

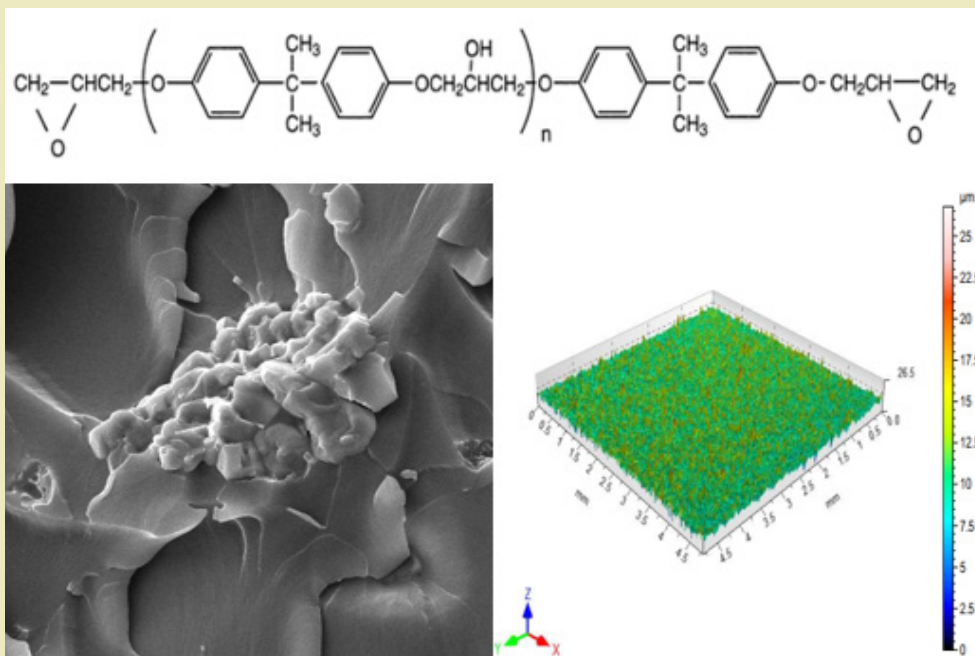


Izabela Miturska-Barańska

Anna Rudawska

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

Badania eksperymentalne



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

Monografie – Politechnika Lubelska



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

Izabela Miturska-Barańska
Anna Rudawska

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



Wydawnictwo
Politechniki Lubelskiej

Lublin 2021

Recenzenci:

dr hab. inż. Marek Rośkiewicz, prof. uczelni, Wojskowa Akademia Techniczna

dr hab. inż. Władysław Zielecki, prof. uczelni, Politechnika Rzeszowska

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

Monografia powstała na podstawie rozprawy doktorskiej autorki „Badania wpływu modyfikacji kompozycji epoksydowych napełniaczami na wybrane właściwości połączeń klejowych”, napisanej pod kierunkiem dr. hab. inż. Anny Rudawskiej prof. uczelni obronionej w 2021 r. na Politechnice Lubelskiej

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2021

ISBN: 978-83-7947-487-5

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

Druk: Soft Vision Mariusz Rajski
www.printone.pl

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

Książka udostępniona jest na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa – na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe (CC BY-SA 4.0)

Nakład: 50 egz.

Spis treści

Spis treści.....	5
Streszczenie	7
Abstract.....	8
Wykaz najważniejszych skrótów i symboli	9
1. Wprowadzenie	11
2. Cele i zakres pracy.....	14
3. Opis prowadzonych badań.....	16
3.1. Składniki kompozycji klejowych stosowanych w badaniach	18
3.1.1. Żywice.....	18
3.1.2. Utwardzacze	20
3.1.3. Napelniacze	22
3.2. Sposób przygotowania kompozycji klejowych.....	25
3.3. Rodzaj łączonych materiałów	33
3.4. Czynniki technologiczne procesu klejenia.....	34
3.5. Metody badań.....	38
3.5.1. Badania właściwości mechanicznych	38
3.5.2. Badania mikroskopowe	40
3.5.3. Badanie właściwości cieplnych.....	40
3.5.4. Badanie struktury geometrycznej powierzchni	40
3.6. Kształt i wymiary próbek do badań	41
3.6.1. Próbki do badań właściwości kompozycji klejowych.....	41
3.6.2. Próbki do badań połączeń klejowych.....	44
3.7. Analiza statystyczna wyników badań	51
4. Wyniki badań eksperymentalnych.....	54
4.1. Proces mieszania kompozycji klejowych.....	54
4.1.1. Wybór rodzaju kleju.....	54
4.1.2. Dobór parametrów technologicznych procesu mieszania	61
4.1.3. Wnioski	70
4.2. Dobór kompozycji klejowej do przygotowania połączeń klejowych ...	71
4.2.1. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych	71

4.2.2. Wnioski	80
4.3. Określenie sposobu przygotowania powierzchni blach ze stopu aluminium do procesu klejenia	80
4.3.1. Ocena parametrów chropowatości i topografii 3D.....	81
4.3.2. Wyniki badań wytrzymałościowych	85
4.3.3. Wnioski	87
4.4. Pozostałe założenia – liczba powtórzeń.....	87
4.4.1. Wyznaczenie liczebności próby w badaniach kompozycji klejowych	87
4.4.2. Wyznaczenie liczebności próby w badaniach połączeń klejowych	88
4.5. Wnioski wynikające z początkowej fazy badań eksperymentalnych....	89
4.6. Badania wpływu sposobu modyfikacji na wybrane właściwości kompozycji klejowych	91
4.6.1. Badania właściwości mechanicznych	91
4.6.2. Badania mikroskopowe	99
4.6.3. Badania właściwości fizycznych.....	103
4.7. Badania właściwości wytrzymałościowych połączeń klejowych blach ze stopu aluminium.....	106
4.8. Badanie korelacji pomiędzy właściwościami mechanicznymi kompozycji klejowej a wytrzymałością połączeń klejowych	110
4.9. Wnioski wynikające z końcowej fazy badań doświadczalnych.....	113
5. Wnioski końcowe i podsumowanie	115
Literatura.....	119

Możliwość podwyższenia wytrzymałości połączeń klejowych blach ze stopu aluminium w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych badania eksperymentalne

Streszczenie

Jednym z kierunków badań nowoczesnych technologii jest poddawanie kompozycji klejowych modyfikacjom, szczególnie poprzez stosowanie napełniaczy, których nawet niewielki dodatek może wpływać na poprawę określonych cech materiałów adhezyjnych. Z uwagi na to, że to kleje epoksydowe stanowią jeden z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów klejów stosowanych w budowie maszyn, zasadne wydaje się podejmowanie badań mających na celu określenie wpływu fizycznej modyfikacji kompozycji klejowej na jej właściwości mechaniczne i fizyczne. Niniejsza praca stanowi kontynuację publikacji pt. „Możliwość podwyższenia wytrzymałości połączeń klejowych blach ze stopu aluminium w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych”, gdzie dokonano przeglądu literatury w zakresie wpływu fizycznej modyfikacji trzema rodzajami napełniaczy: Montmorylonitu, węgla wapnia oraz węgla aktywnego na wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe kompozycji klejowych epoksydowych. Prześledzono także wpływ tych modyfikacji na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych.

W niniejszej pracy opisano wyniki badań doświadczalnych, których celem było 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, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych. Celem pracy było również określenie korelacji pomiędzy właściwościami zmodyfikowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, a wytrzymałością połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami.

Słowa kluczowe:

Modyfikacja fizyczna, kompozycje klejowe, połączenia klejowe

Possibility of Increasing the Strength of Aluminium Alloy Sheet Adhesive Joints in the Aspect of Epoxy Adhesive Modification Experimental Studies

Abstract

One of the directions of research on new technologies is modification of adhesive compositions, especially through the use of fillers, which even a small addition can improve certain characteristics of adhesive materials. Due to the fact that epoxy adhesives are one of the most common types of adhesives used in mechanical engineering, it seems justified to undertake research aimed at determining the influence of physical modification of the adhesive composition on mechanical and physical properties. The present work is a continuation of the publication entitled "Possibility of increasing the strength of adhesive joints of aluminium alloy sheets in the aspect of epoxy adhesive modification". The present work is a continuation of the publication entitled "Possibility of increasing strength of adhesive joints of aluminium alloy sheets in the aspect of epoxy adhesive modification", where a literature review has been presented concerning the effect of physical modification with three types of fillers: montmorillonite, calcium carbonate and activated carbon on selected physical, technological and functional properties of epoxy adhesive compositions. The effect of these modifications on selected mechanical properties of adhesive joints of aluminium alloy sheets, made with the use of modified adhesive compositions, was also presented.

This paper describes the results of experimental studies aimed at determining the effect of physical modification of epoxy compositions with fillers on their selected physical, technological and functional properties, as well as on selected mechanical properties of adhesive joints of aluminium alloy sheets, made with the use of modified adhesive compositions. The aim of this work was also to determine the correlation between the properties of modified adhesive compositions in the cured state and the strength of adhesive joints made with these compositions.

Keywords:

Physical modification, adhesive compositions, adhesive joints

Wykaz najważniejszych skrótów i symboli

- ε – odkształcenie / dokładność oceny w statystyce
- ν – współczynnik Poissona
- σ – naprężenia normalne
- σ_c – wytrzymałość na ściskanie
- σ_f – wytrzymałość na zginanie
- σ_m – wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych
- σ_n – naprężenia niszczące normalne
- τ_n – naprężenia niszczące styczne
- b – wysokość łopatek mieszadła / szerokość próbki kleju w stanie utwardzonym
- b^* – standaryzowane współczynniki regresji
- b_0, b_1, \dots – błędy standardowe estymacji
- cz.wag. – części wagowe
 - d – średnica mieszadła
 - D – średnica zbiornika mieszadła
- DGEB A – ang. *Bisphenol A diglycidyl ether*
- DSC – ang. *differential scanning calorimetry*
skaningowa kalorymetria różnicowa
- E_k – współczynnik sprężystości wzdłużnej
- F – wartość statystyki testującej
- f – liczba stopni swobody
- G_k – współczynnik sprężystości postaciowej
- h – wysokość zawieszenia mieszadła od dna zbiornika / odległość dyszy od piaskowanego elementu / wysokość próbki kleju w stanie utwardzonym
- H – wysokość cieczy w zbiorniku mieszadła
- l – długość próbki kleju w stanie utwardzonym
- mas. – masowo

n	– prędkość obrotowa / liczba pomiarów / liczba powtórzeń
P	– ciśnienie piaskowania
p	– poziom prawdopodobieństwa
R	– rangi / współczynnik korelacji liniowej
Ra	– średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej
R _t	– wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych
Rz	– wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu
S	– odchylenie standardowe
S _x ²	– wariancja
Sa	– średnia arytmetyczna chropowatości 3D
S _e	– estymacja
SEM	– ang. <i>scanning electron microscope</i> skaningowa mikroskopia elektronowa
Sz	– wysokość chropowatości 3D
t	– wartość krytyczna rozkładu <i>t</i> -Studenta
T _t	– temperatura topnienia
T _w	– temperatura wrzenia
V	– prędkość przesuwu piaskowanej próbki
W	– wartość krytyczna / wartość statystyki Shapiro-Wilka
X	– analizowane zmienne
\bar{X}	– średnia analizowanej zmiennej
α	– poziom istotności
ΔT	– różnica temperatury
°ShD	– stopnie w skali Shore'a D

1. Wprowadzenie

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

Problematyka klejenia jest szeroka. Obejmuje, między innymi: teorię adhezji, technologię wytwarzania klejów i ich modyfikację, technologię wykonywania połączeń klejowych oraz wytrzymałość połączeń klejowych, która zależy między innymi od właściwości wytrzymałościowych spoin klejowych, kształtu, wymiarów oraz sposobów obciążenia połączenia [13, 24, 25]. Właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych w sposób istotny zależą od technologii ich wykonania, w większym zakresie niż w innych stosowanych w technice połączeń. Duży wybór klejów wytwarzanych przez różnych producentów stwarza problemy z doбором właściwego kleju do projektowanej konstrukcji, zwłaszcza że przedstawione przez producentów właściwości klejów nie zawsze charakteryzują ich najistotniejsze cechy oraz nie zawsze są jednoznacznie czytelne dla potencjalnego użytkownika.

Badacze zajmujący się zagadnieniami adhezji w kontekście uzyskania jak najlepszych właściwości połączeń klejowych, mają do swojej dyspozycji główne, kluczowe zmienne cechy, których modyfikacja prowadzi do zwiększania lub kontrolowania siły adhezji między klejem a łączonym elementem. Wśród tych

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

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

Jak już na wstępie wspomniano, klejenie konstrukcyjne jest w wielu przypadkach jedną z metod stosunkowo szybkiej integracji części maszyn, instalacji, pojazdów, czy statków powietrznych. Prawidłowo zaprojektowane połączenie klejowe powinno być poddawane głównie obciążeniom ścinającym. Jednakże do tej pory, brak jest wystarczająco dostatecznej miary obliczania wytrzymałości połączeń klejowych. Ten brak dotyczy również wytrzymałości statycznej połączeń poddanych ścinaniu. Powodem takiego problemu jest złożony stan naprężeń w warstwach adhezyjnych spoin klejowych, określanej nieliniową zależnością [13]:

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

Trwałość spoiny klejowej jest uzależniona głównie od sposobu jej obciążenia oraz środowiska, w jakim jest eksploatowana. Z uwagi na te aspekty, prowadzone są liczne doświadczenia eksperymentalne, często niszczące, które podejmują tematykę badania wytrzymałości samych kompozycji klejowych, jak i połączeń klejowych wykonanych przy zmiennych czynnikach konstrukcyjnych i technologicznych. Wytrzymałość połączenia klejowego jest jedną z miar właściwości klejów. Ważnym kierunkiem badań nowoczesnych technologii jest poddawanie kompozycji klejowych modyfikacjom, szczególnie poprzez stosowanie nanonapełniaczy, których nawet niewielki dodatek może wpływać na poprawę określonych cech materiałów adhezyjnych. Z uwagi na to, że to kleje epoksydowe stanowią jeden z najbardziej rozpowszechnionych rodzajów klejów stosowanych

w budowie maszyn, zasadne wydaje się podejmowanie badań mających na celu określenie wpływu fizycznej modyfikacji epoksydowej kompozycji klejowej na jej właściwości mechaniczne i fizyczne. Ponadto należy dążyć do polepszania innych właściwości lub uzyskania nowych. Niniejsza praca podejmuje problem modyfikacji kompozycji klejowych epoksydowych napełniaczami różnego pochodzenia, zarówno organicznymi, jak i nieorganicznymi w aspekcie zmiany niektórych cech mechanicznych połączeń klejowych.

Przy różnych sposobach modyfikacji kompozycji epoksydowych należy uwzględnić fakt, że wpływając na zmianę określonych właściwości, można jednocześnie wpłynąć na poprawę lub pogorszenie innych. Nie jest znany uniwersalny napełniacz, którego dodatek ma wyłącznie korzystny wpływ na wszystkie parametry klejów poddane ocenie zgodnie z przyjętym kryterium. Zasadne jest więc przeprowadzenie dodatkowych analiz wpływu stosowanych napełniaczy np. na strukturę utwardzonych klejów epoksydowych, a także ich wpływ na właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych.

Niniejsza praca stanowi kontynuację publikacji pt. „Możliwość podwyższenia wytrzymałości połączeń klejowych blach ze stopu aluminium w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych” [28], w której dokonano przeglądu literatury w zakresie wpływu fizycznej modyfikacji trzema rodzajami napełniaczy: montmorylonitemu, węglanem wapnia oraz węglem aktywnym na wybrane właściwości fizyczne, technologiczne i użytkowe kompozycji klejowych epoksydowych. Prześledzono także wpływ tych modyfikacji na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych.

W niniejszej pracy opisano wyniki badań doświadczalnych, których celem było 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, wykonanych przy użyciu zmodyfikowanych kompozycji klejowych. Celem pracy było również określenie korelacji pomiędzy właściwościami zmodyfikowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, a wytrzymałością połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami.

2. Cele i zakres pracy

Badania, których wyniki przedstawiono w niniejszej pracy, zostały podzielone na dwa etapy: początkową i końcową fazę badań eksperymentalnych.

Celem badań wykonanych w początkowej fazie badań eksperymentalnych było:

- 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.

Wśród celów szczegółowych badań wykonanych w końcowej fazie badań eksperymentalnych przyjęto:

- ocenę wpływu rodzaju i ilości napełniacza na wybrane właściwości technologiczne i użytkowe zmodyfikowanych kompozycji klejowych,
- określenie wpływu modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej epoksydowej na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium.

Istotnym celem szczegółowych badań w końcowej fazie eksperymentu było także określenie, czy na podstawie właściwości kompozycji epoksydowych w stanie utwardzonym można wnioskować o wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami.

W celu zrealizowania podstawowych celów pracy konieczne było przeprowadzenie wielu badań doświadczalnych oraz wykonanie analizy statystycznej uzyskanych wyników badań.

Zakres badań doświadczalnych obejmował:

- początkową fazę badań eksperymentalnych, zawierających:
 - dobór metody mieszania składników kompozycji klejowych,
 - dobór składników kompozycji klejowych do przygotowania połączeń klejowych blach ze stopu aluminium,

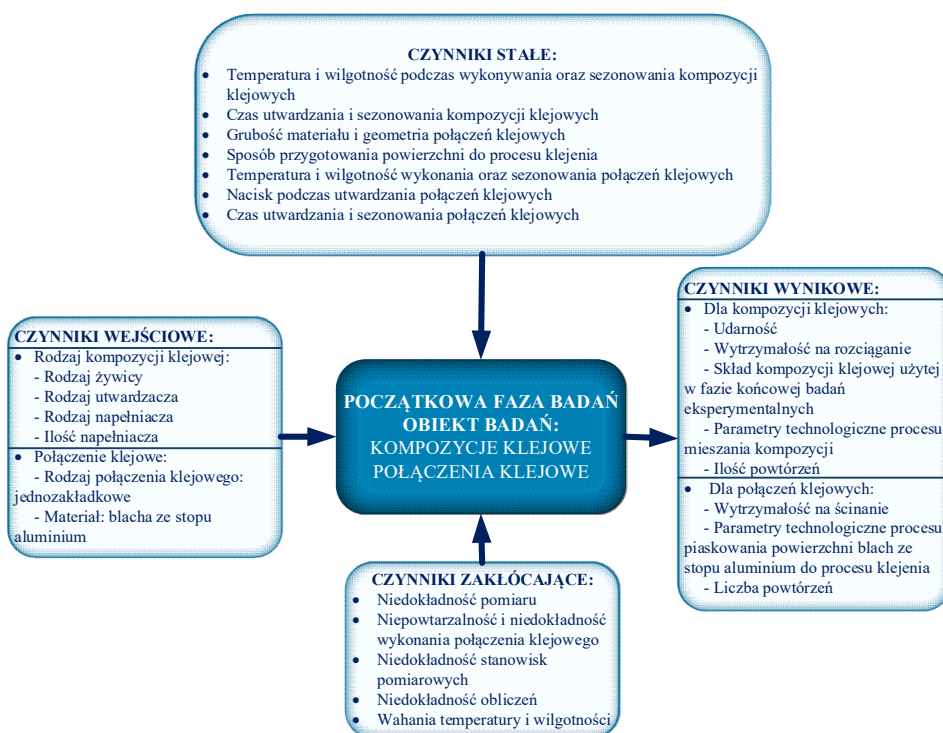
-
- określenie sposobu przygotowania powierzchni blach ze stopu aluminium do procesu klejenia,
 - określenie wymaganej liczby powtórzeń.
 - końcową fazę badań eksperymentalnych, w której przeprowadzono:
 - badania kompozycji klejowych w zakresie badań wybranych właściwości wytrzymałościowych (udarność, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, twardość), struktury mikroskopowej oraz wybranych właściwości fizycznych (metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej),
 - badania właściwości wytrzymałościowych połączeń klejowych blach ze stopu aluminium wyznaczanych w próbie rozciągania jednozakładkowych połączeń klejowych,
 - badania korelacji pomiędzy właściwościami mechanicznymi kompozycji klejowej a wytrzymałością połączeń klejowych.

3. Opis prowadzonych badań

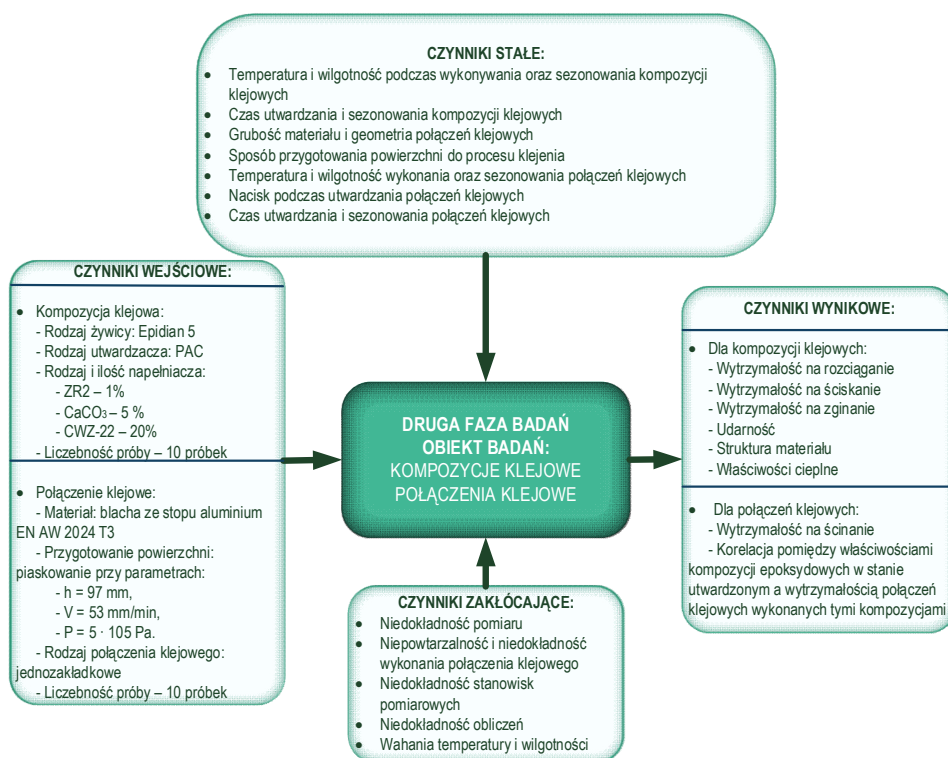
Eksperyment opisany w pracy obejmował badania dotyczące kompozycji klejowych w stanie utwardzonym oraz badania połączeń klejowych. Przedmiotem badań były:

- kompozycje klejowe epoksydowe niezmodyfikowane (referencyjne) oraz zmodyfikowane napełniaczami,
- połączenia klejowe blach ze stopu aluminium wykonane za pomocą analizowanych kompozycji klejowych epoksydowych.

Ogólny model planu doświadczenia wieloczynnikowego dla określenia wpływu modyfikacji fizycznej na właściwości kompozycji klejowych epoksydowych oraz połączeń klejowych przedstawiono na rysunkach 3.1a i 3.1b.



Rys. 3.1a. Model planu doświadczenia wieloczynnikowego zrealizowanego w początkowej fazie badań eksperymentalnych



Rys. 3.1b. Model planu doświadczenia wieloczynnikowego zrealizowanego w końcowej fazie badań eksperymentalnych

Do czynników stałych w trakcie realizacji badań, zarówno w początkowej fazie, jak i w końcowej fazie badań eksperymentalnych zakwalifikowano:

- temperaturę i wilgotność podczas przygotowywania oraz sezonowania kompozycji klejowych,
- czas utwardzania i sezonowania kompozycji klejowych,
- grubość łączonego materiału i geometria połączeń klejowych,
- sposób przygotowania powierzchni do procesu klejenia,
- temperaturę i wilgotność podczas wykonywania oraz sezonowania połączeń klejowych,
- nacisk podczas utwardzania połączeń klejowych,
- czas utwardzania i sezonowania połączeń klejowych.

Jako czynniki zakłócające wyróżniono/przyjęto:

- niedokładność pomiaru,
- niepowtarzalność i niedokładność wykonania połączenia klejowego,
- niedokładność stanowisk pomiarowych,
- niedokładność obliczeń,
- wahania temperatury i wilgotności.

Odpowiedni dobór każdego z wymienionych czynników, jest niezwykle istotny w procesie klejenia. Dlatego też, wszystkie założenia zostały dokładnie opisane i zdefiniowane w dalszej części tego rozdziału.

3.1. Składniki kompozycji klejowych stosowanych w badaniach

Kleje konstrukcyjne powinny zapewniać uzyskanie spoiny o dobrej kohezji i odporności na działanie czynników zewnętrznych oraz jednocześnie dobrej adhezji. Zarówno adhezja spoiny klejowej, jak i kohezja w znacznym stopniu zależą od składowych składników tworzących spoinę klejową.

3.1.1. Żywice

W badaniach użyto trzech rodzajów żywic epoksydowych, jedną podstawową – Epidian 5 oraz dwie wstępnie modyfikowane Epidian 53 i Epidian 57. Są to żywice produkowane przez Grupę Chemiczną CIECH S.A.

Właściwości użytkowe zastosowanych w badaniach żywic epoksydowych zestawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Właściwości fizyczne i chemiczne żywic epoksydowych zastosowanych w badaniach [9, 22, 47, 49, 54]

Właściwości	Epidian 5	Epidian 53	Epidian 57
Liczba epoksydowa	0,48–0,52 mol/100 g	≥ 0,41 mol/100 g	≥ 0,40 mol/100 g
Wartość pH	ok. 7	ok. 7	ok. 7
Lepkość w 25°C	20 000–30 000 mPa·s	900–1 500 mPa·s	13 000–19 000 mPa·s
Gęstość w 20°C	1,16 g/cm ³	1,11–1,15 g/cm ³	1,14–1,17 g/cm ³
Temperatura zapłonu	266°C	58°C	134°C
Temperatura samozapłonu	490°C	460°C	455°C
Temperatura topnienia	30–50 °C	Nie dotyczy	Nie dotyczy
Temperatura wrzenia początkowa	Nie oznaczono – rozkład	141°C	> 215°C nie ulega wrzeniu

Ogólną charakterystykę użytych w badaniach żywic przedstawiono w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Ogólna charakterystyka żywic epoksydowych użytych w badaniach [27]

Żywica epoksydowa	Charakterystyka
Epidian 5	<ul style="list-style-type: none"> • Jasnożółta barwa. • Odporność na krótkotrwałe działanie temperatury do 85°C. • Zdolność do utwardzania w temperaturze pokojowej. • Dobre właściwości dielektryczne. • Minimalny skurcz w czasie utwardzania. • Dobre właściwości mechaniczne. • Dobra odporność na działanie czynników chemicznych. • Słabo wyczuwalny zapach.
Epidian 53	<ul style="list-style-type: none"> • Klarowna i niskolepka ciecz o zabarwieniu od jasnożółtego do żółtego. • Zapach charakterystyczny dla styrenu. • Wykorzystywana do przygotowania kleju do klejenia na zimno szkła, metali, ceramiki. • Po utwardzeniu posiada bardzo dobre właściwości elektroizolacyjne.
Epidian 57	<ul style="list-style-type: none"> • Żywica dwuskładnikowa i bezrozpuszczalnikowa. • Zabarwienie od koloru żółtego do jasnobrązowego. • Stosowana do przygotowania kleju do klejenia skóry, szkła, metali, drewna.

Epidian 5 jest czystą postacią żywicy epoksydowej, która jest produktem reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną. Charakteryzuje się doskonałą przyczepnością do większości tworzyw, chemoodpornością, a także odpornością na agresywne czynniki środowiska oraz dobrymi własnościami elektrycznymi [9, 43, 47, 54]. Żywica Epidian 5 i bazujące na niej kompozycje znajdują zastosowanie w produkcji laminatów z włókna szklanego, przy łączeniu metali, ceramiki i tworzyw termoutwardzalnych. Kleje przygotowywane na bazie tej żywicy są stosowane także w konstrukcjach budowlanych jako powłoki antykorozyjne i elektroizolacyjne.

Epidian 53 jest mieszaniną żywicy epoksydowej otrzymywanej z bisfenolu A i epichlorohydryny o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 oraz styrenu. Żywica Epidian 53 charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na ścinanie w temperaturze około 110°C [9, 43, 49, 54]. Jej kompozycje znajdują zastosowanie w łączeniu laminatów szklanych. Ze względu na doskonałe właściwości elektroizolacyjne oraz wytrzymałościowe, może być wykorzystywana w radiotechnice, lotnictwie i optyce.

Epidian 57 jest mieszaniną żywicy epoksydowej otrzymanej z bisfenolu A i epichlorohydryny o średniej masie cząsteczkowej ≤ 700 i rozcieńczalnika (nasyconej żywicy poliestrowej). Podstawowe jej przeznaczenie to zastosowanie w klejach do klejenia metali, szkła, ceramiki oraz drewna [9, 43, 54].

3.1.2. Utwardzacze

W badaniach użyto trzech rodzajów utwardzaczy: zasadę typu Mannicha (TFF), aminowy (Z-1) oraz poliamidowy (PAC). Utwardzacze dobrano tak, aby zakres ich właściwości był różnorodny. Właściwości użytkowe zastosowanych w badaniach utwardzaczy zestawiono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Właściwości użytkowe utwardzaczy zastosowanych w badaniach [1, 54]

Właściwości	Zasada Mannicha (TFF)	Utwardzacz aminowy (Z-1)	Utwardzacz poliamidowy (PAC)
Lepkość w 25°C	max. 10 000 mPa·s	20–30 mPa·s	10 000–25 000 mPa·s
Gęstość w 20°C	1,15–1,20 g/cm ³	0,978–0,983 g/cm ³	1,10–1,20 g/cm ³
Liczba aminowa	500–700 mg KOH/g	Min. 1 100 mg KOH/g	290–360 mg KOH/g
Czas żelowania (przykładowo dla kompozycji z Epidian 5 w temperaturze 20°C, dla próbki 100 g)	17 min	33 min	180 min

Charakterystykę utwardzaczy zastosowanych w badaniach przedstawiono w tabeli 3.4. Zdecydowano, że w dalszej części pracy będą stosowane handlowe nazwy utwardzaczy.

Tabela 3.4. Ogólna charakterystyka utwardzaczy użytych w badaniach [1]

Utwardzacz	Charakterystyka
TFF	<ul style="list-style-type: none"> • Utwardza żywice epoksydowe stosowane w budownictwie. • Chemoodporny. • Bardzo reaktywny. • Może być wykorzystywany przy niskiej temperaturze i dość dużej wilgotności powietrza.
Z-1	<ul style="list-style-type: none"> • Posiada charakterystyczny zapach. • Posiada transparentną barwę. • Utwardza żywice epoksydowe w temperaturze pokojowej. • Powoduje wzrost sztywności utwardzonej masy klejowej.
PAC	<ul style="list-style-type: none"> • Wykorzystywany do łączenia elementów narażonych na różnego typu odkształcenia. • Powoduje wzrost udarności i elastyczności kleju. • Posiada zabarwienie brunatne. • Wykazuje dość niski poziom reaktywności.

Utwardzacz TFF (zasada Mannicha) stosowany jest w kompozycjach epoksydowych, przeznaczonych do budownictwa, gdzie prowadzi się prace w warunkach obniżonej temperatury i wysokiej wilgotności. Dobra chemoodporność kompozycji w wielu środowiskach agresywnych kwalifikuje utwardzacz TFF do tworzenia powłok ochronnych i antykorozyjnych. Doskonale sprawdza się także w sytuacjach, kiedy konieczne jest dokonanie szybkich napraw elementów z laminatu, metalu lub drewna. Ze względu na dużą reaktywność utwardzacza TFF należy przygotować mieszaninę żywicy z utwardzaczem w proporcjach możliwych do przerobu w ciągu kilku minut.

Utwardzacz Z-1 (amina alifatyczna) stosuje się przede wszystkim w kompozycjach z małowczątkowymi żywicami epoksydowymi oraz produktami na ich bazie. Z chwilą dodania utwardzacza do żywicy rozpoczyna się proces utwardzania i pozostaje pewien, określony czas na użycie mieszaniny przed jej utwardzeniem (open time). Czas ten zależy od kilku czynników: temperatury, ilości mieszaniny, itp. i będzie różnił się w indywidualnych warunkach. Czas żelowania wynosi około 35 minut w temperaturze pokojowej. Wstępne utwardzenie uzyskuje się po upływie 48 godzin – stopień utwardzenia wynosi około 80–90%, natomiast całkowite utwardzenie po 7–14 dniach.

Utwardzacz PAC (kwasy tłuszczowe, C18-nienasycone, dimery, polimeryczne produkty reakcji z trietylenotetraminą) służy do utwardzania ciekłych żywic epoksydowych. Utwardzacz ten powoduje wzrost elastyczności i udarności kompozycji, dlatego znajduje zastosowanie do wykonania połączeń narażonych na odkształcenia np. w szklenictwie do łączenia elementów drewnianych lub wykonanych z laminatu poliestrowo – szklanego, do łączenia gumy z metalem, cienkich blach, sklejkę oraz zalewania elementów w elektrotechnice i elektronice. Utwardzacz PAC należy do grupy wolno reagujących utwardzaczy i orientacyjnie czas jego użycia można przyjąć w temperaturze pokojowej – 180 minut. Po tym czasie następuje w ciągu kolejnych 6–8 godzin wstępne utwardzenie, aby po upływie 72 godzin osiągnąć utwardzenie na poziomie około 80–90%. Całkowite utwardzenie uzyskuje się po 7–14 dniach. Można ten proces przyspieszyć stosując wyższą temperaturę po pierwszym etapie utwardzania.

