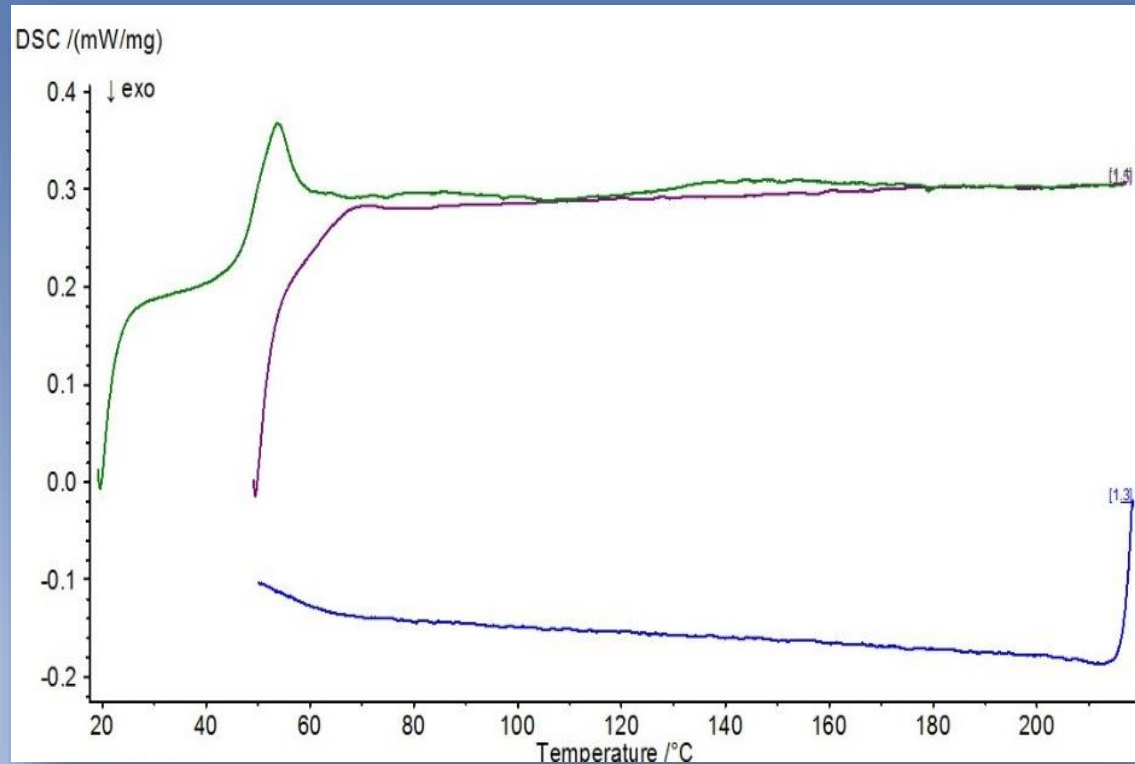
Dobra zwilżalność napełniacza w żywicy.
Dochodzi do rozwarstwienia części
pyłowego napełniacza węglowego
w matrycy.

Rys. 18. Mikrofotografia SEM kompozycji
modyfikowanej 20% węgla aktywnego –
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20:

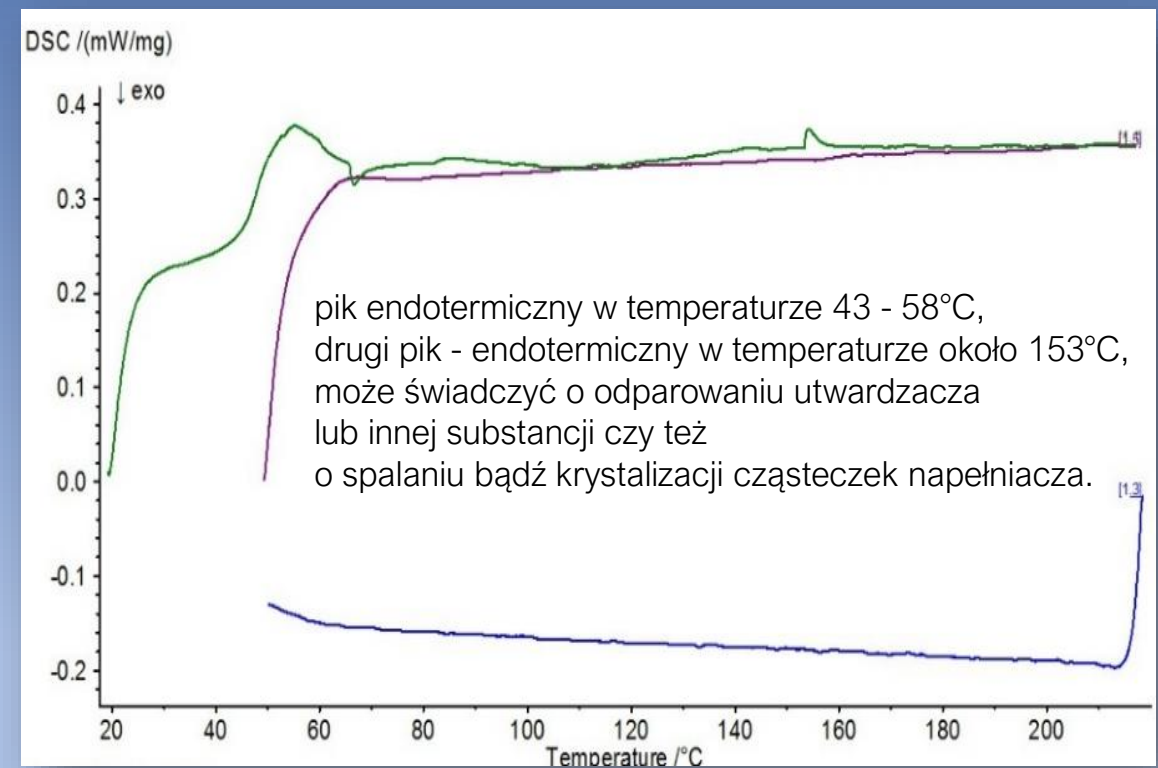
- a) powiększenie 26 x,
- b) powiększenie 1 810 x,
- c) powiększenie 4 000 x,
- d) powiększenie 10 000 x

Wyniki badań

Badania wpływu sposobu modyfikacji na właściwości cieplne kompozycji klejowych



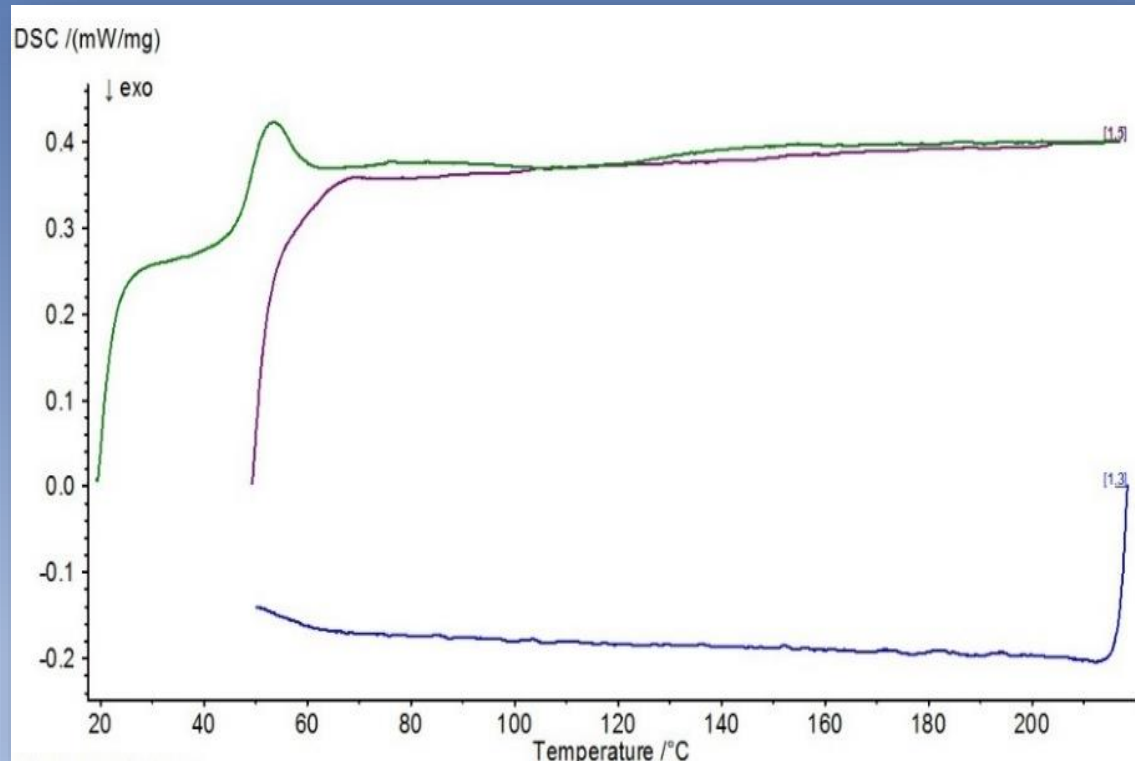
Rys. 19. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/100:80



