



mgr inż. Michał Barcikowski

**Wpływ materiałów i struktury
laminatów poliestrowo-szklanych na ich
odporność na udar balistyczny**

Praca dofinansowana w ramach projektu badawczego MNiSW nr N507 290339

Promotor
prof. dr inż. Waclaw Królikowski

Szczecin 2012

Spis treści

| | |
|--|----|
| Wykaz skrótów i symboli stosowanych w tekście | 7 |
| 1. Wstęp | 9 |
| Część literaturowa | 10 |
| 2. Wprowadzenie do materiałów kompozytowych | 10 |
| 2.1. Składniki kompozytów polimerowych | 11 |
| 2.2. Wytwarzanie kompozytów polimerowych | 12 |
| 3. Zagadnienie udaru w kompozytach. | 13 |
| 3.1. Podział zdarzeń udarowych. Kryterium prędkości | 13 |
| 3.2. Mechanizmy zniszczeń i pochłaniania energii | 17 |
| 3.2.1. Zagadnienie odporności udarowej | 23 |
| 3.3. Wpływ wzmocnienia na właściwości udarowe. | 24 |
| 3.4. Wpływ matrycy polimerowej na właściwości udarowe. | 28 |
| 3.5. Wpływ połączenia włókno-matryca | 29 |
| 3.6. Wpływ geometrii impaktora na zachowanie kompozytu. | 30 |
| 4. Metody i techniki badania właściwości udarowych kompozytów polimerowych | 31 |
| 4.1. Metody doświadczalne | 31 |
| 4.1.1. Metody wywierania udaru | 31 |
| 4.1.2. Metody pomiaru parametrów udaru | 33 |
| 4.1.3. Metody oceny uszkodzeń poudarowych | 35 |
| 4.1.3.1. Ocena rozległości uszkodzeń | 36 |
| 4.1.3.2. Ocena wytrzymałości pozostałej uszkodzonego kompozytu | 38 |
| 4.2. Metody numeryczne | 39 |
| 4.3. Metody analityczne | 40 |
| 5. Nieniszczące badania kompozytów z użyciem promieniowania elektromagnetycznego w paśmie terahercowym | 41 |
| 6. Zagadnienie modyfikacji właściwości udarowych żywic reaktywnych..... | 42 |
| 6.1. Historia modyfikacji właściwości udarowych żywic reaktywnych | 42 |
| 6.2. Modyfikacja żywicy poliestrowej żywicą elastyczną | 43 |
| 6.3. Modyfikacja żywicy poliestrowej kauczukami | 43 |
| Część doświadczalna | 45 |
| 7. Cel i zakres pracy doświadczalnej | 45 |

| | | |
|--------------|---|----|
| 8. | Materiały użyte do badań | 46 |
| 8.1. | Żywice i modyfikatory | 46 |
| 8.2. | Wzmocnienia z włókien szklanych | 50 |
| 9. | Stosowane metody badawcze | 53 |
| 9.1. | Badanie żywic i ich kompozycji..... | 53 |
| 9.1.1. | Sporządzanie kompozycji..... | 53 |
| 9.1.1.1. | Próby modyfikacji stałymi kauczukami | 53 |
| 9.1.1.2. | Modyfikacja żywicą elastyczną i ciekłymi kauczukami reaktywnymi | 55 |
| 9.1.2. | Badanie kompozycji żywicznych w stanie ciekłym | 56 |
| 9.1.2.1. | Badania nefelometryczne | 56 |
| 9.1.2.2. | Badania reologiczne | 56 |
| 9.1.2.3. | Oznaczanie zawartości styrenu w żywicy | 56 |
| 9.1.3. | Badanie procesu sieciowania..... | 57 |
| 9.1.3.1. | Oznaczanie szczytu temperaturowego i czasu żelowania | 57 |
| 9.1.3.2. | Kalorymetryczne badanie procesu sieciowania..... | 57 |
| 9.1.4. | Badanie właściwości fizycznych i mechanicznych kompozycji utwardzonych..... | 57 |
| 9.1.4.1. | Sporządzanie odlewów i próbek do badań | 57 |
| 9.1.4.1.1. | Odlewy kompozycji ciekłych kauczuków reaktywnych ze styrenem..... | 58 |
| 9.1.4.2. | Oznaczanie gęstości..... | 58 |
| 9.1.4.3. | Badania mechaniczne | 58 |
| 9.1.4.3.1. | Quasi-statyczne rozciąganie..... | 58 |
| 9.1.4.3.2. | Quasi-statyczne zginanie..... | 58 |
| 9.1.4.3.3. | Badania udarowe | 59 |
| 9.1.4.3.4. | Twardość | 59 |
| 9.1.4.3.4.1. | Oznaczanie twardości Barcola..... | 59 |
| 9.1.4.3.4.2. | Oznaczanie mikrotwardości..... | 60 |
| 9.1.4.3.4.3. | Badania z użyciem nanoindentera | 60 |
| 9.1.4.3.4.4. | Twardość metodą Shore'a D | 60 |
| 9.1.4.4. | Badania termomechaniczne | 60 |
| 9.1.4.5. | Badania termiczne | 61 |
| 9.1.4.6. | Badania mikroskopowe | 61 |
| 9.1.4.6.1. | Mikroskopia optyczna | 61 |
| 9.1.4.6.2. | Skaningowa mikroskopia elektronowa | 62 |

| | |
|---|----|
| 9.1.4.7 Spektrofotometria w podczerwieni..... | 62 |
| 9.2. Badanie wzmocnień włóknistych | 62 |
| 9.2.1. Oznaczanie zawartości części organicznych | 62 |
| 9.2.2. Badanie kompresowalności | 63 |
| 9.3. Elektrooptyczne badanie procesu zwilżania włókna żywicą..... | 63 |
| 9.4. Badanie właściwości kompozytów | 64 |
| 9.4.1. Wytwarzanie kompozytów | 64 |
| 9.4.2. Kompozyty użyte do badań | 67 |
| 9.4.3. Badanie wybranych właściwości mechanicznych laminatów | 68 |
| 9.4.3.1. Quasi-statyczne rozciąganie | 68 |
| 9.4.3.2. Quasi-statyczne zginanie | 69 |
| 9.4.3.3. Ścinanie międzywarstwowe metodą zginania krótkiej belki..... | 69 |
| 9.4.3.4. Twardość | 69 |
| 9.4.3.5. Udarowość wg Charpy'ego | 69 |
| 9.4.4. Oznaczanie gęstości i porowatości | 70 |
| 9.4.5. Oznaczanie zawartości wzmocnienia | 71 |
| 9.4.6. Badania mikroskopowe | 71 |
| 9.5. Balistyczne badania udarowe kompozytów | 72 |
| 9.5.1. Konstrukcja stanowiska..... | 72 |
| 9.5.2. Metodyka badań udarowych..... | 75 |
| 9.5.3. Udar balistyczny z użyciem karabinka pneumatycznego..... | 76 |
| 9.5.4. Badanie rozległości pola uszkodzeń..... | 76 |
| 9.5.4.1. Analiza obrazu w świetle widzialnym..... | 76 |
| 9.5.4.2. Badania w paśmie terahercowym promieniowania elektromagnetycznego..... | 77 |
| 9.5.4.3. Badania termograficzne..... | 79 |
| 9.5.5. Próba przecieku wody | 79 |
| 9.5.6. Badanie wytrzymałości pozostałej | 80 |
| 9.5.7. Mikrografia uszkodzeń poudarowych | 83 |
| 10. Wyniki i dyskusja | 83 |
| 10.1. Wyniki badań żywic i ich kompozycji | 83 |
| 10.1.1. Zawartość styrenu..... | 83 |
| 10.1.2. Wyniki prób modyfikacji stałymi kauczukami | 84 |
| 10.1.3. Lepkość kompozycji żywicznych..... | 84 |

| | |
|--|-----|
| 10.1.4. Przebieg procesu sieciowania kompozycji żywicznych..... | 85 |
| 10.1.4.1. Wyniki oznaczania szczytu temperaturowego i czasu żelowania | 85 |
| 10.1.4.2. Wyniki kalorymetrii skaningowej | 88 |
| 10.1.5. Właściwości fizyczne i mechaniczne kompozycji żywic po utwardzeniu | 90 |
| 10.1.5.1. Gęstość | 90 |
| 10.1.5.2. Właściwości mechaniczne | 90 |
| 10.1.5.2.1. Quasi-statyczne rozciąganie | 90 |
| 10.1.5.2.2. Quasi-statyczne zginanie | 93 |
| 10.1.5.2.3. Udarność | 96 |
| 10.1.5.2.4. Twardość | 97 |
| 10.1.5.3. Wyniki DMTA | 99 |
| 10.1.5.4. Wyniki kalorymetrii skaningowej | 103 |
| 10.1.5.5. Mikrografia | 105 |
| 10.1.5.5.1. Mikrografia optyczna | 105 |
| 10.1.5.5.2. Mikrografia elektronowa | 111 |
| 10.2. Wyniki badań wzmocnień włóknistych..... | 120 |
| 10.2.1. Zawartość części organicznych | 120 |
| 10.2.2. Kompresowalność wzmocnień..... | 121 |
| 10.3. Wyniki elektrooptycznego badania procesu zwilżania | 124 |
| 10.4. Właściwości kompozytów | 126 |
| 10.4.1. Wybrane właściwości mechaniczne | 126 |
| 10.4.1.1. Quasi-statyczne rozciąganie | 126 |
| 10.4.1.2. Quasi-statyczne zginanie | 129 |
| 10.4.1.3. Ścinanie międzywarstwowe metodą zginania krótkiej belki..... | 132 |
| 10.4.1.4. Twardość | 135 |
| 10.4.1.5. Udarność wg Charpy'ego | 135 |
| 10.4.2. Gęstość i porowatość | 139 |
| 10.4.3. Zawartość wzmocnienia | 141 |
| 10.5. Mikrostruktury kompozytów | 142 |
| 10.6. Balistyczne badania udarowe | 158 |
| 10.6.1. Rozległość pola uszkodzeń..... | 158 |
| 10.6.1.1. Wyniki analizy obrazu w świetle widzialnym..... | 158 |
| 10.6.1.2. Wyniki badań w paśmie terahercowym | 172 |
| 10.6.1.3. Wyniki badań termowizyjnych..... | 177 |

| | |
|--|-----|
| 10.6.2. Wyniki próby przecieku wody | 178 |
| 10.6.3. Wytrzymałość pozostała..... | 181 |
| 10.6.4. Mikroobrazy uszkodzeń poudarowych..... | 189 |
| 11. Wnioski i podsumowanie | 194 |
| Literatura | 198 |
| ZAŁĄCZNIK 1 – Konstrukcja działka gazowego | 215 |

Wykaz skrótów i symboli stosowanych w tekście

BR – kauczuk butadienowy

DMTA – dynamiczna analiza termomechaniczna

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa

ETBN – kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy z epoksydowymi grupami końcowymi

HSR – kauczuk wysokostyrenowy

MES – metoda elementów skończonych

NBR – kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy

RTM – resin transfer moulding

SBR – kauczuk styrenowo-butadienowy

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa/skaningowy mikroskop elektronowy

TDS – spektrometria w domenie czasu

UHMWPE – polietylen o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym

VTBN – kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy z winylowymi grupami końcowymi

A_{eff} – przekrój czynny próbki

A_{tot} – całkowite pole przekroju poprzecznego próbki

D – średnica koła

E' – moduł zachowawczy

E'' – moduł stratności

F_{act} – rzeczywiste obciążenie krytyczne przenoszone przez próbkę

F_{max} – maksymalne obciążenie krytyczne, jakie mogłaby przenieść próbka nieuszkodzona

F_{min} – minimalne obciążenie krytyczne jakie próbka mogłaby przenieść gdyby cały obszar uszkodzony został wyeliminowany

F_{res} – poudarowe obciążenie krytyczne

$F_{\% \text{res}}$ – procentowe poudarowe obciążenie krytyczne

G – gramatura pojedynczej warstwy wzmocnienia

G_{Ic} – wiązkość przy I sposobie pęknięcia

h – grubość laminatu

h_{pw} – grubość początkowa pakietu wzmocnienia

m_{t0} – masa pustego tygielka

m_{t1} – początkowa masa tygielka z próbkami kompozytu

m_{t2} – masa tygielka z próbkami po wypaleniu

m_{tw1} – początkowa masa tygielka ze wzmocnieniem

m_{tw2} – masa tygielka ze wzmocnieniem po wypaleniu

n – ilość warstw wzmocnienia

P – porowatość laminatu

P_{pw} – porowatość pakietu wzmocnienia

ρ_{r1} – gęstość rzeczywista laminatu wyznaczona metodą hydrostatyczną

ρ_{t1} – gęstość teoretyczna laminatu, gdyby pory były wypełnione matrycą

ρ_w – gęstość włókien wzmacniających

ρ_z – gęstość kompozycji żywicznej

S – pole powierzchni

S_D – pole powierzchni obszaru uszkodzonego

T_g – temperatura zeszklenia

$\text{tg}\delta$ – tangens kąta stratności mechanicznej (stosunek E'' do E')

U_w – udział masowy wzmocnienia w laminacie

V_w – udział objętościowy wzmocnienia w laminacie

Z_{org} – zawartość części organicznych we wzmocnieniu

1. Wstęp

Kompozyty polimerowe znajdują obecnie zastosowanie w wielu dziedzinach, w których wcześniej stosowane były inne materiały konstrukcyjne – głównie metale i ich stopy, ale także drewno. Można oczekiwać, że trend ten będzie się z czasem jeszcze powiększał. Obecnie z kompozytów polimerowych wytwarza się m.in. rury, zbiorniki i cysterny, karoserie samochodowe, łodzie i jachty, elementy techniki lotniczej (w tym całe samoloty i szybowce), kosmicznej i wojskowej (tu zarówno jako elementy konstrukcyjne jak i osłony pancerne), a także gondole i łopaty turbin wiatrowych oraz konstrukcje budowlane. W zastosowaniach tych kompozyty są poddawane wielorakim obciążeniom, spośród których najbardziej krytyczne są obciążenia udarowe [1].

