

# ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI ENERGETYCZNYCH KOMPOZYCJI KLEJOWYCH DEDYKOWANYCH DO POŁĄCZEŃ KLEJOWO-ZGRZEWANYCH

## *The analysis of the surface energy properties of adhesive compositions dedicated to the weld-bonded joints*

Anna KRAWCZUK, Jacek DOMIŃCZUK

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań swobodnej energii powierzchniowej kompozycji klejowych, utworzonych w celu zapewnienia właściwych warunków wypełniania szczelin w połączeniach hybrydowych, takich jak połączenie klejowo-zgrzewane. Przedstawiona w pracy analiza wartości składowych polarnej i niepolarniej dla badanych klejów posłużyła do określenia zdolności kleju do zwilżania powierzchni. Podstawą do określenia wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej były pomiary kąta zwilżania przez wybrane substancje adhezyjne na materiale o znanym stanie energetycznym warstwy wierzchniej. W oparciu o przeprowadzoną analizę możliwe było sklasyfikowanie kompozycji wg ich właściwości energetycznych, sprzyjających procesowi zwilżania powierzchni łączonych materiałów.

**Słowa kluczowe:** swobodna energia powierzchniowa, kąt zwilżania, kleje epoksydowe, połączenia hybrydowe

**Abstract:** The paper presents the results of measurements of surface free energy for adhesive compositions created in order to provide the appropriate conditions for filling gaps in the hybrid joints, such as weld-bonded joints. Presented in the paper analysis of polar and non-polar components of surface free energy for the studied adhesives was used to determine the ability of the adhesive to wet the surface. The basis for determining the value of surface free energy were measurements of the contact angle by selected adhesive substances on the material with a specific energy state of the surface layer. Based on this analysis, it was possible to classify the composition according to the energy properties conducive to the process of wetting the surface of the joined materials.

**Keywords:** surface free energy, contact angel, epoxy adhesives, hybrid joints

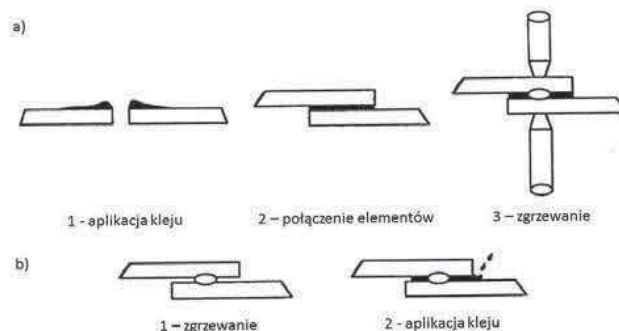
### Wprowadzenie

W przemyśle lotniczym czy samochodowym wyrób gotowy powstaje przez łączenie elementów wykonanych często z różnych materiałów, w tym materiałów kompozytowych. W ramach danej struktury wykorzystywane są materiały znacznie różniące się właściwościami, które muszą zostać połączone ze sobą, aby stworzyć gotowy element. Jednocześnie producenci poszukują materiałów oraz rozwiązań, które zmniejszą masę konstrukcji oraz obniżą koszty produkcji przy niezmięnionej lub większej trwałości i niezawodności elementów [10, 1, 6].

Zwiększenie trwałości i bezpieczeństwa konstrukcji może nastąpić dzięki ulepszeniu technologii łączenia elementów. Zamiast stosowania pojedynczej techniki łączenia, np. nitowania, zgrzewania punktowego czy klejenia, można wykorzystać połączenie hybrydowe, stanowiące kombinację różnych technologii łączenia. Wykorzystanie dwóch różnych technologii łączenia umożliwia otrzymywanie konstrukcji hermetycznych, charakteryzujących się wysoką wytrzymałością, sztywnością, zwiększoną absorpcją energii przy uderzeniu oraz innymi cechami, które wynikają z synergii cech każdego z rodzajów połączeń oddzielnie [9, 8, 7].