Zawartość w kompozycjach klejowych stosowanych utwardzaczy dobrano na podstawie zalecanych stosunków stechiometrycznych, których wartości zamieszczono w tabeli 3.5, stosownie do rodzaju żywicy epoksydowej.

Tabela 3.5. Zastosowana ilość utwardzaczy w kompozycjach klejowych

Żywica	Utwardzacz (części wagowych na 100 cz.wag. żywicy)		
	TFF	Z-1	PAC
Epidian 5 (E5)	26 cz.wag.	12 cz.wag.	80 cz.wag.
Epidian 53 (E53)	22 cz.wag.	10 cz.wag.	80 cz.wag.
Epidian 57 (E57)	22 cz.wag.	10 cz.wag.	80 cz.wag.

Użycie odpowiednich ilości utwardzacza oraz żywicy jest bardzo ważne, ponieważ istotnie wpływa na jakość uzyskanej kompozycji i równocześnie na jakość uzyskanego połączenia klejowego.

3.1.3. Napelniacze

Podstawowym celem stosowania napelniaczy w kompozycjach klejowych jest poprawa niektórych właściwości użytkowych. Oprócz tego ważnym aspektem, biorąc pod uwagę dynamiczny rozwój technologiczny, jest także aspekt środowiskowy.

W badaniach zastosowano trzy rodzaje napelniaczy, zarówno z grupy organicznych napelniaczy: węgiel aktywny (CWZ-22), jak i nieorganicznych – montmorylonit (ZR2).

W trakcie realizacji pracy pierwszym zastosowanym napelniaczem był napelniacz o dużym stopniu rozdrobnienia (czyli napelniacz o wielkości cząstek w skali mikro i nano) o nazwie handlowej NanoBent ZR2, który produkowany jest przez Zakłady Górniczo-Metalowe „Zębiec” S.A. w Zębcu. NanoBent ZR2 jest glinokrzemianem modyfikowanym czwartorzędową solą amoniową. Właściwości zastosowanego nanonapelniacza zestawiono w tabeli 3.6.

Montmorylonit NanoBent ZR2 może być stosowany, jako dodatek o podwójnym działaniu: tiksotropującym i biobójczym. Wygląd zastosowanego NanoBentonitu ZR2 przedstawiono na rysunku 3.1.

Tabela 3.6. Właściwości montmorylonitu NanoBent ZR2 [59]

Parametr	NanoBent ZR2
Postać	proszek płytkowy o kremowej barwie
Zawartość wody	≤ 3,0% wag.
Straty prażenia w 650°C	25 – 30% wag.
Pęcznienie w ksylenie	> 20% obj.
Sorpcja par benzyny lakierniczej 48 h	> 20% wag.
Gęstość nasypowa	< 0,5 g/cm ³
Pojemność wymiany jonowej CEC surowca bentonitowego	min. 80 mmol/100 g suchego surowca bentonitowego



Rys. 3.1. Montmorylonit NanoBent ZR2 użyty w badaniach

NanoBent ZR2 jest bentonitem poddanym specjalnej modyfikacji. Bentonity zaliczane są do materiałów hydrofilowych, co wynika z ich modyfikacji. Dlatego też dyspergowanie bentonitów w większości organicznych polimerów konstrukcyjnych jest utrudnione. W związku z tym tego typu napełniacze poddaje się modyfikacji, wykorzystując warstwową (płytkową) strukturę tych napełniaczy. Bentonity modyfikuje się głównie solami aminowymi, co ma na celu zwiększenie odległości pomiędzy poszczególnymi płytkami (eksfoliacja). Modyfikacja powoduje hydrofobizację napełniacza. Pozwala to na łatwiejsze wprowadzenie pomiędzy warstwy zmodyfikowanego bentonitu cząsteczek polimerów lub monomerów i uzyskanie kompozytu lub nanokompozytu [2–4].

Kolejnym napełniaczem użytym w badaniach był węgiel wapnia CaCO_3 w postaci proszkowej. W początkowej fazie badań doświadczalnych użyto również dla porównania kredy mielonej, jednak wyniki badań wytrzymałościowych, jak również proces przygotowania kompozycji klejowych dla sproszkowanego węgla wapnia okazały się dużo bardziej korzystne.

Węgiel wapnia użyty w badaniach został wyprodukowany przez Zakłady Przemysłu Wapienniczego Trzuskawica S.A. w Siatkówe, a jego masa cząsteczkowa wynosi 100,09 g/mol. Typowe stężenie CaCO_3 wynosi 98,23%, zaś zakres stężeń mieści się w przedziale 92–99%. Na rysunku poniżej (rys. 3.2) pokazano poglądowo wygląd węgla wapnia użytego w badaniach.



Rys. 3.2. Węgiel wapnia użyty w badaniach

Podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne węgla wapnia zestawiono w tabeli 3.7.

Trzecim napełniaczem, który został zastosowany w trakcie realizacji badań jest węgiel aktywny CWZ-22 w postaci pyłowej, o masie molowej 12,01 g/mol. Produkcja węgla aktywnych jest oparta na naturalnych surowcach organicznych o budowie polimerycznej. Masowo wykorzystuje się do tego celu drewno (35% udziału w ogólnym zużyciu surowców), węgiel kamienny (28%), węgiel brunatny (14%), torf (10%), a lokalnie także produkty odpadowe, skorupy orzechów czy pestki owoców (10%). Na rysunku 3.3 przedstawiono poglądowo wygląd rzeczywisty stosowanego napełniacza.



Rys. 3.3. Węgiel aktywny CWZ-22 zastosowany w badaniach

Tabela 3.7. Podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne CaCO₃ użytego w badaniach [58]

Właściwość	Węgiel wapnia CaCO ₃
Postać	jasnoszare ciało stałe o różnych wymiarach: bryły lub drobny proszek
Zapach	Bez zapachu
pH	9,2 (w 25°C)
Temperatura topnienia	> 450°C (temperatura rozkładu – 825°C)
Palność	niepalny
Granice wybuchowości	nie wybuchowy (pozbawiony jakichkolwiek struktur chemicznych związanych z właściwościami wybuchowymi)
Gęstość względna	2,711 g/cm ³ (w 20°)
Rozpuszczalność w wodzie	14 mg/dm ³ (w 25°C)
Lepkość	nie dotyczy (ciało stałe o temperaturze topnienia > 450°C)
Właściwości wybuchowe	niewybuchowy (pozbawiony jakichkolwiek struktur chemicznych związanych z właściwościami wybuchowymi)
Właściwości utleniające	nie ma właściwości utleniających (oparte na strukturze chemicznej, substancja nie zawiera nadwyżki tlenu lub jakiegokolwiek grupy strukturalnej mającej tendencję do reagowania egzotermicznie z materiałem palnym)
Temperatura rozkładu	825°C
Ciężar nasypowy	(0,7–1,4) · 10 ⁶ g/m ³ (w 20°C)
Własności elektrostatyczne	substancja nie generuje ładunków elektrostatycznych

Z uwagi na właściwości i przystępność ceny węgiel aktywny stosowany jest w medycynie i kosmetyce (jako węgiel leczniczy i składnik receptur produktów kosmetycznych), w przemyśle chemicznym (jako katalizator i nośnik stały dla innych katalizatorów), w technice (jako składnik pochłaniaczy gazów, np. w maskach przeciwgazowych oraz pokrywający odzież ochronną), w elektro-technice (jako materiał pozwalający uzyskać wielkie pojemności w superkondensatorach) czy też w uzdatnianiu wody. Obecność węgla jako napełniacza proszkowego znajdującego się w utwardzonej osnowie polimerowej może zmieniać w istotny sposób nie tylko jej właściwości cieplne, ale również wytrzymałościowe. Ze względu na cechy konstrukcyjne najbardziej interesujące są właściwości mechaniczne. Znajomość tych właściwości, określanych podczas działania sił o odpowiednim rozkładzie i wielkości, pozwala na przybliżone przewidywanie zachowania się materiału kompozytowego w rzeczywistych warunkach pracy. Podstawowe właściwości węgla użytego w badaniach zestawiono w tabeli 3.8.

Tabela 3.8. Podstawowe właściwości węgla aktywnego CWZ-22 [57]

Właściwość	Węgiel aktywny CWZ-22
Postać	ciało stałe, pyłowe w czarnym kolorze
Zapach	bez zapachu
pH	około 6 (50 g/l H ₂ O jako zawiesina, 20°C)
Temperatura topnienia	brak danych, sublimacja około 3700°C
Granice wybuchowości	brak danych
Gęstość względna	około 2 g/cm ³
Rozpuszczalność w wodzie	w wodzie: nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych: brak danych
Ciężar nasypowy	około 400 · 10 ³ g/m ³

3.2. Sposób przygotowania kompozycji klejowych

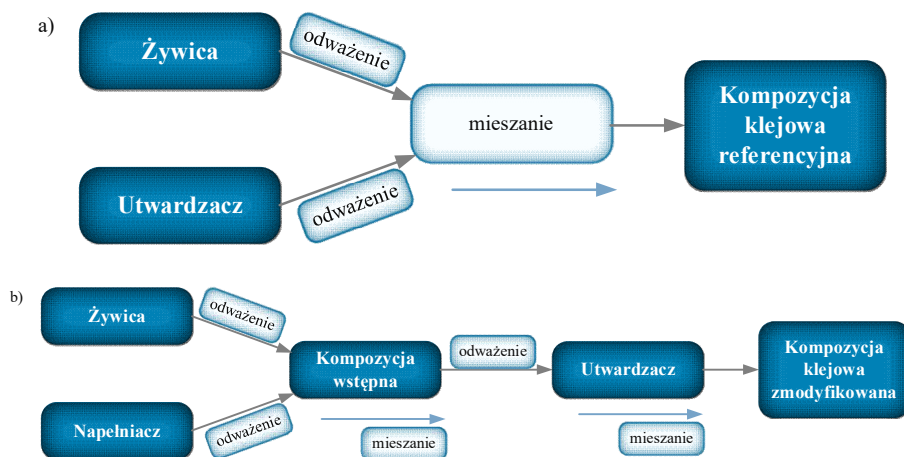
W badaniach przeprowadzono modyfikację fizyczną epoksydowych kompozycji klejowych. Polegała ona na wprowadzeniu do masy klejowej opisanych w podrozdziale 4.1.3 napełniaczy w trzech zakresach ilościowych w stosunku do masy żywicy. Ilość dodatków modyfikujących określono na podstawie analizy literatury dotyczącej dotychczasowo przeprowadzonych badań w tym zakresie:

- ZR2 – 1%, 3%, 5% [2, 14, 20, 22, 26, 29–31, 35, 42, 45];
- CaCO₃ – 5%, 10%, 20% [10, 16–18, 32, 33, 37, 41, 44];
- CWZ-22 – 5%, 10%, 20% [6–8, 11, 34, 38–40].

Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto oznaczenia dla opracowywanych kompozycji klejowych „skrótowa nazwa żywicy/nazwa utwardzacz/napełniacz/ilość żywicy: ilość utwardzacza: ilość dodatku modyfikującego”, np. E5/TFF/ZR2/100:12:3 – oznacza, że dana kompozycja składała się ze 100 części wagowych żywicy Epidian 5 modyfikowanej 3 cz.wag. montmorylonitu ZR2 i 12 cz.wag. utwardzacza TFF. W trakcie realizacji badań przygotowano rów-

niez kompozycje klejowe niemodyfikowane, traktowane jako referencyjne. Sposób oznaczania poszczególnych kompozycji przedstawiono w tabelach 3.9.–3.11.

Kolejność etapów przygotowania kompozycji klejowych przebiegała według schematu przedstawionego poniżej (rys. 3.4).



Rys. 3.4 Schemat kolejności wykonywanych czynności podczas przygotowania:
a) referencyjnych (niemodyfikowanych) kompozycji klejowych, b) modyfikowanych kompozycji klejowych

Tabela 3.9. Oznaczenie kompozycji klejowych użytych w badaniach – kompozycje na bazie żywicy Epidian 5

Żywica epoksydowa	Utwardzacz	Napelniacz	Ilość napelniacza	Oznaczenie kompozycji epoksydowej	
Epidian 5	TFF	-	-	E5/TFF/100:26	
		ZR2	1%	E5/TFF/ZR2/100:26:1	
			3%	E5/TFF/ZR2/100:26:3	
			5%	E5/TFF/ZR2/100:26:5	
		CaCO ₃	5%	E5/TFF/CaCO ₃ /100:26:5	
			10%	E5/TFF/CaCO ₃ /100:26:10	
			20%	E5/TFF/CaCO ₃ /100:26:20	
			5%	E5/TFF/CWZ-22/100:26:5	
		CWZ-22	10%	E5/TFF/CWZ-22/100:26:10	
			20%	E5/TFF/CWZ-22/100:26:20	
			-	-	E5/Z-1/100:12
		Z-1	ZR2	1%	E5/Z-1/ZR2/100:12:1
				3%	E5/Z-1/ZR2/100:12:3
				5%	E5/Z-1/ZR2/100:12:5
	CaCO ₃		5%	E5/Z-1/CaCO ₃ /100:12:5	
			10%	E5/Z-1/CaCO ₃ /100:12:10	
			20%	E5/Z-1/CaCO ₃ /100:12:20	
			5%	E5/Z-1/CWZ-22/100:12:5	
	CWZ-22		10%	E5/Z-1/CWZ-22/100:12:10	
			20%	E5/Z-1/CWZ-22/100:12:20	
			-	-	E5/PAC/100:80
	PAC	ZR2	1%	E5/PAC/ZR2/100:80:1	
			3%	E5/PAC/ZR2/100:80:3	
			5%	E5/PAC/ZR2/100:80:5	
		CaCO ₃	5%	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	
			10%	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:10	
			20%	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	
			5%	E5/PAC/CWZ-22/100:80:5	
		CWZ-22	10%	E5/PAC/CWZ-22/100:80:10	
			20%	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	

Tabela 3.10. Oznaczenie kompozycji klejowych użytych w badaniach – kompozycje na bazie żywicy Epidian 53

Żywica epoksydowa	Utwardzacz	Napelniacz	Ilość napelniacza	Oznaczenie kompozycji epoksydowej	
Epidian 53	TFF	-	-	E53/TFF/100:22	
		ZR2	1%	E53/TFF/ZR2/100:22:1	
			3%	E53/TFF/ZR2/100:22:3	
			5%	E53/TFF/ZR2/100:22:5	
		CaCO ₃	5%	E53/TFF/CaCO ₃ /100:22:5	
			10%	E53/TFF/CaCO ₃ /100:22:10	
			20%	E53/TFF/CaCO ₃ /100:22:20	
		CWZ-22	5%	E53/TFF/CWZ-22/100:22:5	
			10%	E53/TFF/CWZ-22/100:22:10	
			20%	E53/TFF/CWZ-22/100:22:20	
		Z-1	-	-	E53/Z-1/100:10
			ZR2	1%	E53/Z-1/ZR2/100:10:1
				3%	E53/Z-1/ZR2/100:10:3
				5%	E53/Z-1/ZR2/100:10:5
			CaCO ₃	5%	E53/Z-1/CaCO ₃ /100:10:5
	10%			E53/Z-1/CaCO ₃ /100:10:10	
	20%			E53/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	
	CWZ-22		5%	E53/Z-1/CWZ-22/100:10:5	
			10%	E53/Z-1/CWZ-22/100:10:10	
			20%	E53/Z-1/CWZ-22/100:10:20	
	PAC		-	-	E53/PAC/100:80
			ZR2	1%	E53/PAC/ZR2/100:80:1
				3%	E53/PAC/ZR2/100:80:3
				5%	E53/PAC/ZR2/100:80:5
			CaCO ₃	5%	E53/PAC/CaCO ₃ /100:80:5
		10%		E53/PAC/CaCO ₃ /100:80:10	
		20%		E53/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	
		CWZ-22	5%	E53/PAC/CWZ-22/100:80:5	
			10%	E53/PAC/CWZ-22/100:80:10	
			20%	E53/PAC/CWZ-22/100:80:20	

Tabela 3.11. Oznaczenie kompozycji klejowych użytych w badaniach – kompozycje na bazie żywicy Epidian 57

Żywica epoksydowa	Utwardzacz	Napelniacz	Ilość napelniacza	Oznaczenie kompozycji epoksydowej	
Epidian 57	TFF	-	-	E57/TFF/100:22	
		ZR2	1%	E57/TFF/ZR2/100:22:1	
			3%	E57/TFF/ZR2/100:22:3	
			5%	E57/TFF/ZR2/100:22:5	
		CaCO ₃	5%	E57/TFF/CaCO ₃ /100:22:5	
			10%	E57/TFF/CaCO ₃ /100:22:10	
			20%	E57/TFF/CaCO ₃ /100:22:20	
		CWZ-22	5%	E57/TFF/CWZ-22/100:22:5	
			10%	E57/TFF/CWZ-22/100:22:10	
			20%	E57/TFF/CWZ-22/100:22:20	
		Z-1	-	-	E57/Z-1/100:10
			ZR2	1%	E57/Z-1/ZR2/100:10:1
	3%			E57/Z-1/ZR2/100:10:3	
	5%			E57/Z-1/ZR2/100:10:5	
	CaCO ₃		5%	E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:5	
			10%	E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:10	
			20%	E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	
	CWZ-22		5%	E57/Z-1/CWZ-22/100:10:5	
			10%	E57/Z-1/CWZ-22/100:10:10	
			20%	E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	
	PAC		-	-	E57/PAC/100:80
			ZR2	1%	E57/PAC/ZR2/100:80:1
		3%		E57/PAC/ZR2/100:80:3	
		5%		E57/PAC/ZR2/100:80:5	
		CaCO ₃	5%	E57/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	
			10%	E57/PAC/CaCO ₃ /100:80:10	
			20%	E57/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	
CWZ-22		5%	E57/PAC/CWZ-22/100:80:5		
		10%	E57/PAC/CWZ-22/100:80:10		
		20%	E57/PAC/CWZ-22/100:80:20		

W badaniach zastosowano mechaniczny sposób mieszania kompozycji klejowych ze względu na możliwości sprzętowe oraz bazując na wynikach badań, które opisano w pierwszej części pracy [28].

W pierwszym etapie badań zastosowano typowy przebieg procesu przygotowania kompozycji klejowych mieszania mechanicznego (zalecany przez producentów), który odbywał się według następującej metodyki (rys. 3.4 b):

- odważenie określonej ilości żywicy, która bezpośrednio przed aplikacją była przechowywana w temperaturze pokojowej,
- wprowadzenie do żywicy napelniacza (dla kompozycji modyfikowanych) w odpowiedniej ilości,
- mieszanie mechaniczne składników kompozycji przez okres 3 minut z prędkością 460 obr/min,

- wprowadzenie do żywicy wymieszanej z napelniaczem utwardzacza w odpowiednich ilościach,
- mieszanie mechaniczne składników kleju z prędkością 460 obr/min przez okres 2 minut.

W przypadku kompozycji niezmodyfikowanych etap wprowadzenia do żywicy napelniacza został pominięty (zgodnie z rys. 3.4 a).

Takim sposobem mieszania przygotowano kompozycje klejowe o największej zawartości dodatków modyfikujących, ze względu na fakt, że większa ilość dodatków może stanowić problem podczas mieszania składników poszczególnych kompozycji. Przygotowane próbki kleju w stanie utwardzonym, traktowane jako tworzywo konstrukcyjne poddano badaniom udarnościovym. Następnie po analizie wyników wytypowano jedną z kompozycji, kierując się trudnością jej przygotowania oraz brakiem powtarzalności uzyskanych wyników. Wybrano więc „najgorszą” kompozycję po to, aby w dalszym etapie badań zaproponować ulepszony proces mieszania kompozycji klejowych. Zaproponowano dodatkowo 5 konfiguracji procesu mieszania, gdzie parametrami zmiennymi były: geometria mieszadła, prędkość mieszania, dodatkowy proces odpowietrzania oraz podgrzanie żywicy. Parametry charakteryzujące poszczególne procesy mieszania zebrano w tabeli 3.12.

Tabela 3.12. Parametry poszczególnych sposobów mieszania

Sposób mieszania	Parametry charakteryzujące sposób mieszania				
	Mieszadło łopatkowe (460 obr/min, czas 3 min)	Mieszadło tarczowe dyspergujące (460 obr/min, 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	+	+	+	+

Próbki kleju w stanie utwardzonym, przygotowane z zastosowaniem 6 sposobów mieszania (zgodnie z tabelą 3.12) poddano badaniom wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie. Dokonując wyboru najkorzystniejszego sposobu mieszania, zbadano wpływ prędkości mieszania składników kompozycji klejowych na ich właściwości wytrzymałościowe. Oprócz prędkości podstawowej 460 obr/min, zastosowano prędkość 1170 obr/min oraz 2500 obr/min. Na tym etapie również określono wartość wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie próbek kleju w stanie utwardzonym. Dokonano wyboru najkorzystniejszej prędko-

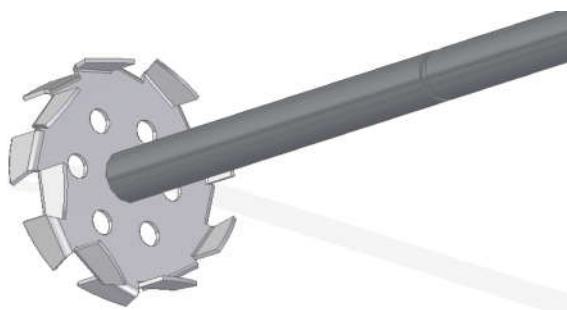
ści mieszania, czyli najkorzystniejszego sposobu mieszania kompozycji klejowych, który zastosowano w dalszych etapach badań.

Aby spełnić każdy z parametrów charakteryzujących poszczególne sposoby mieszania, konieczne było zastosowanie odpowiednich stanowisk i narzędzi. Odważanie składników kompozycji klejowych wykonano za pomocą wagi laboratoryjnej KERN CKE 3600-2 o dokładności pomiaru $\pm 0,01$ g. Mieszanie kompozycji odbywało się przy użyciu dwóch rodzajów mieszadeł, różniących się geometrią. Pierwszym było mieszadło łopatkowe, którego geometrię przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Mieszadło łopatkowe użyte w badaniach

Drugim typem mieszadła, było mieszadło tarczowe dyspergujące z otworami i zębami trapezowymi, którego geometrię przedstawiono na rysunku 3.6.



Rys. 3.6. Mieszadło tarczowe dyspergujące użyte w badaniach [65]

Mieszadła wykonano w oparciu o obowiązujące w tym zakresie normy [48, 50, 51], tak aby wymiary mieszadeł były odpowiednie w stosunku do naczynia, w którym mieszano kompozycje klejowe.

Odpowietrzanie kompozycji podczas ich mieszania było możliwe dzięki specjalnie do tego celu opracowanemu uchwytyowi zaprezentowanemu na rysunku 3.7. Odpowietrzanie odbywało się przy użyciu pompy próżniowej dwustopniowej CPS model VP6D.



Rys. 3.7. Uchwyt umożliwiający mieszanie i jednoczesne odpowietrzanie kompozycji klejowych [65]

Mieszanie zrealizowano adaptując wiertarkę stołową kolumnową OPTIMUM B20 oraz Güde GTB 16/5 A, dzięki czemu możliwa była regulacja prędkości obrotowej mieszadeł. Poglądowy schemat stanowiska przystosowanego do mieszania kompozycji klejowych przedstawiono na rysunku 3.8.

Mieszanie odbywało się w szklanym naczyniu, dzięki czemu można było uniknąć reakcji, jaka mogłaby wystąpić w przypadku mieszania kompozycji w naczyniu wykonanym z tworzywa polimerowego. Ponadto szklane naczynie ułatwia dokładne wymieszanie oraz przeprowadzenie procesu odpowietrzania podczas mieszania kompozycji.

Etap podgrzewania żywicy był przeprowadzony przy użyciu podgrzewacza elektrycznego (Activ DEPILUX 400) o mocy 100 W, który umożliwia płynną regulację podgrzewania cieczy w zakresie od 45°C do 105°C. Temperaturę podgrzewanej żywicy monitorowano przy użyciu termometru elektronicznego Amarell o zakresie pomiarowym -50°C do 200°C i dokładności pomiaru $\pm 0,1^\circ\text{C}$.



Rys. 3.8. Stanowisko do mieszania kompozycji klejowych

Próbki epoksydowych kompozycji klejowych przygotowywano w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ przy wilgotności powietrza $23 \pm 3\%$ po czym poddano procesowi jednostopniowego utwardzania na zimno przez okres 7 dni w niezmiennych warunkach.

Sposób mieszania kleju ma znaczący wpływ w fazie przygotowania kompozycji klejowej, następnie jej aplikacji i może istotnie wpłynąć na właściwości spoiny klejowej, dlatego skrupulatne przeprowadzenie tej części badań było bardzo istotne.

3.3. Rodzaj łączonych materiałów

Materiałem użytym w badaniach był stop aluminium EN AW 2024 T3. Stop ten charakteryzuje się mniejszą odpornością na korozję i gorszą spawalnością w porównaniu z innymi stopami aluminium, jednak zawiera wysoką ilość miedzi i ma bardzo wysoką wytrzymałość – w porównaniu np. ze stopem AW 2014 oraz wysoką wytrzymałość zmęczeniową. Skład chemiczny użytego stopu zestawiono w tabeli 3.13.

Stop ten stosowany jest najczęściej w konstrukcjach wymagających dużej wytrzymałości, ale też tam, gdzie ryzyko wystąpienia korozji jest małe. Stosowany jest często jako zamiennik dla stopu EN AW 6061 w przemyśle lotniczym. Znajduje zastosowanie w elementach, w których wymagany jest wysoki stosunek wytrzymałości do masy, dlatego też używany jest w konstrukcjach wyposażenia samolotów, przekładni i wałków, śrub, części komputerowych, sprzęgieł, części zaworów hydraulicznych, części rakiet i amunicji, na tłoki, przekładnie

ślimakowe i sprzęt ortopedyczny. Właściwości mechaniczne użytego w badaniach materiału zestawiono w tabeli 3.14.

Tabela 3.13. Skład chemiczny stopu aluminium EN AW 2024 T3 [55]

Pierwiastek	Zawartość %
Krzem Si	0,1671
Żelazo Fe	0,2153
Miedź Cu	4,0975
Mangan Mn	0,4281
Magnez Mg	1,4405
Chrom Cr	0,0053
Cynk Zn	0,0154
Tytan Ti	0,0191
Glin Al	93,5699

Tabela 3.14. Właściwości mechaniczne stopu aluminium EN AW 2024 T3 [52, 55]

Właściwości	Wartość
Wytrzymałość na rozciąganie	447,2 MPa
Granica plastyczności	302,5 MPa
Wydłużenie	16,5 %
Twardość	123 HB
Przewodność cieplna	170 W/mK
Gęstość	2,78 g/cm ³

Próbki, które wykorzystano w badaniach z tego materiału wycinano z arkusza blachy o grubości 2 mm za pomocą strumienia wodościernego przy użyciu przecinarki portalowej Waterjet Eckert Combo (dokładne parametry procesu cięcia opisano w podrozdziale 3.6.2).

3.4. Czynniki technologiczne procesu klejenia

Do czynników technologicznych przyjętych w procesie klejenia zalicza się m.in. przygotowanie powierzchni łączonych materiałów oraz etap utwardzania połączeń. Na podstawie analizy literatury przedstawionej w podrozdziale dotyczącym przygotowania powierzchni materiałów konstrukcyjnych, w szczególności stopów aluminium, wybrano piaskowanie jako obróbkę powierzchniową.

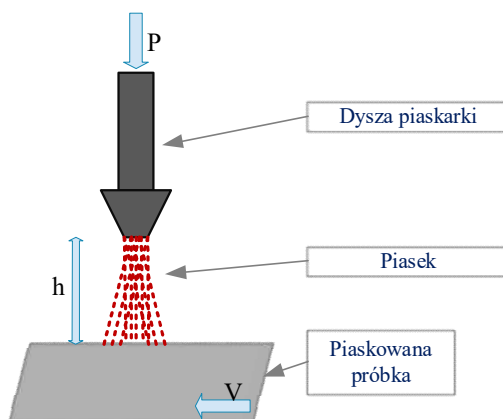
Proces piaskowania próbek przeznaczonych do klejenia został przeprowadzony na specjalnie zmodernizowanej piaskarce. Widok piaskarki przedstawiono na rysunku 3.9. Proces modernizacji piaskarki miał na celu uzyskanie powtarzalności wyników prób badań.



Rys. 3.9. Piaskarka użyta w badaniach

Piaskowana próbka była umieszczona w uchwycie, napędzanym silnikiem elektrycznym, dzięki czemu uzyskano stałą prędkość przemieszczania się dyszy nad próbką. Wartość ciśnienia została ustawiona na reduktorze, a parametry, takie jak kąt padania strugi piasku oraz odległość dyszy od obrabianego elementu, uzyskano dzięki nieruchomemu zamocowaniu dyszy oraz próbki. W procesie piaskowania użyto piasek Garnet 80 E+. Schemat piaskowania przedstawiono na rysunku 3.10. Próbka przesuwała się ze stałą prędkością V i była piaskowana z użyciem dyszy umieszczonej w odległości h od powierzchni piaskowanej z zastosowaniem ciśnienia P .

Aby wybrać optymalne parametry piaskowania do dalszego etapu projektu, przeprowadzono badania według planu zdeterminowanego selekcyjnego Hartleya PS/DS-P:Ha₃. Plan badania obejmował różne kombinacje parametrów piaskowania, w których zmiennymi były: prędkość przemieszczenia próbki, ciśnienie piaskowania oraz odległość dyszy od powierzchni próbki. Kąt pomiędzy próbką a kierunkiem strugi przyjęto stały i wynosił 90° . Przyjęto także ilość przemieszczeń próbki w liczbie 2.



Rys. 3.10. Schemat procesu piaskowania

W celu wykonania obliczeń niezbędnych do wyznaczenia zestawów parametrów według Planu Hartley'a konieczne było wyznaczenie wartości minimalnych i maksymalnych możliwych do osiągnięcia dla każdego parametru, które zestawiono w tabeli 3.15.

Tabela 3.15. Zakres wartości poszczególnych parametrów procesu piaskowania

Parametr	Wartość parametru
X_1 – odległość dyszy od powierzchni próbki	$40 \leq X_1 \leq 155$ [mm]
X_2 – prędkość przesuwania próbki	$50 \leq X_2 \leq 100$ [mm/min]
X_3 – ciśnienie piaskowania	$3 \cdot 10^5 \leq X_3 \leq 7 \cdot 10^5$ [Pa]

Obliczenia wykonano bazując na podstawie typowego planu doświadczeń, który przedstawiono w tabeli 3.16.

Tabela 3.16. Plan Hartleya PS/DS – P: Ha₃

u	\widehat{x}_k		
	\widehat{x}_1	\widehat{x}_2	\widehat{x}_3
1	-1	-1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1
5	-1,73205	0	0
6	+1,73205	0	0
7	0	-1,73205	0
8	0	+1,73205	0
9	0	0	-1,73205
10	0	0	+1,73205
11	0	0	0

Obliczenia rozpoczęto od przeliczenia wartości unormowanych \widehat{x}_k , zawartych w planie, na wartości x_k z przyjętych zakresów rzeczywistych [15]. W tym celu skorzystano ze wzoru (2):

$$x_k = \bar{x}_k + \widehat{x}_k \cdot \Delta x_k ; k = 1, 2, \dots, i \quad (2)$$

gdzie:

- średnia arytmetyczna: $\bar{x}_k = \frac{x_{kmin} + x_{kmax}}{2}$,

- jednostka zmienności: $\Delta x_k = \frac{x_{kmax} - \bar{x}_k}{\alpha}$

Zestawy parametrów wyznaczone według planu badawczego zestawiono w tabeli 3.17.

Tabela 3.17. Plan Hartleya PS/DS – P: Ha3 dla wartości rzeczywistych wielkości wejściowych

Nr zestawu parametrów piaskowania	x_1	x_2	x_3
	Odległość dyszy od powierzchni próbki [mm]	Prędkość przesuwania próbki [mm/min]	Ciężenie piaskowania [Pa]
1	69	62	$6 \cdot 10^5$
2	126	62	$4 \cdot 10^5$
3	69	87	$4 \cdot 10^5$
4	126	87	$6 \cdot 10^5$
5	48	75	$5 \cdot 10^5$
6	147	75	$5 \cdot 10^5$
7	97	53	$5 \cdot 10^5$
8	97	96	$5 \cdot 10^5$
9	97	75	$3 \cdot 10^5$
10	97	75	$6 \cdot 10^5$
11	97	75	$5 \cdot 10^5$

Zgodnie z wyznaczonymi parametrami przeprowadzono proces piaskowania próbek, które następnie oczyszczono z pyłów i wszelkich zanieczyszczeń w kąpeli w acetonie. Próbki poddano kąpeli w acetonie przez czas 20 minut, w temperaturze $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, po czym powierzchnie przetarto czystym czyścikiem, a następnie powierzchnię próbek przemyto drugi raz, po czym pozostawiono je do samoistnego wyschnięcia na czas 10 minut. Przed procesem klejenia dokonano oceny cech chropowatości i topografii 3D powierzchni próbek po procesie piaskowania przy użyciu profilografometru.

Jak wspomniano powyżej, wśród czynników technologicznych procesu klejenia wyróżnia się także etap utwardzania spoiny klejowej. Warunki utwardzania spoiny klejowej, takie jak nacisk, temperatura, czas utwardzania mają istotny wpływ na wytrzymałość połączenia. Warunki utwardzania połączeń klejowych przyjęto na podstawie analizy literatury, zaprezentowanej w pierwszej części

pracy [28] oraz wyników badań własnych prezentowanych w publikacji [36]. Przyjęte warunki utwardzania połączeń klejowych zestawiono w tabeli 3.18.