Praca ta przedstawia zagadnienie odporności udarowej kompozytów i metod jej badania. Koncentruje się ona na udarach o wysokiej prędkości. Stanowi studium przydatne do projektowania kompozytowych konstrukcji cywilnych uwzględniającego tolerancję udarów o wysokiej prędkości.

Część literaturowa przedstawia stan wiedzy na temat metod badania odporności udarowej kompozytów polimerowych ze wzmocnieniem włóknistym w szerokim spektrum prędkości udaru, właściwości udarowych kompozytów i mechanizmów zniszczenia udarowego jak również metodach wytwarzania kompozytów spełniających wymagania podwyższonej wytrzymałości udarowej. W części doświadczalnej omówiono wytwarzanie laminatów poliestrowo-szklanych o różnej strukturze wzmocnienia i różnych modyfikacjach matrycy polimerowej, jak również zastosowane metody badawcze, wyniki przeprowadzonych eksperymentów i ocenę wpływu materiałów i struktury tych laminatów na ich odporność na udar balistyczny oraz na wytrzymałość poudarową.

Część literaturowa

2. Wprowadzenie do materiałów kompozytowych

Kompozyt jest to materiał utworzony z co najmniej 2 komponentów (faz) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma właściwości lepsze i (lub) właściwości nowe (dodatkowe) w stosunku do komponentów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości – kompozyt jest materiałem zewnętrznie monolitycznym, jednakże z widocznymi granicami między komponentami [2].

Typowe kompozyty składają się z medium ciągłego, zwanego matrycą (lub osnową) oraz fazy w niej rozproszonej zwanej, zależnie od postaci i funkcji, napełniaczem bądź wzmocnieniem. Zadaniem wzmocnienia jest przede wszystkim modyfikacja właściwości mechanicznych, kompozytu w pożądanym przez twórcę i użytkownika kierunku. Natomiast zadaniem napełniacza jest głównie obniżenie ceny materiału poprzez zastąpienie części osnowy tańszą substancją, jak również poprawa właściwości innych, niż mechaniczne, np. cieplnych. Ze względu na osnowę, kompozyty możemy podzielić na polimerowe, metaliczne i ceramiczne.

Występuje również pojęcie laminaty, oznaczające kompozyty, w których wzmocnienie włókniste występuje w postaci co najmniej kilku warstw wzmocnienia, np. maty, tkaniny i in.

Wielką zaletą kompozytów jest możliwość takiego dobierania składników i kształtowania struktury by uzyskać żądane właściwości jednocześnie optymalizując koszty i masę materiału. Kompozyty włókniste w ogóle, a laminaty w szczególności, nie są materiałami izotropowymi. Oczywistym jest fakt, że właściwości mechaniczne, takie jak wytrzymałość czy sztywność będą w kierunku ułożenia włókien inne niż w kierunku prostopadłym. W laminatach najczęściej kierunkiem „wyróżnionym” jest kierunek normalny do ułożenia warstw, przy czym każda warstwa sama w sobie ma często cechy ortotropowe, co przy możliwości układania warstw o różnej orientacji prowadzi do wysokiej anizotropii układu.

2.1. Składniki kompozytów polimerowych

W kompozytach polimerowych osnowę stanowią polimerowe materiały utwardzalne (reaktywne) lub termoplastyczne. Kompozyty o matrycy reaktywnej stanowią tonażowo większość produkcji kompozytów wzmocnionych włóknami. Najpowszechniej stosowane jako materiał na osnowę są utwardzalne żywice poliestrowe, winyloestrowe, epoksydowe i fenolowo-formaldehydowe.

Wzmocnienie w kompozytach włóknistych stanowią włókna szklane, węglowe, aramidowe lub inne, w postaci tkaniny, dzianiny, maty, włókien ciągłych lub ciętych. Włókna w kompozytach mogą występować w postaci ciągłej lub ciętej. W laminatach, włókna ciągle występują w postaci rovingu, tkanin i materiałów tkanino-podobnych (np. dzianin) oraz mat. Roving stosuje się zwykle w konstrukcjach nawijanych, takich jak rury, zbiorniki itp. Jest również używany do wykonywania pozostałych materiałów wzmacniających, takich jak tkaniny czy maty.

Jedną z ważniejszych postaci wzmocnienia w kompozytach są tkaniny. Jako wzmocnienie w materiałach kompozytowych wykorzystuje się przede wszystkim tkaniny z włókien szklanych, bazaltowych, węglowych, aramidowych, polietylenowych i celulozowych oraz w postaci wzmocnień hybrydowych z różnych włókien. Wytwarza i stosuje się dwa odmienne rodzaje tkanin z włókien szklanych: tkaniny rovingowe (woven roving) oraz z jedwabiu szklanego (z przędzy lub nici, glass cloth).

Tkaniny płaskie mogą mieć różną strukturę, w zależności od przeznaczenia wzmacnianych nimi konstrukcji kompozytowych. Mogą być one jedno-, dwu- lub wielokierunkowe. Standardowe tkaniny są dwukierunkowe i cechują się określonym splotem. Najczęściej stosowane sploty to splot prosty (płócienny), sploty skośne (rządkowe) oraz sploty satynowe. Rozróżnią się tkaniny zrównoważone, w których osnowa i wątek są wagowo takie same, oraz tkaniny niezrównoważone.

Tkaniny jednokierunkowe zawierają większość włókien skierowanych w jednym tylko kierunku. Ilość włókien poprzecznych jest minimalna – tylko tyle, by zapewnić zwartość i wytrzymałość struktury w czasie operacji technologicznych – i często są one wykonane z innego materiału niż włókna główne, gdyż ich zadaniem nie jest przenoszenie obciążeń w trakcie użytkowania. Dzianiny jednokierunkowe (ang. unidirectional knitted fabric), podobnie jak tkaniny jednokierunkowe, składają się z prostych włókien głównych połączonych znacznie mniejszą ilością włókien poprzecznych, które jednak nie są tkane, lecz spłatanne, podobnie jak w typowych wyrobach dziewiarskich. Z dwóch prostopadłych

(0° i 90° albo $\pm 45^\circ$) warstw jednokierunkowych tworzy się, po związaniu cienką nicią obcą, tzw. tkaniny bez przeplotów (ang. non-crimp fabric) zwane również wysokomodułowymi. Istnieją również tkaniny wieloosiowe, najczęściej trójosiowe, np. o osiach 0° , 45° , 90° , lub czteroosiowe (0° , $\pm 45^\circ$, 90°).

2.2. Wytwarzanie kompozytów polimerowych

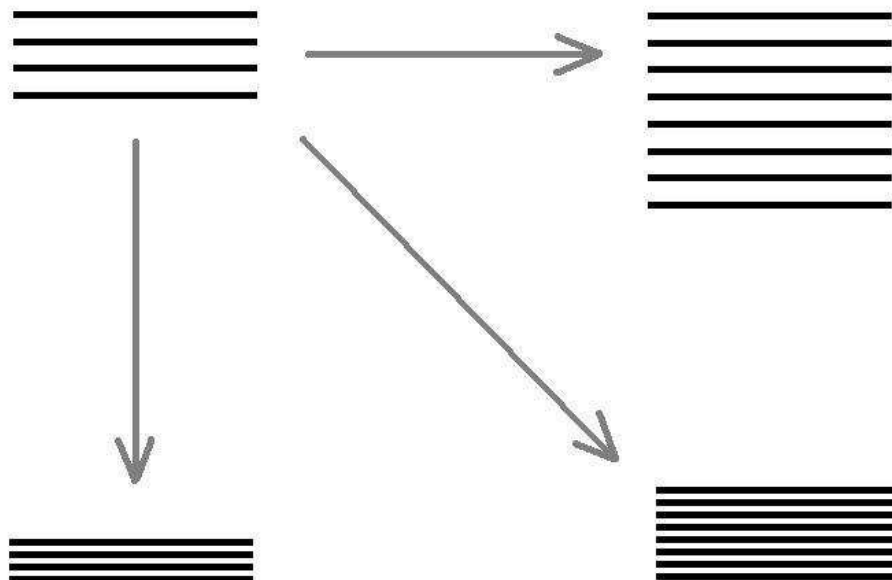
Istnieje wiele różnych metod wytwarzania kompozytów polimerowych. Większość z nich jest specyficzna dla jednego tylko rodzaju osnowy (termoplastyczne lub utwardzalne). Wśród częściej stosowanych metod wytwarzania kompozytów z żywic reaktywnych wzmocnionych włóknami znajdują się: laminowanie ręczne (kontaktowe), laminowanie natryskowe, laminowanie z użyciem elastycznego worka próżniowego lub autoklawu, metody infuzyjne (w tym RTM – resin transfer moulding), wtrysk reaktywny (RIM – reactive injection moulding), prasowanie nisko- i wysokociśnieniowe, przetwórstwo tłoczyw i preimpregnatów (tzw. prepregów), pultruzja, nawijanie i tzw. AFP – automated fibre placement. Wyroby z kompozytów o matrycy termoplastycznej wzmocnionych włóknami są wytwarzane m.in. metodą wytwarzania granulatów wzmocnionych i formowania z nich wyrobów metodą wtrysku, metodą wytwarzania płyt z termoplastów wzmocnionych matą, włókniną lub tkaniną i formowanie wyrobu na gorąco pod ciśnieniem w prasach z formami chłodzonymi, metodą formowania ciśnieniowego w prasach czy metodami pultruzji, nawijania i AFP.

Z punktu widzenia wytrzymałości udarowej laminatu, wzmocnienie gra znacznie większą rolę niż osnowa, stąd tendencja do maksymalizowania udziału wzmocnienia w laminacie. Równie ważna jest gęstość powierzchniowa wzmocnienia, czyli jego ilość przypadająca na jednostkę powierzchni kompozytu.

W przypadku laminatów, czyli kompozytów o wzmocnieniu warstwowym, gęstość powierzchniową wzmocnienia maksymalizuje się np. zwiększając liczbę warstw, co wiąże się ze wzrostem grubości bądź ze wzrostem zagęszczenia kompozytu, bądź też obu tych cech równocześnie. Inną możliwością jest zastąpienie arkuszy dotychczasowego wzmocnienia przez inne, o większej gramaturze, bez zmiany przy tym ilości warstw, wiąże się to zwykle ze wzrostem grubości przy zachowanym zagęszczeniu bądź też wzrostem zagęszczenia przy niezmięnionej grubości.

Z kolei zagęszczenie, czyli ilość wzmocnienia przypadająca na jednostkę grubości laminatu, można maksymalizować bądź redukując grubość przy stałej liczbie warstw, bądź

zwiększając liczbę warstw przy stałej grubości, bądź zwiększając gramaturę arkuszy wzmocnienia przy stałej ilości warstw i grubości laminatu.



Rys. 1 Podejścia do problemu zwiększania zawartości wzmocnienia w laminacie

3. Zagadnienie udaru w kompozytach.

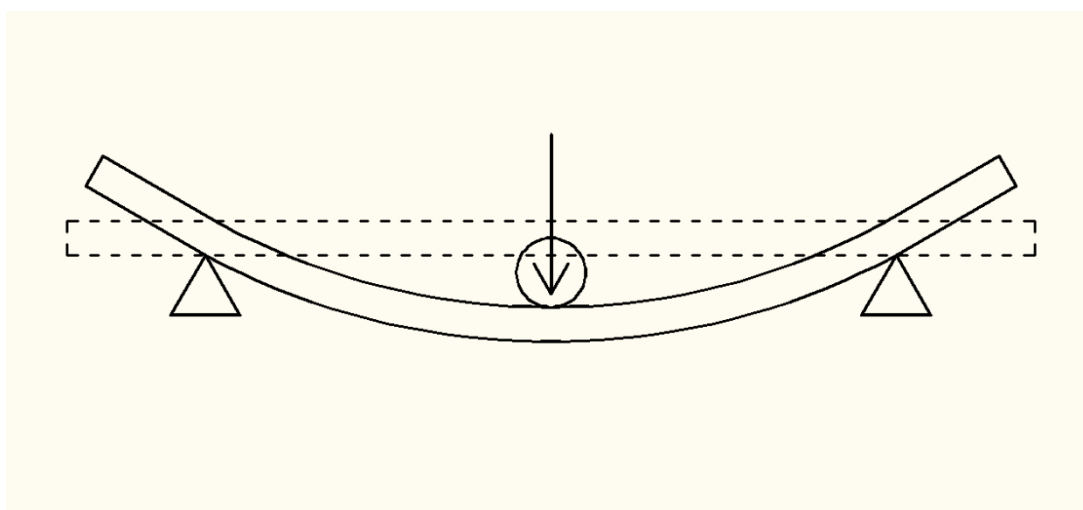
3.1. Podział zdarzeń udarowych. Kryterium prędkości.

Oczywistym jest, że obciążenia dynamiczne różnią się od obciążeń statycznych. Różna jest odpowiedź materiału na te dwa rodzaje obciążeń, różna jest również odporność na nie. Przykładowo, energia potrzebna do penetracji laminatu w warunkach dynamicznych może być kilkakrotnie wyższa od energii potrzebnej do penetracji statycznej [3].

Zjawiska udarowe mogą się różnić w zależności od wartości prędkości, energii i masy impaktora, masy celu i cech geometrycznych układu takich jak kształty ciał biorących udział w zjawisku czy kierunek wektora prędkości w stosunku do kierunków głównych w kompozycie. Szczególnie dużą rolę odgrywa prędkość udaru - inaczej będzie się zachowywał materiał przy zderzeniach z prędkością 1 m/s, a inaczej przy 10 km/s, nawet jeśli energia udaru pozostanie taka sama. Naturalnym więc kryterium podziału zdarzeń udarowych wydaje się być ich prędkość. Takie kryterium można przyjąć za Abrate'em [4]. Roach et al.

dowodzą, że energie potrzebne do udarowego przebicia laminatów mogą być kilkukrotnie wyższe niż praca statycznego przebicia takiego samego laminatu. Stosunek energii udaru do pracy statycznej przy przebiciu rośnie wraz z prędkością do osiągnięcia plateau ok. 100 m/s [5]. Wang i Chou z kolei stwierdzili, że prędkość nie miała wpływu na energię potrzebną do penetracji, choć istnieją pewne różnice w mechanizmach zniszczenia [6]. Dla dopełnienia obrazu niepewności Nemes et al. w swoich badania dowodzą, że wraz ze wzrostem prędkości udaru energia potrzebna do penetracji *zmniejsza się* (sic!) [7]. Prędkość udaru wpływa m.in. na mechanikę pękania materiału matrycy kompozytu [8].

