

Anna RUDAWSKA¹, Filip CELEJEWSKI¹, Izabela MITURSKA¹, Beata KOWALSKA²

¹ dr hab. inż. Anna Rudawska, prof. PL, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: a.rudawska@pollub.pl

¹ inż. Filip Celejewski, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: fcelejewski@onet.eu

¹ mgr inż. Izabela Miturska, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: i.miturska@pollub.pl

² dr hab. inż. Beata Kowalska, prof. PL, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, e-mail: b.kowalska@pollub.pl

Wytrzymałość połączeń klejowych po różnym czasie sezonowania

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono wybrane zagadnienia związane z określeniem wpływu czasu utwardzania i sezonowania różnych klejów epoksydowych na wytrzymałość połączeń klejowych. Kleje epoksydowe stanowiły trzy rodzaje kompozycji klejowych, zawierające żywicę epoksydową Epidian 53 oraz utwardzacz: PAC, Z1 lub TFF. Kleje te wykorzystano do wykonania połączeń klejowych jednozakładkowych blach ze stali nierdzewnej 1H18N9T. Proces utwardzania przeprowadzono na zimno, jednostopniowo w temperaturze otoczenia $21 \pm 1^\circ\text{C}$ i wilgotności 31% w ciągu 7 dni. Czas sezonowania wynosił 14 i 28 dni, natomiast próbki utwardzone w czasie 7 dni stanowiły próbki referencyjne. Następnie przeprowadzono badania niszczące, podczas których określono wytrzymałość na ścinanie. Wykazano, że czas utwardzania w temperaturze otoczenia, wynoszący 7 dni, jest czasem wystarczającym do uzyskania odpowiednio wysokiej wytrzymałości na ścinanie.

Słowa kluczowe: żywica epoksydowa, klej, wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych, utwardzanie, sezonowanie, połączenia jednozakładkowe

THE ADHESIVE JOINTS STRENGTH AFTER VARIOUS TIMES OF SEASONING

Abstract: In this paper are shown the selected issues related to the determination of the effect of curing and seasoning time of various epoxy adhesives on the adhesive joints strength. The three types of adhesive compounds base on Epidian 53 epoxy resin and hardener: PAC, Z-1 or TFF were tested. These adhesives were used to manufacture the single-lap adhesive joints of 1H18N9T stainless steel sheets. The curing process was carried out in the cold conditions, at one-step process during 7 days in ambient temperature $21 \pm 1^\circ\text{C}$ and 31% of moisture. Seasoning of adhesive joints took 14 and 28 days, the samples hardened during the 7 days were the reference specimens. Then the destructive tests were carried out. During the test the shear strength of adhesive joints samples were defined. It was noted that curing time at ambient temperature during 7 days is sufficient to obtain respectively high strength.

Key words: epoxy resin, adhesive, adhesive joints shear strength, curing, seasoning, single-lap joints

1. WPROWADZENIE

W rozwoju nowoczesnych konstrukcji budowlanych, samochodowych czy lotniczych technologia klejenia stała się niezwykle ważna. Stosując tę formę łączenia, można nie tylko zespalać elementy, ale także regenerować te, które zostały uszko-

zione, przez co zmniejszają się koszty napraw. Klejenie znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, takich jak, m.in. budowlanym, czy samochodowym, a zwłaszcza w lotnictwie, w którym ograniczenie masy poszczególnych elementów jest bardzo ważne, a stosowanie innych metod spajania byłoby mniej korzystne [1].

Istnieje wiele różnych rodzajów klejów, wśród których bardzo duże znaczenie odgrywają kleje epoksydowe [2–5]. Szeroka gama żywic i utwardzaczy umożliwia przygotowanie kompozycji klejowej najbardziej odpowiedniej dla danej aplikacji, do łączenia różnorodnych materiałów, eksploatowanych w różnych warunkach [2,6,7]. Kleje epoksydowe mogą służyć do łączenia materiałów o odmiennych właściwościach chemicznych oraz mechanicznych oraz stanowić alternatywny sposób ich spajania [8].