Tabela 3.18. Parametry warunków utwardzania połączeń klejowych

Parametr procesu utwardzania	Wartość parametru
Nacisk	$0,6 \cdot 10^5$ Pa
Temperatura	$23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$
Wilgotność	$23\% \pm 3\%$
Czas	7 dni

Stały nacisk przez okres utwardzania połączeń klejowych zapewniono dzięki zastosowaniu metody worka próżniowego realizowanego przy użyciu pompy próżniowej SVAGG firmy Schunk. Zastosowaną metodę opisano w dalszej części pracy.

3.5. Metody badań

Rodzaje przeprowadzonych badań w odniesieniu do kompozycji klejowych oraz połączeń klejowych zestawiono w tabeli 3.19.

Tabela 3.19. Rodzaje badań przeprowadzonych w trakcie realizacji założonych celów pracy

Badania kompozycji klejowych	Badania połączeń klejowych
Badanie właściwości mechanicznych: <ul style="list-style-type: none"> • Udarność; • Wytrzymałość na rozciąganie; • Wytrzymałość na ściskanie; • Wytrzymałość na zginanie; • Twardość. 	Badania właściwości mechanicznych: <ul style="list-style-type: none"> • Wytrzymałość na ścinanie.
Badania struktury: <ul style="list-style-type: none"> • Badania mikroskopowe SEM. 	
Badanie właściwości cieplnych: <ul style="list-style-type: none"> • Zmiany fizykochemiczne zachodzące pod wpływem zmian temperatury. 	

Badania wykonano zgodnie z obowiązującymi normami, które określają parametry jakie powinny być zachowane podczas ich realizacji.

3.5.1. Badania właściwości mechanicznych

Przeprowadzono badania właściwości wytrzymałościowych zarówno kompozycji klejowych, jak i połączeń klejowych.

W odniesieniu do kompozycji klejowych przeprowadzono badania:

- udarności,
- wytrzymałości na rozciąganie,
- wytrzymałości na ściskanie,
- wytrzymałości na zginanie,
- twardości.

Badania udarności wykonano na młocie udarowym Comatech Testing Machines, typ 639F. Warunki przeprowadzenia badania ustalono w oparciu o normę PN-EN ISO 179-2 (Tworzywa sztuczne - oznaczanie udarności metodą Charpy'ego - instrumentalne badanie udarności) [60]. Badania przeprowadzono przy ustawieniu energii młota 5 J. Uzyskane wyniki odczytywano za pomocą programu sterującego młota, a specjalne oprogramowanie – Impact Test, umożliwiło bezpośrednią wizualizację zależności udarności od odkształcenia i wszystkich cech udarowych na ekranie monitora komputera podłączonego do urządzenia.

Badania wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z150, zgodnie z normą PN EN ISO 527-1 (Tworzywa sztuczne - oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu) [61]. Prędkość przesuwu trawersy podczas badania wynosiła 5 mm/min, zaś prędkość badania modułu rozciągania wynosiła 1 mm/min. Siła wstępna rozciągania wynosiła 30 N.

Badania wytrzymałości na ściskanie kompozycji klejowych wykonano również na maszynie wytrzymałościowej Zwick Roell Z150. Badania te przeprowadzono zgodnie z normą ISO 604 (Tworzywa sztuczne - oznaczanie właściwości podczas ściskania) [56]. Przyjęta prędkość przesuwu trawersy podczas badania wynosiła 10 mm/min, zaś prędkość badania modułu ściskania wynosiła 1 mm/min. Siła wstępna badania wynosiła 20 N.

Badania wytrzymałości na zginanie wykonano na maszynie wytrzymałościowej Zwick Roell Z2.5, zgodnie z normą DIN-EN ISO 178 (Tworzywa sztuczne - oznaczanie właściwości przy zginaniu) [53]. Prędkość badania wynosiła 10 mm/min, a siła wstępna badania 5 N.

Maszyny wytrzymałościowe firmy Zwick Roell użyte w badaniach obsługiwane były za pomocą programu TestExpert. Dodatkowo program ten umożliwił analizę uzyskanych wyników badań.

Badanie twardości wykonano przy użyciu twardościomierza Omag Affri System metodą Shore'a zgodnie z normą PN-EN ISO 868 (Tworzywa sztuczne i ebonit - oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a)) [62]. Badania przeprowadzono metodą Shore'a D wgłębnikiem w kształcie stożka, stosując obciążenia 50 N. Odczyt uzyskiwanych wyników możliwy był dzięki cyfrowej jednostce pomiarowej, w którą wyposażone było stanowisko.

Badania właściwości mechanicznych obejmowały również badania połączeń klejowych. Określano wytrzymałość na ścinanie. Badania te przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick Roell Z150, zgodnie z normą ASTM D1002 [46]. Jest to norma dotycząca badania wytrzymałości na pozorne ścinanie próbek jednozakładkowych przez obciążenie rozciągające. Prędkość przesuwu trawersy podczas badania wynosiła 1,5 mm/min.

3.5.2. Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe próbek kompozycji klejowych badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego TESCAN MIRA 3 GMX SE (SEM). Napięcie przyspieszające wynosiło 10 kV. Badania zostały przeprowadzone w Czech University of Life Sciences Prague, Department of Material Science and Manufacturing Technology (Praga, Czechy).

3.5.3. Badanie właściwości cieplnych

Badania właściwości cieplnych przeprowadzono w celu określenia wpływu temperatury na właściwości fizyczne modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Przeprowadzono analizę termiczną przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Metoda DSC znajduje szerokie zastosowanie do badania reakcji chemicznych zachodzących podczas ogrzewania substancji – szczególnie do badania reakcji sieciowania polimerów termoutwardzalnych, do których zalicza się żywice epoksydowe.

Analiza modyfikowanych tworzyw epoksydowych przy zastosowaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej została przeprowadzona zgodnie z normą PN EN ISO 11357-1 [63]. Do kalibracji skali temperatury wykorzystano specjalne pliki kalibracyjne oraz próbki wykonane z metali lekkich takich jak: ind, cynk, cyna oraz bizmut. Badania przeprowadzono w zakresie temperatury od 20°C do 220°C, przy szybkości ogrzewania 10 K/min i szybkości chłodzenia 5 K/min.

Badania zostały przeprowadzone w Instytucie Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją Politechniki Częstochowskiej przy użyciu urządzenia DSC Phox 200 P firmy NETZSCH.

3.5.4. Badanie struktury geometrycznej powierzchni

Badania struktury geometrycznej powierzchni przeprowadzono dla próbek przeznaczonych do klejenia, które wcześniej poddano obróbce powierzchniowej przez piaskowanie. Badania te wykonano na urządzeniu do pomiaru konturu, chropowatości oraz topografii 3D T8000 RC120-400 firmy Hommel-Etamic. Badania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 25178 (specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) - struktura geometryczna powierzchni: przestrzenna) [64]. Programem umożliwiającym obsługę urządzenia i przeprowadzenie pomiarów

był program TURBO WAVE V7.55. W badaniach zastosowano końcówkę pomiarową TKU300. Zakres pomiarowy wynosił 80 μm . Odcinek odwzorowania wynosił 4,80 mm. Badania przeprowadzono z prędkością 0,50 mm/s.

3.6. Kształt i wymiary próbek do badań

W celu poprawnego przeprowadzenia badań, konieczne było użycie próbek o określonej geometrii i wymiarach, opisanych normami. Poniżej przedstawiono kształt oraz wymiary próbek, jakie zostały użyte w poszczególnych badaniach realizowanych w ramach pracy.

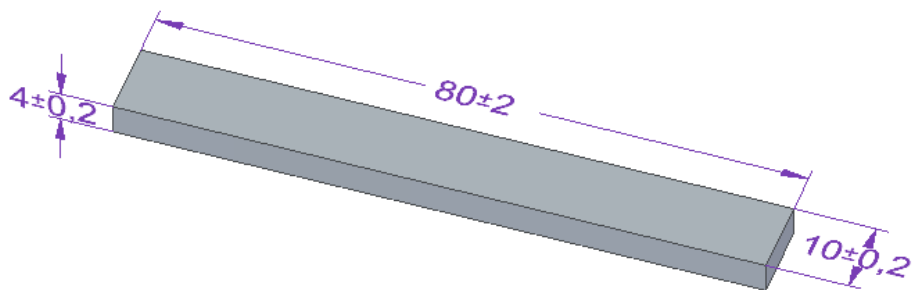
3.6.1. Próbkki do badań właściwości kompozycji klejowych

Wszystkie próbki użyte w badaniach właściwości kompozycji klejowych uzyskano w procesie odlewania przy użyciu specjalnie przygotowanych form, o kształtach i wymiarach odpowiadających wymaganiom geometrii próbek. Przykładowe formy przedstawiono na rysunku 3.11. Górną powierzchnię odlewanych próbek planowano na odpowiedni wymiar poprzez frezowanie frezem palcowym o średnicy $\varnothing 35,5$ mm, 6-piórowym, dzięki czemu wystarczyło jedno przejście narzędzia, aby uzyskać wymagany wymiar na całej szerokości próbek.



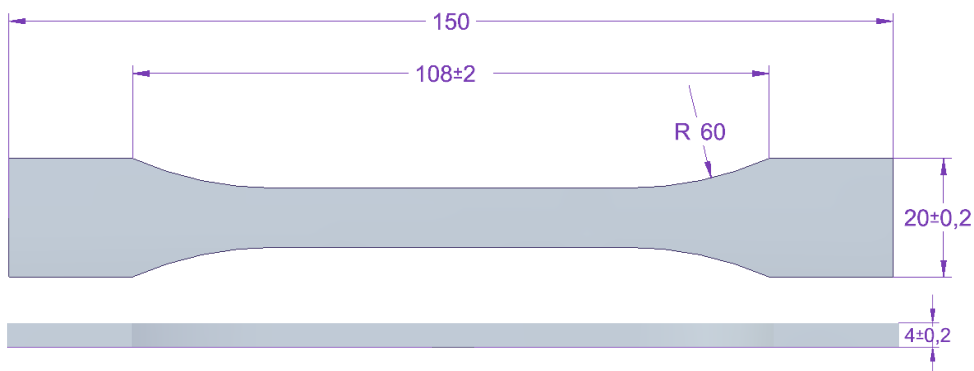
Rys. 3.11. Formy do odlewania próbek kompozycji klejowych

Do badania udarności użyto prostopadłościennych próbek bez karbu o wymiarach przedstawionych na rysunku 3.12. Grubość próbek mieściła się w przedziale $4,0 \pm 0,2$ mm.



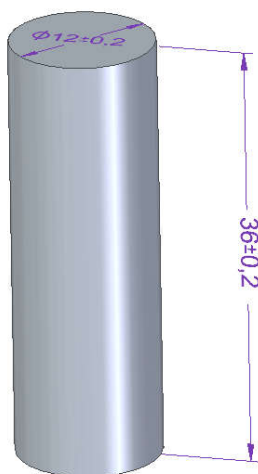
Rys. 3.12. Kształt i wymiar próbki kompozycji klejowych do badania udarności wykonanych zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010

Do badań wytrzymałości na rozciąganie zastosowano próbki wioselkowe typu 1B, zgodnie z normą PN EN ISO 527-2. Wymiary użytych próbek przedstawiono na rysunku 3.13.



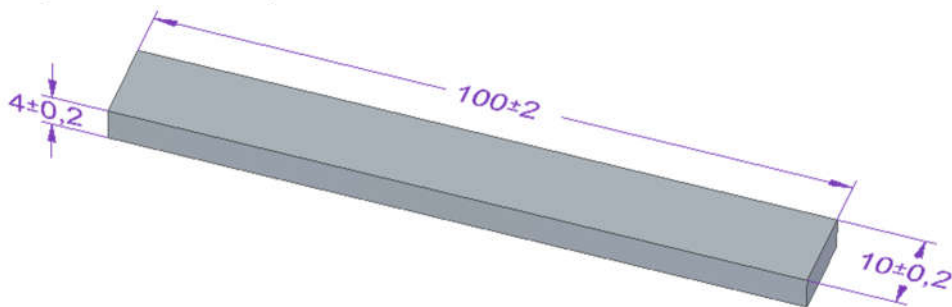
Rys. 3.13. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania wytrzymałości na rozciąganie zgodnie z normą PN EN ISO 527-2

W badaniach wytrzymałości na ściskanie zastosowano próbki w kształcie walców, z zachowaniem proporcji wysokości do kształtu podstawy (3:1) [5]. Szczególną uwagę podczas przygotowania próbek zwracano na to, aby podstawy próbek były prostopadłe do kierunku przyłożenia siły i równoległe względem siebie. Wymiary stosowanych próbek przedstawiono na rysunku 3.14.



Rys. 3.14. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania wytrzymałości na ściskanie

Do badań wytrzymałości na zginanie stosowano próbki w kształcie beleczek prostokątnych, tak jak w przypadku próbek do badania udarności, z tym, że te próbki były dłuższe. Wymiary próbek do badania wytrzymałości na zginanie przedstawiono na rysunku 3.15.

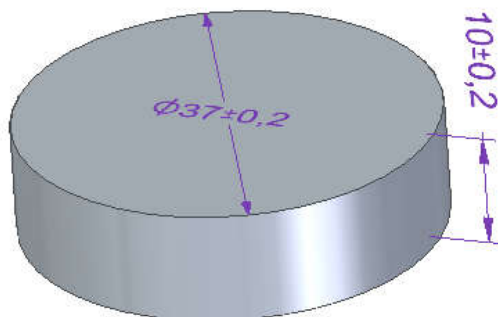


Rys. 3.15. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania wytrzymałości na zginanie zgodnie z ISO 178:2003

Zgodnie z wymaganiami zamieszczonymi w pracy [5, 53] zastosowane wymiary $100 \times 10 \times 4$ mm są odpowiednie do badania wytrzymałości na zginanie w próbie trójpunktowego zginania, ponieważ rozstaw podpór wynosił 80 mm, a ponadto zalecane proporcje dla tworzyw wzbogaconych o napełniacze proszkowe: $10 \text{ mm} \leq b \leq 25 \text{ mm}$ oraz $l \geq 20h$ również zostały zachowane.

Do badania twardości przygotowano próbki w kształcie krążka, o średnicy $\varnothing 37$ mm, dzięki czemu możliwe było zachowanie zalecanej odległości od krawędzi próbki podczas wykonywania badania – 12 mm [12]. Pomiarów dokonano

na każdej próbce w trzech miejscach oddalonych od siebie, o co najmniej 5 mm. Kształt i wymiary próbek do badania twardości przedstawiono na rysunku 3.16.



Rys. 3.16. Kształt i wymiary próbki kompozycji klejowych do badania twardości zgodnie z PN-EN ISO 868:2005

Do badań mikroskopowych SEM kompozycji klejowych zastosowano próbki prostopadłościowe o wymiarach 100 x 10 x 4 mm. Badano przełomy próbek otrzymane metodą udarową, które następnie zostały napyłone złotem za pomocą urządzenia Quorum Q150R ES - Spreading Deposition Rate.

Próbki kompozycji klejowych w stanie utwardzonym do analizy skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC, o masie 6–12 mg, pobrano z belek o wymiarach 100 x 10 x 4 mm.

3.6.2. Próbki do badań połączeń klejowych

Połączenia klejowe użyte w trakcie realizacji założonych celów pracy zostały wykonane zgodnie z wymaganiami normy ASTM D1002. Plan przygotowania połączeń klejowych zgodnie z wytycznymi obejmował kilka etapów, wymienionych poniżej.

1. Cięcie arkuszy blachy.

Elementy cięto z arkuszy blach EN AW 2024 T3 na wymiar $101,60 \pm 0,25$ mm x $177,80 \pm 3,17$ mm o grubości $2,00 \pm 0,12$ mm. Cięcie realizowano w procesie cięcia hydroabrazyjnego przy użyciu przecinarki portalowej Waterjet Eckert Combo. Prędkość procesu cięcia wynosiła 200 mm/min, przy ciśnieniu wody $3500 \cdot 10^5$ Pa. Odległość dyszy od ciętego materiału wynosiła 3 mm, zaś wydatek ścierniwa podczas realizacji procesu cięcia wynosił około 0,4 kg/min. Użyтым materiałem ściernym był piasek Garnet 80 E+.

2. Nawiercanie otworów ustalających długość zakładki.

Wiercono po 2 otwory na każdym wyciętym arkuszu blachy o średnicy $\phi 2,5$ mm (rys. 3.17) pod szlifowane kołki mocujące, które umożliwiły

w kolejnym etapie składanie paneli w określonej geometrii zachowując niezmienną długość zakładki, która wynosiła zgodnie z wytycznymi $12,7 \pm 0,25$ mm.



Rys. 3.17. Wycięty arkusz blachy EN AW 2024 T3 przeznaczony do klejenia

3. Przygotowanie powierzchni płyt przeznaczonych do klejenia.

Powierzchnię pociętych blach przygotowano do procesu klejenia w procesie piaskowania i odfuszczenia acetonem. Parametry piaskowania opisano w podrozdziale 3.4.

4. Składanie paneli.

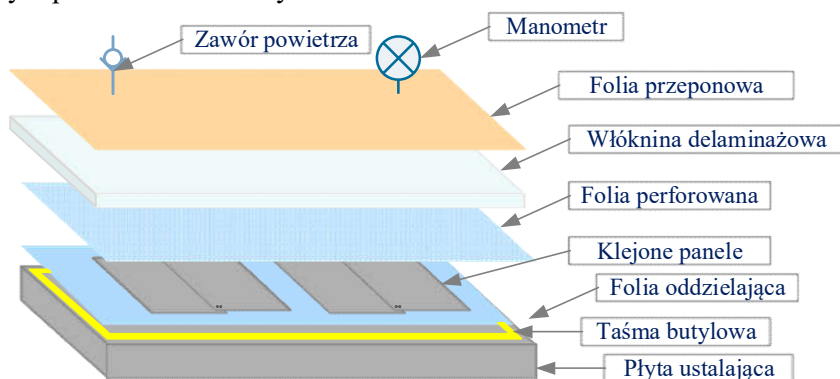
Po odmierzaniu długości zakładki na blachach przeznaczonych do klejenia, powierzchnię zabezpieczono taśmą teflonową samoprzylepną, dzięki której możliwe było łatwiejsze usunięcie nadmiernej wypływki kleju. Klej наносzono ręcznie cienką warstwą na powierzchnie łączonych elementów przy użyciu szpatułki na docelowej długości zakładki. W celu uniknięcia utraty przyczepności łączonych elementów przed procesem utwardzania, pod górną blachę podłożono dodatkową blachę dystansową (rys. 3.18).



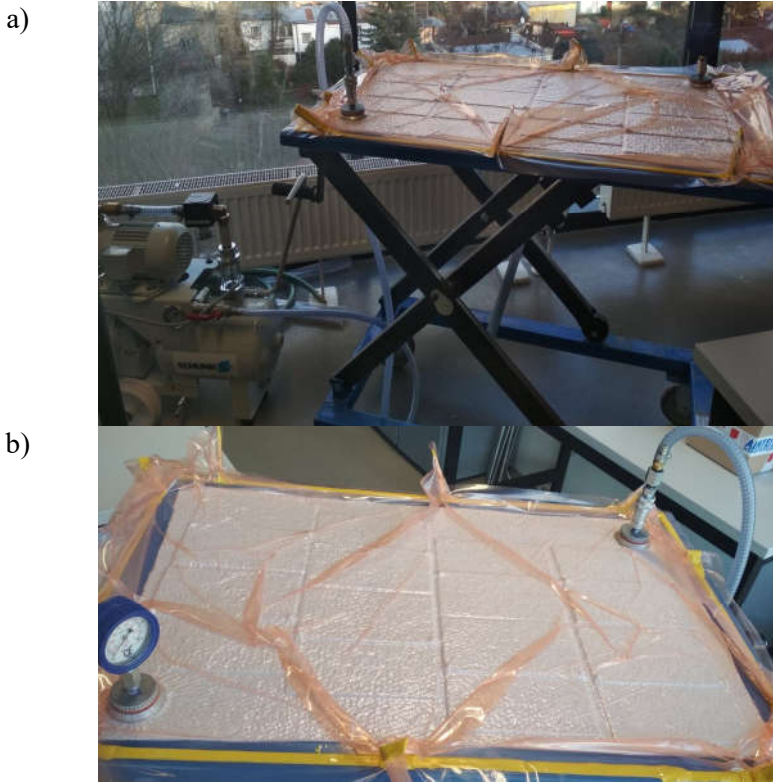
Rys. 3.18. Sposób złożenia klejonych paneli użytych w badaniach

5. Klejenie paneli.

Złożone elementy z nałożoną warstwą kleju układano na splanowanej aluminiowej płycie wykonanej z aluminium EN AW 2017A o wymiarach 1000 x 700 x 20 mm. Dzięki temu możliwe było wywarcie równomiernego nacisku na konstytuowane połączenia klejowe, które były utwardzane z zastosowaniem worka próżniowego. Aby uniknąć przywarcia klejonych elementów do płyty poziomującej, zastosowano folię oddzielającą WL5200B. Na folii układano klejone elementy. Następnie nakryto je folią perforowaną WL 5200 BP3, która umożliwia wypłynięcie i usunięcie nadmiaru kleju. Zastosowano również włókninę delaminazową, którą stanowiła folia ciągła przeponowa DP1000. Całość uszczelniono przy użyciu taśmy butylowej. Próżnię w worku zapewniono dzięki zastosowaniu zaworu, do którego podłączono pompę próżniową SVAGG firmy Schunk. Kontrola ciśnienia możliwa była dzięki zamontowaniu w worku próżniowym manometru. Schemat ułożenia kolejnych elementów worka próżniowego przedstawiono na rysunku 3.19. Rzeczywisty wygląd sklejonych próbek w worku próżniowym przedstawiono na rysunku 3.20.



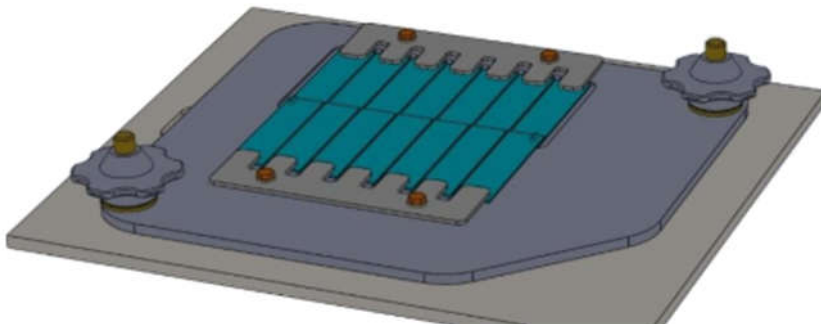
Rys. 3.19. Schemat ułożenia elementów worka próżniowego, w którym klejono panele



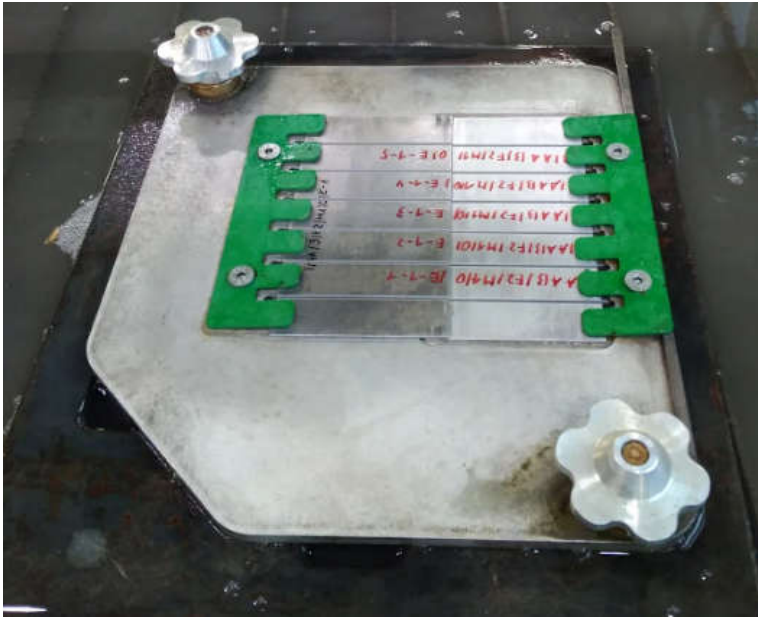
Rys. 3.20. Widok sklejonych próbek w worku próżniowym: a) widok z boku, b) widok z góry

6. Cięcie klejonych paneli na pojedyncze próbki.

Cięcie gotowych próbek przeprowadzono na maszynie Waterjet Eckert Combo. W celu uzyskania dokładnych wymiarów gotowych próbek zastosowano specjalny uchwyt, który zaprezentowano na rysunkach 3.21 i 3.22.



Rys. 3.21. Model uchwyty mocującego do cięcia klejonych paneli



Rys. 3.22. Uchwyt mocujący do cięcia klejonych paneli z zamocowanym panelem (po procesie cięcia)

Wycięte próbki miały wymiar $25,4 \pm 0,25$ mm x $190,50 \pm 0,25$ mm. Z jednego panelu uzyskano 5 próbek (rys. 3.23).

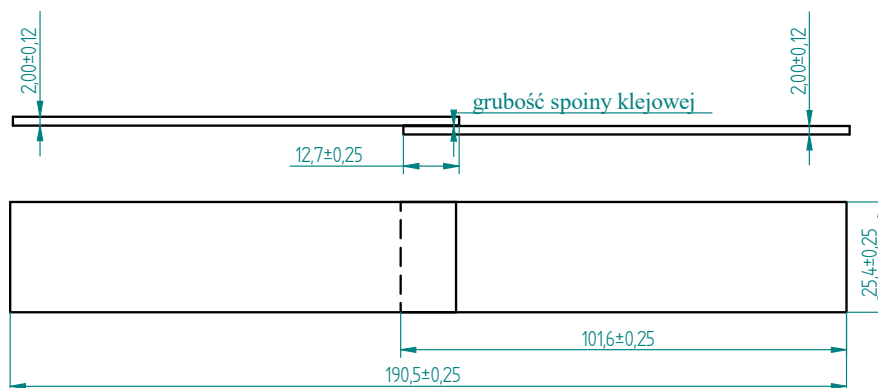


Rys. 3.23. Pojedyncze próbki połączeń klejowych wycięte z panelu

Dwie skrajne próbki odrzucono, ponieważ znajdowały się w nich otwory pod kołki ustalające długość zakładki. Cięcie strumieniem hydroabrazyjnym pozwoliło zapewnić dokładność wymiarową, bez konieczności dodatkowej obróbki.

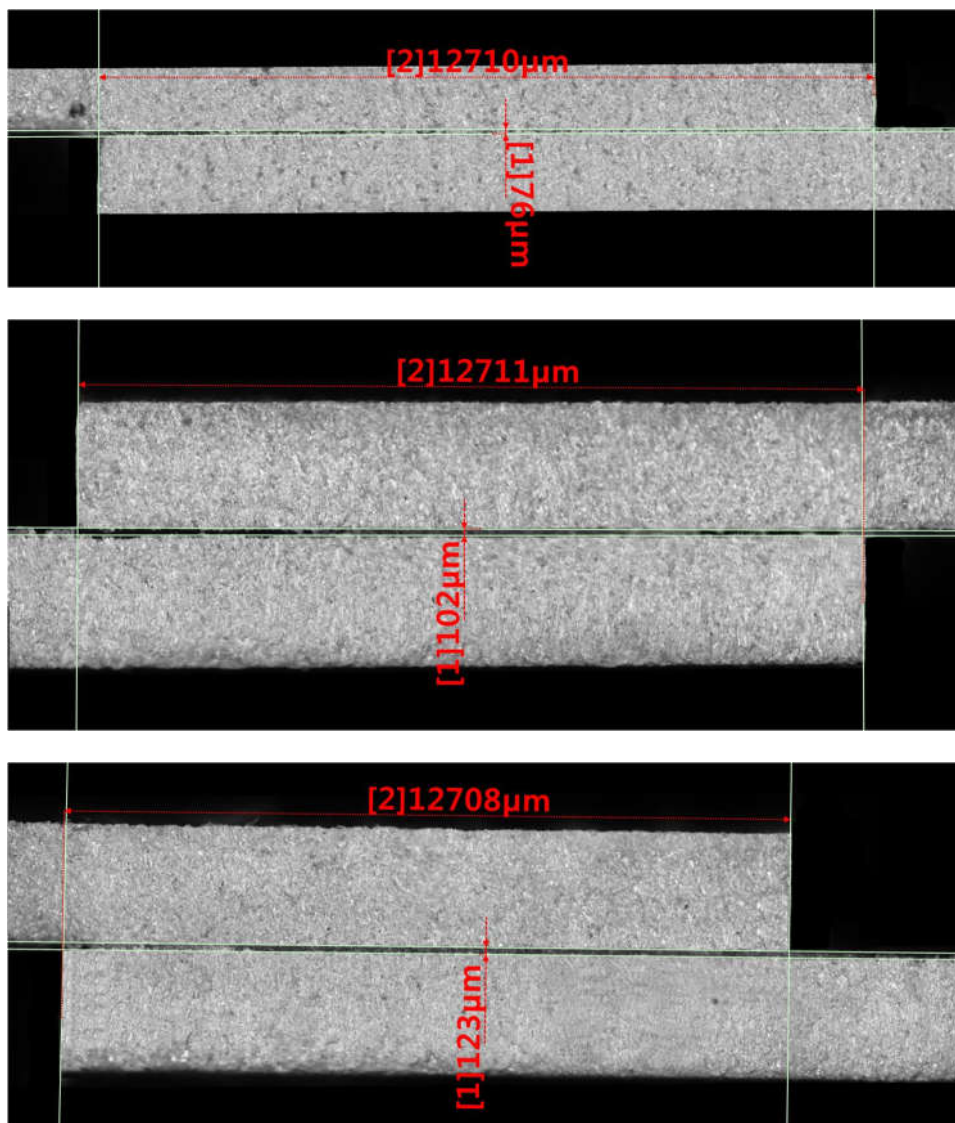
7. Kontrola jakości.

Wycięte pojedyncze próbki połączeń klejowych sprawdzano metodą wizualną, w celu stwierdzenia poprawności sklejenia oraz usunięcia nadmiernej wypłytki kleju. Skontrolowano również wymagane wymiary. Uzyskano wymaganą dokładność pomiarową i tolerancje poszczególnych wymiarów. Na rysunku 3.24 przedstawiono widok pojedynczego połączenia zakładkowego.



Rys. 3.24. Jednozakładkowe połączenia klejowe użyte w badaniach wykonane zgodnie z ASTM D1002

Długość zakładki oraz grubość spoiny klejowej mierzono za pomocą cyfrowego mikromierza Tesa Micromaster o zakresie 0–30 mm o dokładności pomiaru $\pm 0,001$ mm oraz za pomocą mikroskopu cyfrowego Keyence VHX-5000. Na rysunku 3.25 przedstawiono przykładowe zdjęcie próbek zakładkowych badanych połączeń klejowych, które uzyskano przy użyciu mikroskopu Keyence VHX-5000.



Rys. 3.25. Przykładowe zdjęcia próbek połączeń zakładkowych wykonanych za pomocą mikroskopu Keyence VHX-5000

Długość spoiny w przypadku wszystkich próbek mieściła się w granicach tolerancji wyznaczonych przez normę ASTM D1002 – w zakresie $12,70 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$. Średnia grubość spoiny klejowej wynosiła $0,100 \text{ mm} \pm 0,025 \text{ mm}$.

3.7. Analiza statystyczna wyników badań

Analizując wyniki uzyskane w początkowej fazie badań eksperymentalnych wyznaczono charakterystyki statystyki opisowej, dzięki którym możliwe jest określenie właściwości badanej cechy. Wyznaczano miary położenia oraz miary rozproszenia. Miary położenia służą do określenia tej wartości zmiennej opisanej przez rozkład, wokół której skupiają się wszystkie pozostałe wartości zmiennej. Wśród miar położenia wyznaczano wartość średnią oraz medianę:

- średnia – jest równa średniej arytmetycznej, czyli jest sumą wartości jednostek dzieloną przez liczbę tych jednostek,
- mediana – nazywana również wartością środkową, jest środkową liczbą w uporządkowanej niemalejąco próbie. Mediana dzieli zbiorowość na dwie równe części w taki sposób, że 50% jednostek ma wartości cechy równe medianie lub niższe od niej i 50% – równe medianie lub wyższe od niej.

Miary rozproszenia służą do badania stopnia zróżnicowania wartości zmiennej. Wśród miar rozproszenia wyznaczono: odchylenie standardowe oraz rozstęp kwartylowy:

- odchylenie standardowe – jest równe pierwiastkowi z wariancji. Odchylenie standardowe informuje, jak szeroko wartości badanej cechy są rozrzucone wokół jej średniej. Im mniejsza wartość odchylenia, tym bardziej obserwacje są skupione wokół średniej,
- rozstęp kwartylowy – określa „długość” tej części przedziału zmienności cechy, w której znajduje się 50% „środkowych” obserwacji. Jest to różnica pomiędzy kwantylem dolnym a kwantylem górnym.

Kolejnym etapem analizy statystycznej było przeprowadzenie odpowiednich testów statystycznych. Aby wybrać odpowiedni test statystyczny w pierwszej kolejności należało zbadać normalność rozkładu analizowanych wyników. Normalność rozkładu można określić analizując wymienione powyżej parametry oraz posługując się testem Shapiro-Wilka, który uznawany jest za najlepszy test do sprawdzenia normalności rozkładu zmiennej losowej małej próby [21]. Główną zaletą tego testu jest jego duża moc, co znaczy, że dla ustalonego poziomu ufności α prawdopodobieństwo odrzucenia hipotezy zerowej H_0 , jeśli jest ona fałszywa, jest większe niż w przypadku innych testów tego typu.