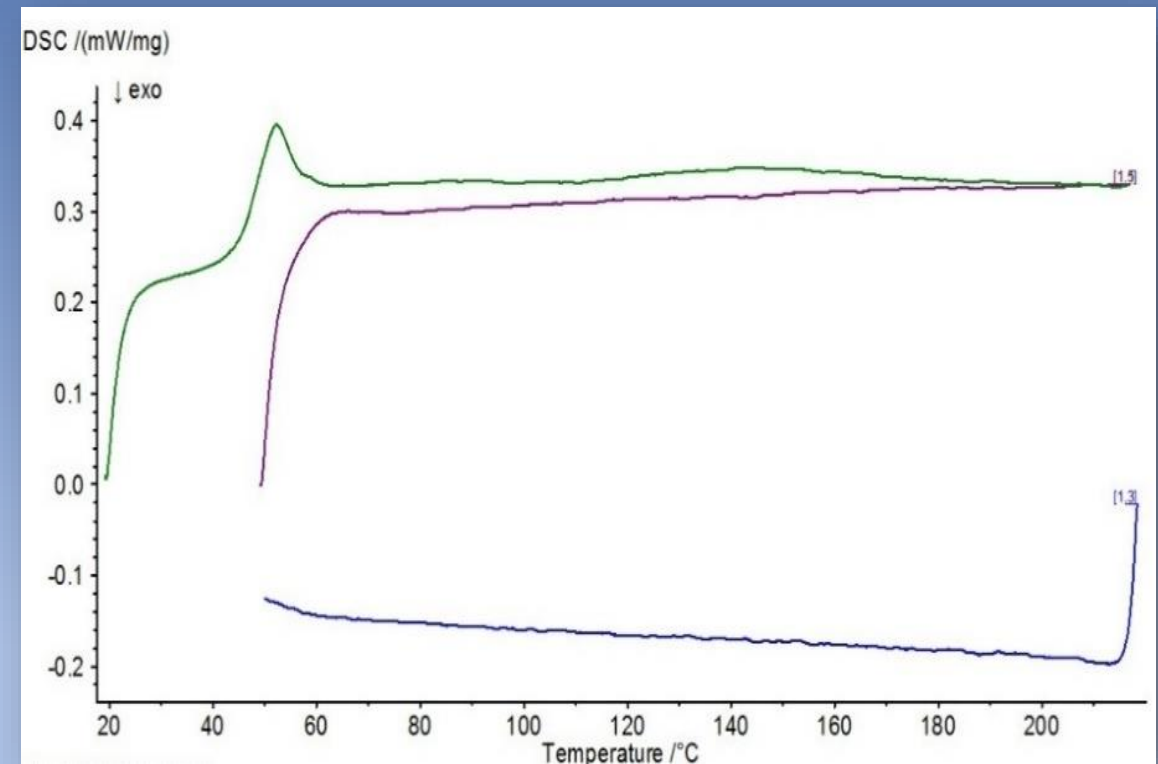
Rys. 20. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/ZR2/100:80:1