Jedną z innowacyjnych i obiecujących hybrydowych metod łączenia elementów konstrukcyjnych (znajdującą zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu) jest połączenie klejowo-zgrzewane. W ostatnich latach proces

ten zyskał na znaczeniu szczególnie w przemyśle lotniczym i samochodowym ze względu na szereg korzyści otrzymywanych w wyniku zastosowania dwóch metod łączenia (zmniejszenie kosztów produkcji, zwiększenie wytrzymałości statycznej, zmęczenia, poprawa odporności na korozję, wyeliminowanie operacji uszczelniania) [1, 4, 5]. Połączenie klejowo-zgrzewane może być wykonane dwoma sposobami. Pierwszy (zaprezentowany na rys. 1a) polega na połączeniu elementów za pomocą kleju, a następnie wykonaniu punktowego połączenia zgrzewanego. Wykorzystując drugą metodę (rys. 1b) elementy najpierw są zgrzane, a szczelina



Rys. 1. Sposoby wykonania połączenia klejowo-zgrzewanego: a) technika flow-in, b) technika weld-through [1, 5]  
Fig. 1. Methods of weld-bonding: a) the flow-in technique, b) the weld-through technique [1, 5]

powstała pomiędzy zgrzanyymi elementami wypełniana jest środkiem adhezyjnym.

Korzystniejszym wariantem wykonania połączeń klejowo-zgrzewanych jest zgrzewanie, a następnie wypełnianie szczeliny pomiędzy zgrzanyymi elementami środkiem adhezyjnym, dzięki czemu wyeliminowany zostaje negatywny wpływ ciepła na klej. Warunkiem skutecznego kształtowania takich połączeń jest odpowiednie przygotowanie powierzchni łączonych elementów, wspomaganie procesu wypełnienia siłami grawitacji oraz dobór odpowiednich właściwości kleju lub uszczelnacza, zwłaszcza lepkości. Istotny jest również tzw. „czas życia” kleju oraz zapewnienie dobrej zwilżalności materiału przez nanoszoną kompozycję łączącą [3, 6, 2].

Uzyskanie silnej więzi adhezyjnej w połączeniu klejowym związane jest z zapewnieniem odpowiedniej zwilżalności oraz uzyskaniem optymalnych proporcji pomiędzy składowymi swobodnej energii powierzchniowej materiału i kleju. Określenie właściwości energetycznych kleju i materiału na który będzie наносzona kompozycja klejowa może okazać się szczególnie pomocne podczas analizy prawidłowości doboru kleju, w aspekcie zdolności zwilżania i wypełniania szczeliny powstałej w połączeniu zgrzewanym.