Istotnym elementem podczas wykonywania połączeń klejowych jest proces utwardzania spoiny klejowej, zależny przede wszystkim od rodzaju kleju, który wpływa na wybór parametrów procesu utwardzania: temperaturę, czas, naciski. Temperatura utwardzania określa sposób utwardzania, który może być przeprowadzany na zimno, ciepło lub na gorąco, a także może być realizowany jednostopniowo, dwustopniowo lub trzystopniowo. Proces utwardzania jest przedmiotem licznych badań [2,8–12].

W przypadku klejów epoksydowych proces utwardzania żywicy epoksydowej jest reakcją grup epoksydowych i wodorotlenowych cząsteczek żywicy z reaktywnymi grupami funkcyjnymi utwardzaczy. Rodzaj zastosowanego utwardzacza determinuje właściwości końcowe kompozycji klejowych [2,4].

Istotą przeprowadzonych badań było wykazanie wpływu czasu sezonowania różnych klejów epoksydowych na wytrzymałość połączeń klejowych. W tym celu zostały przygotowane połączenia klejowe wykonane za pomocą klejów epoksydowych, na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 z jednym z trzech różnych utwardzaczy: PAC, Z1 lub TFF. Utwardzanie przeprowadzono w czasie 7 dni, po którym zastosowano sezonowanie próbek przez 14 i 28 dni. Następnie przeprowadzono badania niszczące, podczas których określono wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych. Wykazano, że rodzaj utwardzacza, zastosowanego do kompozycji klejowej epoksydowej istotnie wpływa na wytrzymałość połączeń klejowych.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. CHARAKTERYSTYKA ZASTOSOWANYCH KOMPONENTÓW

Do wykonania połączeń klejowych wykorzystano trzy kompozycje klejowe zawierające żywicę epoksydową Epidian 53 i utwardzacz: PAC, Z1 lub TFF. W tabeli 1 przedstawiono proporcje zastosowanych utwardzaczy względem masy żywicy epoksydowej [13,14] oraz oznaczenia kompozycji klejowych stosowane w dalszej części pracy.

Tabela 1. Kleje zastosowane w badaniach

Table 1. Adhesives used in tests

Żywica	Stosunek masowy żywica epoksydowa: utwardzacz	Utwardzacz	Oznaczenie kleju
Epidian 53	100:80	PAC	53/PAC/100:80
	100:10	Z1	53/Z-1/100:10
	100:22	TFF	53/PF/100:22

Zaproponowane proporcje masowe wynikają z proponowanych przez producenta żywic i utwardzaczy danych [13,14]. W przypadku kompozycji klejowej na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 z utwardzaczem Z1 lub TFF są to jedyne zalecane proporcje masowe żywicy

epoksydowej i utwardzacza. Dla kompozycji klejowej na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 i utwardzacza PAC została przyjęta maksymalna zalecana proporcja (100:80) poparta także wcześniejszymi badaniami [15].

Epidian 53 to żywica epoksydowa Epidian 5 modyfikowana styrenem (15 części masowych styrenu na 100 części masowych żywicy) [2,13]. Jest klarowną lepłą cieczą o barwie od jasnożółtej do żółtej, o charakterystycznym zapachu styrenu. Epidian 53 stosuje się do przygotowania klejów do klejenia, a także do wykonywania laminatów z włókna szklanego. Ze względu na doskonałe właściwości elektroizolacyjne stosuje się ją również do zalewania kondensatorów, oporników, złącz, końcówek kablowych.

Utwardzacz PAC (poliaminoamid C) jest otrzymywany przez polimeryzację kondensacyjną poliaminy z dimerami estrów metylowych nienasyconych kwasów tłuszczowych. Stosowany jest głównie do modyfikacji i utwardzania żywic epoksydowych. Kompozycje żywic epoksydowych z utwardzaczem PAC znajdują zastosowanie w łączeniu elementów podatnych na odkształcanie (sklejanie cienkich blach). Utwardzacz ten charakteryzuje się zapachem aminy oraz bursztynowym kolorem [2,14].