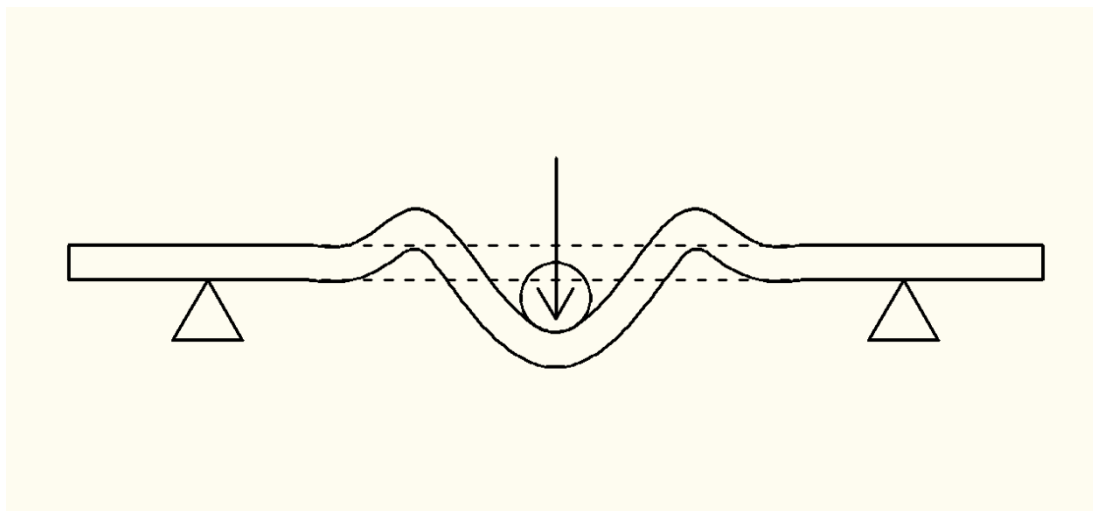
Udary o niskiej prędkości są najczęściej spotykanymi i najczęściej badanymi zjawiskami udarowymi. Charakteryzują się one prędkościami rzędu kilku metrów na sekundę. Czas zachodzenia udaru jest o wiele dłuższy niż czas potrzebny fali sprężystej w materiale na dotarcie do krawędzi przedmiotu [4, 9-11]. Ten rodzaj udaru bywa również określany jako quasi-statyczny, ze względu na podobny rozkład naprężeń [11-12]. Decydujące w tym przypadku są warunki podparcia [9, 12]. Taki charakter udaru zachodzi w największej liczbie przypadków i związany może być z przypadkowymi zderzeniami, upadkiem z niezbyt wielkiej wysokości bądź to samego obiektu na podłoże, bądź też jakiegoś innego przedmiotu na rozważany obiekt i innych podobnych zdarzeń. Znana metoda badania udarności wg Charpy'ego plasuje się w tym właśnie zakresie.



Rys. 2 Odształcenie w udarach quasi-statycznych

Udar o pośredniej prędkości (w terminologii angielskiej określany również jako udar sub-balistyczny – ang. sub-ballistic impact) charakteryzuje się wyższymi prędkościami, rzędu kilkudziesięciu metrów na sekundę. Czas zachodzenia udaru jest krótszy, nie wystarczający na dotarcie fal sprężystych w materiale do krawędzi przedmiotu [4, 9-11]. Decydującym czynnikiem w odpowiedzi materiału jest rozchodzenie się fal sprężystych wzdłuż powierzchni

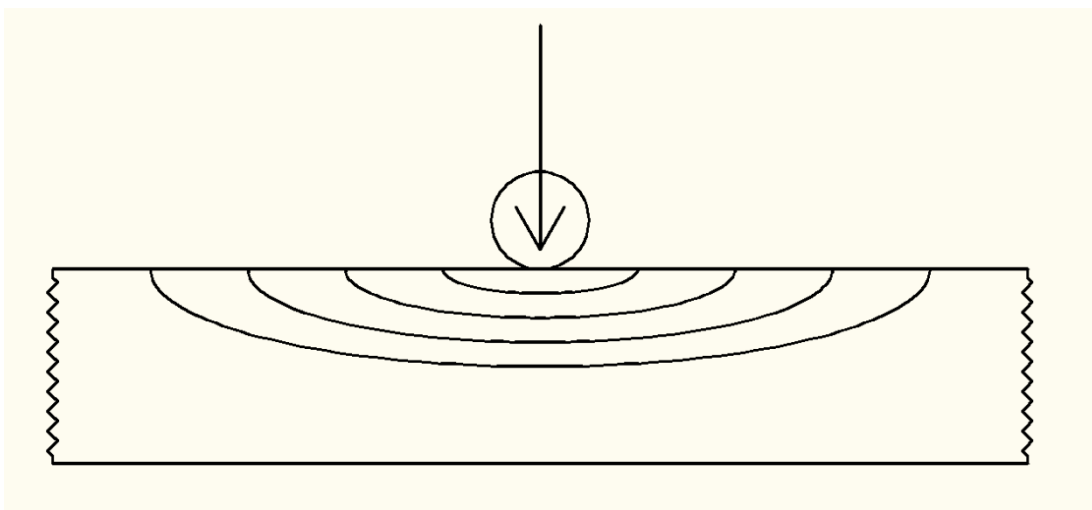
obiektu [11-12]. Udary tego typu występują zwykle w przypadku uderzeń w konstrukcję swobodnie lecących, szybkich obiektów, w tym gradu [13], kamieni, różnorodnych fragmentów czy odłamków i mają miejsce najczęściej w lotnictwie.



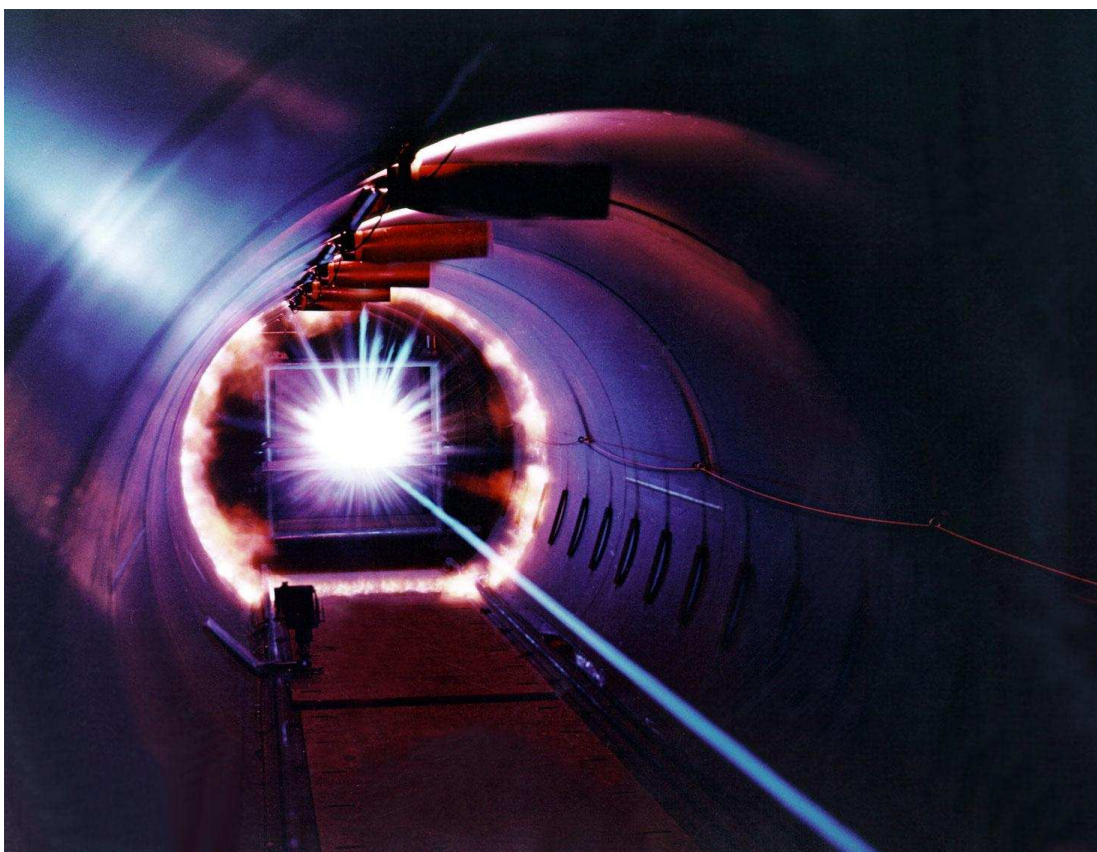
Rys. 3 Odształcenie w udarze sub-balistycznym

Udar o wysokiej prędkości, w terminologii angielskiej nazywany udarem balistycznym – ang. ballistic impact (brak w terminologii polskojęzycznej przyjętego określenia) cechują prędkości rzędu kilkuset metrów na sekundę. Czas trwania udaru porównywalny jest z czasem rozchodzenia się fal w kierunku normalnym do powierzchni materiału (a w przypadku laminatów, w kierunku normalnym do warstw) [4, 11]. Uszkodzenia w takim przypadku są ograniczone do okolicy miejsca uderzenia, ponieważ fale sprężyste w materiale nie zdążą się rozprzestrzenić, a główną przyczyną uszkodzeń jest lokalne przekroczenie granicy wytrzymałości na froncie fali [4, 9-11, 14]. Ten charakter udaru jest najbardziej typowy dla ostrzału przy pomocy broni palnej, odłamków pocisków oraz zderzeń szybko lecących samolotów.

Inną definicję udaru o wysokiej prędkości (i, przez przeciwieństwo, udaru o niskiej prędkości) podaje Davies et al. [15] – udar szybki to taki, którego prędkość przekracza 1% prędkości dźwięku w materiale w kierunku normalnym do powierzchni.



Rys. 4 Rozchodzenie się fal w udarze balistycznym



Rys. 5 Udar hiperszybki. „Rozbłysk energii” (energy flash) powstający, gdy pocisk z hiperszybkością uderza w ciało stałe w placówce Hypervelocity Ballistic Range, NASA Ames Research Center. Widoczna smuga to ślad zjonizowanego gazu pozostawiony przez pocisk

Udary o hiperszybkościach cechują się prędkościami przekraczającymi 1 km/s, a ich wpływ jest ściśle lokalny. Na niewielkim obszarze występuje taka gęstość energii, że wytrzymałość materiału zostaje przekroczona o wiele rzędów wielkości, materiał

pływie, istotne stają się efekty cieplne związane z przemianą energii, może nastąpić nawet odparowanie materiału [9, 10, 16]. Takie zderzenia dotyczą najczęściej obiektów kosmicznych (satelity, wahadłowce itp.) [16] i pewnych aspektów militarnych (niektóre pociski przeciwpancerne).

Choć taki podział zjawisk udarowych i takie kryterium jest logiczne i szeroko akceptowane, pojawiły się również głosy przeciwne. Według Olssona [11] decydującym kryterium, przy zachowanym podziale, miałyby być nie prędkość impaktora, lecz stosunek masy impaktora do masy obiektu poddanego udarowi. Bland et al. traktują kryterium prędkości i masy jako równoważne, z udarami o niskiej prędkości/dużej masie jako jednym reżimem i udarami o wysokiej prędkości/małej masie jako drugim. Dostrzegają przy tym istotne różnice w zachodzących zjawiskach i powstających uszkodzeniach między tymi reżimami [12].

Abrate [4] podaje również dawniej powszechną definicję, według której o udarach balistycznych można mówić w przypadku całkowitej perforacji kompozytu przez impaktor, a udary nie penetrujące byłyby udarami o niskiej prędkości, co kłóci się z faktem, że całkowite przebicie możemy zaobserwować nawet w reżimie prędkości poniżej 10 m/s, a z kolei nawet szybkie udary nie muszą prowadzić do przebicia (w myśl tej definicji wojskowe osłony balistyczne miałyby chronić przed nie-balistycznymi udarami).

3.2. Mechanizmy zniszczeń i pochłaniania energii

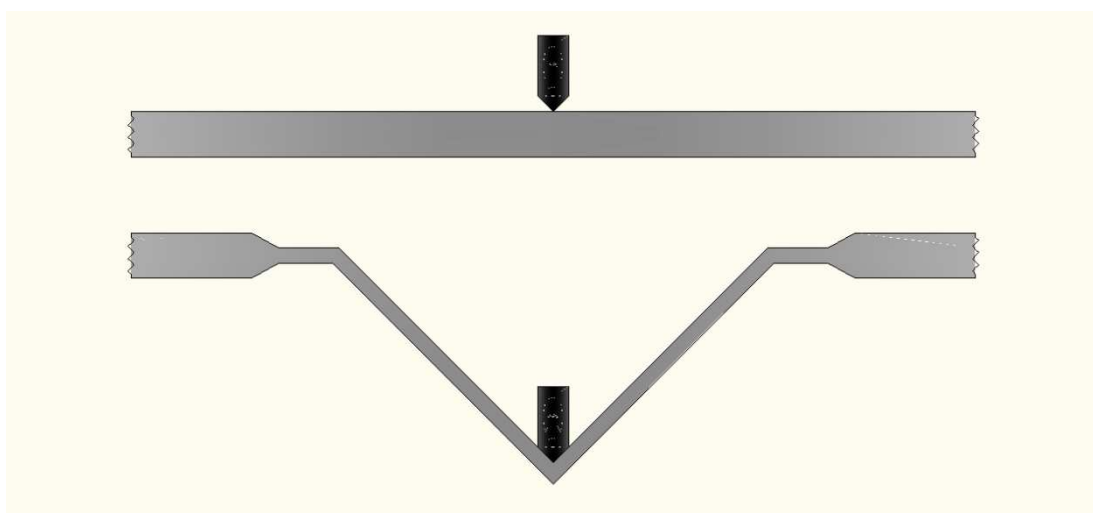
W trakcie zdarzenia udarowego, impaktor uderzający w przedmiot traci energię kinetyczną. Utrata energii ma miejsce niezależnie, czy nastąpi perforacja obiektu poddanego udarowi, czy nie. W przypadku, gdy impaktor przebije materiał na wylot, pochłonięta zostaje jedynie część jego energii. W przypadku braku perforacji, impaktor może utracić część energii (gdy nastąpi odbicie) lub jej całość (gdy utkwi w celu) [17].