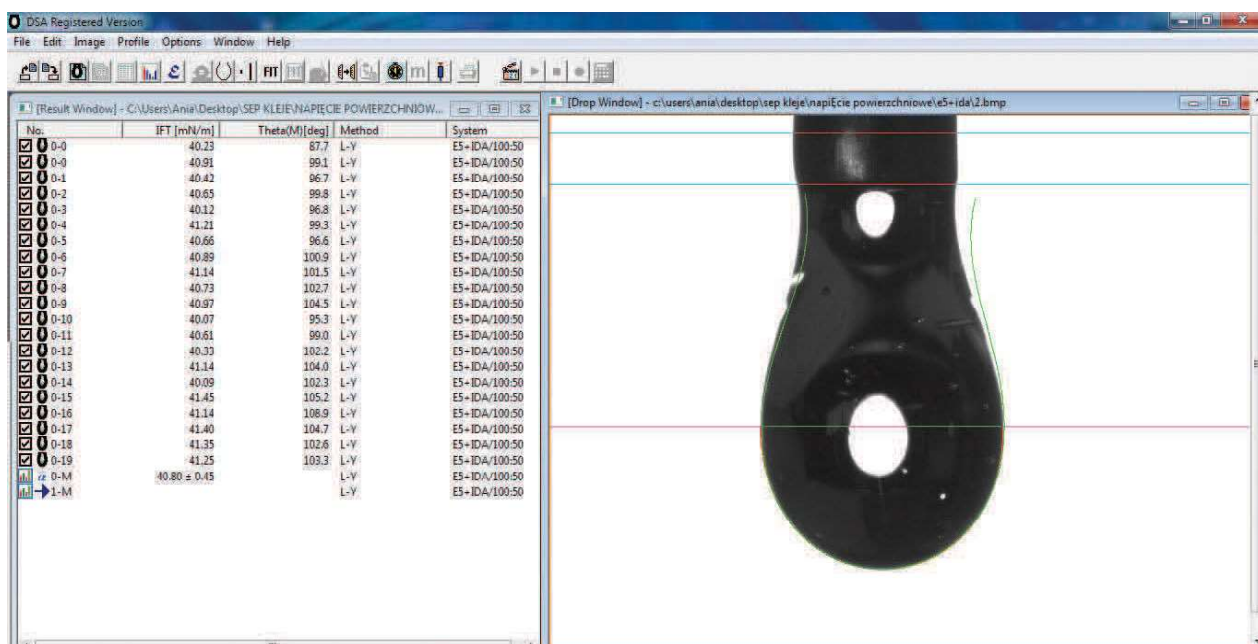
## Metodyka badań

W celu przeprowadzenia analizy właściwości energetycznych kompozycji klejowych dedykowanych do połączeń klejowo-zgrzewanych wyznaczono wartości swobodnej energii powierzchniowej badanych kompozycji klejowych w stanie ciekłym (tab. 1). Wartości swobodnej energii powierzchniowej zostały wyznaczone na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego mieszanek klejowych stosując metodę wiszącej kropli. Bezpośrednio po połączeniu i wymieszaniu składników kleju za pomocą strzykawki dozowano kroplę o objętości 15 µl i wykonywano pomiary napięcia powierzchniowego. Ze względu na ograniczony czas przydatności mieszanek klejowych wykonano po 20 pomiarów napięcia powierzchniowego dla wszystkich analizowanych klejów epoksydowych.

Określenia wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej wybranych klejów epoksydowych dokonano na podstawie przecięcia krzywych zwilżania, wyznaczonych na podstawie pomiarów kąta zwilżania analizowanych klejów epoksydowych na materiale o znanych właściwościach energetycznych z prostą swobodnej energii powierzchniowej odpowiedniego kleju. W tym celu przeprowadzono pomiary kąta zwilżania, podczas

Tabela 1. Rodzaje stosowanych w badaniach klejów epoksydowych  
Table 1. The kind of epoxy adhesives used in tests

Lp.	Oznaczenie	Rodzaj żywicy	Rodzaj utwardzacza	Udział wagowy utwardzacza na 100 cz. wag. żywicy
1	E5/IDA/10:5	epoksydowa Epidian 5	IDA	50 cz. wag.
2	E5/Z1/100:12	epoksydowa Epidian 5	Z1	12 cz. wag.
3	E6/IDA/10:4	epoksydowa Epidian 6	IDA	40 cz. wag.
4	E6/Z1/100:13	epoksydowa Epidian 6	Z1	13 cz. wag.



Rys. 2. Tabela pomiarów napięcia powierzchniowego dla kompozycji żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem IDA  
Fig. 2. Table of surface tension for composition Epidian 5 epoxy resin and IDA hardener

których na próbkach stopu aluminium EN AW-2017A, poddanych obróbce wykańczającej przez polerowanie pastą polerską o granulacji 1000, aplikowano krople wybranych klejów epoksydowych. Za pomocą pipety automatycznej NICHIRYO Le-20 na powierzchni stopu aluminium umieszczano krople kleju epoksydowego. Ustalono objętość nanoszonej kropli na  $6 \pm 0,02 \mu\text{l}$ . Bezpośrednio po naniesieniu kropli przeprowadzono pomiary kąta zwilżania. Uwzględniając krótki czas życia mieszanek klejowych dla każdej z nich wykonano po 20 pomiarów kąta zwilżania.

Wartość swobodnej energii powierzchniowej materiału na którym aplikowano wybrane kleje epoksydowe została wyznaczona wykorzystując metodę Owens-Wendta. Na próbkach stopu aluminium EN AW-2017A dozowano krople wody oraz diiodometanu o pojemności 4  $\mu\text{l}$ . Dla każdej z cieczy pomiarowych wykonano po 30 pomiarów kąta zwilżania. Warstwa wierzchnia stopu aluminium EN AE-2017A poddanego polerowaniu wykazuje całkowitą swobodną energię powierzchniową o wartości 22,3  $\text{mJ/m}^2$  przy składowej niepolarniej 21,8  $\text{mJ/m}^2$ .