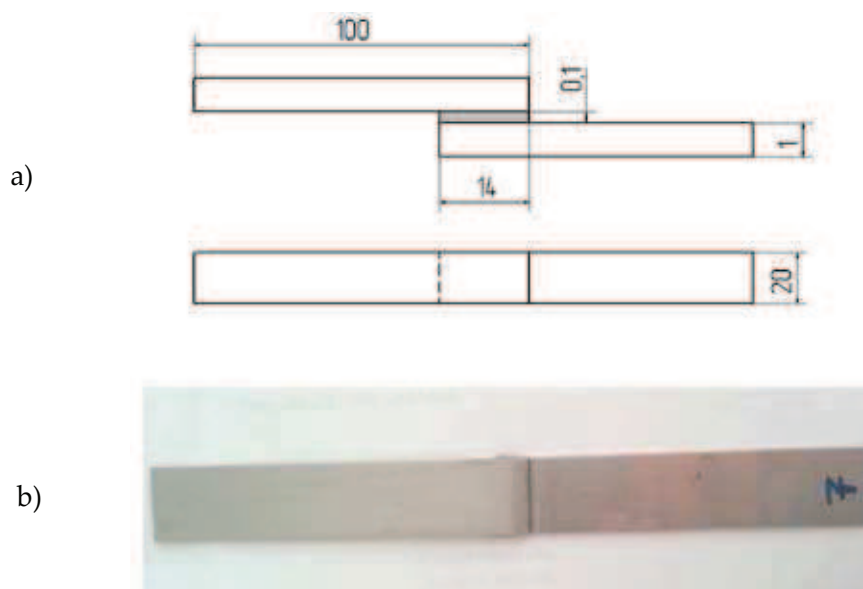
Utwardzacz Z1 (trietylenotetramina) jest oleistą cieczą o zapachu aminy i jasnożółtej

barwie. Stosowany jest do utwardzania żywic epoksydowych na zimno (już w temperaturze pokojowej). Powinien być mieszany w ilości stechiometrycznej. Nadmiar utwardzacza powoduje zmniejszenie właściwości fizycznych połączenia [2,14].

Utwardzacz TFF jest cieczą o barwie od jasnożółtej do brązowej, o charakterystycznym zapachu aminy. Stosowany jest do utwardzania żywic epoksydowych wykorzystywanych w budownictwie, gdzie prowadzi się prace w warunkach obniżonej temperatury i dużej wilgotności. Ze względu na dużą reaktywność utwardzacza należy przygotować mieszaninę w proporcjach, które wykorzystają się w ciągu kilku minut [2,14].

2.2. TECHNIKA WYTWORZENIA POŁĄCZEŃ

W badaniach wykorzystano połączenia jednozakładkowe wykonane ze stali wysokostopowej – nierdzewnej kwasoodpornej chromowo–niklowo–tytanowej 1H18N9T, które przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Połączenie klejowe wykorzystane w badaniu: a) schematyczny rysunek połączenia zakładkowego, b) zdjęcie próbki do badań wytrzymałości na ścinanie

Fig. 1. The combination of the adhesive used in this study: a) schematic drawing of a lap joint, b) photo of the sample to test the shear strength

Sposób przygotowania powierzchni blach ze stali nierdzewnej 1H18N9T polegał na obróbce mechanicznej za pomocą ściernego narzędzia nasypowego w postaci papieru ściernego P320, dzięki któremu zwiększono powierzchnię geometryczną powierzchni łączonych próbek. Obróbka ta polegała na wykonaniu na każdej powierzchni próbek trzydziestu okrężnych ruchów. Wpływa ona korzystnie na zwiększenie wytrzymałości połączeń klejowych [16,17]. Następnie odłuszczone elementy klejone poprzez dwukrotne naniesienie acetonu na ich powierzchnie i pozostawienie do wyschnięcia.