Podczas badania normalności rozkładu analizowanych wyników postawiono ogólne hipotezy:

- hipotezę zerową H_0 : Rozkład badanej próby jest rozkładem normalnym,
- hipotezę alternatywną H_1 : Rozkład badanej próby nie jest rozkładem normalnym.

Hipotezy testowano przy założonym poziomie ufności $\alpha = 0,05$.

Tok postępowania przy wyznaczaniu normalności układu z testu Shapiro-Wilka był następujący [23]:

- wyznaczenie wartości krytycznej $W(\alpha, n)$ korzystając z wartości zamieszczonej w odpowiednich tablicach,
- wyliczenie wartości W według wzoru (3)

$$W = \frac{[\sum_i a_i(n)(X_{n-i+1} - X_i)]^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (3)$$

gdzie:

a_i – są stałymi podawanymi w specjalnych tablicach,

X – analizowane zmienne,

\bar{X} – średnia analizowanej zmiennej,

n – liczba pomiarów,

- sprawdzenie zgodności poziomu prawdopodobieństwa (p) przy założonym poziomie ufności α ,
- przyjęcie hipotezy H_0 jeżeli $W_{obl} > W(\alpha, n)$ i $p > \alpha$.

Przedstawione parametry i przeprowadzone obliczenia związane z wyznaczeniem normalności rozkładu pozwalają dokonać oceny, czy dana próba ma rozkład normalny, czy też nie.

Kolejnym krokiem analizy statystycznej było przeprowadzenie testu jednorodności wariancji. W tym celu posłużono się testem Levene'a, który jest stosowany do badania jednorodności wariancji dwóch lub większej liczby zmiennych lub grup. Test wymaga, aby zmienne w każdej grupie miały rozkład normalny oraz aby liczebności w każdej grupie były zbliżone.

Normalność rozkładu oraz założenie o jednorodności wariancji sprawdzano, w celu doboru testu do obliczania dalszych statystyk:

- jeżeli rozpatrywane dane nie spełniają założenia o jednorodności wariancji i nie posiadają rozkładu normalnego – należy stosować testy nieparametryczne,
- jeżeli rozpatrywane dane spełniają założenia o jednorodności wariancji i posiadają rozkład normalny – należy stosować testy parametryczne.

Testy nieparametryczne są używane przy badaniu zmiennych na skali porządkowej. Można je stosować nawet wtedy, gdy dane zawierają obserwacje odstające. Testy parametryczne dostarczają wówczas błędnych wyników, ponieważ obserwacje odstające oznaczają odstępstwa od założonego rozkładu. Testy nieparametryczne, ze względu na mniejszą liczbę założeń, są mniej wrażliwe na takie błędy. W zasadzie dla każdego typu testu parametrycznego istnieje przynajmniej jeden odpowiednik wśród testów nieparametrycznych. Można je podzielić na następujące kategorie:

- testy różnic pomiędzy grupami (próby niezależne),
- testy różnic pomiędzy zmiennymi (próby zależne),
- testy współzależności pomiędzy zmiennymi.

Testy parametryczne służą do weryfikacji hipotez dotyczących wartości parametrów. Testy parametryczne dostarczają lepszych rezultatów od nieparamet-

trycznych, gdyż generują mniejszy błąd pierwszego rodzaju i bardziej istotne statystycznie wyniki. Testy parametryczne mają większą moc niż ich odpowiedniki nieparametryczne. Do parametrycznych testów istotności należą:

- test istotności dla wartości średniej populacji,
- test istotności dla dwóch średnich,
- test istotności dla wskaźnika struktury,
- test istotności dla dwóch wskaźników struktury,
- test istotności dla wariancji (odchylenia standardowego) populacji generalnej,
- test istotności dla dwóch wariancji (dwóch odchyłeń standardowych).

W dalszych etapach analizy statystycznej uzyskanych wyników zastosowano odpowiednie modele statystyczne umożliwiające porównania wielokrotne. W przypadku konieczności zastosowania testów nieparametrycznych posłużono się testem Kruskala-Wallisa, który służy do porównywania kilku średnich pochodzących z wielu populacji lub wielu prób. Wyznaczano wartość współczynnika korelacji rang Spearmana, który wykorzystywany jest do opisu siły korelacji dwóch cech. Ranga jest to liczba odpowiadająca miejscu w uporządkowaniu każdej z cech. Jeśli w badanej zbiorowości jest więcej jednostek z identycznym natężeniem badanej cechy, to jednostkom tym przypisuje się identyczne rangi, licząc średnią arytmetyczną z rang przynależnych tym samym jednostkom. Współczynnik korelacji rang przyjmuje wartości z przedziału $[-1, 1]$. Im wartość bezwzględna $|R|$ jest bliższa 1, tym mocniejsza jest korelacja.

Jeżeli zostały spełnione warunki stosowania testów parametrycznych, wówczas zastosowano odpowiedni test z testów ANOVA. Są to testy służące do porównywania średnich kilku grup w celu uściślenia różnic wykrytych przez analizę wariancji, dzięki czemu umożliwiają grupowanie średnich i wyodrębnianie grup jednorodnych, czyli takich grup średnich, które nie różnią się statystycznie od siebie.

Analizy statystyczne prezentowane w pracy przeprowadzono w programie Statistica 13.

4. Wyniki badań eksperymentalnych

Badania doświadczalne w początkowej fazie przeprowadzono w celu wskazania kompozycji klejowej do wykonania połączeń klejowych blach ze stopu aluminium wykonanych w końcowej fazie badań eksperymentalnych poprzez określenie składników kompozycji klejowych oraz sposobu przygotowania kompozycji. Badania w początkowej fazie dotyczyły także wyznaczenia parametrów technologicznych metody przygotowania powierzchni blach ze stopu aluminium do procesu klejenia. Dzięki uzyskanym wynikom możliwe było również określenie wymaganej liczebności prób w końcowej fazie badań doświadczalnych. W pierwszym etapie badań doświadczenia przeprowadzono według statycznych planów doświadczeń: planu zdeterminowanego kompletnego PS/DK oraz planu Hartleya PS/DS-P. W planie kompletnym przebieg doświadczeń polegał na przeprowadzeniu pomiarów dla każdej kombinacji wartości wielkości wejściowych. Plan Hartleya natomiast pozwolił na znaczne ograniczenie ilości przeprowadzanych eksperymentów.

4.1. Proces mieszania kompozycji klejowych

Początkową fazę badań doświadczalnych rozpoczęto od doboru składników i metody mieszania kompozycji klejowych będących przedmiotem badań. Dokonano wyboru najlepszych parametrów mieszania klejów uwzględniając geometrię mieszadła i prędkość procesu mieszania.

4.1.1. Wybór rodzaju kleju

Wybrano testową kompozycję klejową, którą następnie użyto w badaniach sprawdzających wpływ sposobu mieszania na właściwości uzyskanych klejów. Przeprowadzono badania udarności na kompozycjach klejowych zawierających największą założoną zawartość dodatków modyfikujących, ponieważ na podstawie dotychczas przeprowadzanych badań zaobserwowano, że najtrudniejsze w przygotowaniu są właśnie kompozycje z dużą zawartością napelniaczy, wpływających znacząco na zwiększenie ich lepkości. Kompozycje te przygotowano korzystając z typowego przebiegu procesu przygotowania kompozycji klejowych mieszania mechanicznego (który opisano w podrozdziale 3.2). Wyniki tych badań zestawiono w tabeli 4.1.

Bazując na uzyskanych wynikach przeprowadzono badanie normalności uzyskanych wyników za pomocą testu Shapiro–Wilka, którego wyniki przedstawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.1. Parametry statystyki podstawowej wyników badania udarności kompozycji klejowych w pierwszym etapie badań

Kompozycja klejowa	Oznaczenie	Średnia udarność [kJ/m ²]	Mediana	Rozstęp kwartylowy	Odchylenie standardowe
E5/TFF/100:26	1-R	10,81	10,25	2,90	2,05
E5/TFF/ZR2/100:26:5	1-1-5	3,48	3,55	0,58	0,37
E5/TFF/CaCO ₃ /100:26:20	1-2-20	3,02	3,00	0,51	0,33
E5/TFF/CWZ-22/100:26:20	1-3-20	3,46	3,52	0,21	0,32
E5/Z-1/100:12	2-R	5,75	5,84	0,29	0,45
E5/Z-1/ZR2/100:12:5	2-1-5	3,10	3,12	0,09	0,51
E5/Z-1/CaCO ₃ /100:12:20	2-2-20	1,90	1,88	0,03	0,05
E5/Z-1/CWZ-22/100:12:20	2-3-20	2,89	2,97	0,11	0,16
E5/PAC/100:80	3-R	40,49	40,40	3,54	5,99
E5/PAC/ZR2/100:80:5	3-1-5	6,40	6,43	0,16	0,27
E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	3-2-20	4,71	4,69	0,52	0,44
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	3-3-20	5,52	5,69	0,24	0,62
E53/TFF/100:22	4-R	26,01	26,00	4,58	5,87
E53/TFF/ZR2/100:22:5	4-1-5	6,88	7,44	0,56	1,41
E53/TFF/CaCO ₃ /100:22:20	4-2-20	2,92	2,93	0,13	0,20
E53/TFF/CWZ-22/100:22:20	4-3-20	5,42	5,43	0,36	0,30
E53/Z-1/100:10	5-R	21,37	21,63	0,92	1,94
E53/Z-1/ZR2/100:10:5	5-1-5	6,71	6,71	0,33	1,49
E53/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	5-2-20	2,74	2,78	0,08	0,46
E53/Z-1/CWZ-22/100:10:20	5-3-20	5,11	5,11	0,09	0,12
E53/PAC/100:80	6-R	86,48	86,21	1,90	2,11
E53/PAC/ZR2/100:80:5	6-1-5	14,92	14,89	2,40	1,79
E53/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	6-2-20	30,18	30,21	2,73	3,43
E53/PAC/CWZ-22/100:80:20	6-3-20	13,87	13,91	3,14	2,63
E57/TFF/100:22	7-R	34,63	34,61	4,26	2,37
E57/TFF/ZR2/100:22:5	7-1-5	6,82	6,82	0,14	0,42
E57/TFF/CaCO ₃ /100:22:20	7-2-20	5,33	5,31	0,53	0,28
E57/TFF/CWZ-22/100:22:20	7-3-20	7,73	7,76	0,71	0,49
E57/Z-1/100:10	8-R	13,34	13,46	2,50	1,48
E57/Z-1/ZR2/100:10:5	8-1-5	5,72	5,72	0,13	0,20
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	8-2-20	2,14	2,17	0,29	0,24
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	8-3-20	4,86	4,84	0,09	0,12
E57/PAC/100:80	9-R	70,77	70,98	0,60	0,60
E57/PAC/ZR2/100:80:5	9-1-5	40,36	40,25	2,90	3,16
E57/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	9-2-20	9,81	9,95	1,19	0,74
E57/PAC/CWZ-22/100:80:20	9-3-20	19,38	20,01	6,04	3,43

Tabela 4.2. Wyniki testu W Shapiro-Wilka rezultatów udarności kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Wartość statystyki W Shapiro-Wilka	Poziom p dla testu W Shapiro Wilka
E5/TFF/100:26	0,944788	0,699953
E5/TFF/ZR2/100:26:5	0,936143	0,638816
E5/TFF/CaCO₃/100:26:20	0,910952	0,473334
E5/TFF/CWZ-22/100:26:20	0,975877	0,911454
E5/Z-1/100:12	0,925420	0,565492
E5/Z-1/ZR2/100:12:5	0,916116	0,505203
E5/Z-1/CaCO₃/100:12:20	0,914078	0,492481
E5/Z-1/CWZ-22/100:12:20	0,799003	0,079531
E5/PAC/100:80	0,908886	0,460925
E5/PAC/ZR2/100:80:5	0,972207	0,889220
E5/PAC/CaCO₃/100:80:20	0,957789	0,792510
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,839741	0,164207
E53/TFF/100:22	0,850443	0,195924
E53/TFF/ZR2/100:22:5	0,812526	0,102106
E53/TFF/CaCO₃/100:22:20	0,941875	0,679224
E53/TFF/CWZ-22/100:22:20	0,991659	0,985168
E53/Z-1/100:10	0,882268	0,319714
E53/Z-1/ZR2/100:10:5	0,918989	0,523440
E53/Z-1/CaCO₃/100:10:20	0,896898	0,392979
E53/Z-1/CWZ-22/100:10:20	0,910086	0,468105
E53/PAC/100:80	0,933142	0,617948
E53/PAC/ZR2/100:80:5	0,919520	0,526847
E53/PAC/CaCO₃/100:80:20	0,830721	0,140861
E53/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,932957	0,616666
E57/TFF/100:22	0,889254	0,353364
E57/TFF/ZR2/100:22:5	0,939402	0,661713
E57/TFF/CaCO₃/100:22:20	0,864014	0,243020
E57/TFF/CWZ-22/100:22:20	0,946116	0,709433
E57/Z-1/100:10	0,914442	0,494736
E57/Z-1/ZR2/100:10:5	0,882586	0,321193
E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20	0,934030	0,624098
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	0,937724	0,649893
E57/PAC/100:80	0,881369	0,315559
E57/PAC/ZR2/100:80:5	0,999246	0,999779
E57/PAC/CaCO₃/100:80:20	0,898529	0,401810
E57/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,882031	0,318616

Przeprowadzona analiza wykazała, że wyniki we wszystkich grupach wykazują zgodność z rozkładem normalnym. Test Levene'a wykazał, że założenie jednorodności wariancji nie jest spełnione, ponieważ poziom p dla testu Leve-

ne'a wynosi 0,06, a zatem jest mniejszy od przyjętego poziomu istotności równego 0,05, czyli wariancje nie są równe (tabela 4.3).

Tabela 4.3. Wyniki testu Levene'a udarności kompozycji klejowych

	Wartość statystyki testującej testu Levene'a F	Poziom p dla testu Levene'a
Udarność [kJ/m ²]	13,49948	0,006272

W związku z tym, w dalszych etapach posłużono się testem statystyki nieparametrycznej, w celu sprawdzenia istotnych różnic pomiędzy średnimi wartościami udarności poszczególnych grup. Zastosowano test Kruskala-Wallisa umożliwiający porównanie średnich wartości udarności rozpatrywanych kompozycji klejowych. Wyniki tego testu przedstawiono w tabeli 4.4.

Na podstawie uzyskanych wyników i przeprowadzonych analiz do dalszych badań wytypowano kompozycje klejowe wykonane na bazie żywicy epoksydowej Epidian 57 i utwardzacza Z-1: E57/Z-1/100:10, E57/Z-1/ZR2/100:10:5, E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20, E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20. Wytypowano kompozycje, dla których uzyskano najgorsze wyniki podczas badania udarności spośród kompozycji wykonanych na bazie żywic wstępnie modyfikowanych. Ponadto podczas wyboru kompozycji do dalszych badań kierowano się również czynnikiem jakościowym. Kompozycja na bazie żywicy Epidian 57 była żywicą „najtrudniejszą” do przygotowania ze względu na wysoką lepkość żywicy. Po dodaniu do referencyjnej wersji kompozycji napelniacza, problem z odpowiednim wymieszaniem kompozycji narastał, dlatego też dokonano właśnie takiego wyboru na danym etapie badań.

Tabela 4.4ed. Wyniki testu Kruskala-Wallisa wielokrotnych porównań średnich wartości udarności kompozycji klejowych

Wartość współczynnika korelacji rang R w teście Kruskala-Wallis: H (35, N= 180) =175,9303 p =0,000												
E5/TFF/100:26	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,51	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E5/TFF/ZR2/100:26:5	0,53	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,01	1,00	0,33	1,00
E5/TFF/CaCO ₃ /100:26:20	0,16	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	0,09	1,00
E5/TFF/CWZ-22/100:26:20	0,46	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,01	1,00	0,28	1,00
E5/Z-1/100:12	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E5/Z-1/ZR2/100:12:5	0,21	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	0,13	1,00
E5/Z-1/CaCO ₃ /100:12:20	0,01	1,00	1,00	1,00	0,13	1,00	1,00	1,00	0,00	0,08	0,00	0,12
E5/Z-1/CWZ-22/100:12:20	0,08	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,00	0,65	0,05	0,91
E5/PAC/100:80	1,00	1,00	0,01	1,00	1,00	1,00	0,00	0,49	1,00	1,00	1,00	1,00
E5/PAC/ZR2/100:80:5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,10	1,00	1,00	1,00
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,80	1,00	1,00	1,00
E53/TFF/100:22	1,00	1,00	0,03	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/TFF/ZR2/100:22:5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/TFF/CaCO ₃ /100:22:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,47	1,00	1,00	1,00
E53/TFF/CWZ-22/100:22:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/Z-1/100:10	1,00	1,00	0,17	1,00	1,00	1,00	0,03	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/Z-1/ZR2/100:10:5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	0,06	1,00	1,00	1,00	0,74	1,00	1,00	1,00	0,00	0,48	0,03	0,67
E53/Z-1/CWZ-22/100:10:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,28	1,00	1,00	1,00
E53/PAC/100:80	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,19	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/PAC/ZR2/100:80:5	1,00	1,00	0,01	1,00	1,00	1,00	0,00	0,45	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,77	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E53/PAC/CWZ-22/100:80:20	1,00	1,00	0,25	1,00	1,00	1,00	0,04	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E57/TFF/100:22		1,00	0,09	1,00	1,00	1,00	0,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E57/TFF/ZR2/100:22:5	1,00			1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E57/TFF/CaCO ₃ /100:22:20	0,09	1,00		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,71	0,05	1,00
E57/TFF/CWZ-22/100:22:20	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	1,00	1,00	0,61	1,00	1,00	1,00
E57/Z-1/100:10	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	0,22	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E57/Z-1/ZR2/100:10:5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	0,01	1,00	1,00	1,00	0,22	1,00		1,00	0,00	0,13	0,01	0,20
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		1,00	0,10	1,00	1,00	1,00
E57/PAC/100:80	1,00	1,00	0,00	0,61	1,00	1,00	0,00	0,10		1,00	1,00	1,00
E57/PAC/ZR2/100:80:5	1,00	1,00	0,71	1,00	1,00	1,00	0,13	1,00	1,00		1,00	1,00
E57/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	1,00	1,00	0,05	1,00	1,00	1,00	0,01	1,00	1,00	1,00		1,00
E57/PAC/CWZ-22/100:80:20	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,20	1,00	1,00	1,00	1,00	
Kompozycja klejowa	E57/TFF/100:22	E57/TFF/ZR2/100:22:5	E57/TFF/CaCO ₃ /100:22:20	E57/TFF/CWZ-22/100:22:20	E57/Z-1/100:10	E57/Z-1/ZR2/100:10:5	E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	E57/PAC/100:80	E57/PAC/ZR2/100:80:5	E57/PAC/CaCO ₃ /100:80:20	E57/PAC/CWZ-22/100:80:20

4.1.2. Dobór parametrów technologicznych procesu mieszania

Kolejnym etapem badań realizowanych w początkowej fazie eksperymentu był dobór parametrów technologicznych procesu mieszania. Oprócz wyjściowego sposobu mieszania, który zastosowano w pierwszym etapie badań, przetestowano dodatkowo 5 innych sposobów mieszania, które opisano w podrozdziale 3.2, a zmienne czynniki nakreślono w tabeli 3.12.

4.1.2.1. Założenia technologiczne procesu mieszania

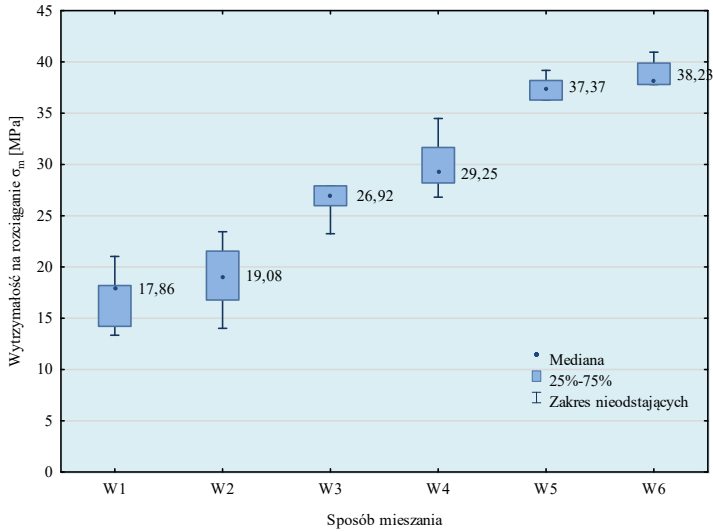
Sposób mieszania kompozycji klejowych znacznie wpływa na właściwości wytrzymałościowe wytwarzanych kompozycji. W trakcie realizacji założonych celów pracy zastosowano 6 sposobów mieszania. Opisowy skrót poszczególnych metod przedstawiono w tabeli 4.5.

Tabela 4.5. Parametry poszczególnych wariantów mieszania

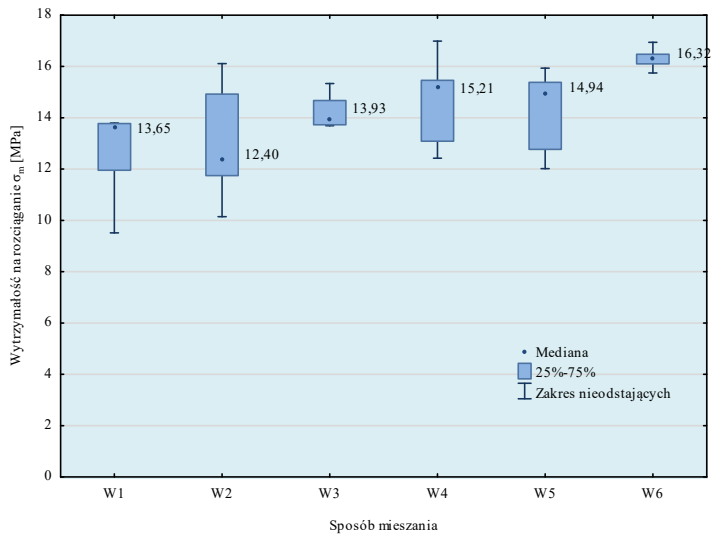
Wariant mieszania	Opis procesu mieszania
W1	Mieszanie za pomocą mieszadła łopatkowego z prędkością 460 obr/min w czasie 3 min.
W2	Mieszanie za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego z prędkością 460 obr/min w czasie 3 min.
W3	Mieszanie za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego z prędkością 460 obr/min w czasie 3 min, odpowietrzanie kompozycji w trakcie mieszania.
W4	Mieszanie za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego z prędkością 460 obr/min w czasie 3 min, odpowietrzanie kompozycji w trakcie mieszania oraz odpowietrzanie po procesie mieszania w czasie 2 min.
W5	Podgrzanie żywicy do temperatury 50°C, mieszanie za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego z prędkością 460 obr/min w czasie 3 min, odpowietrzanie kompozycji w trakcie mieszania.
W6	Podgrzanie żywicy do temperatury 50°C, mieszanie za pomocą mieszadła tarczowego dyspergującego z prędkością 460 obr/min w czasie 3 min, odpowietrzanie kompozycji w trakcie mieszania oraz odpowietrzanie po procesie mieszania w czasie 2 min.

Za pomocą opisanych wariantów mieszania przygotowano próbki kompozycji klejowych wytypowanych w poprzednim etapie badań: E57/Z-1/100:10, E57/Z-1/ZR2/100:10:5, E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20, E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20. Zgodnie z przyjętym tokiem analizy wyników badań wytrzymałości na rozciąganie wybranych kompozycji klejowych przygotowanych poszczególnymi sposobami mieszania na początek wyznaczono parametry statystyki opisowej uzyskanych wyników. Wstępnie analizowano wartości średnie uzyskanych wyników oraz mediany w poszczególnych grupach. Analiza wykazała, że rozkład wyników jest podobny, w związku z czym poniżej na wy-

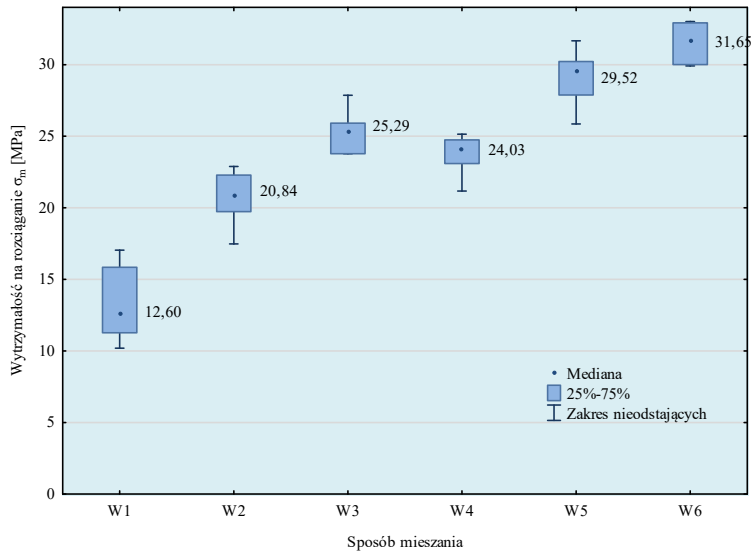
kresach (rys. 4.1–4.4) przedstawiono wartości mediany oraz rozstęp kwartylowy.



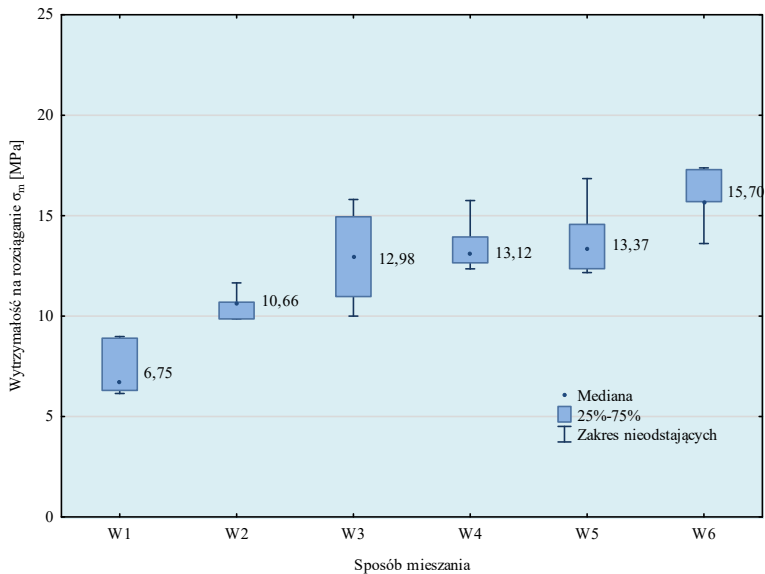
Rys. 4.1. Wytężalność na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/100:10 w zależności od sposobu mieszania



Rys. 4.2. Wytężalność na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/ZR2/100:10:5 w zależności od sposobu mieszania



Rys. 4.3. Wytężalność na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20 w zależności od sposobu mieszania



Rys. 4.4. Wytężalność na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20 w zależności od sposobu mieszania

Następnie sprawdzono normalność rozkładu uzyskanych wyników. Wyniki przeprowadzonego testu przedstawiono w tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Wyniki testu W Shapiro-Wilka wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Sposób mieszania	Wartość statystyki W Shapiro-Wilka	Poziom p dla testu W Shapiro Wilka
E57/Z-1/100:10	W1	0,931608	0,607380
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,780202	0,055341
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20		0,921542	0,539937
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,793543	0,071712
E57/Z-1/100:10	W2	0,982155	0,945810
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,955317	0,775054
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20		0,952447	0,754651
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,924226	0,557563
E57/Z-1/100:10	W3	0,883807	0,326920
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,853655	0,206350
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20		0,953451	0,761801
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,937770	0,650218
E57/Z-1/100:10	W4	0,956981	0,786817
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,939913	0,665321
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20		0,921252	0,538048
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,889458	0,354383
E57/Z-1/100:10	W5	0,840221	0,165534
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,888486	0,349546
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20		0,979546	0,932177
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,898619	0,402299
E57/Z-1/100:10	W6	0,838717	0,161408
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,994039	0,991752
E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20		0,841071	0,167903
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,884104	0,328323

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że dla testu W Shapiro-Wilka poziom p we wszystkich grupach jest większy od przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0,05$, w związku z czym należy przyjąć, że rozkład jest

zgodny z rozkładem normalnym. Następnie przeanalizowano założenie o równości wariancji. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Wyniki testu Levene'a wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych w pogrupowaniu na sposoby mieszania

Wariant mieszania	Wartość statystyki testującej testu Levene'a F	Poziom p dla testu Levene'a
W1	2,177346	0,130524
W2	1,811443	0,185664
W3	1,479973	0,257679
W4	1,876855	0,174194
W5	0,403671	0,752354
W6	2,567455	0,090737

Z testu Levene'a wynika, że spełnione jest założenie jednorodności wariancji ($p > 0,05$). Następnie przeprowadzono analizę wariancji ANOVA stosując test post-hoc. Wyniki testu Tukeya (HSD) zestawiono w tabeli 4.8 – tabeli 4.11.

Tabela 4.8. Wyniki testu post-hoc Tukeya (HSD) wytrzymałości na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/100:10

Wariant mieszania	Średnia wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Grupy jednorodne			
		1	2	3	4
W1	16,93	***			
W2	18,97	***			
W3	27,90		***		
W4	30,08		***	***	
W5	36,36			***	***
W6	38,93				***

Tabela 4.9. Wyniki testu post-hoc Tukeya (HSD) wytrzymałości na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/ZR2/100:10:5

Wariant mieszania	Średnia wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Grupy jednorodne	
		1	2
W1	12,54	***	
W2	13,06	***	
W3	14,27	***	***
W4	14,63	***	***
W5	14,21	***	***
W6	16,32		***

Tabela 4.10. Wyniki testu post-hoc Tukeya (HSD) wytrzymałości na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20

Wariant mieszania	Średnia wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Grupy jednorodne			
		1	2	3	4
W1	13,39				***
W2	20,65	***			
W3	23,64	***			
W4	24,59	***	***		
W5	29,03		***	***	
W6	31,50			***	

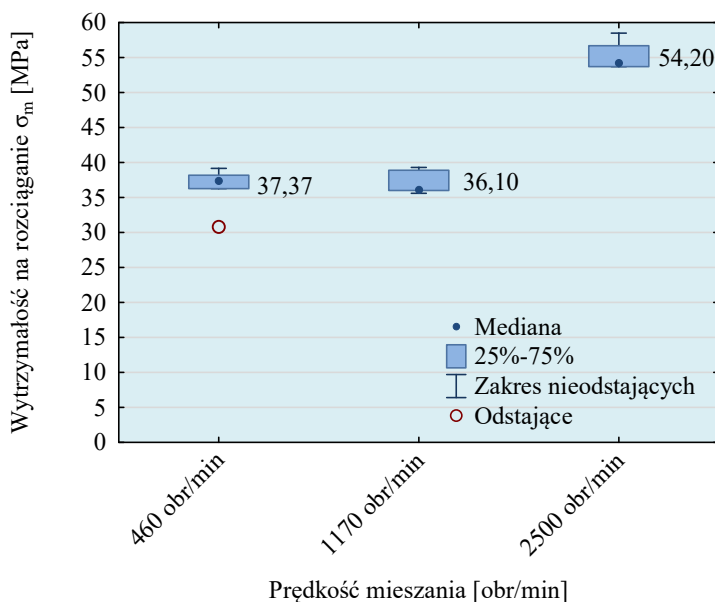
Tabela 4.411. Wyniki testu post-hoc Tukeya (HSD) wytrzymałości na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20

Wariant mieszania	Średnia wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Grupy jednorodne		
		1	2	3
W1	7,42			***
W2	10,19		***	***
W3	12,94	***	***	
W4	13,56	***	***	
W5	13,86	***		
W6	15,94	***		

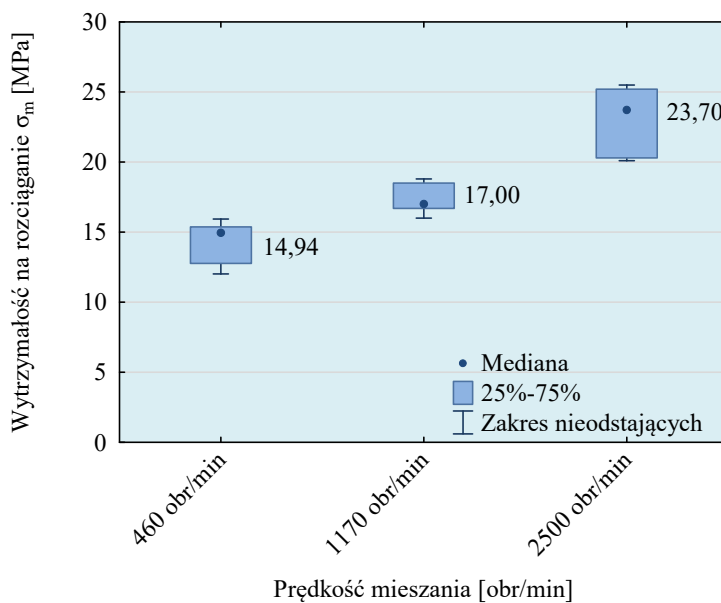
Z przedstawionych analiz wynika, że najkorzystniejsze wyniki wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych uzyskano przy zastosowaniu 5 i 6 sposobu mieszania, ponieważ średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych dla tych sposobów mieszania znajdują się w tych samych grupach jednorodnych. Z tego względu w dalszych analizach zastosowano 5 sposób mieszania, który w porównaniu z 6 sposobem mieszania skraca czas przygotowania kompozycji klejowej o czas przeznaczony na odpowietrzanie kompozycji po procesie mieszania.