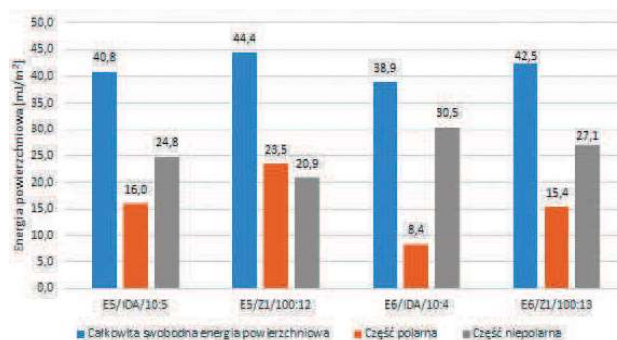
Pomiary napięcia powierzchniowego kąta zwilżania kropeł kleju na próbkach stopu aluminium oraz kąta zwilżania dwiema cieczami dla materiału bazowego wykonano na urządzeniu DSA30 firmy KRÜSS z wykorzystaniem automatycznego modułu pozyskiwania i analizy wyników.

## Wyniki pomiarów

Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego pozwoliły określić wartości swobodnej energii powierzchniowej wybranych klejów epoksydowych. Na rys. 2 przedstawiono przykładową tabelę pomiarów napięcia powierzchniowego.

Przeprowadzenie pomiarów kąta zwilżania dla wybranych kompozycji klejowych posłużyło do wyznaczenia krzywej zwilżania. Składowe swobodnej energii powierzchniowej określono na podstawie punktu przecięcia krzywej zwilżania, wytyczonej na podstawie wyznaczonego kąta zwilżania podczas aplikacji wybranego kleju epoksydowego na powierzchni materiału bazowego z prostą reprezentującą wartość swobodnej energii powierzchniowej danego kleju. W tab. 2 oraz na wykresie rys. 3 przedstawiono otrzymane uśrednione wartości kąta zwilżania

oraz odpowiadające im wartości swobodnej energii powierzchniowej i przybliżone wartości składowych dla analizowanych mieszanek klejowych.



Rys. 3. Zestawienie wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych dla badanych klejów epoksydowych  
Fig. 3. Summary of values surface free energy and its components for the tested epoxy adhesives

Z przedstawionego wykresu (rys. 3) wynika, że żywica epoksydowa Epidian 5 wymieszana z utwardzaczem Z1 charakteryzuje się (w porównaniu do innych analizowanych mieszanek klejowych) większą całkowitą swobodną energią powierzchniową. Jej składowa polarna przewyższa składową niepolarną i jest największa spośród analizowanych klejów. Całkowita swobodna energia powierzchniowa tego kleju wynosi 44,4  $\text{mJ/m}^2$ , a składowa polarna przyjmuje wartość 23,5  $\text{mJ/m}^2$ . Najwyższą wartością składowej niepolarniej charakteryzuje się kompozycja żywicy epoksydowej Epidian 6 z utwardzaczem IDA. Wartość składowej niepolarniej tej kompozycji wynosi 30,5  $\text{mJ/m}^2$  przy składowej polarnej wynoszącej 8,4  $\text{mJ/m}^2$ .

Analizę zdolności zwilżania przez klej, o znanych właściwościach energetycznych, warstwy wierzchniej materiału (o określonym stanie energetycznym) przeprowadzono dla próbek stopu aluminium EN AW-2017A, obrobionej włókniną o granulacji 180. Zmierzone wartości parametrów chropowatości powierzchni dla obrobionych próbek wynoszą:  $R_a = 0,44 \mu\text{m}$ ,  $R_{sm} = 0,04 \mu\text{m}$ ,  $R_z = 3,87 \mu\text{m}$ ,  $R_q = 0,56 \mu\text{m}$ ,  $R_{max} = 4,35 \mu\text{m}$ . Warstwa wierzchnia tego materiału wykazuje całkowitą swobodną energię powierzchniową o wartości 25,3  $\text{mJ/m}^2$ , w tym wartość składowej polarnej wynosi 1,9  $\text{mJ/m}^2$ . W oparciu o posiadaną wiedzę wyznaczono krzywe zwilżania

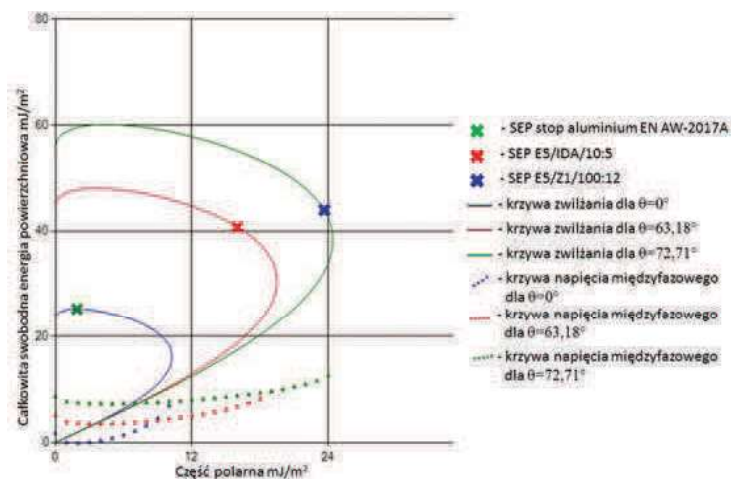
Tabela 2. Uśrednione wartości pomiarów kąta zwilżania oraz wyznaczona wartość swobodnej energii powierzchniowej i jej składowe dla wybranych klejów epoksydowych