Mogą wystąpić następujące mechanizmy pochłaniania energii przez warstwowy kompozyt włóknisty poddany udarowi (dla uproszczenia nazwijmy go celem): przekształcenie w energię kinetyczną odkształcającej się części celu, odkształcenie włókien, zerwanie włókien w wyniku przekroczenia granicy wytrzymałości, ścinanie włókien, delaminacja i pękanie matrycy, wydzielanie ciepła, tarcie między pociskiem a kompozytem oraz odkształcenie samego pocisku [3, 9, 14, 17-32].

W przypadku udarów sub-balistycznych i balistycznych swój największy udział ma energia kinetyczna celu oraz niszczenie włókien [9, 21]. Natomiast zjawiska takie jak delaminacja i pękanie matrycy, choć ich udział jest stosunkowo niewielki [9, 21], powodują,

często znaczne, obniżenie pozostałej wytrzymałości kompozytu, przynajmniej przy niektórych rodzajach obciążeń poudarowych [19, 22-23, 33-36].

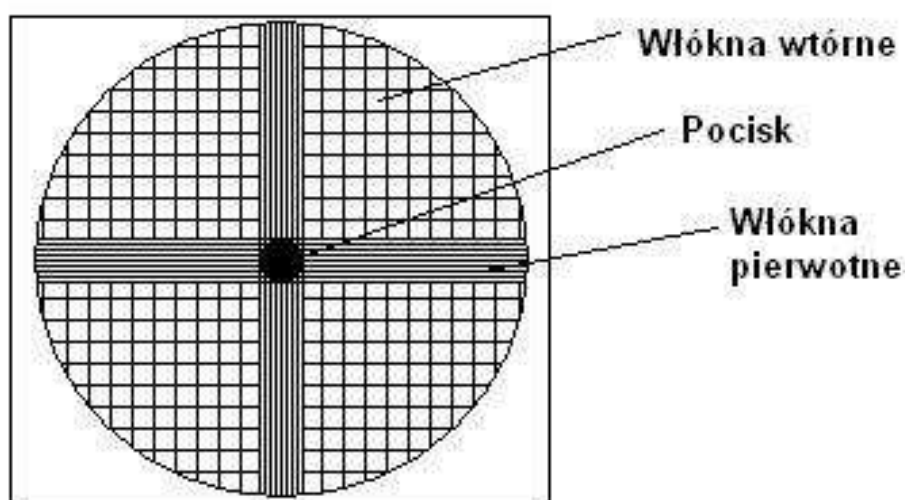
Przy udarze balistycznym i sub-balistycznym wzdłuż włókien materiału rozchodzą się fale podłużne: sprężysta oraz plastyczna, oraz fala poprzeczna, która powoduje tworzenie powiększającego się stożka po stronie przeciwnej do trafionej [9-10, 18-21, 37-41]. W przypadku laminatów anizotropowych, fala poprzeczna rozchodzi się szybciej w kierunku o większej sztywności przy zginaniu [38]. Impaktor (pocisk) zagłębia się w materiał. Dopóki nie nastąpi zniszczenie włókien, głębokość zagłębienia pocisku jest równa głębokości wnętrza „stożka” odkształceń, a prędkość przemieszczania się stożka równa jest prędkości pocisku. Ponieważ promień stożka powiększa się wraz z rozchodzeniem się fali poprzecznej, powierzchnia stożka, a co za tym idzie masa materiału zaangażowanego w jego tworzenie powiększa się. Prowadzi to do szybkiego wzrostu energii kinetycznej powstającego stożka, co odbywa się kosztem energii kinetycznej pocisku [9-10, 18].



Rys. 6 Tworzenie stożka podczas udaru balistycznego

Włókna znajdujące się bezpośrednio pod pociskiem zwane są włóknami pierwotnymi (ang. primary yarns) [9, 18, 21] bądź głównymi (ang. principal yarns) [10]. To głównie one stawiają opór impaktorowi i one głównie poddane zostają działaniu obciążeń rozciągających. We włóknach tych rozchodzi się z prędkością dźwięku w materiale fala podłużna naprężeń i związane z nią odkształcenia włókien [9-10, 18, 21, 42-44]. Pozostałe włókna w strefie stożka, krzyżujące się z włóknami pierwotnymi i deformowane na skutek interakcji z nimi zwane są włóknami wtórnymi (ang. secondary yarns) [9, 18, 21] bądź ortogonalnymi [10]. Ich udział w pochłanianiu energii jest mniejszy niż włókien pierwotnych, a naprężenia w nich występujące zależą od odległości od impaktora – tuż przy nim naprężenia występujące we włóknach wtórnych są równe naprężeniom we włóknach pierwotnych, natomiast

na krawędzi stożka równe są zero [9, 18]. Udział włókien wtórnych w pochłanianiu energii proporcjonalny jest do występujących w nich odkształceń [9]. Nie ma konsensusu odnośnie udziału włókien wtórnych w pochłanianiu energii kinetycznej pocisku – jedne modele wskazują, że udział ten jest nieznaczny [10], inne przewidują, że jest to jedna z głównych składowych, zaraz po udziale włókien pierwotnych [9, 18].



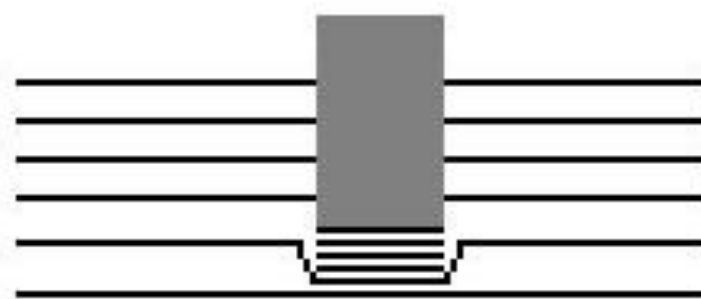
Rys. 7 Włókna pierwotne i wtórne w czasie uderu

Włókna mogą zostać zniszczone wskutek przekroczenia wytrzymałości na rozciąganie lub też ścięte [9-10, 18, 25, 45]. Mechanizm zniszczeń włókien zależy od właściwości włókien i prędkości zderzenia – przy większych prędkościach bardziej prawdopodobne jest ścięcie niż rozciąganie [10, 25, 45]. W przypadku duktylnych włókien, takich jak aramidowe lub polietylenowe, praca odkształcenia plastycznego również nie jest pomijalna [29]. Niszczenie włókien w laminacie zachodzi przy wyższych energiach uderu niż delaminacja [46-48].

Ponieważ największe obciążenia są przenoszone przez włókna pierwotne, one pierwsze ulegną zniszczeniu. Największym obciążeniom podlegają włókna położone w środku pasma włókien pierwotnych, ponieważ oddziałuje na nie pełna średnica pocisku, podczas gdy na pozostałe oddziałuje tylko mniejsza od średnicy cięciwa (rys. 7). Ponieważ obszar materiału położony bezpośrednio pod impaktorem poddawany jest również ścisaniu, a największe ścisanie występuje w pierwszych warstwach, suma naprężeń największa jest również w warstwach pierwszych [9]. Reasumując, pierwszymi włóknami, jakie powinny się zerwać w wyniku uderu są środkowe włókna pierwotne w pierwszej warstwie.

Z kolei Sjögren et al. [49] wykazują doświadczalnie, że rozkład uszkodzeń włókien na grubości laminatu po udarze o niskiej prędkości jest względnie jednorodny. Włókna po stronie uderzonej są niszczone przez ściskanie, a po stronie przeciwnej – przez rozciąganie. Obszar zawierający zerwane włókna stanowi zwykle ułamek obszaru widocznych delaminacji. W laminatach złożonych z kierunkowych warstw wzmocnienia, wzrost obszaru uszkodzeń włókien następuje generalnie poprzecznie do kierunku włókien, następując w wyniku pęknięć żywicy w warstwie nadległej (bliższej punktu udaru). Wyjątek następuje dla warstw o kierunkach włókien różniących się o 45° – występują łącznie pęknięcia włókien prostopadłych do kierunku włókien i pęknięcia w kierunkach pęknięć żywicy w warstwie nadległej [49].

Alternatywnie, przy prędkości zderzenia odpowiednio wysokiej w stosunku do dynamicznych właściwości mechanicznych materiału wzmocnienia, może nastąpić natychmiastowe ścięcie włókien wraz z matrycą bezpośrednio pod krawędzią pocisku i uformowanie cylindrycznego czopu przemieszczającego się przed czołem impaktora. Może on obejmować całą grubość laminatu lub jedynie pierwsze warstwy. W tym drugim przypadku, pozostałe warstwy tworzą stożek, a ich włókna są rozciągane [3, 9-10, 18, 25, 50-53].



Rys. 8 Niszczenie włókien przez ścinanie i tworzenie czopa

Jak pokazują badania teoretyczne prowadzone przez Naika i Shrirao [9], udział pozostałych sposobów pochłaniania energii impaktora jest niewielki, choć ich skutki mogą być znaczące dla poudarowych właściwości mechanicznych. Potwierdzają to wyniki eksperymentów Schrauvena i Peijsa [54]. Inni z kolei wykazują [3, 24, 29, 53, 55-56], że w pewnych warunkach dominującym sposobem pochłaniania energii może być delaminacja. To, który rodzaj uszkodzeń dominuje może zależeć od parametrów impaktora i właściwości materiału kompozytowego. W przypadku kompozytów wzmocnionych stosunkowo kruchymi

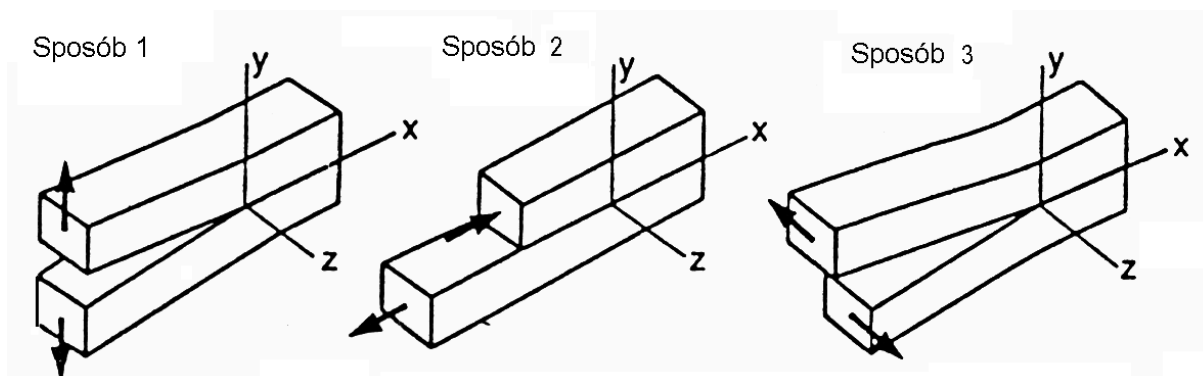
włóknami szklanymi, a szczególnie węglowymi, dominować ma pękanie włókien, a w przypadku kompozytów wzmocnionych bardziej duktylnymi włóknami aramidowymi lub polietylenowymi – delaminacja [24, 53, 55]. Jest to związane z wielkością odkształcenia sprężystego, jakim poddane może zostać włókno bez zerwania – włókna kruche pękają szybciej i to pękanie pochłania energię udaru. W kompozytach wzmocnianych włóknami aramidowymi czy polietylenowymi, zdolnymi do dużych odkształceń odwracalnych, zanim energia zostanie pochłonięta przez niszczenie włókien, duże odkształcenia spowodują delaminację, która tym samym wystąpi w roli zjawiska pochłaniającego energię [55]. Dla niższych energii udaru (w cytowanej pracy: niższych niż ok. 25 J) dominować ma delaminacja i pękanie matrycy; przy wyższych energiach – odrywanie włókien od matrycy i pękanie włókien w pobliżu punktu udaru, choć obserwowany jest również specyficzny rodzaj delaminacji, związany z lokalnymi odkształceniami włókien [24, 55]. Zee i Hsieh wykazują, że również dla laminatów wzmocnionych włóknem węglowym delaminacja może stanowić udział większościowy w pochłoniętej energii udaru [29]. Jak wykazują badania Sabet et al. [56] również w przypadku laminatów o dużej grubości oraz laminatów wykonanych z użyciem wysoko-napełnionej żywicy głównym mechanizmem pochłaniania energii może być delaminacja. Laminaty o dużej grubości są bardziej podatne na delaminację [27].

Iannucci et al. również pękaniu matrycy przypisują istotny udział w pochłanianiu energii udaru [26]. Zee i Hsieh w swoich badaniach szacują, że udział pękania matrycy w pochłanianiu energii udaru wynosi 20-35% [29].

Generalnie Bourke [31] wskazuje na trudności w zdefiniowaniu właściwych modeli pochłaniania energii przy tworzeniu bilansu energetycznego. Jego obserwacje wskazują, że udział odkształcania i niszczenia włókien jest znacząco większy przy udarze zakończonym perforacją niż przy takim, w którym impaktor został zatrzymany.