W celu wykonania zaplanowanych badań przygotowano 9 serii po 6 próbek połączeń klejowych każda, stanowiących: 3 kompozycje klejowe utwardzane przez 7 dni, 3 kompozycje sezonowane przez 14 dni i 3 kompozycje sezonowane przez 28 dni. Wszystkie próbki połączeń klejowych początkowo były utwardzane przez 7 dni, a następnie stosownie do wariantu badawczego zastosowano sezonowanie przez 14 oraz 28 dni. Sezonowanie przeprowadzono w komorze klimatycznej Espec SH 661.

W tabeli 2 przedstawiono warunki w jakich zostały wykonane połączenia klejowe.

Tabela 2. Warunki wykonywania połączeń i badań

Table 2. Conditions for jointing and research

Rodzaj kleju	53/PAC/100:80	53/Z-1/100:10	53/PF/100:22
Czas utwardzania		7 dni	
Temperatura otoczenia		22±2°C	
Wilgotność		32±2%	
Masa obciążników		1,5 kg	
Czas sezonowania		14 dni 28 dni	

Ostatnim etapem wykonywanego eksperymentu było poddanie próbek badaniom mechanicznym, w celu określenia wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych. Badania zostały wykonane na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z150, zgodnie z normą DIN EN 1465, w temperaturze otoczenia: 21±1°C i wilgotności względnej 31%. Prędkość badania wynosiła 5 mm/min [18].

3. WYNIKI BADAŃ

Zestawienie porównawcze otrzymanych trzech serii wyników badań zamieszczono za rys. 2, uwzględniając zarówno czasy utwardzania i sezonowania oraz rodzaj kleju.

Największe wartości wytrzymałości na ścinanie po 7 dniach utwardzania uzyskano dla próbek wykonanych z użyciem kleju na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 utwardzonej

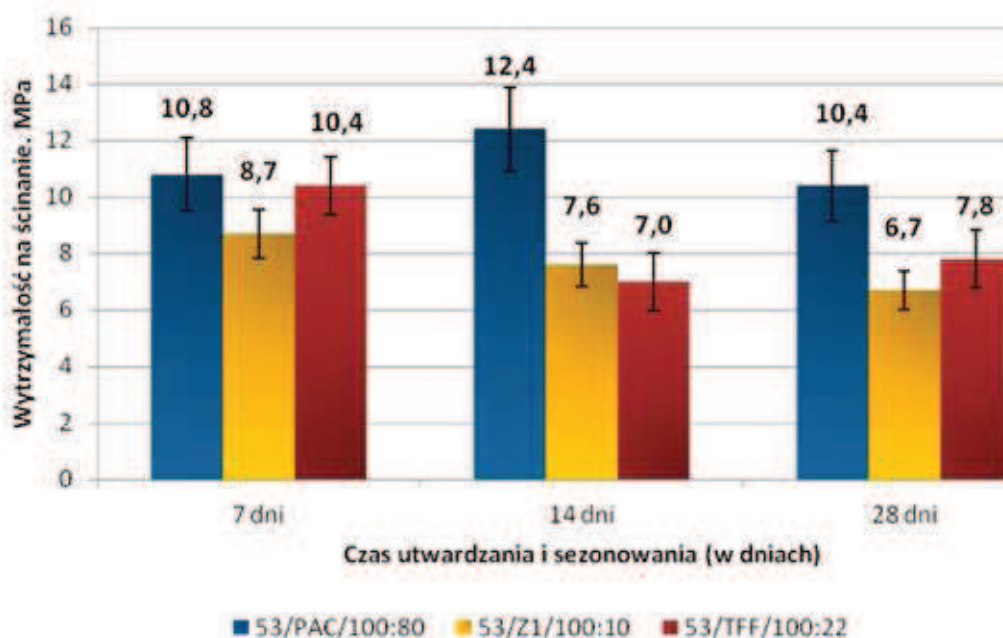
PAC (10,8 MPa). Podobną wytrzymałością charakteryzują się połączenia wykonane klejem 53/TFF/100:22 (10,4 MPa). Zestawiając wyniki badań wytrzymałościowych połączeń poddanych 14 dniom sezonowania zauważono, że największą wytrzymałością na ścinanie w tej grupie charakteryzowały się połączenia wykonane za pomocą kleju 53/Z1/100:10, która wyniosła 12,4 MPa, zaś w przypadkach połączeń sklejonnych pozostałymi klejami: 53/Z-1/100:10 oraz 53/100:22, otrzymano wytrzymałości na ścinanie o zbliżonej wartości, odpowiednio: 7,6 MPa oraz 7,0 MPa.