Table 2. The average values of contact angle measurements and determined values of the surface free energy and its components for the chosen epoxy adhesives

Kompozycja klejowa	Średni kąt zwilżania [°]	Całkowita swobodna energia powierzchniowa [mJ/m <sup>2</sup> ]	Część polarna [mJ/m <sup>2</sup> ]	Część niepolarna [mJ/m <sup>2</sup> ]
E5/IDA/10:5	73,8	40,8	16,0	24,8
E5/Z1/100:12	83,3	44,4	23,5	20,9
E6/IDA/10:4	64,5	38,9	8,4	30,5
E6/Z1/100:13	74,1	42,5	15,4	27,1

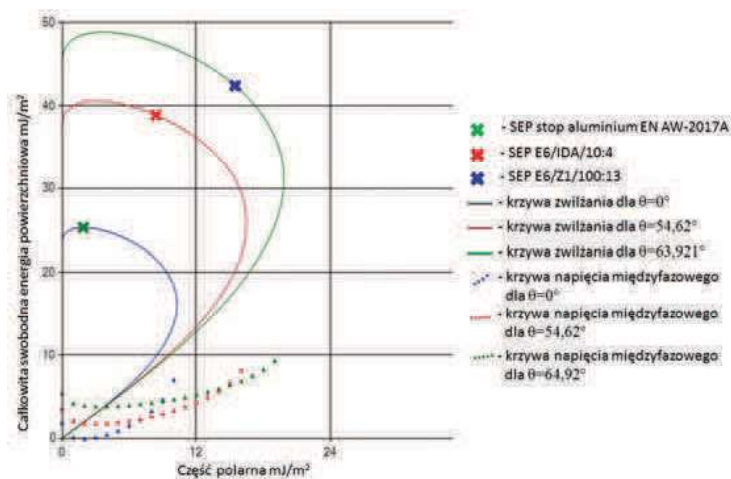
odpowiadające badanym materiałom. Prezentowane na rys. 4 oraz rys. 5 krzywe zwilżania przedstawiają graniczne odwzorowanie składowych swobodnej energii powierzchniowej cieczy, zapewniającej uzyskanie dobrego zwilżania oraz krzywe zwilżania użytych w badaniach klejów epoksydowych.

W wyniku analizy krzywych zwilżania oraz krzywych napięcia międzyfazowego, wyznaczonych dla materiału na którym przeprowadzano pomiary, możliwe jest określenie składowych swobodnej energii powierzchniowej cieczy zwilżającej, która zapewnia najkorzystniejsze warunki zwilżania. Możliwe jest również określenie wymaganych składowych energii powierzchniowej przy których



Rys. 4. Krzywe zwilżania oraz krzywe napięcia międzyfazowego, wyznaczone dla stopu aluminium EN AW-2017A, obrobionego włókniną o granulacji 180 z zaznaczonymi wartościami swobodnej energii powierzchniowej wybranych klejów epoksydowych

Fig. 4. The wetting envelopes and interfacial tension curves determined for EN AW-2017A aluminum alloy after machining by unwoven of 180 granulation with marked values of surface free energy of the selected epoxy adhesives



Rys. 5. Krzywe zwilżania oraz krzywe napięcia międzyfazowego, wyznaczone dla stopu aluminium EN AW-2017A, obrobionego włókniną o granulacji 180 z zaznaczonymi wartościami swobodnej energii powierzchniowej wybranych klejów epoksydowych

Fig. 5. The wetting envelopes and interfacial tension curves determined for EN AW-2017A aluminum alloy after machining by unwoven of 180 granulation with marked values of surface free energy of the selected epoxy adhesives

zostanie zachowany określony kąt zwilżania, a napięcie międzyfazowe osiągnie minimalną wartość.