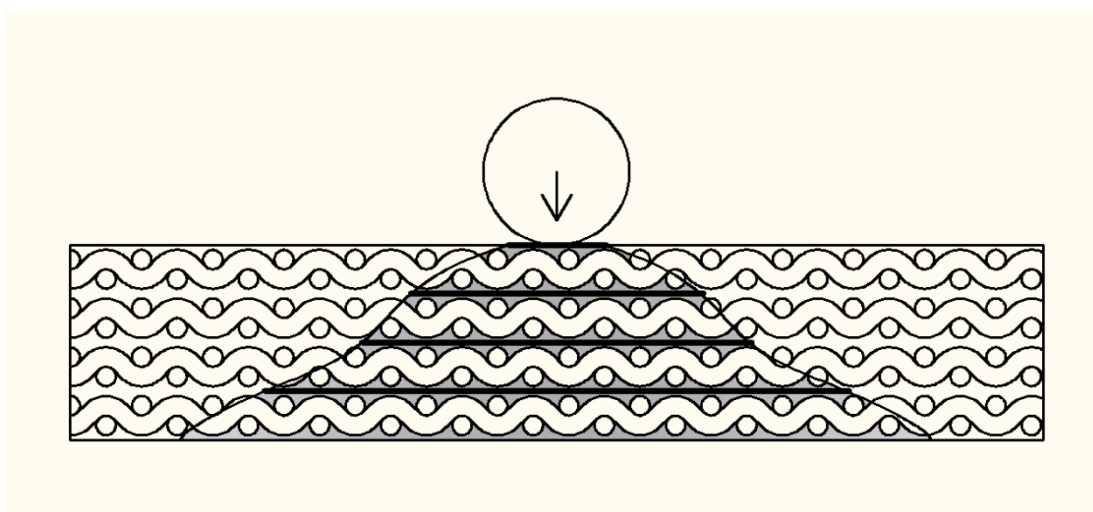
Delaminacja i pękanie matrycy są ze sobą nieodłącznie powiązane. Istnieją silne sugestie, że to drugie stanowi inicjację pierwszego [27, 49, 53, 57-61]. Delaminacja następuje, gdy naprężenia przekroczą próg zakresu sprężystego odkształceń. Wraz ze wzrostem energii udaru obszar poddany delaminacji rośnie [19, 62]. Generalnie rozprzestrzenianie się uszkodzeń podczas udaru może być opisane następująco: na początku zdarzenia udarowego, wewnątrz pojedynczej warstwy laminatu można zaobserwować przekroczenie wytrzymałości matrycy zainicjowane przez międzywarstwowe ścinanie i zginanie. Na granicy między warstwami o różnej orientacji włókien pęknięcia te mogą zainicjować krytyczną delaminację [53, 58-61]. Delaminacje wzrastają jako przedłużenia

pęknięć matrycy i są kilkukrotnie bardziej niż one rozległe [49]. Propagacja delaminacji następuje według sposobu I [63], sposobu II [18] bądź według sposobu II z początkową fazą sposobu I [64] (sposoby pęknięcia, znane z mechaniki pęknięcia, objaśnia rys 9). Delaminacje mogą być inicjowane również przez pęknięcia o charakterze debondingu [57, 62], tj. oderwania matrycy od włókien.



Rys. 9 Trzy sposoby pęknięcia w zależności od sposobu obciążenia ciała

Obszar delaminacji ma zwykle, w zależności od parametrów udaru i grubości laminatu, przestrzenny kształt stożka (rys. 10) [31, 65-67], choinki [53] lub beczki [49], albo też – w przypadku przebicia laminatów o znacznej grubości – dwóch przeciwnych sobie stożków połączonych wierzchołkami, przypominając niesymetryczną klepsydrę [31, 66]. W płaszczyźnie laminatu, wskutek jego anizotropowości, delaminacje propagują bardziej w kierunku wskazanym przez włókna wтку i osnowy niż w innych kierunkach. Prowadzi to, w kompozytach wzmocnionych tkaniną lub włóknami kierunkowymi, do kształtu delaminacji zbliżonego do lemniskaty [68-69]. Wystąpić może również specyficzna delaminacja polegająca na oddzieleniu wyłącznie tylnej warstwy laminatu [24].



Rys. 10 Typowy kształt przestrzenny delaminacji

Zhou [32] stwierdza istnienie dwóch zasadniczo różnych typów delaminacji. Jeden z nich definiowany jest jako delaminacja materiałowa – w tym typie wiele stosunkowo niedużych delaminacji rozmieszczonych jest w objętości regionu o kształcie ściętego stożka. Pojedyncze delaminacje mają rozmiary porównywalne z grubością warstwy i często są połączone z pęknięciami matrycy lub pęknięciami typu debondingu. W tym typie delaminacji ścinanie międzywarstwowe wydaje się nie odgrywać znaczącej roli. Drugi typ delaminacji zwany jest delaminacją strukturalną – w tym typie nieliczne delaminacje mają rozmiary zazwyczaj kilku grubości warstw i rozchodzą się daleko od regionu o kształcie ściętego stożka. Powstawanie delaminacji tego typu nie tylko jest zdominowane przez ścinanie międzywarstwowe, które osiąga maksimum w płaszczyźnie środkowej, nie tylko wyzwala znaczną ilość energii sprężystej, ale również niesie niebezpieczeństwo dalszej propagacji przy poudarowym ściskaniu.

Przyjmuje się, że istnieje pewien próg obciążenia lub energii udaru, dopiero powyżej którego kompozyt ulega delaminacji. Pewne uszkodzenia powstają poniżej tego progu, ale uszkodzenia istotne jedynie powyżej [13, 46, 62, 70-72]. Poniżej progu wielkość delaminacji wynosi zero, powyżej następuje natychmiastowy skok do pewnej, niezerowej wielkości, a dalej rośnie w sposób ciągły wraz ze wzrastającą energią udaru [19, 72-77]. Próg energii wystarczający do spowodowania delaminacji matrycy jest niższy od progu energii powodującej niszczenie włókien [18, 46-48, 55]. Wydaje się, że istnieje zależność między wartością progu delaminacji a grubością laminatu [13].

W przypadku matrycy elastycznej, pewna część energii udaru może być pochłaniana przez odwracalne odkształcenia kompozytu bez powodowania trwałych uszkodzeń [78]. W kompozytach zdolnych do odkształceń plastycznych, również ten mechanizm pochłania pewną część energii udaru [55]. Włókna termoplastyczne mogą również ulec uplastycznieniu bądź stopieniu [45].

3.2.1. Zagadnienie odporności udarowej.

Kwestia odporności na obciążenia udarowe kompozytów polimerowych jest zagadnieniem złożonym – wielość składników strukturalnych oraz powiązań między nimi pozwala, z jednej strony, na stosunkowo łatwą dyssypację energii udaru dzięki wykorzystaniu wielu mechanizmów zniszczeń i wysoką podatność, ale z drugiej powoduje zwykle nieodwracalne zmiany w materiale poddanym udarowi, prowadzące do poważnego obniżenia wytrzymałości pozostałej [32, 77, 79,]. Należy podkreślić, że wytrzymałość udarowa i odporność – czy też tolerancja – udaru to dwie różne, a nawet przeciwstawne cechy

[54, 62, 77]. Pierwsza oznacza zdolność do pochłonięcia energii udaru, natomiast druga charakteryzuje wielkość uszkodzeń powstałych w materiale pod wpływem udaru o danej energii oraz ich wpływ na właściwości poudarowe. Energia udaru jest pochłaniana głównie w wyniku uszkodzeń, jakie powstają w materiale [54-55, 67, 77].

Największym problemem, powodującym obniżenie poudarowych właściwości laminatów są uszkodzenia o charakterze delaminacji [18-19, 33-34, 49, 54-55, 65, 67, 71, 73, 77, 80-82]. Według jednych doniesień, również pęknięcia matrycy wpływają negatywnie na poudarowe właściwości, zwłaszcza sztywność [26], natomiast według innych – wpływ ten jest pomijalny [32].

Uszkodzenia poudarowe mogą być słabo widoczne na powierzchni (tzw. BVID – barely visible impact damage) lub całkowicie niewidoczne z zewnątrz przy jednoczesnym znacznym obniżeniu wytrzymałości pozostałej materiału, nawet o 60% [13, 47, 55, 65, 71-72, 77, 81]. Nie jest to bynajmniej zagadnienie błahe – w konstrukcjach tak odpowiedzialnych jak lotnicze, aż 81% uszkodzeń związanych jest z udarami [83]. Delaminacje przy niskiej energii udaru mają niewielki wpływ na wytrzymałość na rozciąganie, ale istotnie obniżają wytrzymałość na ściskanie i zginanie [32, 47, 65, 84]. Shim i Yang twierdzą, że wpływ na wytrzymałość na ściskanie obniża się bardziej, niż wytrzymałość na zginanie [84]. Całkowicie zdelaminowane panele mogą zachować tylko 20-30% pierwotnej wytrzymałości na ściskanie [32].

Według Hirai et al. [62] nie znaleziono prostej zależności między wielkością obszaru uszkodzonego a poudarową wytrzymałością na ściskanie. To samo wynika z badań Imielińskiej et al. [76]. Natomiast Prichard i Hogg o takiej zależności donoszą [85].

3.3. Wpływ wzmocnienia na właściwości udarowe.

Oczywistym jest fakt, że materiał wzmocnienia wpływa znacznie na właściwości udarowe kompozytu wykonanego z jego udziałem. Energia pochłonięta przez materiał jest proporcjonalna do iloczynu naprężenia i wydłużenia, stąd włókna o wysokiej wytrzymałości i dużym wydłużeniu najlepiej nadają się do zastosowań, w których potrzebna jest wysoka udarność. Stąd duża popularność włókien aramidowych, takich jak Kevlar czy Twaron. Użycie włókien o dużej wytrzymałości i sztywności nie poprawia odporności na udar [86]. Gdy w grę wchodzi uderzenia o wysokich prędkościach, istotne stają się jeszcze inne parametry – włókna o wysokim module sprężystości podłużnej i niskiej gęstości, a więc wysokiej prędkości dźwięku w materiale, pozwalają szybko rozproszyć energię udaru na większej powierzchni, zapobiegając tym samym nadmiernej koncentracji naprężeń i zerwaniu

włókien [10]. Pod tym względem atrakcyjne wydają się być włókna z orientowanego UHMWPE takie jak Spectra® czy Dyneema®. Wprowadzono parametr zwany potencjałem absorpcji energii (ang. energy absorption potential – EAP), który definiuje się jako energię zerwania przy rozciąganiu pomnożoną przez prędkość dźwięku [87-88]

Tym niemniej wpływ poszczególnych cech materiałowych nie został jeszcze dobrze poznany [10]. Cartié i Irving stwierdzają, że materiał włókien nie ma większego wpływu na poudarową wytrzymałość na ściskanie kompozytu [86]. Imielińska et al. stwierdzają natomiast, że kompozyty wzmocnione włóknami węglowymi i hybrydowo – włóknami węglowymi i szklanymi mają wyższą tolerancję udaru niż kompozyty wzmocnione włóknem aramidowym lub aramidowym i szklanym. Jak wskazują badania Imielańskiej et al., nie ma istotnej różnicy w tolerancji udaru między kompozytami wzmocnionymi włóknem węglowym a wzmocnionymi włóknem węglowym i szklanym [76].

W przypadku użycia różnych włókien wzmacniających w poszczególnych warstwach laminatu (np. warstw włókien szklanych i węglowych) zwiększa się podatność na delaminację między takimi, różnymi warstwami [76, 89]. Tym niemniej zamiana w warstwie wierzchniej włókien węglowych na włókna szklane nie musi prowadzić do pogorszenia odporności udarowej [10] – obserwowana jest nawet poprawa właściwości udarowych takich kompozytów [89].

Nie tylko sam materiał włókien wpływa na właściwości kompozytu wykonanego z ich udziałem. Ogromną rolę odgrywa również struktura przestrzenna, w jakiej włókna występują.

W zastosowaniach, gdzie potrzebne są dobre właściwości udarowe, stosuje się obecnie niemal wyłącznie różne postacie włókien ciągłych, choć marginalnie występują również włókna cięte długie w postaci mat. Przyczyną rzadkiego stosowania włókien ciętych na materiały o wysokiej odporności udarowej jest powszechne przeświadczenie o ich niższej sprawności w takich zastosowaniach, ze względu na brak powiązania mechanicznego między włóknami wzmocnienia. Istnieje jednak pewna przyszłościowa tendencja do stosowania w kompozytach balistycznych nanowłókien [90-91], które z konieczności nie są ciągłe.

Jak już wspomniano, włókna ciągłe występują w postaci rovingu, tkanin, dzianin, mat i in. Maty, zarówno z włókien ciętych, jak i z włókien ciągłych (pętlicowe) są stosunkowo rzadko stosowane na kompozyty o podwyższonych właściwościach udarowych. Związane to jest z powszechnie przyjętym poglądem, że nie sprawują się one dobrze w tych zastosowaniach ze względu na chaotyczną strukturę, brak wyróżnionych kierunków ułożenia wzmocnienia i brak poważniejszych powiązań między włóknami [92]. Znajdują się więc w raczej niekorzystnej sytuacji, gdy dochodzi do udaru balistycznego bądź sub-balistycznego

i gdy zachodzi omówiony wyżej model zniszczenia, związany z tworzeniem stożka i przekroczeniem wytrzymałości na rozciąganie włókien. Cheeseman i Bogetti [10] wskazują jednak, że gdy dominują naprężenia tnące i wypychanie czopu, właściwości mat nie pogarszają odporności laminatu. Celowe może więc być wykonanie wierzchnich warstw laminatu balistycznego z maty z tanich włókien szklanych, a dopiero wewnętrznych warstw z lepszych i droższych materiałów [10].