4.1.2.2. Prędkość mieszania

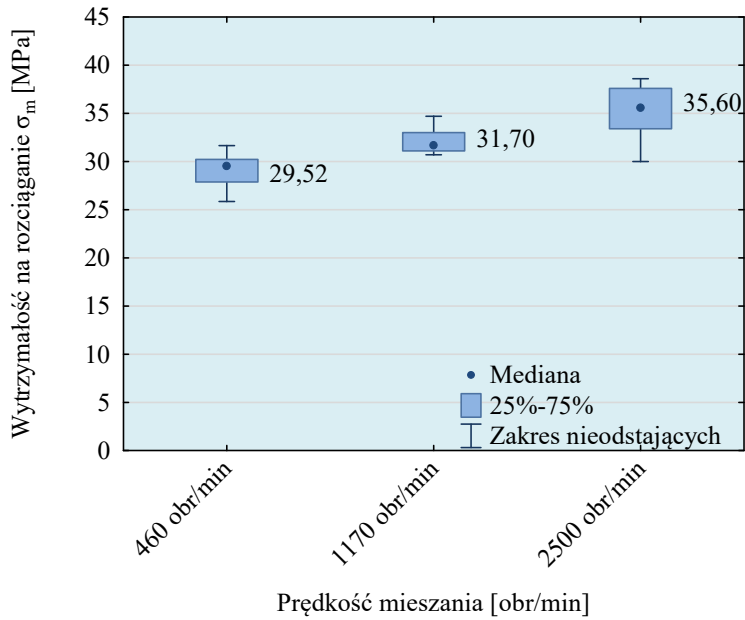
Kolejnym krokiem było sprawdzenie wpływu prędkości mieszania kompozycji na jej właściwości wytrzymałościowe. W tym celu przygotowano kompozycje klejowe wytypowane w pierwszym etapie badań stosując 5 sposób mieszania, wytypowany w drugim etapie. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunkach 4.5–4.8.



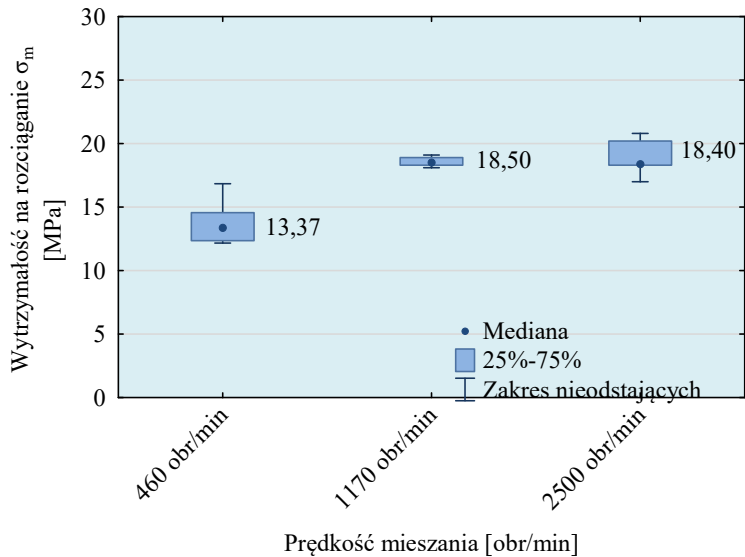
Rys. 4.5. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/100:10 w funkcji prędkości mieszania



Rys. 4.6. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/ZR2/100:10:5 w funkcji prędkości mieszania



Rys. 4.7. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20 w funkcji prędkości mieszania



Rys. 4.8. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20 w funkcji prędkości mieszania

Następnie sprawdzono normalność rozkładu uzyskanych wyników. Wyniki przeprowadzonego testu przedstawiono w tabeli 4.12.

Tabela 4.12. Wyniki testu W Shapiro-Wilka wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych pogrupowanych według prędkości mieszania

Kompozycja klejowa	Prędkość mieszania	Wartość statystyki W Shapiro-Wilka	Poziom p dla testu W Shapiro Wilka
E57/Z-1/100:10	460 obr/min	0,840221	0,165534
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,888486	0,349546
E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20		0,979546	0,932177
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,898619	0,402299
E57/Z-1/100:10	1170 obr/min	0,797887	0,077876
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,911598	0,477252
E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20		0,917350	0,512989
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,952351	0,753973
E57/Z-1/100:10	2500 obr/min	0,827686	0,133654
E57/Z-1/ZR2/100:10:5		0,834896	0,151300
E57/Z-1/CaCO₃/100:10:20		0,950782	0,742774
E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20		0,936241	0,639502

Na podstawie uzyskanych wyników można przyjąć, że rozkład jest zgodny z rozkładem normalnym. Następnie przeanalizowano założenie o równości wariancji. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Wyniki testu Levene'a wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych w funkcji prędkości mieszania

Prędkość mieszania	Wartość statystyki testującej testu Levene'a F	Poziom p dla testu Levene'a
460 obr/min	0,403671	0,752354
1170 obr/min	5,485141	0,008722
2500 obr/min	1,545882	0,241282

Z testu Levene'a wynika, że nie zostało spełnione założenie jednorodności wariancji w jednej z grup. Zastosowano więc następnie nieparametryczny test Kruskala-Wallisa, którego wyniki zestawiono w tabeli 4.14.

Tabela 4.54. Wyniki testu Kruskala-Wallisa wielokrotnych porównań średnich wartości wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych pogrupowanych względem prędkości mieszania

Prędkość mieszania	Kompozycja klejowa	σ_m [MPa]	Wartość współczynnika korelacji rang R w teście Kruskala-Wallisa		
			460 obr/min	1170 obr/min	2500 obr/min
460 obr/min	E57/Z-1/100:10	36,36		1,00	0,03
1170 obr/min	E57/Z-1/100:10	37,18	1,00		0,02
2500 obr/min	E57/Z-1/100:10	55,36	0,03	0,02	
460 obr/min	E57/Z-1/ZR2/100:10:5	14,21		0,23	0,00
1170 obr/min	E57/Z-1/ZR2/100:10:5	17,40	0,23		0,23
2500 obr/min	E57/Z-1/ZR2/100:10:5	22,96	0,00	0,23	
460 obr/min	E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	29,03		0,23	0,02
1170 obr/min	E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	32,24	0,23		1,00
2500 obr/min	E57/Z-1/CaCO ₃ /100:10:20	35,04	0,02	1,00	
460 obr/min	E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	13,86		0,03	0,02
1170 obr/min	E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	18,58	0,03		1,00
2500 obr/min	E57/Z-1/CWZ-22/100:10:20	18,94	0,02	1,00	

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że najwyższą wytrzymałość uzyskiwano w przypadku mieszania z największą prędkością, jednak najlepszą powtarzalność wyników zaobserwowano przy zastosowaniu prędkości 1170 obr/min. Na podstawie testu porównania wartości średnich, można zaobserwować, że w przypadku kompozycji modyfikowanych wartości średniej wytrzymałości na rozciąganie uzyskane przy prędkością mieszania 1170 obr/min i 2500 obr/min nie różnią się istotnie przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Nadmienić należy jednak, że mieszanie kompozycji klejowych z prędkością obrotową mieszadła 2500 obr/min w szklanym pojemniku jest nieco niebezpieczne. Na podstawie uzyskanych wniosków oraz obserwacji w dalszych badaniach zastosowano prędkość mieszania wynoszącą 1170 obr/min.

4.1.3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych wstępnych testów, dotyczących sposobu i parametrów technologicznych procesu mieszania, zaproponowano następujący przebieg procesu mieszania mechanicznego w celu przygotowania kompozycji klejowych modyfikowanych:

1. wstępne podgrzanie żywicy do temperatury 50°C,
2. wprowadzenie do żywicy odpowiedniej ilości napelnacza,
3. mieszanie mechaniczne napelnacza z żywicą z prędkością 1170 obr/min, z zastosowaniem mieszadła tarczowego dyspergującego przez 3 minuty, z jednoczesnym odpowietrzaniem,
4. wprowadzenie do kompozycji utwardzacza w odpowiednich ilościach,

5. mieszanie mechaniczne składników kleju z prędkością 1170 obr/min, z zastosowaniem mieszadła tarczowego dyspergującego przez 2 minuty, z jednoczesnym odpowietrzaniem.

W przypadku kompozycji niemodyfikowanych przebieg procesu przebiegał według następujących etapów:

1. wstępne podgrzanie żywicy do temperatury 50°C,
2. wprowadzenie do żywicy odpowiedniej ilości utwardzacza,
3. mieszanie mechaniczne składników kleju z prędkością 1170 obr/min, z zastosowaniem mieszadła tarczowego dyspergującego przez 2 minuty, z jednoczesnym odpowietrzaniem.

Mieszanie kompozycji klejowych odbywało się na specjalnie dostosowanym stanowisku opisanym w podrozdziale 3.2.

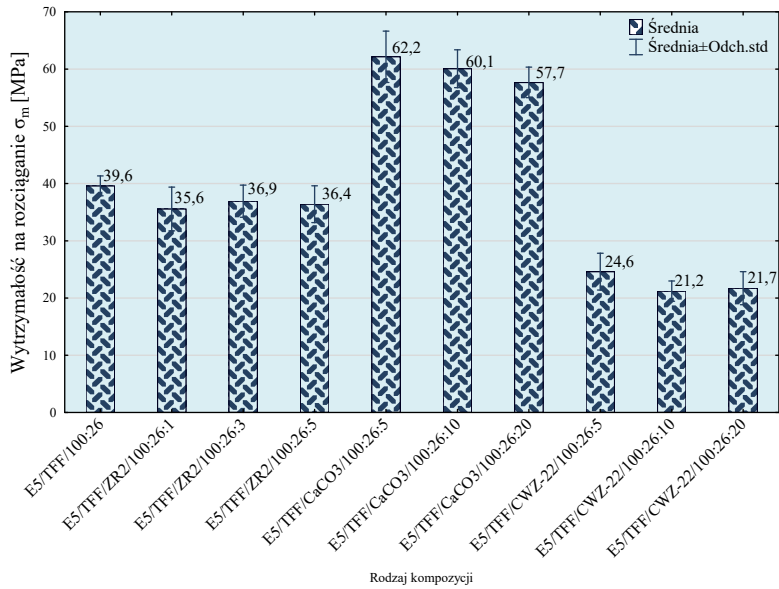
4.2. Dobór kompozycji klejowej do przygotowania połączeń klejowych

Kolejnym etapem badań był wybór kompozycji klejowej, którą następnie zastosowano podczas wykonywania połączeń klejowych, na podstawie których zaproponowano ostateczne parametry technologiczne wykonania połączeń klejowych w końcowej fazie badań eksperymentalnych.

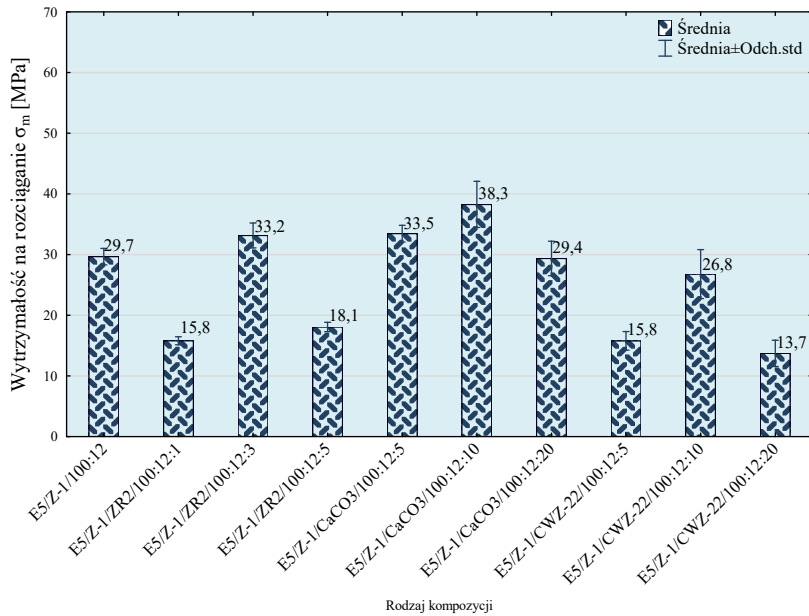
4.2.1. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych

Na tym etapie, badania przeprowadzono według planu zdeterminowanego – kompletnego, który dokładniej opisano w podrozdziale 3.4. Próbki poddane badaniom wykonano zgodnie z wytycznymi opisanymi w podrozdziale 3.2.

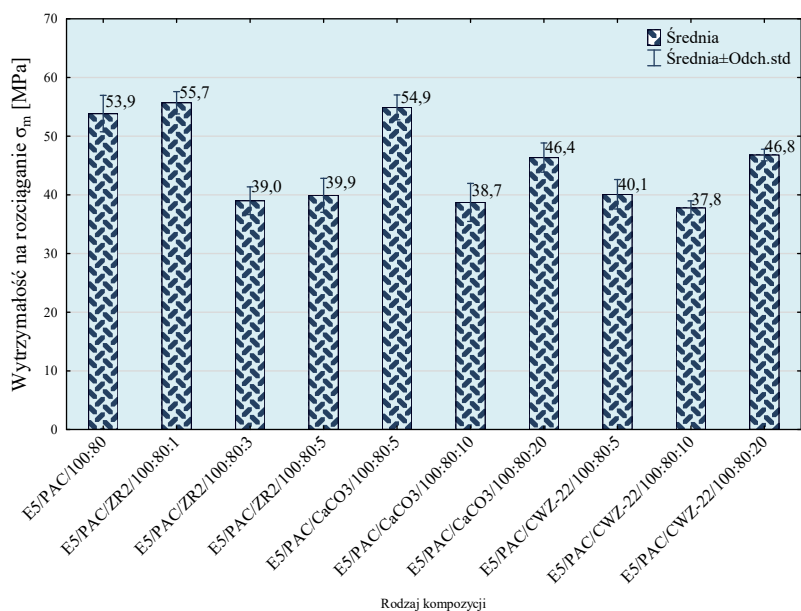
Wyniki podstawowych parametrów statystyki opisowej przedstawiono na rysunkach 4.9–4.17 w podziale grupowym uwzględniając rodzaj żywicy epoksydowej i utwardzacza.



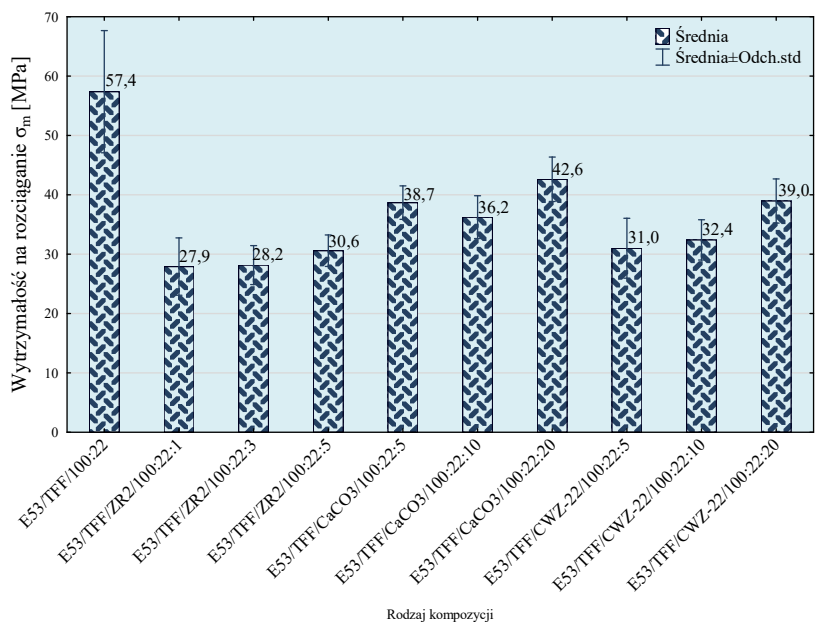
Rys. 4.9. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 5 i utwardzacza TFF



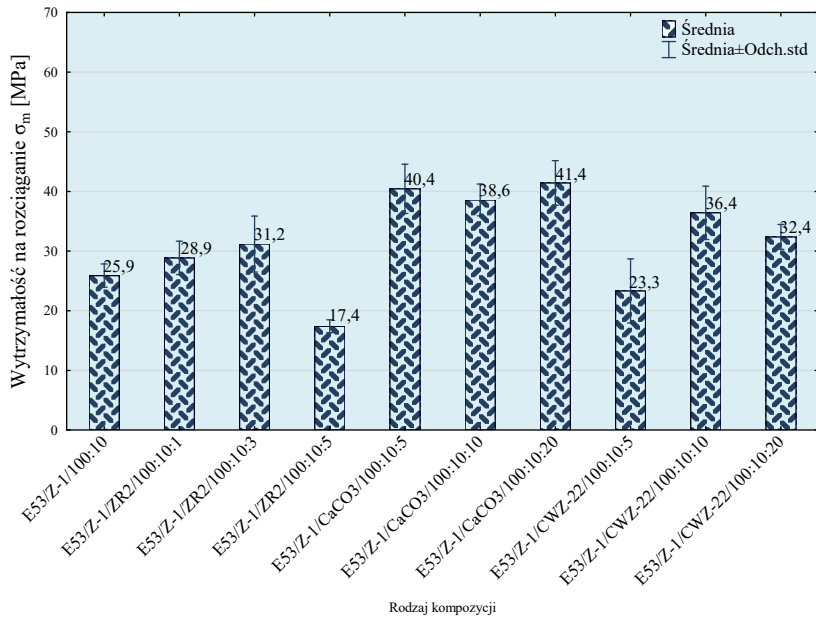
Rys. 4.10. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 5 i utwardzacza Z-1



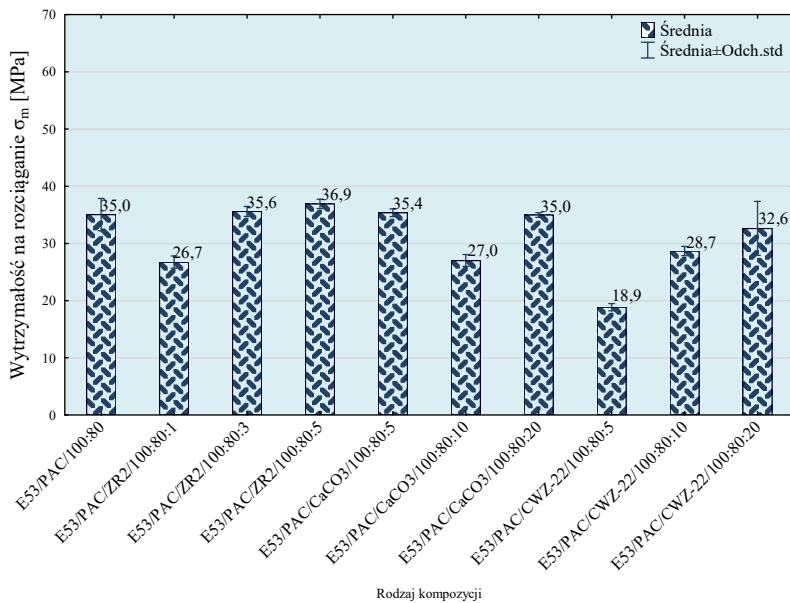
Rys. 4.11. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 5 i utwardzacza PAC



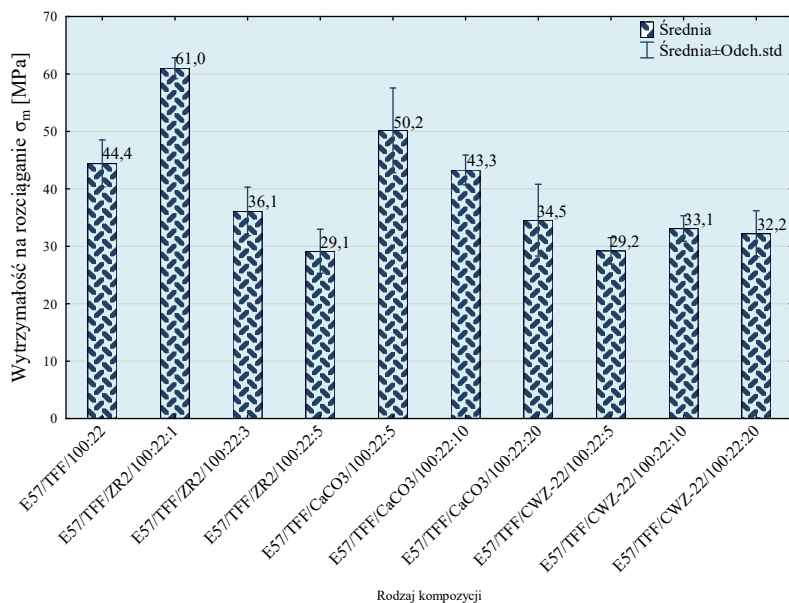
Rys. 4.12. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 53 i utwardzacza TFF



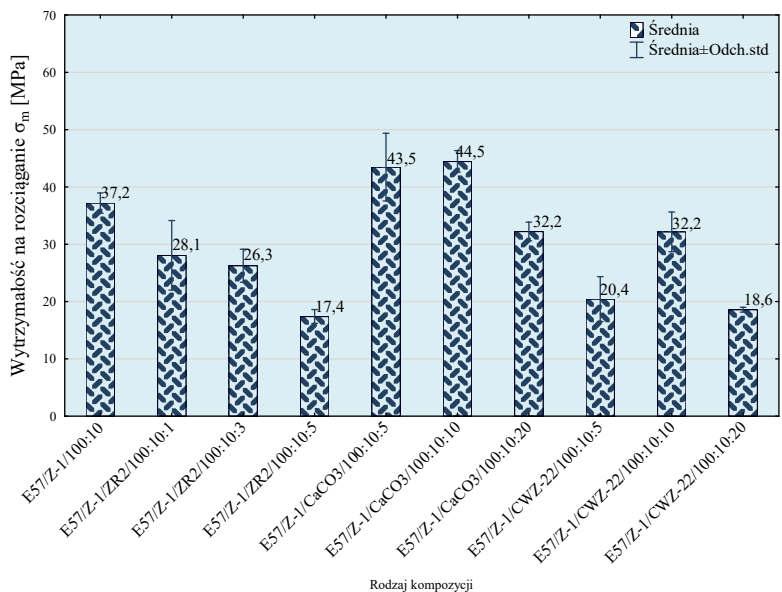
Rys. 4.13. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 53 i utwardzacza Z-1



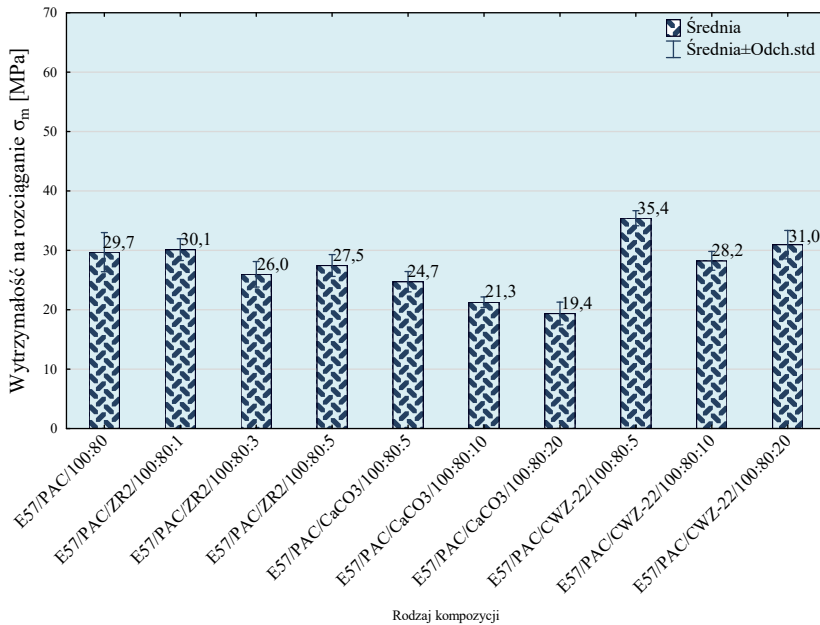
Rys. 4.14. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 53 i utwardzacza PAC



Rys. 4.15. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 57 i utwardzacza TFF



Rys. 4.16. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 57 i utwardzacza Z-1



Rys. 4.17. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych wykonanych na bazie żywicy Epidian 57 i utwardzacza PAC

W kolejnym etapie analizy uzyskanych wyników przeprowadzono test post-hoc, dzięki któremu określono grupy jednorodne. Na tej podstawie możliwe było określenie istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi grupami. Wyniki przedstawiono w tabelach 4.15–4.18 w 4 grupach, w podziale na próbki referencyjne – nie zawierające dodatków modyfikujących oraz próbki z dodatkiem ZR2, CaCO₃ oraz CWZ-22.

Tabela 4.6. Wyniki testu post-hoc grup jednorodnych przy założonym poziomie istotności $\alpha=0,05$ z uwzględnieniem średniej wytrzymałości na rozciąganie kompozycji referencyjnych

Kompozycja klejowa	Średnia wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Grupy jednorodne			
		1	2	3	4
E53/TFF/100:22	57,38	***			
E5/PAC/100:80	53,86	***			
E57/TFF/100:22	44,43		***		
E5/TFF/100:26	39,60		***	***	
E57/Z-1/100:10	37,18		***	***	***
E53/PAC/100:80	35,04			***	***
E57/PAC/100:80	29,71				***
E5/Z-1/100:12	29,67				***
E53/Z-1/100:10	27,38				***

4.2. Dobór kompozycji klejowej do przygotowania połączeń klejowych 77

Tabela 4.16. Wyniki testu post-hoc grup jednorodnych przy założonym poziomie istotności $\alpha=0,05$ z uwzględnieniem średniej wytrzymałości na rozciąganie kompozycji z dodatkiem modyfikującym ZR2

Kompozycja klejowa	Średnia wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]	Grupy jednorodne						
		1	2	3	4	5	6	7
E57/TFF/ZR2/100:22:1	61,02	***						
E5/PAC/ZR2/100:80:1	55,70	***						
E5/PAC/ZR2/100:80:5	39,92		***					
E5/PAC/ZR2/100:80:3	39,01		***					
E5/TFF/ZR2/100:26:3	36,93		***	***				
E53/PAC/ZR2/100:80:5	36,91		***	***				
E5/TFF/ZR2/100:26:5	36,40		***	***				
E57/TFF/ZR2/100:22:3	36,08		***	***				
E53/PAC/ZR2/100:80:3	35,60		***	***	***			
E5/TFF/ZR2/100:26:1	35,55		***	***	***			
E5/Z-1/ZR2/100:12:3	33,16		***	***	***	***		
E53/Z-1/ZR2/100:10:3	31,18			***	***	***	***	
E53/TFF/ZR2/100:22:5	30,59			***	***	***	***	
E57/PAC/ZR2/100:80:1	30,13			***	***	***	***	
E57/TFF/ZR2/100:22:5	29,14				***	***	***	
E53/Z-1/ZR2/100:10:1	28,86				***	***	***	
E53/TFF/ZR2/100:22:3	28,17					***	***	
E57/Z-1/ZR2/100:10:1	28,08					***	***	
E53/TFF/ZR2/100:22:1	27,92					***	***	
E57/PAC/ZR2/100:80:5	27,47					***	***	
E53/PAC/ZR2/100:80:1	26,74					***	***	
E57/Z-1/ZR2/100:10:3	26,26					***	***	
E57/PAC/ZR2/100:80:3	25,98						***	
E5/Z-1/ZR2/100:12:5	18,07							***
E53/Z-1/ZR2/100:10:5	17,41							***
E57/Z-1/ZR2/100:10:5	17,40							***
E5/Z-1/ZR2/100:12:1	15,80							***

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że największy rozrzut wyników uzyskano w grupie kompozycji klejowych modyfikowanych CaCO_3 oraz CWZ-22, ponieważ uzyskano najwięcej grup jednorodnych. Grupy te zostały podzielone na podstawie wartości średniej wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych. W przypadku, kiedy wyniki poszczególnych kompozycji klejowych mieszczą się w obrębie jednej grupy jednorodnej, oznacza to, że pomiędzy uzyskanymi wynikami nie wystąpiły znaczące różnice na przyjętym poziomie istotności. Do dalszych analiz wybrano kompozycje, których wyniki zawierały się w pierwszych grupach jednorodnych, czyli wykazywały najwyższą wytrzymałość na rozciąganie. Zwrócono jednak uwagę na to, aby kompozycje te składały się z tego samego rodzaju żywicy i utwardzacza, w celu ograniczenia czynników zmiennych w końcowej fazie badań doświadczalnych.

4.2.2. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano po jednej kompozycji klejowej z każdej grupy podzielonej pod względem dodatku modyfikującego. Wybraną kompozycję referencyjną zastosowano w kolejnym etapie początkowej fazy badań. Natomiast w końcowej fazie badań doświadczalnych wytypowane kompozycje poddano obszerniejszym badaniom oraz wykorzystano je do wykonania połączeń klejowych.

Biorąc pod uwagę opisane powyżej kryteria wyboru kompozycji do dalszych analiz wybrano następujące kompozycje klejowe:

1. E5/PAC/100:80,
2. E5/PAC/ZR2/100:80:1,
3. E5/PAC/ CaCO_3 /100:80:5,
4. E5/PAC/CWZ-22/100:80:20.

Wybrano kompozycje znajdujące się w pierwszych grupach jednorodnych, charakteryzujące się najwyższą wytrzymałością na rozciągnię. Jedynym wyjątkiem, w przypadku którego nie zostało to spełnione, była kompozycja wzbogacona o dodatek węgla wapnia. Ta kompozycja znajdowała się w drugiej grupie jednorodnej, ale jak wspomniano do dalszych badań wprowadzono ograniczenie, że wybrane kompozycje będą się składać z tego samego rodzaju żywicy i utwardzacza. Pomimo tego, że kompozycja E5/PAC/ CaCO_3 /100:80:5 plasowała się w drugiej grupie jednorodnej, to w tej samej grupie znajdowały się również kompozycje mieszczące się w pierwszej grupie, dlatego można uznać, że różnice średniej wytrzymałości na rozciąganie pomiędzy tymi próbkami nie są znaczące przy założonym poziomie istotności $\alpha=0,05$.

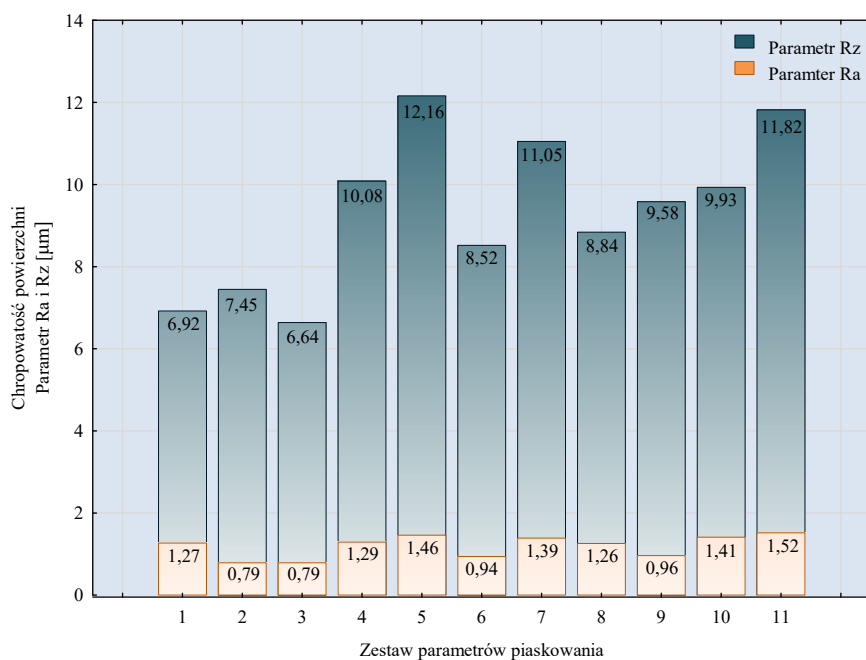
4.3. Określenie sposobu przygotowania powierzchni blach ze stopu aluminium do procesu klejenia

Ostatnim etapem badań początkowej fazy był dobór parametrów procesu piaskowania, najkorzystniejszych ze względu na właściwości wytrzymałościowe

uzyskiwanych połączeń klejowych. Połączenia klejowe na tym etapie przygotowano za pomocą kompozycji referencyjnej wytypowanej w poprzednim etapie badań (E5/PAC/100:80). Zestawy parametrów procesu piaskowania, jak opisano w podrozdziale 4.4 wyznaczono przy zastosowaniu Planu Hartleya PS/DS – P: Ha₃. Opis technologii wykonania połączeń klejowych zamieszczono w podrozdziale 3.6.2. Określenia parametrów sposobu przygotowania powierzchni blach ze stopu aluminium do badań w końcowej fazie eksperymentu dokonano na podstawie uzyskanych parametrów chropowatości powierzchni i wykonanych badań wytrzymałościowych połączeń klejowych wykonanych w początkowej fazie badań doświadczalnych.

4.3.1. Ocena parametrów chropowatości i topografii 3D

Poniżej przedstawiono wyniki oceny jakości powierzchni próbek po procesie piaskowania (rys. 4.18, tabela 4.19).