Wyniki badań

Badania wpływu sposobu modyfikacji na właściwości cieplne kompozycji klejowych



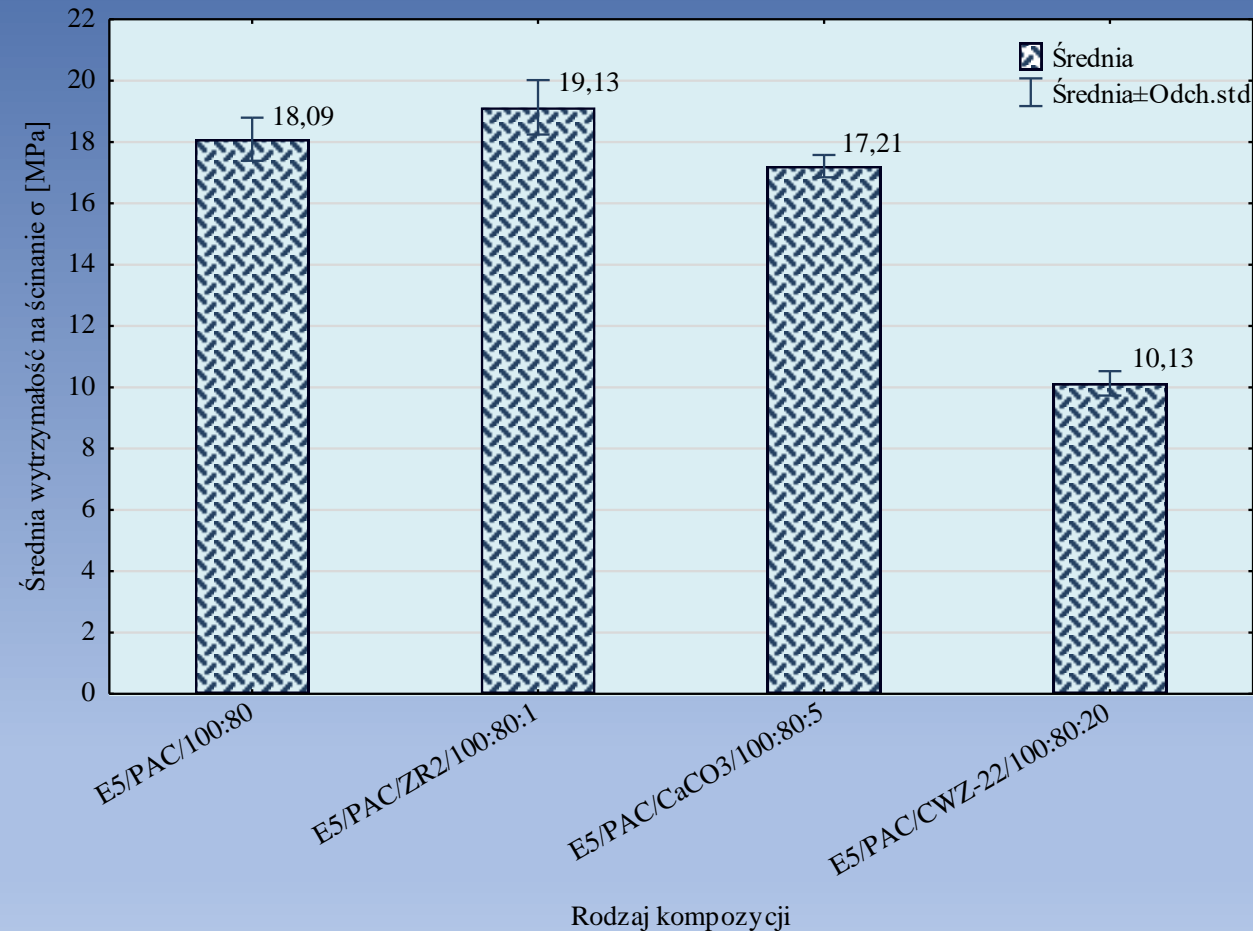
Rys. 21. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/CaCO₃/100:80:5



Rys. 22. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/CWZ-22/100:80:20

Wyniki badań

Badania właściwości wytrzymałościowych połączeń klejowych blach ze stopu aluminium



Wyniki badań

Badanie korelacji pomiędzy właściwościami mechanicznymi kompozycji klejowej a wytrzymałością połączeń klejowych

Równanie regresji wielorakiej określające wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych na podstawie właściwości kompozycji klejowej

$$\sigma = 0,9807 \cdot \sigma_m - 35,65 \pm 0,96$$

gdzie:

σ – wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych,

σ_m – wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowej

N = 4	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: Wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu R= ,98123447 R^2= ,96282108 Popraw. R2= ,94423163 F(1,4)=51,794 p<,01877 Błąd std. estymacji: ,96454					
	b*	Bł. std. z b*	b	Bł. std. z b	t (2)	p
W. wolny			-35,6	7,212	-4,942	0,038
Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowej σ_m [MPa]	0,981	0,136	0,98	0,136	7,196	0,018
Wytrzymałość na ściskanie kompozycji klejowej	-0,807	0,417	-0,82	0,428	-1,935	0,192
Wytrzymałość na zginanie kompozycji klejowej R_t [MPa]	0,446	0,632	0,488	0,691	0,705	0,553

Legenda:

b^* – standaryzowane współczynniki regresji,

Bł. std. z b^* – błąd standardowy współczynników b^* ,

b – współczynniki a_0 oraz a_1 równania regresji $\hat{y}_i = a_1x + a_0 + u_i$,

Bł. std. z b – błąd standardowy obliczonych współczynników,

$t(2)$ – iloraz $b/(Bł. std. z b)$

p – komputerowy poziom istotności współczynników.