Najbardziej typowymi postaciami wzmocnienia na kompozyty o podwyższonej odporności udarowej są tkaniny, dzianiny, plecionki i układy jednokierunkowe, a wśród nich najczęściej stosowane są tkaniny.

Tkaniny, jak wcześniej powiedziano, mogą różnić się wieloma parametrami – splotem, kierunkowością, gęstością splotu itd. Wszystkie te parametry mają znaczny wpływ na właściwości balistyczne laminatu.

Gęstość splotu, określona tzw. „współczynnikiem pokrycia” (ang. cover factor – stosunek powierzchni pokrytej włóknami do powierzchni całej tkaniny), nie może być za duża, gdyż wtedy włókna ulegają uszkodzeniu w trakcie tkania, ani zbyt mała, by impaktor nie prześliznął się między włóknami po rozsunięciu ich na boki. Tkaniny sprawują się najlepiej, gdy ich współczynnik pokrycia wynosi między 0,6 a 0,95 [10].

Typ splotu jest kolejnym ważnym czynnikiem. W tkactwie występuje bardzo wiele typów splotów, wiele z nich stosuje się również w tkaninach technicznych stosowanych do wyrobu laminatów. Najczęściej stosowane w zastosowaniach udarowych są sploty: prosty (płócienny) i koszykowy (panama 2x2 nitki), oraz satynowy, a także splot skośny (rządkowy). Ze splotem tkaniny wiąże się pojęcie wrobienia włókna, czyli falistości (ang. crimp) linii włókna, które raz przebiega pod, a raz nad włóknem poprzecznym. Włókno nie jest więc proste, lecz pofalowane, co zmienia warunki przenoszenia obciążeń i zmniejsza wytrzymałość udarową laminatu, co przewidują modele teoretyczne, a potwierdzają symulacje numeryczne i doświadczenia [10, 46, 92-93]. Pełna wytrzymałość włókien nie jest w tych warunkach wykorzystywana. Uzasadnione więc wydają się dążenia do ograniczenia lub całkowitego wyeliminowania zjawiska wrobienia włókna.

Ograniczenie wrobienia umożliwiają tkaniny o rzadkich splotach, których stosowanie jest jednak niecelowe, tkaniny o splotach o większych jednostkach powtarzalnych (większym raporcie), czyli np. splot koszykowy czy satynowy zamiast prostego oraz zastosowanie włókien spłaszczonych zamiast o przekroju okrągłym. Niektóre badania [94] wskazują na większą odporność balistyczną tkanin o splocie satynowym niż płóciennym. Również splot koszykowy wydaje się mieć wyższą zdolność do pochłaniania energii udaru niż splot

prosty [95]. Wyeliminować wrobienie można poprzez zastąpienie tkanin dwukierunkowych przez układ dwóch prostopadłych do siebie warstw jednokierunkowych, czy to tkanin, materiałów nie-tkanych, dzianin czy rovingu.

Dyskretne symulacje numeryczne wskazują, że układ dwóch wzajemnie prostopadłych warstw jednokierunkowych (tzw. bi-axial) jest skuteczniejszy niż jedna warstwa tkaniny dwukierunkowej [93]. Z drugiej strony, laminaty z tkanin cechujących się wrobieniem wykazują nawet 4-5-krotnie wyższe wartości wiązkości G_{IC} w porównaniu do laminatów wytworzonych z układów kierunkowych bez wrobienia. Laminaty jednokierunkowe wykazują niższą wiązkość niż laminaty, w których jednokierunkowe warstwy tworzą układy wielokierunkowe. Laminaty wzmocnione tkaninami wykazują generalnie niższą wartość maksymalną siły w czasie udaru, mniejsze pole uszkodzeń, wyższy wskaźnik ciągliwości i wyższe wartości poudarowej wytrzymałości na ściskanie niż bi-axiale. Odpowiadają za to głównie: wyższa odporność na międzywarstwowe pękanie typu II, mniejsza anizotropia właściwości cieplnych i sprężystych, jak również większa ciągliwość i podatność tkanin [81]. Rozległość delaminacji jest większa w przypadku układów warstw kierunkowych niż w przypadku tkanin [54].

Nietkane jednokierunkowe układy rovingu o dwu wzajemnie prostopadłych warstwach pasm znalazły szerokie i głośnie zastosowanie na osłony balistyczne pod handlową nazwą Spectra Shield™ firmy AlliedSignal. W materiale tym, chwalonym za swoją odporność balistyczną, jednokierunkowa warstwa wykonywana jest przez układanie równoległych pasm rovingu. W drugiej warstwie pasma są skierowane pod kątem prostym do pasm w pierwszej warstwie. Całość jest połączona przy pomocy żywicy termoplastycznej i osłonięta z obu stron warstwami folii [96-97].

Typowe warstwowe, dwuwymiarowe struktury laminatów podatne są na delaminację na dużym obszarze przy udarach. Duże obszary zdelaminowane poważnie osłabiają całą konstrukcję, co gra mniejszą rolę w kompozytach stosowanych jako pancerze (jeśli nastąpi przebicie, ostatnią rzeczą o jaką będzie się martwił użytkownik to osłabienie dalszej wytrzymałości), ale w zastosowaniach lotniczych może doprowadzić do katastrofy. Odpowiedzią na ten problem wydaje się być wprowadzenie do struktury wzmocnienia elementów trójwymiarowości, takich jak przeszywanie, wprowadzenie krótkich włókien biegnących przez kilka warstw oraz trójwymiarowe wzmocnienia plecione [35, 94, 98-99].

Przeszywanie (ang. stitching) polega na zszyciu ze sobą, przez grubość, kilku warstw wzmocnienia, najczęściej w postaci tkaniny, przy pomocy wytrzymałego włókna, najczęściej szklanego, węglowego lub aramidowego. Przeszywanie odbywa się w dwóch wzajemnie

prostopadłych kierunkach, tworząc szachownicę kwadratów o rozmiarach, najczęściej, kilkunastu-kilkudziesięciu milimetrów. Badania doświadczalne wykazują, że przeszywanie prowadzi do ograniczenia rozmiarów obszaru zdelaminowanego do pojedynczego kwadratu, jednocześnie obniżając energię potrzebną do przebicia kompozytu [35, 67, 94, 100-101]. Efekt zmniejszenia rozległości uszkodzeń widoczny jest jedynie dla grubych laminatów – przeszywanie laminatów cienkich może być niepotrzebne, a nawet szkodliwe [101]. Przeszywanie nie wpływa na zmianę fundamentalnych prawideł odpowiedzi materiału na udar ani na wielkość sił działających na impaktor [101]. Mouritz [67] natomiast zauważa, że w kompozytach o wzmocnieniu przeszywanym nie tylko obszar zdelaminowany jest mniejszy, ale również wytrzymałość pozostała jest większa. Schrauwen i Peijs [54] obserwują zwiększenie energii potrzebnej do penetracji w przypadku laminatów przeszywanych.

Warstwy mogą być też połączone przy pomocy krótkich włókien (ang. z-pins albo z-fibres). Podobnie jak w przypadku przeszywania, zauważalne jest zmniejszenie powierzchni delaminacji, ale również obniżenie absorpcji energii [98].

Inną sposobem tworzenia wzmocnienia o trójwymiarowej strukturze jest plecenie (ang. braiding). Przypomina ono w swojej istocie splatanie warkoczy i umożliwia uzyskiwanie skomplikowanych kształtów i powiązań. Podobnie jak przeszywanie, metoda ta z jednej strony ogranicza obszar uszkodzony w wyniku udaru, ale z drugiej zmniejsza limit balistyczny [99].

3.4. Wpływ matrycy polimerowej na właściwości darowe.

Nie tylko włókna, ale również matryca polimerowa wpływa istotnie na właściwości udarowe kompozytów. Pękanie matrycy i delaminacje odgrywają dużą rolę zarówno w pochłanianiu energii udaru, jak i w poudarowym obniżeniu właściwości mechanicznych (Rozdział 4.2), więc zwiększenie duktylności, elastyczności lub odporności na kruche pękanie istotnie wpłynie na odporność udarową kompozytu i jego tolerancję udaru. Wpływ matrycy na właściwości udarowe jest tak istotny, że nawet użycie kleju przy tworzeniu preformy może prowadzić do znaczącego obniżenia odporności balistycznej kompozytu poliestrowo-szklanego [102].

Schrauwen i Peijs [54] nie obserwują wpływu duktylności matrycy kompotu na wielkość energii potrzebnej do penetracji. Obserwują natomiast wpływ kruchości matrycy na wielkość pola uszkodzeń. Podobnie Kuboki et al. [103] na podstawie swojej pracy wnioskują, że istnieje zgodność między odpornością na delaminację typu I i wielkością krytyczną siły przy udarze, która powoduje powstawanie uszkodzeń. Wiąże się to

z rozmiarami pola uszkodzeń, ale nie z całkowitą wielkością pochłoniętej energii. Nie obserwują natomiast zależności między wartością krytyczną siły a wartością wiązkości G_{IIC} . Natomiast Faur-Csukat [95] obserwuje dodatni wpływ elastyczności żywicy na wielkość pochłoniętej energii.

Cartié i Irving [86] wskazują, że wiązkość matrycy, bardziej niż wytrzymałość i sztywność włókien, wpływa na poudarową wytrzymałość na ściskanie laminatów. Morii et al. [78] wskazują, że uelastycznienie żywicy epoksydowej w wierzchnich warstwach laminatu nie wpływa na właściwości udarowe, ale obserwują wykładniczy wpływ ilości żywicy elastycznej w warstwach tylnych. Kinsey et al. [104] donoszą, że modyfikacja żywicy epoksydowej z użyciem cząstek elastomerowych podwyższa wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe i na zginanie, znacząco zmniejsza ilość delaminacji i pęknięcia matrycy pod wpływem udaru i, co za tym idzie, polepsza poudarowe właściwości przy ściskaniu.

Matryce termoplastyczne, np. poli(etero-etero keton) (PEEK), wykazują lepsze właściwości udarowe niż matryce duroplastyczne. Jest to spowodowane przede wszystkim większą odpornością tych pierwszych na inicjację i propagację uszkodzeń w trakcie udaru [85].

Jeśli chodzi o nienasycone żywice poliestrowe, to Sutherland i Guedes Soares [46] nie obserwują różnic we właściwościach udarowych między żywicą ortoftalową i izoftalową.

Napełnienie żywicy twardym napełniaczem mineralnym, np. piaskiem, może zwiększać całkowitą wartość pochłanianej energii udaru kompozytów wykonanych z jej udziałem. Jeśli jednak odnieść energię pochłoniętą do gęstości powierzchniowej takiego kompozytu, to obserwuje się zmniejszenie tak zdefiniowanej wartości [56].

3.5. Wpływ połączenia włókno-matryca

Nie tylko materiał i struktura włókien oraz materiał matrycy odgrywają ważną rolę dla odporności udarowej i tolerancji udaru. Istotne jest również powiązanie między włóknem a matrycą. Mikroskopowa wytrzymałość adhezyjna między włóknem a matrycą koreluje z rozległością uszkodzeń w kompozycie po niepenetrującym udarze. Podobna korelacja widoczna jest również w przypadku wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe. Wpływ interfazy włókno-matryca na uszkodzenia udarowe jest funkcją różnych mechanizmów pęknięcia związanych z interfazą [58, 81].

Międzywarstwowe pęknięcie, zarówno typu I jak i II, w kompozytach z tkaninami szklanymi jest kontrolowane przez preparację powierzchniową włókien. Użycie różnych preparacji silanowych powoduje istotne różnice w odporności udarowej i tolerancji udaru

[62, 81, 105]. Laminaty z tkanin szklanych o dużej zawartości silanów wykazują silną adhezję włókno-matryca i wysokie wartości wiązkości G_{IC} [81].

Z drugiej strony, poprawa adhezji włókno-matryca może doprowadzić do pęknięcia włókien przedszego od pęknięć o charakterze debondingu, a w konsekwencji do zmniejszenia zdolności kompozytu do pochłaniania energii udaru. W takim kompozycie obszar uszkodzeń jest niewielki [105].

3.6. *Wpływ geometrii impaktora na zachowanie kompozytu.*

Nie same właściwości celu decydują o jego wytrzymałości balistycznej. Ważnym czynnikiem jest również kształt impaktora - pocisku. Od niego może zależeć nie tylko sama odporność na przebicie, ale i charakter zniszczeń prowadzących do przebicia. Pociski o kształcie stożkowym i ostrołukowym mają najlepszą przebijalność, gdyż rozchylają włókna wzmocnienia na boki i tym samym muszą doprowadzić do zerwania mniejszej ich ilości. Pociski o wierzchołku płaskim wykazują tendencję do ścinania włókien raczej niż do ich rozciągania czy rozpychania na boki. Prowadzi to do umiarkowanej przebijalności. Natomiast najgorszą przebijalnością cechują się pociski o kształcie sferycznym i tępołukowym (typowym dla standardowego naboju 9x19mm Parabellum), które zwykle nie ścinają włókien ani nie rozchylają ich na boki, lecz zrywają przez rozciąganie największą ich ilość [10, 48, 106]. Należy zaznaczyć, że wg niektórych efekt kształtu pocisku wraz ze wzrostem ilości warstw laminatu maleje [48], a według innych rośnie [66, 106].

Według pracy Mines et al. [3] impaktory płaskie wykazują się największym tzw. dynamic enhancement factor tj. stosunkiem energii penetracji statycznej do energii penetracji dynamicznej.

Przedstawione wyżej tendencje są słuszne dla najczęściej badanego przypadku, czyli udarów normalnych względem powierzchni uderzanej. W przypadku skośnych trafień, pociski ostrzej zakończone mają tendencję do dalszego zwiększania kąta padania, natomiast pociski tępe kąt ten zmniejszają. To zwiększa przebijalność pocisków tępych a zmniejsza pocisków ostrołukowych.

4. Metody i techniki badania właściwości udarowych kompozytów polimerowych

4.1. Metody doświadczalne

4.1.1. Metody wywierania udaru

Metody wywierania obciążenia udarowego w badaniu paneli kompozytowych różnią się w zależności od zakresu prędkości, dla którego badanie jest prowadzone.