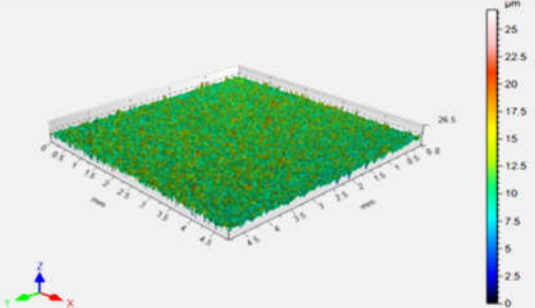
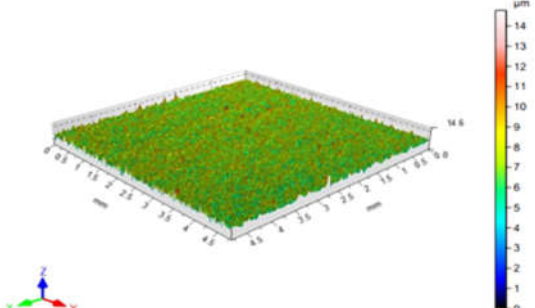
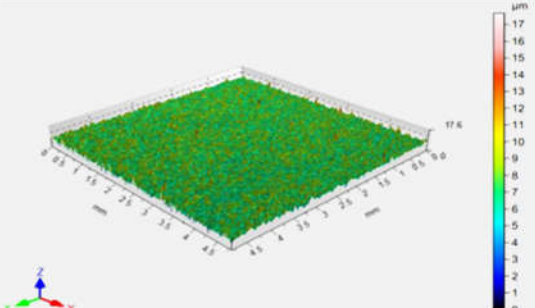


Rys. 4.18. Parametry chropowatości Ra i Rz powierzchni próbek blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3 po piaskowaniu

Na rysunku 4.18 zaprezentowano wyniki badania chropowatości powierzchni próbek po piaskowaniu. Najwyższe wartości parametru Rz i Ra uzyskano w przypadku 5, 7 i 11 zestawu parametrów piaskowania (opisanych w tabeli 3.15). We wszystkich tych wariantach ciśnienie piaskowania wynosiło 5 bar,

odległość dyszy w przypadku 5 zestawu parametrów 48 mm, w przypadku dwóch pozostałych 97 mm, natomiast prędkość piaskowania dla 7 zestawu parametrów wynosiła 53 mm/min, zaś dla dwóch pozostałych 75 mm/min. Dla porównania poniżej w tabeli 4.19 zestawiono topografię powierzchni próbek po piaskowaniu.

Tabela 4.19. Topografia powierzchni próbek EN AW 2024 T3 po piaskowaniu

Zestaw parametrów piaskowania	Topografia powierzchni	Parametry wysokości
1		$S_a = 1,49 \mu\text{m}$ $S_z = 26,8 \mu\text{m}$
2		$S_a = 0,82 \mu\text{m}$ $S_z = 14,8 \mu\text{m}$
3		$S_a = 0,90 \mu\text{m}$ $S_z = 17,7 \mu\text{m}$

4.3. Określenie sposobu przygotowania powierzchni do procesu klejenia 83

Tabela. 4.19. cd. Topografia powierzchni próbek EN AW 2024 T3 po piaskowaniu

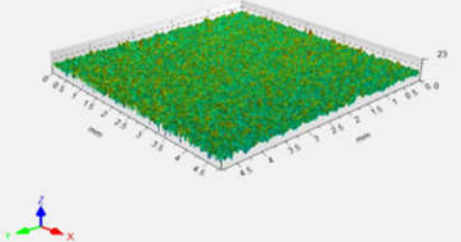
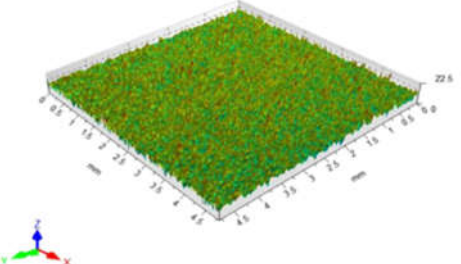
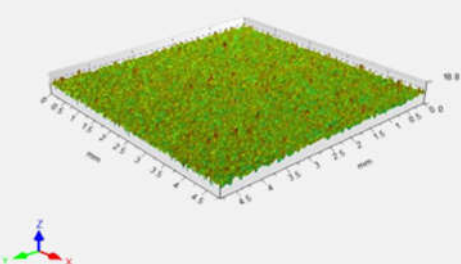
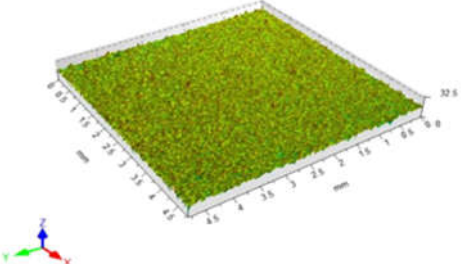
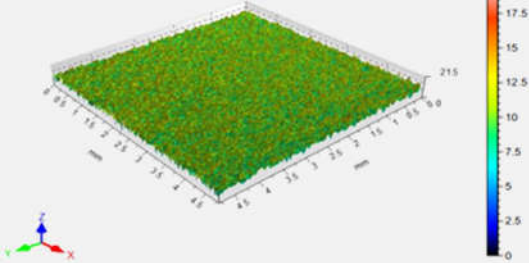
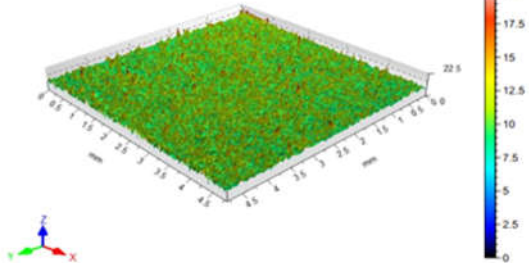
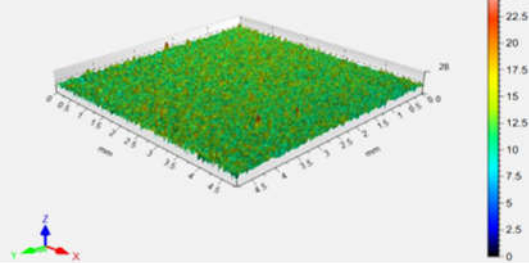
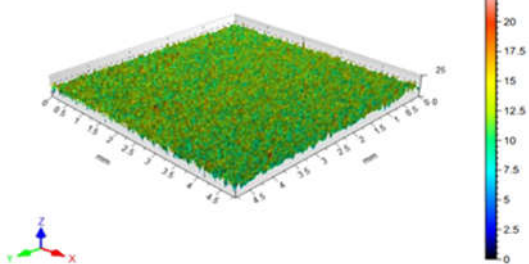
4		<p>Sa = 1,41 μm Sz = 23,5 μm</p>
5		<p>Sa = 1,57 μm Sz = 22,6 μm</p>
6		<p>Sa = 0,97 μm Sz = 19,0 μm</p>
7		<p>Sa = 1,43 μm Sz = 32,8 μm</p>

Tabela. 4.19. cd. Topografia powierzchni próbek EN AW 2024 T3 po piaskowaniu

8		Sa = 1,31 μm Sz = 21,8 μm
9		Sa = 1,02 μm Sz = 22,7 μm
10		Sa = 1,51 μm Sz = 28,3 μm
11		Sa = 1,58 μm Sz = 25,3 μm

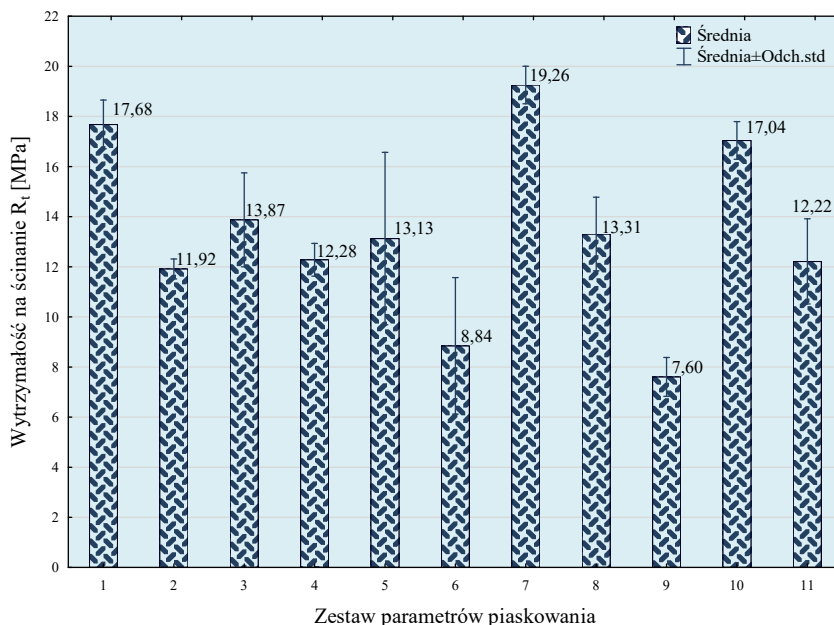
Na podstawie przedstawionych w tabeli 4.19 topografii powierzchni można zauważyć, że proces piaskowania nie wpłynął na jakąkolwiek deformację powierzchni próbek przeznaczonych do klejenia. Można jedynie zauważyć na powierzchni równomiernie rozłożone wgłębienia, które w procesie klejenia są pożądane, gdyż podczas nakładania kleju penetruje on powstałe zagłębienia, zakotwicząc się i tworząc mechaniczne wiązania pomiędzy klejem a powierzchniami.

4.3.2. Wyniki badań wytrzymałościowych

Założono, że najkorzystniejszymi parametrami piaskowania będą te, przy których zostanie uzyskana najwyższa wytrzymałość połączeń klejowych. Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych w zależności od parametrów obróbki przygotowującej powierzchnię łączonych próbek przedstawiono na rysunku 4.19.

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że najwyższą wytrzymałość na ścinanie (średnią wartość) uzyskano w przypadku próbek, których powierzchnie przygotowano według 7 zestawu parametrów piaskowania. Aby możliwa była dokładniejsza analiza wyników badań przeprowadzono analizę statystyczną uzyskanych wyników.

Wyniki testu Shapiro-Wilka zestawiono w tabeli 4.20.



Rys. 4.19. Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3 w zależności od parametrów piaskowania

Tabela 4.20. Wyniki testu W Shapiro-Wilka wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu połączeń klejowych blach EN AW 2024 T3 w zależności od parametrów piaskowania

Nr zestawu parametrów piaskowania	Wartość statystyki W Shapiro-Wilka	Poziom p dla testu W Shapiro Wilka
1	0,946343	0,711057
2	0,939201	0,649460
3	0,726680	0,017842
4	0,974856	0,905404
5	0,791030	0,087082
6	0,884234	0,357034
7	0,8890860	0,352528
8	0,844482	0,177697
9	0,927690	0,580703
10	0,973720	0,898549
11	0,791508	0,068973

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że nie został spełniony warunek o normalności rozkładu we wszystkich grupach (w grupie 3 $p < 0,05$). W związku z tym w dalszej części badań przeprowadzono test post-hoc, w którym wyznaczono grupy jednorodne. Wyniki tego testu przedstawiono w tabeli 4.21.

Tabela 4.21. Wyniki testu post-hoc grup jednorodnych średniej wytrzymałości na ścinanie przy rozciąganiu w zależności od parametrów piaskowania

Nr zestawu parametrów piaskowania	Średnia wytrzymałość na ścinanie R_t [MPa]	Grupy jednodne				
		1	2	3	4	5
7	19,26	***				
1	17,68	***				
10	17,04	***	***			
3	13,87		***	***		
8	13,31			***		
5	13,13			***		
4	12,28			***	***	
11	12,22			***	***	
2	11,92			***	***	
6	8,84				***	***
9	7,60					***

Analizując uzyskane rezultaty można zaobserwować, że w grupie 1 znajdują się uśrednione wyniki trzech grup: zestaw parametrów piaskowania 7, 1 i 10. Jednak w przypadku połączeń klejowych próbek, których powierzchnie przygotowano z zastosowaniem 7 zestawu parametrów piaskowania, uzyskano również najwyższą powtarzalność wyników (odchylenie standardowe na poziomie 3,9%).

4.3.3. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano wyboru sposobu przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia. Jako najkorzystniejszy został wytypowany 7 zestaw parametrów piaskowania. W związku z tym powierzchnie próbek blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3, które będą klejone i analizowane w końcowym etapie badań doświadczalnych, zostaną przygotowane w następujący sposób:

1. Piaskowanie z użyciem piasku Garnet 80 E+ przy następujących parametrach:
 - odległość dyszy od próbki – $h = 97$ mm,
 - prędkość piaskowania – $V = 53$ mm/min,
 - ciśnienie – $P = 5 \cdot 10^5$ Pa.
2. Odłuszczenie acetonem w kąpeli przez 20 minut i przetarcie czystym ściwem.
3. Drugie mycie i suszenie – samoczynne wyschnięcie w czasie 10 minut.

4.4. Pozostałe założenia – liczba powtórzeń

Do określenia minimalnej liczby pomiarów wykorzystano model obliczeniowy przedstawiony w literaturze [19] oraz zależność (4):

$$n = \frac{t_{(\alpha;f)}^2 S_x^2}{\varepsilon^2} \quad (4)$$

gdzie:

S_x^2 – wariancja analizowanej zmiennej na podstawie wyników pomiarów próby wstępnej,

ε – dokładność oceny,

α – poziom istotności,

f – liczba stopni swobody,

t – wartość krytyczna rozkładu t -Studenta.

4.4.1. Wyznaczenie liczebności próby w badaniach kompozycji klejowych

Do wyznaczenia liczebności próby w badaniach kompozycji klejowych wybrano wyniki początkowej fazy badań kompozycji klejowych, które opisano w podrozdziale 4.2.1. Liczba powtórzeń zatem zostanie określona na podstawie wytrzymałości na rozciąganie czterech kompozycji wybranych do badań realizowanych w końcowej fazie badań doświadczalnych. Dokładność oceny ε przyjęto na poziomie 5% wartości średniej dla danego zestawu kompozycji klejowych. Z tablicy rozkładu t -Studenta dobrano współczynnik t dla zadanego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ oraz liczby stopni swobody $f = 4$.

Tabela 4.22. Wyniki badań kompozycji klejowych w celu wyznaczenia liczebności próby

Numer pomiaru	Wytrzymałość na rozciąganie σ_m poszczególnych kompozycji klejowych [MPa]			
	E5/PAC/100:80	E5/PAC/ZR2/100: 80:1	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20
1	57,10	55,79	55,01	48,41
2	54,50	56,79	57,79	46,35
3	56,42	58,21	54,44	45,98
4	54,88	53,54	49,41	46,18
5	51,64	54,18	52,63	47,03
średnia, \bar{x}	54,91	55,70	53,86	46,79
odchylenie standardowe, S	2,11	1,90	3,10	0,99
wariancja, S_x^2	4,47	3,61	9,61	0,97
dokładność oceny, ε	2,75	2,79	2,70	2,34
poziom istotności, α	0,05			
$t_{(0,05;4)}$	2,7764			
liczebność próby, n_l	4,55	3,51	9,99	1,36

Z uwagi na fakt, że największa wartość przy wyznaczaniu liczebności dla rozpatrywanej próby wynosiła $n_l = 9,99$, dla badania właściwości kompozycji klejowych do dalszych analiz przyjęto $n_l = 10$.

4.4.2. Wyznaczenie liczebności próby w badaniach połączeń klejowych

Do wyznaczenia liczebności próby w badaniach wytrzymałości połączeń klejowych wybrano wyniki badań uzyskane w początkowej fazie badań eksperymentalnych, które opisano w podrozdziale 4.3.2, gdzie przedstawiono wyniki wytrzymałości na ścinanie wstępnych połączeń klejowych, na podstawie których określono sposób przygotowania powierzchni próbek w końcowej fazie badań eksperymentalnych. Liczba powtórzeń zatem zostanie określona na podstawie wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych z grup, których wyniki uplasowały się w 1 grupie jednorodnej w początkowej fazie badań doświadczalnych (tabela 4.23). Dokładność oceny ε przyjęto również na poziomie 5% wartości średniej dla danego zestawu wyników. Z tablicy rozkładu t – Studenta do-

brano współczynnik t dla zadanego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ oraz liczby stopni swobody $f = 4$.

Tabela 4.23. Wyniki badań kompozycji klejowych w celu wyznaczenia liczebności próby

Numer pomiaru	Wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu połączeń klejowych dla poszczególnych zestawów parametrów piaskowania		
	7	1	10
1	18,32	16,65	18,18
2	19,98	17,47	17,27
3	18,64	18,33	16,65
4	19,91	16,97	16,96
5	19,42	18,99	16,17
średnia, \bar{x}	19,26	17,69	17,04
odchylenie standardowe, S	0,75	0,97	0,75
wariancja, S_x^2	0,56	0,94	0,56
dokładność oceny, ε	0,96	0,88	0,85
poziom istotności, α	0,05		
$t_{(0,05;4)}$	2,7764		
liczebność próby, n_2	4,68	7,86	4,68

Z uwagi na fakt, że największa wartość przy wyznaczaniu liczebności dla rozpatrywanej próby wynosiła $n_2 = 7,86$, do badania właściwości kompozycji klejowych do dalszych analiz należałoby przyjąć $n_2 = 8$. Wartość ta została jednak zwiększona do 10 ze względów technologicznych, gdyż z pojedynczego odlewanej panelu klejowego wycinano 5 próbek do badań.

4.5. Wnioski wynikające z początkowej fazy badań eksperymentalnych

W początkowej fazie badań doświadczalnych wyznaczono metodę mieszania kompozycji klejowych, składniki kompozycji klejowych, określono sposób przygotowania powierzchni materiałów przeznaczonych do klejenia oraz wyznaczono liczbę powtórzeń badań niezbędnych do poprawnego przeprowadzenia doświadczeń w końcowej fazie badań doświadczalnych pracy doktorskiej. Jak zaobserwowano, każdy z tych czynników ma znaczący wpływ na jakość wykonywanych badań i efektywność ostatecznych wyników, dlatego też odpowiedni dobór czynników technologicznych w procesie klejenia jest tak istotny.

Reasumując wyniki badań można przedstawić metodykę przygotowania materiałów i przeprowadzania badań w końcowym etapie pracy:

- kompozycje klejowe należy przygotować według następującego schematu:
 - wstępne podgrzanie żywicy do temperatury 50°C,

- wprowadzenie do żywicy odpowiedniej ilości napełniacza (w przypadku kompozycji modyfikowanych),
- mieszanie mechaniczne napełniacza z żywicą z prędkością 1170 obr/min, z zastosowaniem mieszadła tarczowego dyspergującego przez 3 minuty, z jednoczesnym odpowietrzaniem (w przypadku kompozycji modyfikowanych),
- wprowadzenie do kompozycji utwardzacza w odpowiednich ilościach,
- mieszanie mechaniczne składników kleju z prędkością 1170 obr/min, z zastosowaniem mieszadła tarczowego dyspergującego przez 2 minuty, z jednoczesnym odpowietrzaniem,
- w końcowej fazie badań doświadczalnych, w których badane będą właściwości mechaniczne, fizyczne oraz mikroskopowe kompozycji klejowych zostaną zastosowane następujące kompozycje:
 - E5/PAC/100:80,
 - E5/PAC/ZR2/100:80:1,
 - E5/PAC/CaCO₃/100:80:5,
 - E5/PAC/CWZ-22/100:80:20,
- powierzchnie próbek z blachy ze stopu aluminium EN AW 2024 T3 przeznaczone do klejenia, będą przygotowane poprzez piaskowanie z zastosowaniem następujących parametrów:
 - odległość dyszy od próbki – $h = 97$ mm,
 - prędkość piaskowania – $V = 53$ mm/min,
 - ciśnienie piaskowania – $P = 5 \cdot 10^5$ Pa.
- w eksperymentach zostanie przygotowanych po 10 próbek zarówno do badań poszczególnych kompozycji klejowych, jak i badań połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami.

4.6. Badania wpływu sposobu modyfikacji na wybrane właściwości kompozycji klejowych

W końcowym etapie badań doświadczalnych przedmiotem badań były zarówno kompozycje klejowe, jak i połączenia klejowe. Celem tych badań była:

- ocena wpływu rodzaju i ilości napełniacza na wybrane właściwości technologiczne i użytkowe zmodyfikowanych kompozycji klejowych,
- określenie wpływu modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej epoksydowej na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium,
- wyznaczenie korelacji pomiędzy właściwościami kompozycji epoksydowych w stanie utwardzonym a wytrzymałością połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami.

W celu określenia wpływu napełniacza na wybrane właściwości kompozycji klejowych przeanalizowano ich właściwości i porównano z właściwościami klejów niemodyfikowanych. Wykonano również badania kompozycji niemodyfikowanej składającej się z tej samej żywicy i utwardzacza, które stanowią bazę w wybranych do badań kompozycjach klejowych. W pracy wykonano szereg badań właściwości mechanicznych, fizycznych i struktury kompozycji klejowych wytypowanych w początkowej fazie badań eksperymentalnych. Próbki kompozycji klejowych zostały przygotowane zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 3.2.

4.6.1. Badania właściwości mechanicznych

Przeprowadzono badania udarności, wytrzymałości na rozciąganie, ściskanie, zginanie, oraz badania twardości. Rezultaty przeprowadzonych badań, prezentowane jako wartości średnie z 10 pomiarów dla każdego rodzaju badanej kompozycji, przedstawiono w tabelach poniżej (tabela 4.24–4.33). Do każdego zestawu wyników badań wytrzymałościowych przeprowadzono także analizy statystyczne.

Analizując uzyskane wyniki badania udarności kompozycji klejowych zestawione w tabeli 4.24 można zauważyć, że najkorzystniejsze wyniki uzyskano w przypadku kompozycji niemodyfikowanej - E5/PAC/100:80. Średnia udarność w przypadku tej kompozycji wynosiła 54,03 kJ/m². Dodatek 1% napełniacza NanoBent ZR2 do kompozycji klejowej spowodował obniżenie udarności o 64%, natomiast dodatek 5% węgla wapnia CaCO₃ o ponad 38%. Najniższą wartość średniej udarności odnotowano w przypadku kompozycji modyfikowanej węglem aktywnym – E5/PAC/CWZ-22/100:80:20 i wynosiła ona 10,13 kJ/m². W przypadku tej kompozycji klejowej odnotowano również najmniejszą powtarzalność uzyskiwanych wyników – odchylenie standardowe otrzymano na poziomie 13,23%.

Tabela 4.24. Wyniki badania udarności kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Udarność [kJ/m ²]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartyłowy	Wariancja	Odechylenie 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

Do weryfikacji statystycznej otrzymanych wyników prób udarności przeprowadzonych metodą Charpy'ego wykorzystano stosowne testy parametryczne, gdyż założenie o normalności rozkładu zostało spełnione. Uzyskane wyniki analiz statystycznych przedstawiono w tabeli 4.25.

Tabela 4.25. Wyniki testu istotnych różnic średnich wartości udarności kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Test HSD Tukeya dla średnich wartości udarności [kJ/m ²] przy $\alpha = 0,05$			
	{1} 54,03	{2} 19,91	{3} 33,31	{4} 10,13
1 E5/PAC/100:80		0,000185	0,000185	0,000185
2 E5/PAC/ZR2/100:80:1	0,000185		0,000185	0,000188
3 E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	0,000185	0,000185		0,000185
4 E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,000185	0,000188	0,000185	

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej wyników udarności kompozycji klejowych modyfikowanych można przyjąć, że w przypadku poszczególnych grup występują istotne różnice pomiędzy wartościami średnimi.

Otrzymane rezultaty badań udarności oraz przeprowadzona analiza statystyczna pozwalają stwierdzić, że stosowane w badaniach napełniacze istotnie zmieniają udarność modyfikowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym. Dodatek napełniaczy spowodował znaczne obniżenie udarności badanych klejów. Ponadto dodatek napełniacza w postaci węgla aktywnego w ilości 20% wpłynął na znaczne zmniejszenie powtarzalności uzyskiwanych wyników.

Tabela 4.26. Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Wytrzymałość na rozciąganie σ_m [MPa]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartylowy	Wariancja	Odczylenie 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

Interpretując uzyskane wyniki wytrzymałości na rozciąganie analizowanych kompozycji klejowych, zaprezentowanych w tabeli 4.26, można zauważyć, że modyfikacja fizyczna wpłynęła korzystnie na uzyskane wyniki w przypadku dwóch kompozycji modyfikowanych. Najwyższą wytrzymałość wykazały próbki kompozycji klejowych, do których wprowadzono 1% napełniacza NanoBent ZR2. Średnia wytrzymałość na rozciąganie kompozycji E5/PAC/ZR2/100:80:1 wyniosła 55,7 MPa. Niższą jedynie o 1,36% wytrzymałość uzyskano w przypadku kompozycji wzbogaconych o dodatek 5% węgla wapnia CaCO₃ i wyniosła ona 54,94 MPa. Kompozycja referencyjna (niemodyfikowana) charakteryzowała się wytrzymałością na poziomie 53,86 MPa. Najniższą wytrzymałość uzyskano w przypadku kompozycji z 20% napełniacza CWZ-22 – 46,79 MPa, jednak w tym przypadku powtarzalność wyników była na najwyższym poziomie. Najmniejszą powtarzalność wyników uzyskano w przypadku kompozycji referencyjnej E5/PAC/100:80. Jednak, aby możliwa była jednoznaczna ocena, czy pomiędzy wynikami badań występują znaczące różnice, przeprowadzono dokładniejszą analizę statystyczną. Założenie o normalności rozkładu i jednorodności wariancji zostało spełnione, w związku z tym przeprowadzono test post-hoc parametryczny. Tak jak poprzednim razem przeprowadzono test istotnych różnic. Wyniki tego testu przedstawiono w tabeli 4.27.

Tabela 4.27. Wyniki testu istotnych różnic średnich wartości wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa		Test HSD Tukeya dla średnich wartości wytrzymałości na rozciąganie [MPa] przy $\alpha = 0,05$			
		{1}	{2}	{3}	{4}
		53,86	55,70	54,91	46,79
1	E5/PAC/100:80		0,546071	0,867843	0,000638
2	E5/PAC/ZR2/100:80:1	0,546071		0,935819	0,000211
3	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	0,867843	0,935819		0,000281
4	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,000638	0,000211	0,000281	

Na podstawie przedstawionych wyników analizy statystycznej wyników badań wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych (tabela 4.27) można zauważyć, że brak statystycznie istotnych różnic występuje w przypadku kompozycji E5/PAC/100:80, E5/PAC/ZR2/100:80:1 oraz E5/PAC/CaCO₃. Przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ statystycznie różniącą się średnią wytrzymałość na rozciąganie uzyskano w przypadku kompozycji klejowej wzbogaconej o dodatek 20% aktywnego węgla CWZ-22.

Wyniki badań oraz przeprowadzona analiza statystyczna pozwalają stwierdzić, że dodatek węgla aktywnego w kompozycji w ilości 20% wpływa niekorzystnie na wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowej wykonanej na bazie żywicy Epidian 5 i utwardzacza PAC. W przypadku kompozycji wzbogaconych o 1% montmorylonitu ZR2 oraz 5% węglanu wapnia CaCO₃ modyfikacja spowodowała wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych w porównaniu z kompozycją referencyjną. Wzrost wartości wytrzymałości na rozciąganie kompozycji świadczy również o wzroście modułu Younga, a jego zmiana jest bardzo istotna, szczególnie w przypadku później wykonywanych połączeń konstrukcyjnych, gdyż wzrost wartości współczynnika sprężystości wzdłużnej związany jest ze wzrostem naprężeń stycznych w tych połączeniach.

Tabela 4.28. Wytrzymałość na ściskanie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Wytrzymałość na ściskanie σ_c [MPa]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartylowy	Wariancja	Odczylenie 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/CaCO ₃ /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

Analizując wyniki badań wyznaczone w próbie ściskania, zaprezentowane w tabeli 4.28, można zauważyć korzystny wpływ modyfikacji fizycznej na wytrzymałość na ściskanie badanych kompozycji klejowych. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie uzyskano w przypadku kompozycji z 20% zawartością napełniacza w postaci węgla aktywnego. Średnia wytrzymałość na ściskanie kompozycji, do której wprowadzono węgiel aktywny - E5/PAC/CWZ-22/100:80:20 wyniosła 81,43 MPa. Nieco niższą wytrzymałość otrzymano dla kompozycji zawierającej 5% węglanu wapnia CaCO_3 . Kompozycja E5/PAC/ CaCO_3 /100:80:5 cechowała się średnią wytrzymałością na ściskanie na poziomie 77,04 MPa. Niższą o 1,13% wytrzymałość uzyskano w przypadku kompozycji modyfikowanej 1% montmorylonitu ZR2. Kompozycja E5/PAC/ZR2/100:80:1 charakteryzowała się wytrzymałością na ściskanie na poziomie 76,17 MPa. Wyniki dla próbek tej kompozycji charakteryzowały się jednak najwyższą powtarzalnością – uzyskano odchylenie standardowe na poziomie 0,98%. Najniższą wytrzymałość na ściskanie otrzymano w przypadku kompozycji referencyjnej E5/PAC/100:80 – 71,72 MPa, jak również najmniejszą powtarzalność wyników – odchylenie standardowe wyniosło 5,44%. W celu jednoznacznej oceny różnic pomiędzy uzyskanymi wynikami przeprowadzono analizę statystyczną wyników. Założenie normalności rozkładu oraz jednorodności wariancji zostało spełnione, z związku z czym posłużono się parametrycznym testem statystycznym Tukeya, dzięki któremu wyznaczono istotne różnice pomiędzy średnimi wynikami w poszczególnych próbach przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Wyniki tego testu zaprezentowano w tabeli 4.29.

Tabela 4.29. Wyniki testu istotnych różnic średnich wartości wytrzymałości na ściskanie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa		Test HSD Tukeya dla średnich wartości wytrzymałości na ściskanie [MPa] przy $\alpha = 0,05$			
		{1} 71,72	{2} 76,17	{3} 77,04	{4} 81,43
1	E5/PAC/100:80		0,021939	0,006071	0,000192
2	E5/PAC/ZR2/100:80:1	0,021939		0,916710	0,023905
3	E5/PAC/CaCO_3/100:80:5	0,006071	0,916710		0,006625
4	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,000192	0,006625	0,023905	

Analiza statystyczna wyników wytrzymałości na ściskanie kompozycji klejowych wykazała istotne różnice pomiędzy kompozycją referencyjną i pozostałymi oraz kompozycją modyfikowaną węglem aktywnym CWZ-22 E5/PAC/CWZ-22/100:80:20 i pozostałymi. Brak istotnych różnic zaobserwowano w przypadku kompozycji modyfikowanych 1% montmorylonitu ZR2 oraz 5% węglanu wapnia CaCO_3 . Można więc uznać, że modyfikacja tymi dwoma napełniaczami powoduje podobny skutek w aspekcie wytrzymałości na ściskanie kompozycji, natomiast największy wpływ modyfikacji na wytrzyma-

łość na ściskanie kompozycji klejowych w stanie utwardzonym zaobserwowano w przypadku kompozycji zawierającej 20% węgla aktywnego CWZ-22.

Przedstawione wyniki badań oraz wykonana analiza statystyczna pozwalają stwierdzić, że dodatek węgla aktywnego w kompozycji w ilości 20% wpływa korzystnie na wytrzymałość na ściskanie kompozycji klejowej wykonanej na bazie żywicy Epidian 5 i utwardzacza PAC. Podobnie również w przypadku kompozycji wzbogaconych o 1% montmorylonitu ZR2 oraz 5% węglanu wapnia CaCO_3 modyfikacja fizyczna kompozycji spowodowała wzrost wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z kompozycją referencyjną. Zauważyć również można, że wprowadzenie dodatków modyfikujących wpłynęło na poprawę powtarzalności wyników, gdyż najmniejszą powtarzalność wyników uzyskano dla kompozycji referencyjnej E5/PAC/100:80, podobnie jak w przypadku wytrzymałości na rozciąganie.

Tabela 4.30. Wytrzymałość na zginanie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Wytrzymałość na zginanie σ_f [MPa]				
	Średnia	Mediana	Rozstęp kwartylowy	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/CaCO_3/100:80:5	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

W tabeli 4.30 zestawiono średnie wyniki badania wytrzymałości na zginanie analizowanych kompozycji klejowych. Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że najwyższą wytrzymałość na zginanie uzyskano w przypadku kompozycji referencyjnej – E5/PAC/100:80. Nieznacznie niższą wytrzymałością na zginanie – o 3,2% wykazały próbki kleju modyfikowanego zawartością 5% węglanu wapnia – E5/PAC/ CaCO_3 /100:80:5. Średnia wytrzymałość na zginanie dla tej kompozycji wyniosła 79,29 MPa. Najniższą wytrzymałość na zniszczenie w próbie trójpunktowego zginania uzyskano dla kompozycji modyfikowanych 1% NanoBentu ZR-2 – E5/PAC/ZR2/100:80:1 oraz 20% węgla aktywnego CWZ-22 - E5/PAC/CWZ-22/100:80:20. Kompozycje te uzyskały wytrzymałość na poziomie odpowiednio 74,47 MPa oraz 74,35 MPa. Ponadto w przypadku kompozycji E5/PAC/CWZ-22/100:80:20 odnotowano największy rozrzut wyników – odchylenie standardowe wyniosło 4,76%. W celu dokładniejszej weryfikacji różnic pomiędzy wynikami dla poszczególnych grup przeprowadzono analizę statystyczną. Założenie o zgodności rozkładu wyników badań z rozkładem normalnym zostało spełnione. Podobnie, jak i założenie

o jednorodności wariancji weryfikowane odpowiednim testem statystycznym – testem Levene’a. Dlatego też do dalszej analizy posłużono się testem post-hoc Tukeya. Wyniki tego testu zestawiono w tabeli 4.31.