Z prezentowanych na rysunkach wykresów wynika, że dla stopu aluminium EN AW-2017A, obrabionego włókniną o granulacji 180 najlepsze warunki zwilżania uzyskano dla kompozycji mieszanki żywicy epoksydowej Epidian 6 z utwardzaczem IDA. Punkt wyznaczony przez wartość swobodnej energii powierzchniowej i składową polarną tego kleju znajduje się bliżej krzywej obrazującej bardzo dobre zwilżanie niż punkty wyznaczone dla innych kompozycji klejowych. Krzywa napięcia międzyfazowego dla kąta wynoszącego  $\theta = 54,62^\circ$  osiąga wartość minimalną równą 1,8 mN/m. Wartość napięcia międzyfazowego, w miejscu odnoszącym się do punktu wyznaczonego przez swobodną energię powierzchniową i składową polarną dla kleju epoksydowego, na chemicznej podstawie żywicy epoksydowej Epidian 6 z utwardzaczem IDA, wynosi 2,78 mN/m.

Zbliżone warunki zwilżania wykazuje klej epoksydowy na bazie żywicy Epidian 6 z utwardzaczem Z1 oraz kompozycja mieszanki żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem IDA. W przypadku tych mieszanek kąty zwilżania przyjmują wartości ok.  $63^\circ$ . Spośród analizowanych klejów najgorsze zwilżanie wykazuje kompozycja żywicy Epidian 5 z utwardzaczem Z1. Klej ten na powierzchni stopu aluminium EN AW-2017A tworzy kąt zwilżania o wartości  $72,71^\circ$ . Krzywa napięcia międzyfazowego wyznaczona dla kąta zwilżania  $\theta = 72,17^\circ$  osiąga minimalną wartość równą 7,42 mN/m. Natomiast wartość napięcia międzyfazowego dla punktu wyznaczonego przez swobodną energię powierzchniową i składową polarną dla kompozycji żywicy Epidian 5 z utwardzaczem Z1 wynosi 12,11 mN/m. Osiągnięcie najlepszych właściwości adhezyjnych podczas klejenia mieszanką żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem Z1 można otrzymać zmniejszając wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej kleju epoksydowego, w szczególności składowej polarnej, aż do osiągnięcia minimalnego napięcia międzyfazowego.

## Podsumowanie

Podczas wykonywania połączeń klejowo-zgrzewanych, gdzie elementy najpierw łączone są za pomocą zgrzewania, a następnie powstała między zgrzanymi elementami szczelina wypełniana jest środkiem adhezyjnym, ważne jest zapewnienie dobrej zwilżalności materiału przez kompozycję klejową. Dobranie kleju, który charakteryzuje się odpowiednimi składowymi swobodnej energii powierzchniowej, umożliwia uzyskanie silnej więzi adhezyjnej oraz prawidłowe wypełnienie powstałej szczeliny.

Przeprowadzone pomiary napięcia powierzchniowego oraz pomiary kąta zwilżania wybranych klejów epoksydowych na materiale o znanych właściwościach energetycznych pozwoliły na określenie wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych. Znając charakterystyki energetyczne klejów epoksydowych przeprowadzono badania zdolności zwilżania przez analizowane mieszanki klejowe próbek stopu aluminium EN AW-2017A, poddanych obróbce włókniną o granulacji 180, podczas których określono kąty zwilżania, jakie byłyby wyznaczone po naniesieniu kropeł wybranych klejów na analizowaną powierzchnię. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że z punktu widzenia zwilżalności do łączenia stopu aluminium EN AW-2017A, obrobionego włókniną o granulacji 180, należy stosować klej epoksydowy na bazie żywicy Epidian 6 z utwardzaczem IDA. Punkt charakteryzujący ten klej leży najbliższej krzywej zwilżania odpowiadającej kątowi dobrego zwilżania. Można również zauważyć, że w przypadku tego kleju różnica między minimalną wartością napięcia międzyfazowego wyznaczonego dla kąta  $\theta=54,62^\circ$  a wartością napięcia międzyfazowego, wyznaczoną dla punktu odnoszącego się do wartości swobodnej energii powierzchniowej i składowej polarnej tego kleju jest najmniejsza. Najgorsze warunki zwilżania wykazuje klej na chemicznej podstawie żywicy epoksydowej Epidian 5 połączony z utwardzaczem Z1. Klej ten charakteryzuje się, w porównaniu do innych analizowanych mieszanek, najwyższą wartością swobodnej energii powierzchniowej wynoszącą  $44,4 \text{ MJ/m}^2$  oraz najwyższą wartością składowej polarnej, która osiąga wartość  $23,5 \text{ MJ/m}^2$ . W przypadku kleju epoksydowego na bazie żywicy Epidian 6 z utwardzaczem Z1 oraz kompozycji mieszanki żywicy epoksydowej Epidian 5 z utwardzaczem IDA osiągnięto podobne warunki zwilżania.