Dla udarów o niskiej prędkości stosuje się urządzenia ze spadającym grotem [32-35, 53, 72, 98, 107-110]. Siłą napędową takiego układu jest grawitacja, z tego względu osiągnięta prędkość jest zależna od wysokości, z jakiej upadek się odbywa. Maksymalna prędkość, jaką można osiągnąć wynosi 4,4 m/s przy upadku z wysokości 1 metra, 6,3 m/s przy upadku z wysokości 2 metrów i 14 m/s przy upadku z wysokości 10 metrów. Takie wysokości oczywiście znacznie utrudniają stosowanie tej metody – zwykle maksymalna wysokość urządzeń wynosi 2 metry. Grot może spadać swobodnie, częściej jednak porusza się po prowadnicach, co zapewnia nad nim kontrolę. Masa grotu wraz z obciążnikami wynosi zwykle od poniżej kilograma do kilkunastu kilogramów. Impaktor może mieć wymienne wierzchołki o różnym kształcie. W celu uzyskiwania większych prędkości, w metodzie tej bywają stosowane sprężynowe bądź pneumatyczne przyspieszacze. Umożliwiają one uzyskanie prędkości do 20 m/s.

Bywają stosowane również bardziej nietypowe rozwiązania urządzeń udarowych dla niskich prędkości udaru, np. o konstrukcji wahadła [111].

Zbliżone lub większe prędkości można uzyskać zastępując grawitację urządzeniem z grotem napędzanym, najczęściej przy pomocy sprężonego powietrza [112]. Pozwala to zredukować wysokość całego urządzenia przez skrócenie drogi rozpędzania grotu, a nawet budować urządzenia w układzie poziomym, jak również osiągać większe prędkości udaru.

Następnym krokiem w tej swoistej „ewolucji” przyrządów jest swobodnie lecący grot, czy może już raczej pocisk, wystrzeliwany przy pomocy energii sprężystej, sprężonych gazów czy też reakcji spalania. Urządzenia te umożliwiają nadanie prędkości od kilkunastu m/s do kilkunastu km/s lekkiemu, kilku-kilkunasto gramowemu impaktorowi i są stosowane powszechnie do badań udarów balistycznych. Wśród urządzeń tych wyróżnić można kilka typów charakterystycznych, które przedstawiono dalej.

Wystrzeliwanie pocisków z działka gazowego, przy pomocy sprężonego powietrza (lub innych sprężonych gazów, np. azotu [5, 13, 53, 113-119] lub helu [23, 56, 118, 120-122]) jest popularną metodą wywierania udarów w obszarze sub-balistycznym, która z powodzeniem jest stosowana również w zakresie balistycznym. Umożliwia nadawanie

impaktorowi prędkości od kilkudziesięciu do kilkuset m/s i osiągnięcie szerokiego spektrum prędkości z jednego urządzenia. Działko gazowe ma postać lufy – rury, najczęściej stalowej, o długości do nawet kilku metrów, z podłączoną do niej poprzez zawór spustowy (najczęściej solenoidowy) zbiornikiem gazu pod wysokim ciśnieniem [5, 13, 23, 48, 53, 56, 94, 97, 106, 111, 113-118, 120-132]. Zawór taki powinien szybko otwierać się do pełnego przepływu, redukując opory. Jako ciekawą alternatywę spotkać można zawór dwuprzeponowy [131] – między zbiornikiem zasilającym a impaktorem znajdują się dwie przepony, każda z nich zdolna wytrzymać ciśnienie p , ale nie $2p$. Ze zbiornika zasilającego podawane jest ciśnienie bezwzględne $2p$, a między przeponami utrzymywane jest ciśnienie bezwzględne p . Otwarcie zaworu następuje poprzez przebicie obu przepon gdy ciśnienie między nimi zostaje obniżone do atmosferycznego. Możliwe są również konstrukcje z jedną przeponą [119]. W celu zwiększenia stosunku siły tarcia do masy impaktora, jak również w celu zmniejszenia tarcia impaktora o lufę, stosowane bywają oddzielające się saboty z lekkich materiałów [53, 106, 123, 128]. Jednym z ciekawszych zastosowań działka gazowego jest wykorzystanie go do rozpędzania kulek lodowych symulujących grad [13, 127].

Zdarza się również użycie do badań karabinków pneumatycznych, tj. popularnych wiatrówek [110].

Specyficzna metoda przyspieszania impaktorów stosowana jest w przypadku uderzeń hiperszybkich: tzw. two-stage light gas gun, czyli dwustopniowe działko pracujące na gazach lekkich (wodór, hel) [133]. Pozwala ono na uzyskanie bardzo wysokich prędkości, rzędu nawet kilkunastu km/s co pozwala na badanie zderzeń hiperszybkich dla techniki kosmicznej [16, 134] – można tu wymienić chociażby LGG (Light Gas Gun) z University of Kent w Canterbury [135], White Sands Test Facility (WSTF) Remote Hypervelocity Test Laboratory (RHTL) [136] czy Inhibited Shaped Charge Launcher (ISCL) z Southwest Research Institute [137]. W dwustopniowym działku wybuch materiału miotającego (proch, mieszanina propanu z powietrzem itp.) napędza do wysokiej prędkości tłok poruszający się w cylindrze. Cylinder między tłokiem a zwężającą się dyszą wypełniony jest lekkim gazem – wodorem lub helem – który jest sprężany przez poruszający się tłok do bardzo wysokich ciśnień (rzędu GPa). Dysza zamknięta jest przeponą, którą przerywa odpowiednio wysokie ciśnienie. Po przerwaniu przepony, gaz lekki pod ekstremalnie wysokim ciśnieniem rozpędza impaktor wzdłuż prowadnicy (lufy) do prędkości rzędu km/s. Możliwe jest stosowanie impaktorów o różnej masie i kształcie oraz regulacja prędkości wylotowej impaktora.

Innym stosowanym sposobem napędzania pocisku w lufie jest reakcja spalania – bądź to gazów palnych, np. propanu, bądź też ładunku miotającego (prochu strzelniczego) lub

nawet materiałów wybuchowych. Również w tej metodzie istnieje możliwość znacznej regulacji prędkości uzyskiwanych z jednego urządzenia poprzez zmianę ilości materiału miotającego. Stosowane bywają urządzenia udarowe napędzane prochem strzelniczym, ale nie będące faktyczną bronią palną [31, 40-41, 87, 138-142]. Również w tej metodzie miotania możliwe jest stosowanie impaktorów osadzonych w odrzucanym sabocie [142].

Natomiast najprostszą metodą badań odporności balistycznej jest użycie prawdziwej broni palnej wystrzeliwującej prawdziwe pociski. Jest to dość popularna forma przeprowadzania udarów [20, 28, 36, 67, 143-148]. Również w tej metodzie możliwa jest regulacja prędkości pocisku poprzez zmianę ilości ładunku miotającego w łusce naboju [143, 146-147].

Oprócz metod zakładających bezpośrednie uderzenie impaktora w badany obiekt, stosowana jest również metoda zwana rozdzielonym prętem Hopkinsona [7, 30, 129, 149]. W metodzie tej próbka umieszczana jest bezpośrednio między dwoma prętami (stykając się z nimi) wyposażonymi w tensometry. Impaktor uderza w koniec pierwszego pręta i wywołuje w nim falę sprężystą, która biegnie do próbki i oddziałuje na nią, a następnie przenosi się na drugi pręt połączony z wychwytem pędu [150]. Po modyfikacji, metoda ta umożliwia wywarcie nie tylko obciążeń ściskających, ale i rozciągające [129, 151].

4.1.2. *Metody pomiaru parametrów udaru*

Trudno jest otrzymać pełen obraz zachowań kompozytów w czasie udaru, jeśli w trakcie zdarzenia udarowego nie są prowadzone żadne pomiary. Do najczęściej mierzonych parametrów udarów należą: prędkość udaru, siły działające na impaktor oraz siły działające na próbkę.

Prędkość w zdarzeniach udarowych może być mierzona zarówno przed udarem, po perforacji celu jak i w trakcie samego udaru. Ta ostatnia możliwość jest najbardziej obiecująca, gdyż pozwala na wykreślenie historii prędkości w trakcie zdarzenia udarowego, a co za tym idzie, pozwala na wgląd w pochłanianie i dyssypację energii udaru przez kompozyt. W zależności od metody wywierania udaru, różne metody pomiarów prędkości są dostępne.

Historycznie, pierwszą metodą pomiaru prędkości impaktora uderzającego w cel było wykorzystanie wahadła balistycznego – znana masa zawieszona na linie o znanej długości, której wychylenie po uderzeniu pocisku (wynikające z zasady zachowania pędu) się mierzy. Obecnie metoda ta jest już rzadko, ale stosowana [27, 130, 152].

W metodzie spadającego, a często również napędzanego grotą, położenie impaktora może być mierzone kontaktowo w sposób ciągły przed, w trakcie i po udarze. Prędkość udaru zostaje obliczona jako pochodna położenia impaktora po czasie. W metodach tych najczęściej stosuje się jednak impaktor wyposażony w przetwornik siły lub przyspieszenia, albo w tensometr. Mierząc siły lub przyspieszenie działające na grot, możliwe jest obliczenie historii prędkości układu w trakcie zdarzenia udarowego [22, 32-34, 53, 72, 98, 108-109, 112, 153]. Tą samą metodę można wykorzystać przy udarach za pomocą wahadła [111].

Sprawa komplikuje się przy przejściu do metod „strzeleckich”. Kontaktowy pomiar położenia jest niemożliwy. Można natomiast wyposażyć pocisk w przyrządy pomiarowe – czy to w akcelerometr czy też w tensometr. Problemem jest natomiast transmisja danych z przyrządu pomiarowego. Możliwe jest zastosowanie połączenia przewodowego – przewód jest w tym wypadku zwinięty w lufie i rozwija się za lecącym pociskiem – ale tylko dla stosunkowo niskich prędkości. Powyżej około 50 m/s przewód wykazuje tendencję do zrywania się, co powoduje utratę danych [68, 153].

Dla prędkości powyżej 50 m/s stosowane metody muszą być całkowicie bezkontaktowe. Do częściej stosowanych metod ciągłego lub dyskretnego pomiaru prędkości bezpośrednio, bądź też położenia należą: superszybka fotografia, chronograf, metoda indukcji elektromagnetycznej oraz metoda interferometrii optycznej [68, 153].

Spośród wymienionych z całą pewnością najszerzej stosowana jest metoda chronograficzna [31, 45, 48, 53, 56, 68, 94, 102, 106, 111, 114-116, 118, 120-121, 124, 130-132, 140, 147-148, 153-155]. W metodzie tej stosuje się kilka bramek optycznych, które mierzą prędkość pocisku najczęściej tuż przed uderzeniem w cel i zaraz po perforacji celu. Wadą tej metody jest niemożność uzyskania historii prędkości w trakcie zderzenia. Zaletą jest niska cena oprzyrządowania.

Ze względu na nieprzewidywalny tor lotu impaktorów po penetracji celu, do pomiaru prędkości po przebiciu stosowane bywają, zamiast ramek optycznych, kontaktowe bramki elektryczne, w których impaktor powoduje zwarcie obwodu [56, 156].

Pozostałe metody pozwalają na dokonywanie pomiarów w trakcie zderzenia. Fotografia superszybka [31, 117, 119, 121, 127, 131-132, 154, 156-157] polega na wykonywaniu zdjęć z bardzo wysoką częstotliwością. Metoda elektromagnetyczna [66, 87] mierzy prąd wzbudzany w cewce w trakcie przelotu ferromagnetycznego pocisku, a w metodzie interferometrii optycznej wykorzystuje się efekt Dopplera w świetle laserowym odbitym od pocisku [68, 153].

Najciekawszą i zarazem najprostszą metodą ciągłego pomiaru położenia impaktora w trakcie zdarzenia udarowego jest metoda przedstawiona przez zespół badaczy z Grupy Kompozytów Wydziału Metali i Inżynierii Materiałowej oraz Inżynierii Wodnej i Lądowej Uniwersytetu Kolumbii Brytyjskiej. W metodzie nazwanej przez nich ELVS (Enhanced Laser Velocity System – udoskonalony laserowy system pomiaru prędkości) poruszający się pocisk sukcesywnie blokuje i odblokowuje kurtynę światła laserowego, a związana z tym zmiana całkowitej jasności jest mierzona i przekształcana w krzywą położenia od czasu. Metody tej można również użyć do pomiaru odkształcenia próbki w czasie udaru [126, 153].

Siły działające na pocisk mierzy się przy pomocy tensometrów lub przyspieszeniomierzy wbudowanych w pocisk, jak wspomniano wyżej. Można w ten sposób uzyskać historię obciążeń działających na pocisk, a pośrednio historię prędkości i energii pochłoniętej. Siły działające na próbkę mierzy się zwykle umieszczając tensometry w podporach podtrzymujących próbkę. Możliwe jest również wykorzystanie interferometrii optycznej. Do rejestrowania ruchu tylnej powierzchni próbki, poruszającej się w trakcie zderzenia, możliwe jest również wykorzystanie laserowych lub optycznych przetworników położenia oraz interferometrii optycznej [127, 153]. Na etapie przygotowania materiałów do badań, w przyszłych próbkach umieszczone mogą być włókna optyczne z siatkami Bragga, które pozwalają na monitorowanie odkształceń kompozytu w sposób ciągły [110].

4.1.3. *Metody oceny uszkodzeń poudarowych*

Ważnym zagadnieniem, szczególnie dla materiałów konstrukcyjnych, jest ocena uszkodzeń jakie dokonały się w trakcie udaru oraz pozostała wytrzymałość materiału.