Analiza statystyczna wyników wytrzymałości na rozciąganie (tabela 4.31) wykazała, że przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$ istotne różnice nie występują pomiędzy kompozycją referencyjną E5/PAC/100:80 i kompozycją zawierającą 5% dodatku węgla wapnia E5/PAC/CaCO₃/100:80:5 oraz pomiędzy kompozycjami modyfikowanymi 1% montmorylonitu ZR2 – E5/PAC/ZR2/100:80:1 i 20% węgla aktywnego – E5/PAC/CWZ-22/100:80:20.

Tabela 4.31. Wyniki testu istotnych różnic średnich wartości wytrzymałości na zginanie kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa		Test HSD Tukeya dla średnich wartości wytrzymałości na zginanie [MPa] przy $\alpha = 0,05$			
		{1}	{2}	{3}	{4}
		81,92	74,47	79,29	74,35
1	E5/PAC/100:80		0,000455	0,259194	0,000413
2	E5/PAC/ZR2/100:80:1	0,000455		0,013895	0,999789
3	E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	0,259194	0,013895		0,011715
4	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,000413	0,999789	0,011715	

Opisane wyniki badań oraz ich analiza statystyczna umożliwiają ocenę wpływu modyfikacji fizycznej kompozycji klejowych na wytrzymałość na zginanie (tabela 4.28), wyznaczonej w próbie trójpunktowego zginania. Zauważyć można, że w aspekcie wytrzymałości na zginanie modyfikacja fizyczna nie wpływa korzystnie na właściwości kompozycji klejowych. Jedynie w przypadku kompozycji zawierającej 5% węgla wapnia wytrzymałość pozostała na podobnym poziomie. Ponadto wprowadzenie dodatku w postaci 20% węgla aktywnego w postaci pyłowej spowodowało zmniejszenie powtarzalności wyników badań, podobnie jak w przypadku badania udarności. Można wnioskować, że duża zawartość napełniacza skutkuje aglomeracją cząsteczek, co ze względu na mniejszą powierzchnię kontaktu spoiwa z napełniaczem przyczynia się do zmniejszenia zdolności tworzenia wiązań pomiędzy napełniaczem a osnową. W następstwie może to wpływać na istotne zmiany parametrów wytrzymałościowych w badaniach, w których siła przyłożona jest w połowie długości próbki.

Tabela 4.32. Wyniki badania twardości kompozycji klejowych

Kompozycja klejowa	Twardość [°ShD]				
	Średnia	Mediana	Różnica kwartylowy	Wariancja	Odczylenie 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

Na podstawie wyników badania twardości kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, przedstawionych w tabeli 4.32, można zauważyć, że najwyższą twardość odnotowano w przypadku kompozycji zawierającej 20% węgla aktywnego – 84,26°ShD. Najmniejszą twardością cechowały się próbki kompozycji referencyjnej – 72,02°ShD. Analizowane wyniki charakteryzują się rozkładem zbliżonym do rozkładu normalnego, a założenie o jednorodności wariancji zostało spełnione, dlatego w celu dokładnego porównania uzyskanych wyników przeprowadzono analizę statystyczną z wykorzystaniem testu post-hoc Tukeya.

Tabela 4.33. Wyniki testu istotnych różnic średnich twardości

Kompozycja klejowa		Test HSD Tukeya dla średnich wartości twardości [°ShD] przy $\alpha = 0,05$			
		{1}	{2}	{3}	{4}
		72,02	73,54	76,60	84,26
1	E5/PAC/100:80		0,001356	0,000185	0,001356
2	E5/PAC/ZR2/100:80:1	0,001356		0,000185	0,000185
3	E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	0,000185	0,000185		0,000185
4	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,000185	0,000185	0,000185	

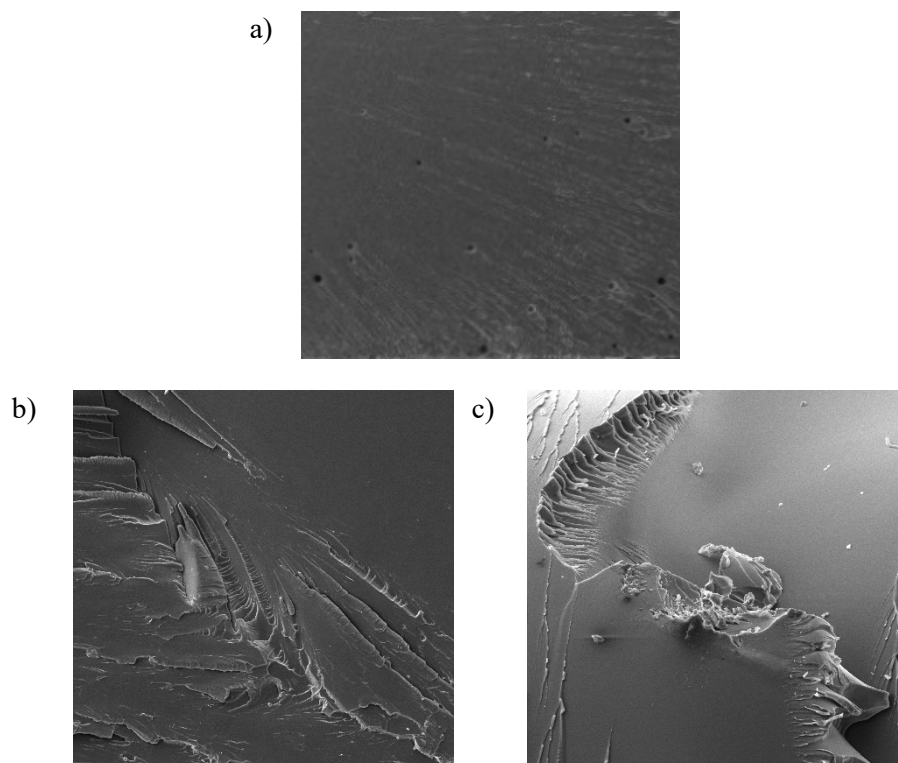
Wykonana analiza statystyczna, której wyniki zestawiono w tabeli 4.33 wykazała, że pomiędzy wszystkimi grupami wystąpiły istotne różnice przy założonym poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Analizując wyniki badań oraz rezultaty analizy statystycznej tych wyników można stwierdzić, że dodatki modyfikujące wpływają istotnie na zwiększenie twardości kompozycji klejowych traktowanych jako tworzywo konstrukcyjne. Zaobserwować również można, analogię z wynikami badania udarności – wraz ze wzrostem twardości, kompozycje stają się bardziej kruche, co w następstwie skutkuje zmniejszeniem wartości udarności poszczególnych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym.

Podsumowując wyniki i analizy zaprezentowane w tabelach 4.24–4.33 można zauważyć, że modyfikacja fizyczna kompozycji nie zawsze skutkuje pozytywnymi efektami. O satysfakcjonujących rezultatach modyfikacji fizycznej kompozycji klejowych, skutkujących wzrostem parametrów wytrzymałościowych, można mówić w przypadku, kiedy rozpatrywana jest wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ściskanie oraz twardość klejów w stanie utwardzonym.

4.6.2. **Badania mikroskopowe**

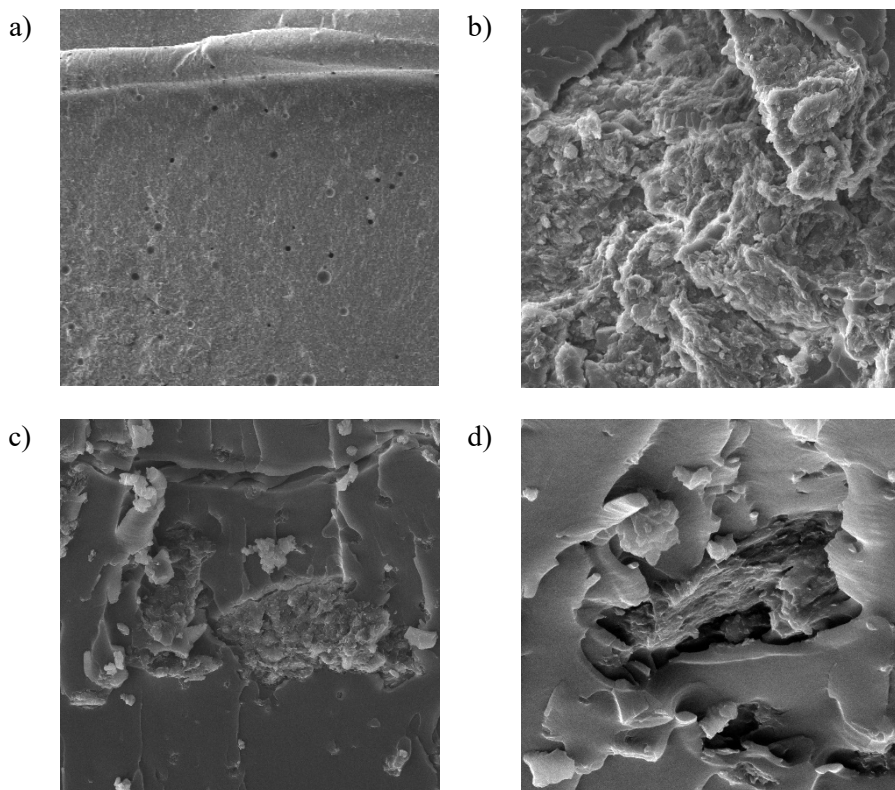
Strukturę analizowanych kompozycji klejowych w stanie utwardzonym badano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Na rysunkach 4.20–4.23 przedstawiono mikrofotografie SEM badanych kompozycji.



Rys. 4.20. Mikrofotografia SEM niemodyfikowanej kompozycji klejowej E5/PAC/100:80:
a) powiększenie 28 x, b) powiększenie 504 x, c) powiększenie 1 150 x

Na podstawie fotografii przedstawionych na rysunku 4.20 można zauważyć, że niemodyfikowana kompozycja klejowa E5/PAC/100:80 charakteryzuje się

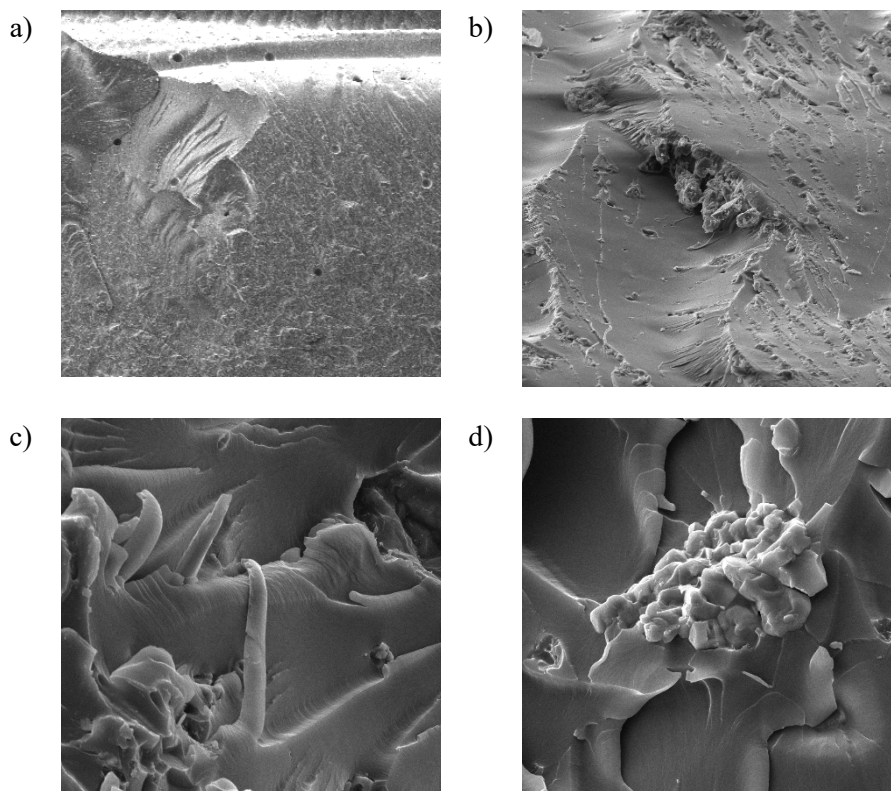
jednorodną, litą strukturą. Na powierzchni widoczne są nieliczne pęcherze gazowe. W przypadku kompozycji referencyjnej przełom jest miękki i ciągnący się.



Rys. 4.21. Mikrofotografia SEM kompozycji modyfikowanej 1% NanoBentu ZR2 – E5/PAC/ZR2/100:80:1:

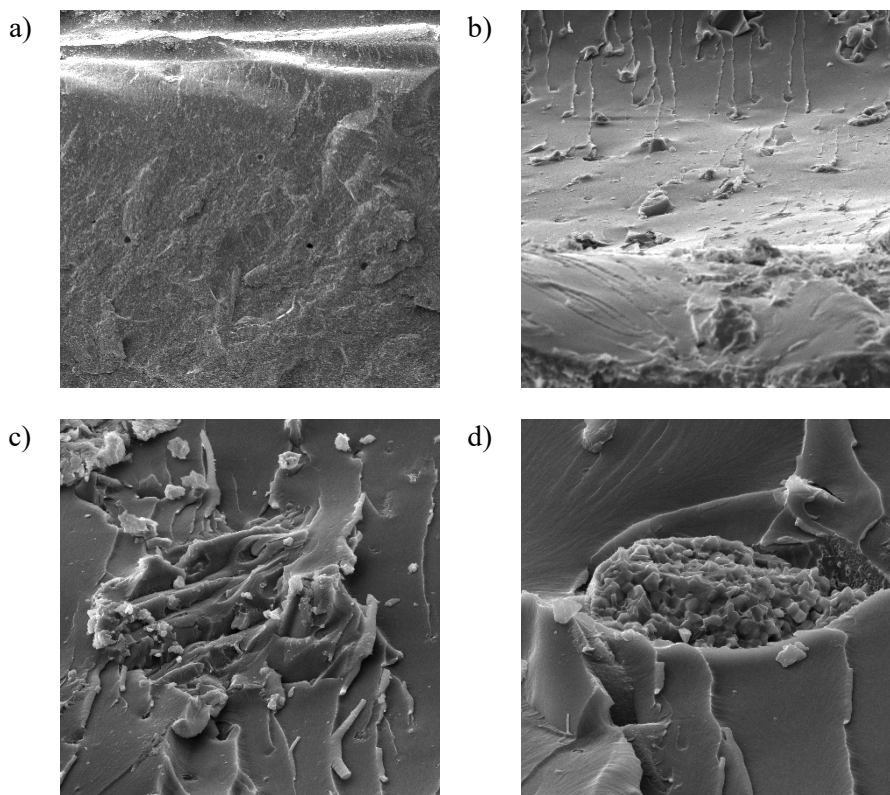
a) powiększenie 26 x, b) powiększenie 4 010 x, c) powiększenie 7 000 x, d) powiększenie 12 000 x

Analizując mikrofotografie kompozycji klejowej modyfikowanej montmorylonitem ZR2 – E5/PAC/ZR2/100:80:1 przedstawione na rysunku 4.21 można zaobserwować silną interakcję napelnacza z osnową, czyli żywicą epoksydową. Wynika z tego, że w strukturze kompozycji występuje dobra zwilżalność na powierzchni międzyfazowej napelnacza i osnowy. Można zaobserwować duże zróżnicowanie wielkości cząsteczek napelnacza, który składa się z cząstek wyróżniających się nieregularnym, płytkowym kształtem.



Rys. 4.22. 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

Na rysunku 4.22 zaprezentowano widok przełomu próbek kompozycji klejowej modyfikowanej węglanem wapnia E5/PAC/CaCO₃/100:80:5. Analizując przedstawione mikrofotografie SEM można zaobserwować dobrą zwilżalność na styku napelniacza i matrycy, która wynika z interakcji napelniacza z osnową widoczną na rysunku 4.22d. Zauważyć również można nierównomierny rozkład napelniacza w matrycy, co jest zjawiskiem typowym w przypadku kompozycji poddawanych fizycznej modyfikacji napelniaczami cząsteczkowymi.



Rys. 4.23. 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

Na rysunku 4.23 przedstawiono mikrofotografie SEM kompozycji modyfikowanej węglem aktywnym - E5/PAC/CWZ-22/100:80:20. Można zauważyć, że w próbie udarności, po której uzyskane przełomy poddano analizom mikroskopowym SEM, nastąpiło rozwarstwienie części pyłowego napelniacza węglowego. Na rysunku 4.23c można zaobserwować szczegółowy obraz interakcji pomiędzy napelniaczem a osnową na granicy międzyfazowej, z którego można wnioskować o dobrej zwilżalności napelniacza w żywicy. Przedstawiona na rysunku 4.23d mikrofotografia SEM pozwala na dostrzeżenie rozwarstwienia napelniacza w matrycy.

W oparciu o przedstawione mikrofotografie SEM kompozycji klejowej referencyjnej oraz modyfikowanych można zauważyć, że w przypadku wszystkich modyfikowanych kompozycji klejowych wystąpiła dobra interakcja pomiędzy napelniaczem a osnową w postaci żywicy epoksydowej, co jest podstawowym założeniem poprawnej modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej. Przyczyny

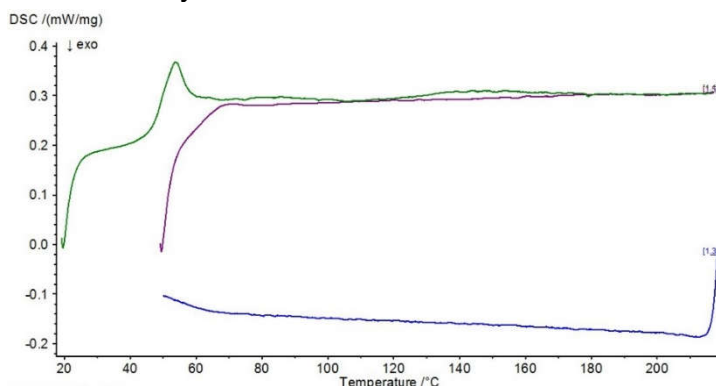
tego zjawiska można dopatrywać się w stosunkowo małej lepkości, którą charakteryzowała się matryca tworzyw, czyli żywica epoksydowa Epidian 5. Obniżenie lepkości żywicy uzyskano dzięki podgrzaniu jej do temperatury 50°C podczas przygotowywania kompozycji. Dzięki temu nastąpiło wystarczające zwilżenie napełniacza w żywicy epoksydowej, co ułatwiło wnikanie cząstek żywicy pomiędzy cząsteczki napełniacza.

Wprowadzenie dodatków modyfikujących wpływa na zmniejszenie ilości pęcherzy powietrza w strukturze kompozycji klejowych w stanie utwardzonym, które mogą wpływać na właściwości wytrzymałościowe wyznaczone w próbach statycznych, w których siły zewnętrzne przyłożone są równoległe do osi próbki.

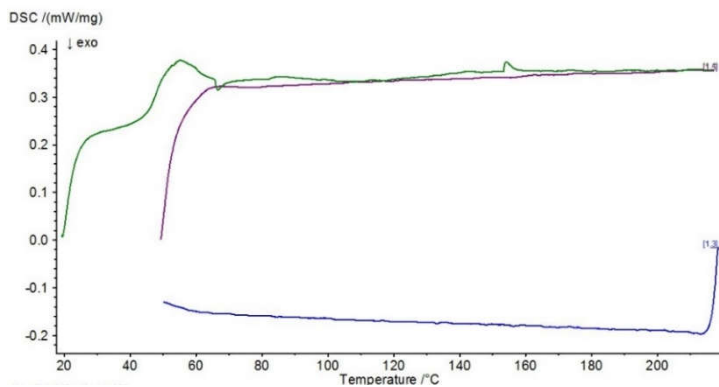
Można również zaobserwować, że wprowadzane napełniacze różnią się kształtem cząsteczek: montmorylonit ZR2 ma strukturę płytkową, zaś cząsteczki węgla wapnia oraz węgla aktywnego są kuliste. Wprowadzane do kompozycji napełniacze wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów. Przyczyny takiego zjawiska mogą tkwić w oddziaływaniu pomiędzy poszczególnymi cząstkami napełniaczy oraz w oddziaływaniu napełniacz – żywica i mogą one mieć wpływ na właściwości kompozycji klejowych.

4.6.3. Badania właściwości fizycznych

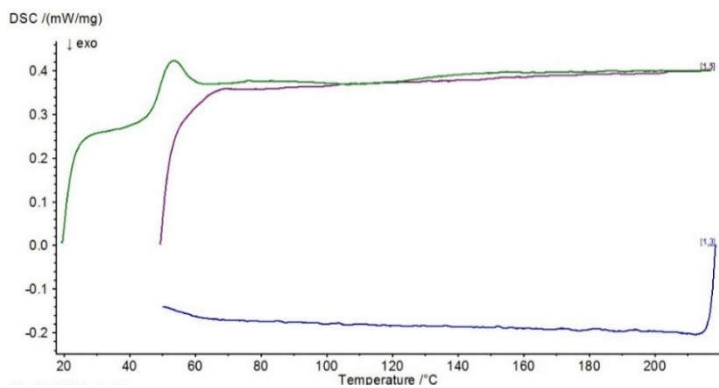
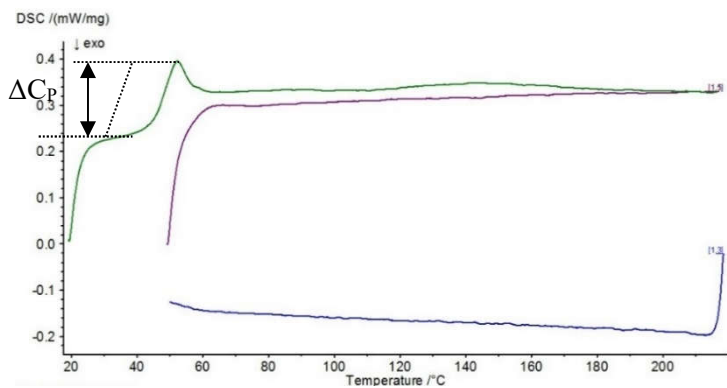
Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) została przeprowadzona w celu określenia wpływu środka modyfikującego na właściwości fizyczne modyfikowanych tworzyw epoksydowych, wyznaczone przy zmieniającej się temperaturze (przy ogrzewaniu i ochładzaniu próbki z określoną szybkością). Wykresy skaningowej kalorymetrii różnicowej dla poszczególnych tworzyw epoksydowych zaprezentowano na rysunkach 4.24 – 4.27.



Rys. 4.24. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/100:80



Rys. 4.25. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/ZR2/100:80:1

Rys. 4.26. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/CaCO₃/100:80:5

Rys. 4.27. Wykres DSC dla kompozycji E5/PAC/CWZ-22/100:80:20

Zaprezentowane wykresy opisują przebieg zmian fizykochemicznych badanych substancji pod wpływem narzuconych im zmian temperatury. Zielona krzywa na wykresach DSC oznacza zakres pierwszego grzania, niebieska krzywa – zakres chłodzenia, fioletowa krzywa – zakres drugiego grzania. W trakcie próby przeprowadza się dwa grzania układu z próbką. Pierwsze grzanie (którego przebieg na wykresach oznaczono zieloną linią) charakteryzuje efekt topnienia, zaś drugie grzanie (którego przebieg na wykresach oznaczono fioletową linią) efekt zeszklenia. Próba pozwala określić temperaturę zeszklenia materiału, którego sposób odczytania przedstawiono graficznie na rysunku 4.27 (ΔC_p).

W przeprowadzonych badaniach DSC wyznaczono temperatury charakterystyczne dla poszczególnych modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Temperatura zeszklenia jest jedną z ważniejszych wielkości charakteryzujących właściwości plastyczne tworzyw. Na zaprezentowanych krzywych DSC można wyróżnić odcinki tzw. linii podstawowej, które są przesunięte równolegle do osi temperatury. Oznaczają one przedziały temperatury, w których w próbce nie zachodzą procesy związane z wydzielaniem lub pochłanianiem ciepła. W momencie zajścia reakcji lub przemiany fazowej linia podstawowa przechodzi w pik – część krzywej odchyła się od linii podstawowej, a następnie do niej wraca. Wyróżniono pik egzotermiczny, gdy temperatura badanej próbki jest niższa od wzorcowej, oraz pik endotermiczny, gdy temperatura badanej próbki wzrasta powyżej próbki wzorcowej. W przypadku piku egzotermicznego ciepło musi zostać dostarczone do badanej próbki (pik skierowany ku dołowi), w przypadku piku endotermicznego sytuacja jest odwrotna – ciepło jest odbierane przez układ, a pik skierowany jest ku górze.

W przypadku kompozycji referencyjnej E5/PAC/100:80 zarówno w I grzaniu, jak i w II grzaniu można zaobserwować charakterystyczny pik egzotermiczny na początku krzywych DSC. Skala fioletowa – II grzania jest przesunięta ze względu na to, że temperatura początku nagrzewania była wyższa, dlatego pik endotermiczny z I grzania, który wystąpił w temperaturze około 46°C jest ledwo zauważalny przy II grzaniu przy temperaturze 65°C, co oznacza, że strumień ciepła został szybko zrównoważony. Ponadto w I grzaniu zaobserwować można drugi pik endotermiczny w temperaturze około 120°C. W przypadku wszystkich kompozycji klejowych można zauważyć charakterystyczne piki endotermiczne, czyli związane z wydzielaniem ciepła. Dla kompozycji modyfikowanych napełniaczem 1% ZR2 występuje pik endotermiczny w temperaturze 43–58°C (co może świadczyć o spalaniu lub krystalizacji cząsteczek napełniacza), po czym występuje niewielki pik egzotermiczny przy temperaturze 63°C, a następnie zaobserwować można drugi pik, również endotermiczny powstający w temperaturze około 153°C, który może świadczyć o odparowaniu utwardzacza lub innej substancji. Jego powstanie może być związane z oddziaływaniem wprowadzonego do żywicy montmorylonitu. W przypadku kompozycji, do której wprowadzono 5% węgla wapnia CaCO_3 i 20% węgla aktywnego CWZ-22, pierwszy pik endotermiczny można zaobser-

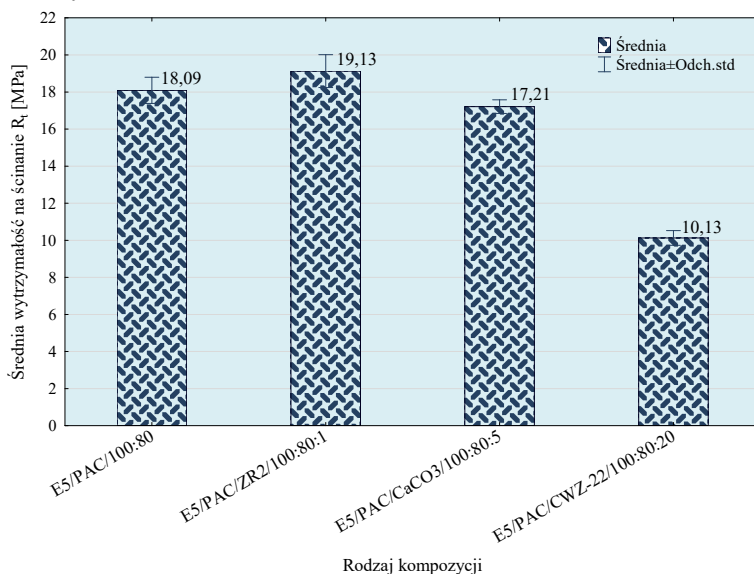
wować również w temperaturze około 43°C, a drugi w temperaturze około 120°C.

Istotny jest również kształt piku wskazującego na zachodzenie przemiany. Ostry pik świadczy o tym, że przemiana zachodzi w stałej temperaturze, pik rozmyty charakteryzuje przemianę zachodzącą w pewnym zakresie temperatury.

Na podstawie zaprezentowanych wykresów DSC można zauważyć również przesunięcie temperatury zeszklenia (linia fioletowa) w kierunku niższej temperatury (o około 5°C) dla kompozycji modyfikowanych montmorylonitem ZR-2 oraz węglem aktywnym CWZ-22 w porównaniu z kompozycją referencyjną. W przypadku kompozycji modyfikowanej węglanem wapnia nie zaobserwowano zmian w obszarze temperatury zeszklenia. Podsumowując można stwierdzić, że badane kompozycje klejowe są stabilne termicznie, a w przypadku kompozycji modyfikowanej 1% montmorylonitu – E5/PAC/ZR2/100:80:1 występuje pewna tendencja przesunięcia krzywej w kierunku wyższej temperatury.

4.7. Badania właściwości wytrzymałościowych połączeń klejowych blach ze stopu aluminium

Jednym z założonych celów pracy była ocena wpływu modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej epoksydowej na wybrane właściwości mechaniczne połączeń klejowych blach ze stopu aluminium. W tym celu przygotowano jednozakładkowe połączenia klejowe, zgodnie z wytycznymi opisanymi w podrozdziale 3.6.2. Połączenia klejowe obciążano na ścinanie. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 4.28.



Rys. 4.28. Wytrzymałość na ścinanie (średnie wartości) jednozakładkowych połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3

Analizując otrzymane wyniki wytrzymałości na ścinanie jednozakładkowych połączeń klejowych wykonanych przy użyciu kompozycji referencyjnej oraz kompozycji modyfikowanych napełniaczami można zauważyć, że najwyższe średnie wartości wytrzymałości, powyżej 19 MPa, uzyskano dla połączeń wykonanych przy użyciu kompozycji modyfikowanej 1% montmorylonitu – E5/PAC/ZR2/100:80:1. Najniższą, prawie dwukrotnie niższą wytrzymałością charakteryzowały się połączenia wykonane modyfikowaną 20% węglą aktywnego kompozycją – E5/PAC/CWZ-22/100:80:20 – 10,13 MPa.

Jednym z rozważanych w badaniach problemów była ocena, czy wprowadzany do żywicy epoksydowej napełniacz wpływa na podwyższenie wytrzymałości połączeń klejowych, dlatego aby możliwa była jednoznaczna ocena uzyskane wyniki poddano dokładniejszej analizie statystycznej. W analizie statystycznej zastosowano test istotności służący do porównania wartości średnich badanej cechy. W pierwszym etapie testem W Shapiro-Wilka sprawdzono, czy rozkład wyników w poszczególnych grupach jest zgodny z rozkładem normalnym. Wyniki tego testu zaprezentowano w tabeli 4.34.

Tabela 4.7. Wyniki testu W Shapiro-Wilka dla jednozakładkowych połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3 w podziale pod względem zastosowanej kompozycji klejowej

Rodzaj kompozycji klejowej	Wartość statystyki W Shapiro-Wilka	Poziom p dla testu W Shapiro Wilka
E5/PAC/100:80	0,943014	0,587017
E5/PAC/ZR2/100:80:1	0,892441	0,180628
E5/PAC/CaCO₃/100:80:5	0,813964	0,021418
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,859108	0,074483

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że nie został spełniony warunek o normalności rozkładu we wszystkich grupach ($p < 0,05$). W związku z tym w dalszej analizie posłużono się nieparametrycznym testem umożliwiającym porównanie wielu prób niezależnych. Zastosowano test Kruskala-Wallisa i test mediany. Przyjmując poziom istotności $\alpha = 0,05$, sprawdzono czy średnie wartości wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych dla poszczególnych kompozycji klejowych nie różnią się istotnie. Wyniki tych testów przedstawiono w tabeli 4.35 oraz 4.36.

Tabela 4.8. Wyniki testu ANOVA rang Kruskala-Wallisa wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych w podziale pod względem zastosowanej kompozycji klejowej

ANOVA rang Kruskala-Wallisa; Średnia wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu R_t [MPa] Test Kruskala-Wallisa: $H(3, N=40) = 32,34732 p = ,0000$			
Zależna: Średnia wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu R_t [MPa]	N ważnych	Suma Rang	Średnia Rang
E5/PAC/100:80	10	263,00	26,30
E5/PAC/ZR2/100:80:1	10	167,00	16,70
E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	10	55,00	5,50
E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	10	335,00	33,50

Dla testu Kruskala-Wallisa komputerowy poziom istotności jest mniejszy od założonego $\alpha = 0,05$, a zatem można wnioskować, że uzyskane wyniki wytrzymałości na ścinanie w poszczególnych grupach różnią się między sobą istotnie. Podobnie można interpretować test mediany. W związku z tym, aby wskazać gdzie występują istotne różnice posłużono się testem wielokrotnych porównań średnich rang dla wszystkich prób. Wyniki tego testu przedstawiono w tabeli 4.37.