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że zapewnienie najlepszych właściwości adhezyjnych związane jest z zachowaniem jak najmniejszej różnicy między wartością swobodnej energii powierzchniowej kleju i ciała stałego oraz zachowaniem odpowiednich proporcji pomiędzy składowymi. Ważne jest również, aby osiągnąć minimalne napięcie międzyfazowe między cieczą a ciałem stałym dla określonego kąta zwilżania. W celu zapewnienia bardzo dobrej zwilżalności należy dążyć do zmniejszenia całkowitej swobodnej energii powierzchniowej kompozycji klejowych do wartości zbliżonych wartościom swobodnej energii powierzchniowej materiałów łączonych lub zastosować inny proces przygotowania powierzchni, który spowoduje zwiększenie wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej stopu aluminium.

Określenie właściwości energetycznych wybranych kompozycji klejowych pozwoliło na przeprowadzenie szybkiej analizy zdolności kleju do zwilżania powierzchni materiału. Umożliwi to w dalszym kroku weryfikację prawidłowego doboru kleju, biorąc pod uwagę jego zdolność zwilżania oraz wypełniania szczeliny powstałej w połączeniu zgrzewanym.

## LITERATURA

- [1] Darwish S.M.H. 2011. "Science of Weld: Adhesive Joints" [W]: "Hybrid Adhesive Joint", pod red. Lucas Filipe Martins de Silva, *Springer*: 1–36.
- [2] Domińczuk J., A. Krawczuk, J. Kuczmaszewski. 2016. „Energia powierzchniowa wybranych klejów epoksydowych”. *Technologia i Automatyza Montażu* (2): 47–52.
- [3] Domińczuk J., A. Krawczuk. 2016. „Analiza zdolności kleju do zwilżania powierzchni o określonych właściwościach energetycznych”. *Technologia i Automatyza Montażu* (2): 60–64.
- [4] Gaul H., G. Weber. 2011. "Technology of Weld-Adhesive Joints", [W]: "Hybrid Adhesive Joint", pod red. Lucas Filipe Martins de Silva, *Springer*: 37–77.
- [5] Gonçalves V.M., P.A.F. Martins. 2006. "Joining stainless steel parts by means of weld bonding". *International Journal of Mechanics and Materials in Design* (2): 91–101.
- [6] Krawczuk A., J. Kuczmaszewski. 2015. „Analiza warunków grawitacyjnego wypełniania szczelin w połączeniach klejowo-nitowych”. *Technologia i Automatyza Montażu* (2): 50–55.
- [7] Rams B. 2009. „Zastosowanie klejenia w połączeniach zgrzewanych metodą FSW”. *Przegląd Spawalnictwa* (3): 33–38.
- [8] Rośkowicz M., M. Rożek. 2013. „Analiza trwałości zmęczeniowej połączeń mechanicznych i klejowo-mechanicznych”. *Technologia i Automatyza Montażu* (2): 16–19.
- [9] Sadowski T. et. al. 2013. "Modern Hybrid Joints in Aerospace: Modeling and Testing". *Archives of Metallurgy and Materials* (58): 163–169.
- [10] Sadowski T., P. Golewski, M. Kneć. 2014. "Experimental investigation and numerical modeling of spot welding-adhesive joints response". *Composite Structures* (112): 66–77.

mgr inż. Anna Krawczuk – Katedra Eksploatacji Maszyn i Zarządzania Procesami Produkcyjnymi, Wydział Inżynierii Produkcji, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Głęboka 28, 20-612 Lublin, e-mail: anna.krawczuk@up.lublin.pl

dr inż. Jacek Domińczuk – Instytut Technologicznych Systemów Informacyjnych, Wydział Mechaniczny Politechniki Lubelskiej, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, e-mail: j.domińczuk@pollub.pl