Wnioski

1. Cel naukowy

Określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji epoksydowych napełniaczami na ich wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe, a także na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych

- Modyfikacja kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza PAC 1% napełniacza NanoBent ZR2 wpływa na wzrost wytrzymałości na rozciąganie, ściskanie oraz twardości kompozycji klejowej w porównaniu z kompozycją niemodyfikowaną. Dodatek montmorylonitu wpływa na obniżenie wytrzymałości na zginanie i udarność.
- Modyfikacja kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza PAC napełniaczem CaCO_3 w ilości 5% wpływa na wzrost wytrzymałości na rozciąganie, ściskanie oraz twardości tej kompozycji klejowej w porównaniu z kompozycją niemodyfikowaną. Dodatek węglanu wapnia wpływa na obniżenie wytrzymałości na zginanie oraz udarność. Jednak analiza statystyczna wykazała, że obniżenie wytrzymałości na zginanie jest statystycznie nieistotne w porównaniu z kompozycją referencyjną.
- Modyfikacja kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza PAC napełniaczem CWZ-22 w ilości 20% wpływa na wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz twardości kompozycji klejowej w porównaniu z kompozycją referencyjną. Dodatek węgla aktywnego wpływa na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i udarność w stosunku do kompozycji niemodyfikowanej.

Wnioski

1. Cel naukowy

Określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji epoksydowych napełniaczami na ich wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe, a także na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych

- Mikrofotografie SEM wykazały, że wszystkie stosowane w badaniach napełniacze wykazują dobrą interakcję z matrycą w postaci żywicy epoksydowej. Jest to podstawowym założeniem sukcesu modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej. Jednak mimo tego zaobserwowano również, że napełniacze wykazują tendencję do tworzenia niewielkich aglomeratów. Występuje nierównomierny rozkład napełniacza w matrycy, co jest zjawiskiem typowym w przypadku kompozycji poddawanych fizycznej modyfikacji napełniaczami cząsteczkowymi. W następstwie jednak może to się przyczyniać do uzyskiwania niejednorodnej struktury kompozycji klejowych w stanie utwardzonym traktowanych jako tworzywo konstrukcyjne. Wynika stąd więc konieczność dalszych prac nad doskonaleniem sposobów mieszania kompozycji.

Wnioski

1. Cel naukowy

Określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji epoksydowych napelniaczami na ich wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe, a także na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych

- Analiza DSC wykazała, że wszystkie kompozycje charakteryzowały się stabilnością termiczną.
- Modyfikacja kompozycji klejowej E5/PAC/100:80 miała wpływ na wytrzymałość doraźną połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3.
 - Dodatek 1% montmorylonitu ZR2 spowodował wzrost średniej wytrzymałości połączeń klejowych o 5,7% w porównaniu z klejem niemodyfikowanym.
 - Dodatek 5% CaCO_3 spowodował spadek średniej wytrzymałości połączeń klejowych o 4,8% w porównaniu z kompozycją referencyjną. Jednak przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że jest to różnica statystycznie nieistotna przy założonym poziomie istotności wyników $\alpha = 0,05$.
 - W przypadku kompozycji modyfikowanych węglem aktywnym, wprowadzenie 20% dodatku CWZ-22 spowodowało obniżenie o 44% średniej wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych w porównaniu ze średnią wytrzymałością kompozycji referencyjnej.

Wnioski

2. Cel naukowy

Określenie korelacji pomiędzy właściwościami zmodyfikowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, a wytrzymałością połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami

- W kontekście prognozy wytrzymałości połączeń klejowych na podstawie właściwości kompozycji klejowych, przeprowadzone analizy wykazały istnienie silnej korelacji pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie kompozycji klejowej a wytrzymałością na ścinanie połączeń klejowych wykonanych przy użyciu tych kompozycji. Wyznaczenie takiej zależności umożliwia prognozowanie wytrzymałości połączeń klejowych na podstawie właściwości wytrzymałościowych kompozycji klejowych, bez konieczności przeprowadzania niszczących prób wytrzymałościowych. Jednak należy uwzględnić, że zależność ta jest właściwa dla kompozycji klejowych i połączeń klejowych wykonanych według technologii przedstawionej w pracy.



Podsumowanie

Rezultaty przeprowadzonych badań przyczyniły się do lepszego poznania wpływu modyfikacji fizycznej klejów poprzez wykorzystanie różnych napełniaczy na właściwości zarówno kompozycji klejowych, jak i połączeń klejowych.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ !!!

*Badania wpływu modyfikacji kompozycji epoksydowych
napętniaczami na wybrane właściwości połączeń klejowych*

POLITECHNIKA LUBELSKA
Katedra Podstaw Inżynierii Produkcji
dr inż. Izabela Miturska-Barańska

Projekt „Politechnika Lubelska – Regionalna Inicjatywa Doskonałości”
– finansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego



Ministerstwo
Nauki
i Szkolnictwa
Wyższego