Tabela 4.9. Wyniki testu mediany wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych w podziale pod względem zastosowanej kompozycji klejowej

Test mediany, ogólna mediana= 17,58; Średnia wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu R_t [MPa] Chi kwadrat= 23,20000 df = 3 p = ,0000					
Zależna: Średnia wytrzymałość na ścinanie przy rozciąganiu R_t [MPa]	E5/PAC/100:80	E5/PAC/ZR2/100:80:1	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	Razem
<=mediany:obserwow.	3,00	0,00	7,00	10,00	20,00
oczekiwane	5,00	5,00	5,00	5,00	
obs.-ocz.	-2,00	-5,00	2,00	5,00	
>mediany:obserwow.	7,00	10,00	3,00	0,00	20,00
oczekiwane	5,00	5,00	5,00	5,00	
obs.-ocz.	2,00	5,00	-2,00	-5,00	
Razem: obserwowane	10,00	10,00	10,00	10,00	40,00

Tabela 4.10. Wartość p dla porównań wielokrotnych testu wielokrotnych porównań średnich rang dla wszystkich prób wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych

Kompozycja klejowa		Wartość p dla porównań wielokrotnych Test Kruskala-Wallisa: $H(3, N=40) = 32,34732$ $p = 0,0000$			
		E5/PAC/100:80	E5/PAC/ZR2/100:80:1	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20
1	E5/PAC/100:80		1,000000	0,397950	0,000416
2	E5/PAC/ZR2/100:80:1	1,000000		0,007871	0,000001
3	E5/PAC/CaCO ₃ /100:80:5	0,397950	0,007871		0,193036
4	E5/PAC/CWZ-22/100:80:20	0,000416	0,000001	0,193036	

Na podstawie przeprowadzonej analizy statystycznej wyników badań wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych przy zastosowaniu wybranych kompozycji klejowych można stwierdzić, że istotne różnice występują pomiędzy kompozycjami:

- E5/PAC/100:80 i E5/PAC/CWZ-22/100:80:20,
- E5/PAC/ZR2/100:80:1 i E5/PAC/CaCO₃/100:80:5,
- E5/PAC/ZR2/100:80:1 i E5/PAC/CWZ-22/100:80:20.

Brak istotnych różnic natomiast zaobserwowano pomiędzy:

- E5/PAC/100:80 i E5/PAC/ZR2/100:80:1,
- E5/PAC/100:80 i E5/PAC/CaCO₃/100:80:5,
- E5/PAC/CaCO₃/100:80:5 i E5/PAC/CWZ-22/100:80:20.

Analiza wyników wykazuje zatem, że dodatek napelniacza w postaci montmorylonitu ZR2 oraz węgla wapnia CaCO₃ w określonych ilościach w kompozycji klejowej użytej do wykonania połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3 nie wpływa istotnie na zmianę wytrzymałości połączeń klejowych w porównaniu z kompozycją niemodyfikowaną. Dodatek węgla aktywnego natomiast wpłynął istotnie na pogorszenie wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych w porównaniu z wartościami wyznaczonymi dla połączeń wykonanych za pomocą kompozycji referencyjnej. Uwzględniając analizę statystyczną wyników połączeń klejowych wykonanych modyfikowanymi kompozycjami można przyjąć, że najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w przypadku połączeń klejowych wykonanych kompozycją z dodatkiem montmorylonitu ZR2.

Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że dla modyfikowanych kompozycji klejowych przeznaczonych do wykonania połączeń klejowych blach ze stopu aluminium istotny jest rodzaj zastosowanego napełniacza. W przypadku napełniacza płytkowego NanoBent ZR2 zauważono pozytywny wpływ modyfikacji kompozycji klejowej na wytrzymałość połączeń klejowych. Biorąc pod uwagę stosunkowo niską lepkość podgrzanej żywicy Epidian 5 będącej matrycą w modyfikowanych kompozycjach można wnioskować, że wystąpiło odpowiednie zdyspergowanie napełniacza w żywicy epoksydowej, co w następstwie umożliwia wnikanie cząstek żywicy pomiędzy cząsteczki napełniacza. W przypadku kompozycji modyfikowanej węglem aktywnym wytrzymałość połączeń znacznie się pogorszyła w porównaniu z pozostałymi kompozycjami. Przyczyną takiego stanu może być zbyt duża ilość substancji modyfikującej w kompozycji klejowej.

4.8. Badanie korelacji pomiędzy właściwościami mechanicznymi kompozycji klejowej a wytrzymałością połączeń klejowych

Ostatnim z założonych celów pracy było sprawdzenie, czy na podstawie właściwości kompozycji epoksydowych w stanie utwardzonym można wnioskować o wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami. Dlatego w ostatnim etapie badań eksperymentalnych określono korelację pomiędzy właściwościami kompozycji w stanie utwardzonym a wytrzymałością połączeń klejowych. W tym celu zastosowano liniowy model regresji wielorakiej. Celem regresji wielorakiej jest badanie związków pomiędzy wieloma zmiennymi niezależnymi a zmienną zależną, dzięki czemu możliwe jest ustalenie, które zmienne niezależne mają istotny wpływ na zmienną zależną. Weryfikacja modelu w tym przypadku polega na sprawdzeniu, czy spełnione są następujące założenia modelu:

- istotność regresji liniowej,
- istotność cząstkowych współczynników regresji,
- brak współliniowości między zmiennymi niezależnymi,
- założenie homoscedastyczności, co oznacza, że wariancja składnika losowego (reszt ϵ_i) jest taka sama dla wszystkich obserwacji,
- brak autokorelacji reszt,
- normalność rozkładu reszt,
- składnik losowy ma wartość oczekiwaną równą 0.

W przypadku istnienia silnych współzależności między zmiennymi niezależnymi funkcja regresji wielorakiej jest istotna statystycznie. Istotność ta weryfikowana jest testem F i dla tego testu poziom prawdopodobieństwa p powinien być mniejszy od przyjętego poziomu istotności α .

Zmienną zależną w analizowanym w pracy przypadku jest średnia wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych (R_t). Jako zmienne niezależne potraktowano średnie wyniki badań wytrzymałościowych kompozycji klejowych uzyskane w próbach statycznych, czyli wytrzymałość na rozciąganie (σ_m), wytrzymałość

na ściskanie (σ_c) oraz wytrzymałość na zginanie (σ_f). Założono, że między zmiennymi zachodzi zależność liniowa i zależność ta ma postać:

$$R_t = b_0 + b_1 \cdot \sigma_m + b_2 \cdot \sigma_c + b_3 \cdot \sigma_f \pm S_e \quad (5)$$

Zadanie polega na zbudowaniu modelu regresji liniowej, wyznaczeniu współczynników tego równania - b_0, b_1, b_2, b_3 - błędu standardowego estymacji S_e . Liczba szacowanych parametrów wynosi 4, liczba danych to 4. Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono w tabeli 4.38.

Tabela 4.11. Wyniki regresji wielorakiej

N=4	Podsumowanie regresji zmiennej zależnej: Wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych 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			-35,653	7,2129	-4,9429	0,03857
Wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowej	0,9812	0,1363	0,9807	0,1362	7,1968	0,01876
Wytrzymałość na ściskanie kompozycji klejowej	-0,8074	0,4171	-0,8286	0,4280	-1,9358	0,19252
Wytrzymałość na zginanie kompozycji klejowej	0,4463	0,6327	0,4882	0,6919	0,7054	0,55361

Nagłówki z kolumn tabeli oznaczają:

b^* – standaryzowane współczynniki regresji,

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

b – współczynniki a_0 oraz a_1 równania regresji

$\hat{y}_i = a_1 x + a_0 + u_i$,

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

t(2) – iloraz b /(Bł. std. z b)

p – komputerowy poziom istotności współczynników.

Współczynnik korelacji liniowej R jest bliski 1 i świadczy o liniowej zależności zmiennych. Poziom p dla testu F wynosi 0,01877, czyli jest mniejszy od przyjętego testu istotności $\alpha = 0,05$, co oznacza istotność równania regresji. Zmienne niezależne w tabeli 4.38 niezaznaczone kolorem czerwonym (czyli wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na zginanie) cechują się brakiem istotności parametrów $p > 0,05$, czyli nie są skorelowane ze zmienną zależną. Może to oznaczać, że te zmienne są współliniowe z inną zmienną lub są słabo

skorelowane ze zmienną zależną. W związku z tym te zmienne powinny zostać usunięte z równania regresji.

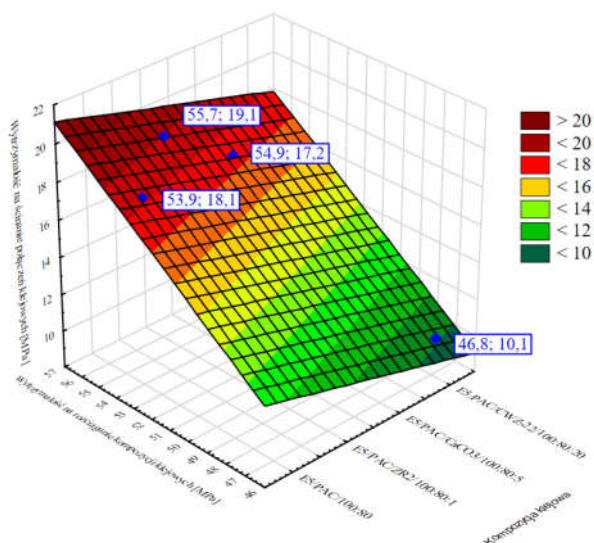
Analizując uzyskane wyniki można zauważyć, że wartość $F = 51,794$, $p < 0,1877$, czyli równanie regresji jest istotne. Współczynnik korelacji wielorakiej wynosi 0,99 i oznacza, że pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie kompozycji klejowych a wytrzymałością na ścinanie połączeń klejowych istnieje silna zależność liniowa.

Na podstawie przeprowadzonego testu można określić równanie regresji wielorakiej, które pozwoli określić wytrzymałość na ścinanie połączeń klejowych na podstawie wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowej użytej do wykonania połączeń. Trzeba jednak uwzględnić, że ta zależność dotyczy wyłącznie kompozycji i połączeń przygotowanych zgodnie z przedstawioną technologią. Równanie to będzie miało postać:

$$R_t = 0,9807 \cdot \sigma_m - 35,65 \pm 0,96 \quad (6)$$

$$\begin{array}{l} \text{Wytrzymałość} \\ \text{na ścinanie} \\ \text{połączeń klejowych} \end{array} = 0,9807 \cdot \begin{array}{l} \text{wytrzymałość} \\ \text{na rozciąganie} \\ \text{kompozycji klejowej} \end{array} - 35,65 \pm 0,96$$

Dane i dopasowaną do nich powierzchnię przedstawiono na rysunku 4.29.



Rys. 4.29. Wykres powierzchniowy 3W zależności wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych od wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych

Na wykresie zaprezentowano wyniki badań, które posłużyły do wyznaczenia równania regresji wielorakiej, pokazujące zależności wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych od wytrzymałości na rozciąganie kompozycji klejowych w przypadku poszczególnych kompozycji klejowych. Dzięki temu możliwa jest prognoza wytrzymałości na ścinanie połączenia klejowego uwzględniając wytrzymałość na rozciąganie kompozycji klejowej użytej do wykonania połączenia klejowego analizowanych w pracy.

4.9. Wnioski wynikające z końcowej fazy badań doświadczalnych

Końcowy etap badań eksperymentalnych dotyczył analizy właściwości mechanicznych oraz fizycznych wybranych kompozycji klejowych oraz właściwości wytrzymałościowych połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3 wykonanych za pomocą tych kompozycji. Ze względu na zastosowanie różnych napełniaczy zaobserwowano, że ich oddziaływanie na określone właściwości kompozycji klejowych ma różny charakter. Wykazano, że modyfikacja fizyczna kompozycji nie zawsze skutkuje pozytywnymi efektami. O pozytywnych rezultatach modyfikacji fizycznej kompozycji klejowych wyrażających się wzrostem parametrów wytrzymałościowych można mówić w przypadku, kiedy rozpatrywana jest wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na ściskanie oraz twardość klejów w stanie utwardzonym. Wówczas dodatek napełniaczy wpłynął na wzrost parametrów wytrzymałościowych. W przypadku badania udarności i wytrzymałości na zginanie kompozycji klejowych dodatek napełniacza w postaci węgla aktywnego spowodował pogorszenie wyników w porównaniu z kompozycją referencyjną, a dodatkowo wyniki te charakteryzowały się także najmniejszą powtarzalnością. Można wnioskować, że wynika to z dużej zawartości napełniacza, która może skutkować aglomeracją cząsteczek. W przypadku badania wytrzymałości na rozciąganie i ściskanie najmniejszą powtarzalność uzyskano w przypadku kompozycji niemodyfikowanej. Być może spowodowane jest to większą ilością pęcherzy powietrza znajdujących się w strukturze tworzywa w porównaniu z kompozycjami modyfikowanymi, co wpływa na wyniki badań, w przypadku których siły zewnętrzne działają osiowo w stosunku do badanych próbek.

W trakcie realizacji pracy przeprowadzono także badania mikroskopowe struktury kompozycji w stanie utwardzonym. W przypadku wszystkich kompozycji modyfikowanych widoczna była dobra interakcja pomiędzy napełniaczem a osnową w postaci żywicy epoksydowej, co jest podstawowym założeniem prawidłowej modyfikacji fizycznej kompozycji klejowej. Zaobserwowano, że najlepszą dyspersję uzyskano w przypadku napełniacza w postaci węgla aktywnego, ponieważ w strukturze tworzywa dochodziło do rozwarstwienia napełniacza w matrycy.

Badania właściwości cieplnych przeprowadzone w celu określenia wpływu temperatury na właściwości modyfikowanych tworzyw epoksydowych wykazały, że wszystkie kompozycje klejowe są stabilne termicznie.

Badania właściwości wytrzymałościowych połączeń klejowych wykazały, że dodatek węgla aktywnego wpłynął znacząco na pogorszenie wytrzymałości na ścinanie połączeń klejowych w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla połączeń wykonanych za pomocą kompozycji referencyjnej. Przeprowadzona analiza wykazała także, że dodatek napelnacza w postaci montmorylonitu ZR2 oraz węgla wapnia CaCO_3 nie wpływa istotnie na zmianę wytrzymałości połączeń klejowych blach ze stopu aluminium EN AW 2024 T3 w porównaniu z kompozycją niemodyfikowaną. Wręcz w przypadku kompozycji z dodatkiem montmorylonitu ZR2 uzyskano najkorzystniejsze rezultaty.

Ostatnim etapem końcowej fazy badań doświadczalnych było sprawdzenie, czy na podstawie właściwości kompozycji epoksydowych w stanie utwardzonym można wnioskować o wytrzymałości połączeń klejowych wykonanych tymi kompozycjami. Zrealizowany model regresji wielorakiej wykazał, że istnieje silna korelacja pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie kompozycji klejowej a wytrzymałością na ścinanie połączeń klejowych wykonanych przy użyciu tych kompozycji. Pozostałe właściwości wytrzymałościowe kompozycji klejowych nie są skorelowane z wytrzymałością połączeń klejowych. Korelację tę opisano zależnością (7):

$$R_t = 0,9807 \cdot \sigma_m - 35,65 \pm 0,96 \quad (7)$$

Dzięki wyznaczeniu tej zależności możliwe jest przewidywanie wytrzymałości połączeń klejowych przy wykorzystaniu wiedzy dotyczącej właściwości wytrzymałościowych kompozycji klejowych, z zastosowaniem technologii wykonania połączeń, jaką opisano w metodyce badań eksperymentalnych, bez konieczności przeprowadzania niszczących prób wytrzymałościowych.

5. Wnioski końcowe i podsumowanie

W rozprawie przedstawiono problematykę fizycznej modyfikacji kompozycji klejowych w stanie utwardzonym oraz spoin połączeń klejowych. Podstawowym celem przeprowadzonych badań oraz analiz było pozyskanie i pogłębienie wiedzy mającej istotne znaczenie w procesie projektowania oraz wykonywania połączeń klejowych w oparciu o kompozycje klejowe epoksydowe, które zostały poddane fizycznej modyfikacji poprzez wprowadzenie napełniaczy w postaci krzemianu warstwowego ZR2, węgla wapnia CaCO_3 oraz węgla aktywnego w postaci pyłowej CWZ-22. W celu określenia wpływu wymienionych napełniaczy na parametry wytrzymałościowe klejów oraz połączeń klejowych, przeprowadzono badania właściwości wytrzymałościowych i fizycznych klejów, traktowanych jako tworzywo konstrukcyjne, a także badania wytrzymałości doraźnej połączeń klejowych. Oceniono również wpływ sposobu przygotowania kompozycji klejowych na parametry wytrzymałościowe testowanych klejów oraz wpływ sposobu przygotowania powierzchni łączonych materiałów na właściwości wytrzymałościowe połączeń klejowych. Poszukując możliwości przewidywania wytrzymałości połączeń klejowych przeprowadzono weryfikację korelacji pomiędzy właściwościami wytrzymałościowymi klejów a wytrzymałością połączeń klejowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych stwierdzono, że założony zakres badawczy w pełni pozwolił na realizację postawionych celów niniejszego opracowania. Uzyskane wyniki badań pozwalają na przedstawienie zmian właściwości mechanicznych i fizycznych modyfikowanych napełniaczami klejów epoksydowych w porównaniu z klejami niemodyfikowanymi. Ze względu na stosowane różne żywice epoksydowe (różniące się lepkością) oraz różne napełniacze (różniące się kształtem oraz charakterem) oddziaływanie ich na określone właściwości ma różny charakter.

Przeprowadzone prace badawcze oraz analiza uzyskanych wyników nie umożliwiła wyboru jednego, uniwersalnego napełniacza, który wykazywałby korzystany wpływ na wszystkie badane właściwości modyfikowanych tworzyw epoksydowych. Jednak przyjmując za kryterium określone właściwości można wybrać odpowiednio zmodyfikowaną kompozycję klejową, która zapewni uzyskanie pożądaných właściwości.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- W modyfikacji kompozycji klejowych epoksydowych napełniaczami w kontekście podniesienia właściwości wytrzymałościowych, istotną rolę odgrywa rodzaj zastosowanej żywicy, utwardzacza i napełniacza oraz odpowiednia ilość dodatku modyfikującego. Najkorzystniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie uzyskano w przypadku kompozycji wykonanych na bazie żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza PAC, przy zastosowaniu następujących ilości napełniaczy:

- 1) w przypadku kompozycji modyfikowanych montmorylonitem ZR2 – 1% wagowo w stosunku do żywicy,
 - 2) w przypadku kompozycji modyfikowanych węglanem wapnia CaCO_3 – 5% wagowo w stosunku do żywicy,
 - 3) w przypadku kompozycji modyfikowanych węglem aktywnym w postaci pyłowej CWZ-22 – 20% wagowo w stosunku do żywicy.
- Zastosowanie odpowiednich parametrów podczas etapu przygotowania kompozycji klejowych jest kluczowym aspektem wpływającym na ich właściwości, głównie wytrzymałościowe. Spośród analizowanych wariantów mieszania najkorzystniejsze rezultaty uzyskano w przypadku mieszania uwzględniającego następujące etapy:
 - 1) wstępne podgrzanie żywicy do temperatury 50°C ,
 - 2) wprowadzenie do żywicy odpowiedniej ilości napelniacza (w przypadku kompozycji modyfikowanych),
 - 3) mieszanie mechaniczne napelniacza z żywicą z prędkością 1170 obr/min, z zastosowaniem mieszadła tarczowego dyspergującego przez 3 minuty, z jednoczesnym odpowietrzaniem (w przypadku kompozycji modyfikowanych),
 - 4) wprowadzenie do kompozycji utwardzacza w odpowiednich ilościach,
 - 5) mieszanie mechaniczne składników kleju z prędkością 1170 obr/min, z zastosowaniem mieszadła tarczowego dyspergującego przez 2 minuty, z jednoczesnym odpowietrzaniem.
 - Kluczowym aspektem wpływającym na wytrzymałość połączeń klejowych obok odpowiedniego doboru kompozycji klejowej, jest także odpowiednie przygotowanie powierzchni łączonych materiałów. W przypadku klejenia stopów aluminium najlepszym sposobem jest piaskowanie. Badania wykazały, że parametry piaskowania mają istotny wpływ na wytrzymałość doraźną połączeń klejowych. Największą wytrzymałością charakteryzowały się połączenia, w których powierzchnie łączonych elementów przygotowano poprzez obróbkę ścierną w postaci piaskowania, z zastosowaniem następujących parametrów:
 - 1) odległość dyszy od próbki – $h = 97$ mm,
 - 2) prędkość piaskowania – $V = 53$ mm/min,
 - 3) ciśnienie – $P = 5 \cdot 10^5$ Pa.
 - Rozpatrując parametry wytrzymałościowe kompozycji klejowych użytych do wykonania połączeń klejowych blach ze stopu aluminium zauważono, że:
 - 1) Modyfikacja kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza PAC 1% napelniacza NanoBent ZR2 wpływa na wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na ściskanie oraz wzrost twardości kompozycji klejowej w porównaniu z kompozycją niemodyfikowaną. Dodatek montmorylonitu wpływa na obniżenie wytrzymałości na zginanie i udarowości.

- 2) Modyfikacja kompozycji składającej się z żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza PAC 5% napełniaczem CaCO_3 wpływa na wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na ściskanie oraz twardości tej kompozycji klejowej w porównaniu z kompozycją niemodyfikowaną. Dodatek węgla wapnia wpływa na obniżenie wytrzymałości na zginanie oraz udarność. Jednak analiza statystyczna wykazała, że obniżenie wytrzymałości na zginanie jest nieznaczne w porównaniu z kompozycją referencyjną.
 - 3) Modyfikacja kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 i utwardzacza PAC 20% napełniaczem CWZ-22 wpływa na wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz wzrost twardości kompozycji klejowej w porównaniu z kompozycją referencyjną. Dodatek węgla aktywnego wpływa na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie i udarność w stosunku do kompozycji niemodyfikowanej.
- 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 konieczność dalszych prac nad doskonaleniem sposobów mieszania kompozycji.
 - Analiza DSC wykazała, że wszystkie kompozycje charakteryzowały się stabilnością termiczną, a w przypadku kompozycji modyfikowanej montmorylonitem ZR2 można było zaobserwować tendencję przesunięcia krzywej w kierunku wyższej temperatury topnienia.
 - 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 do połączeń klejowych wykonanych za pomocą kleju niemodyfikowanego. 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 spadek nieznaczny 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.

- W kontekście prognozy wytrzymałości połączeń klejowych na podstawie właściwości kompozycji klejowych, przeprowadzone analizy wykazały istnienie 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 tu uwzględnić, że zależność ta jest właściwa dla kompozycji klejowych i połączeń klejowych wykonanych według technologii przedstawionej w pracy.

Wnioski oraz ustalenia wynikające z przeprowadzonych badań wykazują potrzebę intensyfikacji prac badawczych, zwłaszcza w obszarze modyfikacji kompozycji klejowych epoksydowych napełniaczami pochodzenia organicznego i nieorganicznego, w aspekcie stosowania ich w połączeniach klejowych, a także w kierunku określenia wpływu różnych zawartości napełniaczy na właściwości modyfikowanych klejów epoksydowych. Ciekawym kierunkiem badań mogą być również prace nad technologią mieszania, mającą na celu powstanie kompozycji nie zawierających aglomeratów, co w następstwie mogłoby wpłynąć na poprawę właściwości kompozycji klejowych. Modyfikowane napełniaczami cząsteczkowymi kompozycje klejowe stanowią nadal niedostatecznie poznany obszar badań wymagający dalszych badań oraz analiz.

W oparciu o zaprezentowane wyniki badań należy uznać, że postawione cele pracy zostały spełnione. 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.

Literatura

- [1] Bereska B., Howska J., Czaja K., Bereska A., *Utwardzacze do żywic epoksydowych*, "Przemysł Chemiczny", 2014, 93, p. 443–448.
- [2] Biruk-Urban K., Kuczmaszewski J., *Badania charakterystyki sigma(epsilon) dla żywicy epoksydowej epidian 57 modyfikowanej nanobentonitem*, "Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej. Budowa Maszyn i Zarządzanie Produkcją", 2012, p. 25–31.
- [3] Biruk-Urban K., Kuczmaszewski J., *Badania wytrzymałości połączeń klejowych w podwyższonej temperaturze po modyfikacji żywicy epoksydowej montmorylonitem*, "Przetwórstwo Tworzyw", 2012, 18, p. 414–417.
- [4] Biruk-Urban K., Kuczmaszewski J., *Modyfikacja klejów epoksydowych w aspekcie ich właściwości cieplnych*, "Technologia i Automatyzacja Montażu", 2013, p. 31–34.
- [5] Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2000.
- [6] Chen Q., Zhao Y., Zhou Z., Rahman A., Wu X.-F., Wu W., Xu T., Fong H., *Fabrication and mechanical properties of hybrid multi-scale epoxy composites reinforced with conventional carbon fiber fabrics surface-attached with electrospun carbon nanofiber mats*, "Composites Part B: Engineering", 2013, 44, p. 1–7.
- [7] Chen S., Feng J., *Epoxy laminated composites reinforced with polyethyleneimine functionalized carbon fiber fabric: Mechanical and thermal properties*, "Composites Science and Technology", 2014 101, p. 145–151.
- [8] Ciecierska E., *Epoxy composites with carbon fillers. Structure and properties Kompozyty żywicy epoksydowej z napelniającymi węglowymi. Struktura i właściwości*, "Przemysł Chemiczny", 2015, 1, p. 159–163.
- [9] Czub P., Penczek P., *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002.
- [10] Demjén Z., Pukánszky B., *Effect of surface coverage of silane treated CaCO₃ on the tensile properties of polypropylene composites: Effect of Surface Coverage*, "Polymer Composites", 1997, 18, p. 741–747.
- [11] Feller J.F., Linossier I., Grohens Y., *Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties*, "Materials Letters", 2002, 57, p. 64–71.
- [12] Garbacz T., Tor-Świątek A., Samujło B., *Właściwości mechaniczne i cieplne tworzyw polimerowych: ćwiczenia laboratoryjne*. Lublin, Politechnika Lubelska, 2017.
- [13] Godzimirski J., *Wytrzymałość doraźna konstrukcyjnych połączeń klejowych*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002.

- [14] Gołębiewski J., *Nanokompozyty polimerowe Struktura, metody wytwarzania i właściwości*, "Przemysł Chemiczny", 2004, 83, p. 15–20.
- [15] Górecka R., *Teoria i technika eksperymentu*. Kraków, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, 1996.
- [16] He H., Li K., Wang J., Sun G., Li Y., Wang J., *Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites*, "Materials & Design", 2011, 32, p. 4521–4527.
- [17] Jin F.-L., Park S.-J., *Interfacial toughness properties of trifunctional epoxy resins/calcium carbonate nanocomposites*, "Materials Science and Engineering: A", 2008, 475, p. 190–193.
- [18] Kacperski M., *Wstępne badania nad wpływem rodzaju modyfikatora na właściwości nanokompozytów epoksyd/bentonit*, "Kompozyty", 2004, p. 28–32.
- [19] Korzyński M., *Metodyka eksperymentu: planowanie, realizacja i statystyczne opracowanie wyników eksperymentów technologicznych*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.
- [20] Kostrzewa M., Bakar M., Pawelec Z., Szymańska J., *Właściwości mechaniczne i triboelektryczne nanokompozytów na bazie żywicy epoksydowej zmodyfikowanej glinokrzemianami warstwowymi*, "Przetwórstwo Tworzyw", 2013, p. 355–359.
- [21] Kotulski Z., Szczepiński W., *Rachunek błędów dla inżynierów*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2004.
- [22] Królikowski W., Rosłaniec Z., *Nanokompozyty polimerowe*, "Kompozyty", 2004, 9, p. 3–16.
- [23] Krysicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K., *Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach. Cz. II Statystyka matematyczna*. Warszawa, PWN, 2012.
- [24] Kuczmazewski J., *Fundamentals of metal-metal adhesive joint design*. Lublin, Lublin University of Technology : Polish Academy of Sciences, 2006.
- [25] Kuczmazewski J., *Technologia śmigłowców: teoria i technika klejenia*. Lublin, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1990.
- [26] Kuczmazewski J., Rudawska A., *Modyfikacja kleju epoksydowego napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia – badania porównawcze wytrzymałości połączeń klejowych*, "Przetwórstwo Tworzyw", 2012, p. 446–451.
- [27] Miturska I., Rudawska A., *Mechanical properties of selected epoxy adhesives*, "Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska", 2017, 7, p. 88–91.
- [28] Miturska I., Rudawska A., *Możliwości podwyższania wytrzymałości połączeń blach ze stopu aluminium w aspekcie modyfikacji klejów epoksydowych*. Lublin, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, 2020.
- [29] Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe - rola nanododatków*, "Techniczne Wyroby Włókiennicze", 2008, p. 25–31.

- [30] Olejnik M., *Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu – otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie*, "Techniczne Wyroby Włókiennicze", 2008, p. 67–74.
- [31] Oleksy M., *Kompozyty handlowych nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem nanonapełniaczy Nanobent*, "Polimery", 2012, 57, p. 212–220.
- [32] Park S.-J., Jin F.-L., Lee C., *Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins*, "Materials Science and Engineering: A", 2005, 402, p. 335–340.
- [33] Park, Su-Jin, *Thermal Stability of Trifunctional Epoxy Resins Modified with Nanosized Calcium Carbonate*, "Bulletin of the Korean Chemical Society", 2009, 30, p. 334–338.
- [34] Pawelec Z., Molenda J., Wolszczak M., *Wpływ węgla szklistego na właściwości cieplne i mechaniczne epoksydowych kompozytów regeneracyjnych*, "Kompozyty", 2010, p. 110–114.
- [35] Rudawska A., Kuczmaszewski J., *Badania porównawcze efektów modyfikacji żywic epoksydowych napełniaczami o dużym stopniu rozdrobnienia dla wybranych utwardzaczy*, "Przetwórstwo Tworzyw", 2012, p. 500–504.
- [36] Rudawska A., Miturska I., *Wpływ warunków utwardzania i sezonowania na wytrzymałość połączeń klejowych doczołowych*, "Technologia i Automatyzacja Montażu", 2018, p. 48–52.
- [37] Shi Q., Wang L., Yu H., Jiang S., Zhao Z., Dong X., *A Novel Epoxy Resin/CaCO₃ Nanocomposite and its Mechanism of Toughness Improvement*, "Macromolecular Materials and Engineering", 2006, 291, p. 53–58.
- [38] Stabik J., Chomiak M., *Struktura gradientowego kompozytu epoksydowego z napełniaczem węglowym*, "Przetwórstwo Tworzyw", 2013, p. 46–53.
- [39] Stabik J., Dybowska A., *Electrical and tribological properties of gradient epoxy-graphite composites*, "Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering", 2008, 27, p. 39–42.
- [40] Stabik J., Pawlak S., Chomiak M., Muzia G., *Ilościowa ocena zawartości proszku węgla w kompozytach o osnowie polimerowej metodą termografii aktywnej*, "Przetwórstwo Tworzyw", 2012, p. 361–364.
- [41] Suwanprateeb J., Tiemprateeb S., Kangwantrakool S., Hemachandra K., *The role of filler volume fraction in the strain-rate dependence of calcium carbonate-reinforced polyethylene*, "Journal of applied polymer science", 1998, 70, p. 1717–1724.
- [42] Szymańska J., Bakar M., *Właściwości mechaniczne żywicy epoksydowej zmodyfikowanej nanobentem i poliuretanem*, "Przetwórstwo Tworzyw", 2015, p. 355–359.
- [43] Yoon I.-N., Lee Y., Kang D., Min J., Won J., Kim M., Soo Kang Y., Kim S., Kim J.-J., *Modification of hydrogenated Bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials*, "International Journal of Adhesion and Adhesives", 2011, 31, p. 119–125.

- [44] Zebarjad S.M., Sajjadi S.A., *On the strain rate sensitivity of HDPE/CaCO₃ nanocomposites*, "Materials Science and Engineering: A", 2008, 475, p. 365–367.
- [45] Zhou Y., Pervin F., Rangari V.K., Jeelani S., *Influence of montmorillonite clay on the thermal and mechanical properties of conventional carbon fiber reinforced composites*, "Journal of Materials Processing Technology", 2007, 191, p. 347–351.
- [46] ASTM D1002 – *Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*.
- [47] BN- 89 6376-02 – *Norma branżowa. Żywice epoksydowe Epidian 1, 2, 3, 4, 5, 6*.
- [48] BN-72/2222-06 – *Mieszadła dwułopatkowe*.
- [49] BN-73 6376-01 – *Norma branżowa. Żywice epoksydowe Epidian 51 i 53*.
- [50] BN-75/2225-06 – *Mieszadła wirnikowe stalowe otwarte d=200 ÷800 mm*.
- [51] BN-75/2225-07 – *Zamknięte stalowe mieszalniki wirnikowe*.
- [52] BS EN 4400-2:2019 - *Seria lotnicza. Aluminium oraz stopy aluminium i magnezu. Specyfikacja techniczna. Blachy i taśmy z aluminium i stopów aluminium*.
- [53] DIN-EN ISO 178 – *Tworzywa sztuczne - oznaczanie właściwości przy zginaniu*.
- [54] Katalog informacyjny firmy Ciech S.A. – <https://ciechgroup.com/produkty/chemia-organiczna/zywice/zywice-epoksydowe/> [dostęp z dnia: 20.02.2018].
- [55] Świadectwo kontroli nr 1828896CZ dostawcy materiałów Adamet-Niemet.
- [56] ISO 604 – *Tworzywa sztuczne - oznaczanie właściwości podczas ściskania*.
- [57] Karta charakterystyki Węgla aktywnego CWZ-22. STANLAB Centrum Chemiczne w Lublinie.
- [58] Karta charakterystyki dla CaCO₃. Zakłady Przemysłu Wapienniczego Trzuskawica S.A.
- [59] Karta charakterystyki Montmorylonit NanoBent ZR-2. Zakłady Górniczo-Metalowe „Zębiec” S.A.
- [60] PN-EN ISO 179-2 – *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie udarności metodą Charpy’ego - Instrumentalne badanie udarności*.
- [61] PN-EN ISO 527-1 – *Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*.
- [62] PN-EN ISO 868 – *Tworzywa sztuczne i ebonit – Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore’a)*.
- [63] PN-EN ISO 11357 – *Tworzywa sztuczne – Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)*.
- [64] PN-EN ISO 25178 – *Specyfikacje geometrii wyrobu – Struktura geometryczna sur-face: Przestrzenna*.
- [65] Zgłoszenie patentowe nr P.439309 – *Urządzenie do mieszania, zwłaszcza kompozycji klejowej*