Porównując wyniki badań wytrzymałości połączeń klejowych sezonowanych przez 28 dni, zauważono, że największą wytrzymałość na ścinanie uzyskały elementy połączone za pomocą kleju 53/PAC/100:80 (10,4 MPa). W przypadku próbek sklejonnych klejem przygotowanym na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 z utwardzaczem Z1 oraz TFF, które poddano

badaniom na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z150 po 14 dniach, wytrzymałość na ścinanie kształtuje się na podobnym poziomie. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że po 28 dniach sezonowania najmniejszą wytrzymałością (6,7 MPa) charakteryzują się połączenia klejowe wykonane z użyciem kleju 53/Z1/100:10.

W przypadku kleju 53/PAC/100:80 badania wykazały, że największą wytrzymałość na ścinanie uzyskano dla połączeń klejowych, których czas sezonowania wyniósł 14 dni (12,4 MPa).

Analizując wyniki badań w przypadku kleju 53/Z1/100:10 zauważono tendencję do zmniejszania się wartości wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych wraz ze wzrostem czasu sezonowania. Na podstawie analizy wyników dla kleju 53/TFF/100:22 wynika, że największą wytrzymałość na ścinanie charakteryzują się połączenia, których czas utwardzania wyniósł 7 dni (10,4 MPa). Próbkę połączeń klejowych, które zostały poddane badaniom wytrzymałościowym po 14 i 28 dniach sezonowania uzyskały wartości na zbliżonym do siebie poziomie (7,0 MPa oraz 7,8 MPa).



Rys. 2. Porównanie wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych wykonanych za pomocą kleju na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 z utwardzaczem PAC, Z1 lub TFF

Fig. 2. Comparison of shear strength of adhesive bonds made using the adhesive epoxy resin Epidian 53 and a hardener PAC, Z1 or TFF

Podsumowując zauważono, że w większości badanych wariantach najmniejsze wartości wytrzymałości osiągnęły połączenia wykonane za pomocą kleju 53/Z1/100:10. Jest to klej charakteryzujący się większą sztywnością w stosunku do pozostałych zastosowanych kompozycji klejowych.

Analizując charakter zniszczenia połączeń

klejowych zauważono w prawie wszystkich przypadkach zniszczenia adhezyjno-kohezyjne – przebiegały one bowiem w miejscu kontaktu kleju z powierzchnią blachy stalowej, jaki i w samej spoinie klejowej. Może świadczyć to o poprawnym doborze sposobu przygotowania powierzchni, jak i przygotowaniu kleju.

4. PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań odnoszą się do badanych połączeń klejowych jednozakładkowych stali nierdzewnej kwasoodpornej 1H18N9T, wykonanych za pomocą trzech rodzajów klejów, uwzględniając czas utwardzania na zimno (w temperaturze otoczenia) oraz dwa warianty sezonowania. Na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono następujące spostrzeżenia:

- połączenia klejowe wykonane za pomocą kleju na bazie żywicy epoksydowej Epidian 53 oraz utwardzacz PAC (53/PAC/100:80) uzyskały największą wytrzymałość na ścinanie spośród wszystkich badanych wariantów połączeń,
- dla danych serii połączeń klejowych w badanym przedziale czasowym wykazano tendencję do zmniejszania się wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych wraz ze wzrostem czasu sezonowania (oprócz kleju 53/PAC:100:80 – 14 dni sezonowania oraz kleju 53/TFF/100:22 – 28 dni sezonowania). Należy jednak podkreślić, iż konieczne są dalsze badania związane z czasem sezonowania, gdyż zauważone zależności nie są takie same dla badanych rodzajów klejów oraz należy wydłużyć czas sezonowania połączeń.
- czas utwardzania w temperaturze otoczenia wynoszący 7 dni jest czasem wystarczającym do uzyskania odpowiednio wysokiej wytrzymałości.

Czas sezonowania jest jednym z czynników wpływającym na wytrzymałość połączeń klejowych, jednak jest on powiązany zarówno z rodzajem kleju, jak i warunkami utwardzania. Wahania wartości temperatury oraz wilgotności, mogą przyczynić się do uzyskania nieco odmiennych wartości wytrzymałości w tej samej serii badawczej.

LITERATURA

1. Kuczmaszewski J.: *Technologia śmigłowców. Teoria i technika klejenia*. Wydawnictwa Uczelniane PL, Lublin 1990.
2. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. WNT, Warszawa 2002 r.
3. Fink J.K.: *Epoxy resin*. Chapter 3 in: *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. A volume in *Plastics Design Library*, 2005.
4. Godzimirski J., Kozakiewicz J., Łunarski J., Zielecki W.: *Konstrukcyjne połączenia klejowe elementów metalowych w budowie maszyn*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1997.
5. Cagle Ch. V.: *Kleje i klejenie*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1977.
6. Ebnesajjad S.: *Adhesives Technology Handbook*, 2 nd edition, William Andrew Publishing, New York, 2008.
7. Brockmann W., Geiß P.L., Kligen J., Schröder B.: *Adhesive Bonding. Materials, Applications and Technology*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
8. Lapique F., Redford K.: *Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive*. *Int J Adhes Adhes* 22, 2002, 337–346.
9. Rudawska A., Czarnota M.: *Selected aspects of epoxy adhesive compositions curing process*. *J Adhes Sci Technol*, 27, 2013, 1933–1950.
10. Jintao W., Zhi-Yang B., Cun-Jin X., Bo-Geng L., Hong F.: *Preparation, curing kinetics, and properties of a novel low-volatile starlike aliphatic-polyamine curing agent for epoxy resins*. *Chemical Engineering Journal* 171, 2011, 357–367.
11. Moranco J.M., Cadenato A., Ramis X., Fernández-Francos X., Salla J.M.: *Thermal curing and photocuring of an epoxy resin modified with a hyperbranched polymer*. *Thermochimica Acta* 510, 2010, 1–8.
12. Yoon I.-N., Lee Y., Kang D., Min J., Won J., Kim M., Kang Y.S., Kim S.-H., Kim J.-J.: *Modification of hydrogenated Bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials*. *Int J Adhes Adhes* 31, 2011, 119–125.
13. <http://www.swiat-kompozytow.pl/karty-techniczne/Epidian53.pdf> (luty, 2015)
14. <http://www.zch.sarzynna.pl/epoksydy/utwardzacze.html> (luty, 2015)
15. Rudawska A., Cimek E., Kowalska B.: *Wybrane aspekty utwardzania kompozycji klejowych epoksydowych*. *Przetwórstwo Tworzyw*, 5, 2012, 495–499.
16. Rudawska A., Kuczmaszewski J.: *Klejenie blach ocynkowanych*. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 2005.
17. Rudawska A.: *Selected aspects of the effect of mechanical treatment on surface roughness and adhesive joint strength of steel sheets*. *Int J Adhes Adhes* 50, 2014, 235–243.
18. DIN EN 1465 Adhesives – Determination of tensile lap-shear strength of bonded assemblies.

Publikację przyjęto do druku 29-02-16