Uszkodzenia laminatu poddanego udarowi balistycznemu mogą mieć postać małego otworu po perforacji oraz dużego obszaru zdelaminowanego. Otwór po perforacji jest zagrożeniem drugorzędnym, ze względu na stosunkowo niewielkie rozmiary, jak również z powodu znacznie ważniejszego zdarzenia, jakim jest sam fakt wystąpienie perforacji. Natomiast delaminacja zachodzi również w podczas zdarzeń, w trakcie których nie nastąpiło przebicie i powoduje istotne obniżenie zdolności do przenoszenia obciążeń po udarze.

Oprócz oceny rozległości uszkodzeń oraz oceny wytrzymałości pozostałej, często prowadzi się wizualną i fotograficzną inspekcję uszkodzeń widocznych na zewnątrz kompozytu. Prowadzi się również wizualną lub mikroskopową inspekcję uszkodzeń w przekroju laminatu [20, 23, 25, 28, 30-31, 49, 55, 57, 71, 79, 81, 89, 102, 106, 110, 115, 117-118, 121, 127, 139, 155, 158-163]. Laminat w rejonie uszkodzonym zostaje przecięty z użyciem piły, strumienia wody lub lasera. Powstały przekrój może być następnie szlifowany

i polerowany, czasami po zainkludowaniu w żywicy w celu minimalizacji uszkodzeń przy obróbce. Żywica do inkluzji bywa dodatkowo barwiona, by łatwo było odróżnić ją od żywicy matrycy kompozytu. Przekroje mogą być poddane oględzinom organoleptycznym, fotografowane w skali makro lub obserwowane i fotografowane pod mikroskopem optycznym bądź nawet skaningowym mikroskopem elektronowym.

Kim i Sham [81] stosują również oryginalną metodę skaningowej mikroskopii akustycznej (SAM), pozwalającą na obrazowanie pęknięć i delaminacji bez niszczącej obróbki.

4.1.3.1. Ocena rozległości uszkodzeń

Obszar zdelaminowany jest tym większy, im większa energia udaru. Również cechy wzmocnienia mają znaczący wpływ na rozległość uszkodzeń, jak wspomniano już wcześniej. Do określania rozległości obszaru uszkodzonego w wyniku udaru wykorzystuje się zwykle jedną z szeregu metod nieniszczących (NDI – non-destructive investigation).

Jedną z rozpowszechnionych metod szacowania rozmiaru obszaru delaminacji opiera się na zasadzie optycznej analizy obrazu, czy to okiem badacza czy przy pomocy urządzeń elektronicznych. Bardziej obiektywną metodą jest cyfrowa analiza obrazu, którą poprzedza bądź to wykonanie cyfrowej fotografii, bądź użycie skanera [25, 34, 36, 54-56, 72, 80, 82, 90, 92, 98-99, 102, 112, 121, 148, 164-165]. Optyczna analiza uszkodzeń poprzedzona może być użyciem barwnego lub fluorescencyjnego penetranta. Alternatywnie, obszary w widoczny sposób uszkodzone mogą zostać obrysowane przez badacza. Metoda optyczna pozwala jedynie na oszacowanie całkowitej rozległości uszkodzeń w rzucie na powierzchnię, w zasadzie bez rozbicia na poszczególne warstwy. Powierzchnię widocznego obszaru uszkodzeń można zmierzyć metodą planimetrowania lub zliczania cyfrowego.

Bardzo rozpowszechnione jest również użycie metod defektoskopii ultradźwiękowej ze sprzężeniem powietrznym lub wodnym [23, 32-34, 65, 70-71, 76, 83-84, 86-87, 89, 93-94, 101, 110-111, 114, 127, 144-145, 161, 166-170] – zwykle uzyskuje się tzw. C-scan – płaski rzut na powierzchnię równoległą do powierzchni laminatu. Stosowane również bywają B-scan (rzadko) oraz A-scan (najrzadziej). Metoda ultradźwiękowa teoretycznie pozwala określić głębokość położenia uszkodzeń, ale przy większych grubościach następuje rozproszenie fal dźwiękowych i utrata sygnału. Niehomogeniczność kompozytów znacząco wpływa na rozproszenie fal dźwiękowych. Dodatkowym ograniczeniem jest długość fali – uszkodzenia o rozmiarach mniejszych od długości fali są trudne do wykrycia. W celu przewyciężenia tych ograniczeń powstała metoda nieliniowej spektroskopii fal sprężystych

(NEWS - Nonlinear Elastic Wave Spectroscopy). Metoda ta wykorzystuje jeden z dwóch nieliniowych efektów falowych: w odmianie NRUS (Nonlinear Resonant Ultrasound Spectroscopy) próbkę wzbudza się falą sinusoidalną w stan rezonansu i rejestruje przesunięcie częstotliwości a w metodzie NWMS (Nonlinear Wave Modulation Spectroscopy) próbkę wzbudza się falami o dwóch częstotliwościach rejestruje się modulację częstotliwości spowodowaną drganiami w uszkodzonym materiale [171].

Metoda optyczna i ultradźwiękowa dają zbliżone rezultaty w przypadku stosunkowo przejrzystych laminatów wzmocnionych włóknem szklanym. W przypadku kompozytów wzmocnionych włóknem węglowych, ze względu na jego nieprzejrzystość, obszar uszkodzony wykazywany metodą ultradźwiękową jest znacząco większy niż obserwowany optycznie. Metoda ultradźwiękowa nie jest wiarygodna w przypadku kompozytów wzmocnionych włóknem krótkim [98].

Wśród innych, rzadziej stosowanych metod znajduje się również metoda rentgenogramu (zwykle wspomaganego użyciem penetranta z kontrastem rentgenowskim) [76, 104, 160, 164, 172-173] oraz rozwojowa obecnie metoda impulsowo-termograficzna [71]. W tej ostatniej próbka jest impulsowo nagrzewana, a kamera termowizyjna rejestruje obraz emitowanego promieniowania podczerwonego. Emisja z rejonów uszkodzonych jest wyraźnie odmienna niż z nieuszkodzonego kompozytu.

Zhang i Richardson [82, 169] zastosowali nowatorską metodę interferometryczną ESPI (Electronic Speckle Pattern Interferometry) – w próbce zostają wzbudzone drgania, które wpływają na wzór plamek interferencyjnych na oświetlonej laserem próbce.

W lotnictwie cywilnym ciągle jeszcze powszechnie stosowana jest prymitywna metoda detekcji i oceny rozległości delaminacji metodą opukiwania kompozytu moneta. Rejon delaminacji wydaje inny odgłos niż nieuszkodzony materiał, co wyćwiczone ucho inspektora jest w stanie wychwycić.

Do określenia wielkości uszkodzeń poudarowych w kompozycie stosowana bywa metoda rozdzielania i zdejmowania poszczególnych warstw laminatu. Jest to metoda niszcząca. Pozwala ona na poznanie rozległości uszkodzeń w poszczególnych warstwach. Uszkodzenia często nasycy się uprzednio barwnym penetrantem w celu uwidocznienia uszkodzeń [76, 174].

4.1.3.2. Ocena wytrzymałości pozostałej uszkodzonego kompozytu

Istotną kwestią jest jak udar i spowodowane przezeń uszkodzenia wpływają na zdolność do przenoszenia obciążeń przez laminowany panel – innymi słowy, jaka jest jego wytrzymałość pozostała.

Badania wytrzymałości poudarowej kompozytów są stosunkowo często przeprowadzane dla udarów o niskiej prędkości, natomiast rzadko po udarach balistycznych. Jednocześnie świadomie wykorzystuje się kompozyty łatwo ulegające delaminacji jako pancerze [10].

W celu oszacowania poudarowej zdolności do przenoszenia obciążeń statycznych często używa się testów quasi-statycznych przeprowadzanych na próbkach poddanych udarowi (lub próbkach z nich wyciętych). Kwestia właściwego sposobu quasi-statycznego obciążania próbek po udarze jest kwestią sporną. W zależności od typowych warunków pracy przewidzianych dla badanego materiału, próbki mogą być poddawane próbie rozciągania [36, 49, 80, 111, 113, 156, 159, 166, 175], ściskania [19, 22, 24, 49, 72, 76, 84- 87, 104, 111, 125, 161, 165, 167-168, 170, 174, 176-179], zginania [35, 67, 82, 84, 159, 180] lub indentacji [159]. Uszkodzenia udarowe redukują przede wszystkim wytrzymałość na ściskanie. Ich wpływ na wytrzymałość na rozciąganie jest mniej znaczący – w szczególności bardzo niewielki będzie wpływ delaminacji. Ponieważ wytrzymałość na ściskanie jest istotna w przypadku wielu konstrukcji w przemyśle lotniczym, przemysł ten opracował metodę zwaną „ściskaniem po udarze” (CAI – compression after impact; ISO 18352:2009). W próbie tej uszkodzona próbka kompozytu jest ściskana, ale jest zabezpieczona przez uchwyty przed globalnym wyboczeniem. Próba zginania jest prostsza do przeprowadzenia niż próba ściskania, nie wymaga specjalnego wyposażenia i nie jest obciążona niepewnościami związanymi z próbą ściskania [47]. Wyniki są przedstawiane jako pozorne wytrzymałości próbek jako całości [22, 35-36, 47, 67, 72, 76, 80, 82, 84, 86-87, 167, 176-177, 180].

Oprócz quasi-statycznych prób poudarowych, spotyka się również powtórny udar w miejscu wcześniejszego udaru [34, 35, 54, 173] lub nawet badanie udarowości wg Charpy’ego próbek wyciętych z obszaru uszkodzonego [36, 80]. Badania poudarowe mogą obejmować również próby zmęczeniowe [113].

Badania wytrzymałości poudarowej bywają połączone z badaniami emisji akustycznej. Pozwala to na częściową ewaluację charakteru i momentu uszkodzeń powstających w kompozytach poddanych uprzednio udarowi, w tym na określenie momentu powstawania znaczących uszkodzeń [159]. Pewne wnioski o charakterze uszkodzeń pozwala

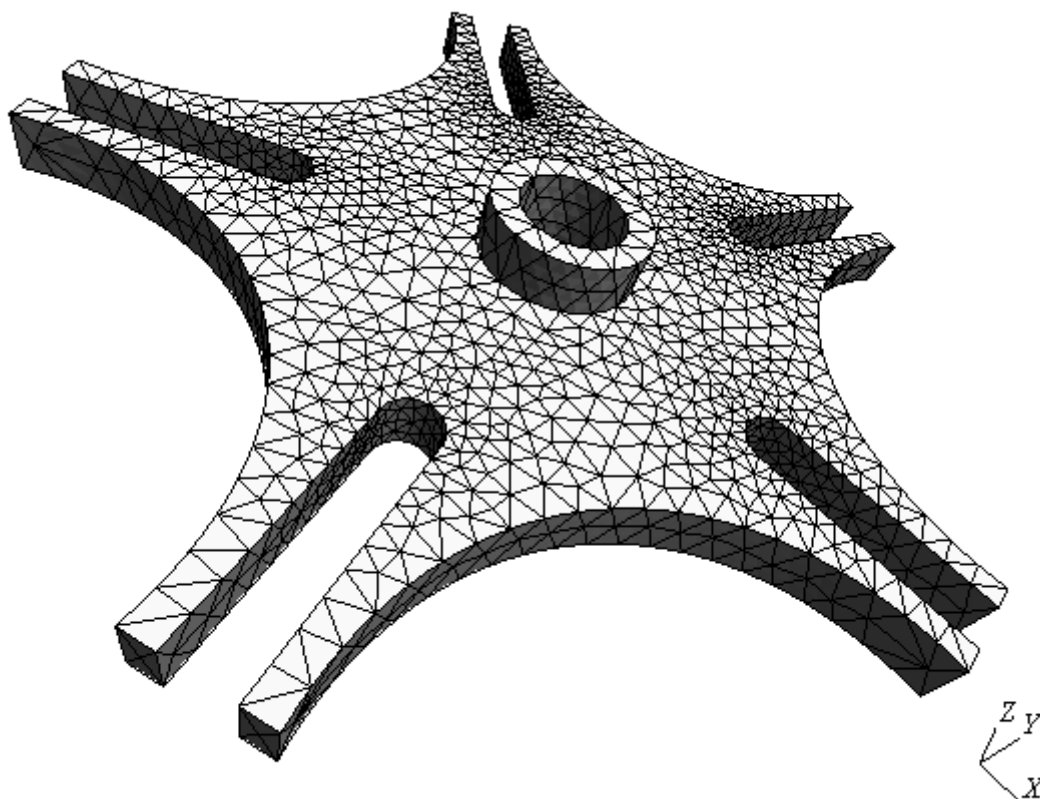
wyciągnąć również kształt krzywej zależności naprężenie-odkształcenie w trakcie poudarowego obciążania kompozytu.

4.2. Metody numeryczne

Podejście to możliwe stało się dzięki rozwojowi komputerów o szybko rosnącej mocy obliczeniowej – kiedyś komputery, które podołałyby ilości niezbędnych obliczeń znajdowały się jedynie w ośrodkach obliczeniowych, dziś komputer stojący na przeciętnym biurku umożliwia analizę niezbyt skomplikowanych przypadków.

Metoda Elementów skończonych polega na przekształceniu ośrodka ciągłego (continuum) w zbiór dyskretny i rozwiązaniu zagadnienia (w postaci układu równań) dla uzyskanego zbioru (rys. 11).

W MES, wprowadza się do pamięci komputera układ badany, który zostaje podzielony na odpowiednie, powiązane ze sobą elementy. Możliwe jest tworzenie elementów różniących się typem i właściwościami, tak by oddać jak najlepiej właściwości rzeczywistego układu. Zachowanie poszczególnych elementów zależy od zadanych warunków brzegowych i zależności opisujących właściwości układu.



Rys. 11 Przykład przekształcenia continuum w zbiór dyskretny w MES

Podstawową trudnością w tym podejściu jest właśnie znalezienie odpowiedniej zależności analitycznej, opisującej zachowanie materiału. Podejście MES zazębia się w tym miejscu z podejściem analitycznym, jednak jest prostsze, gdyż zależności mają opisywać tylko jeden aspekt układu, np. właściwości pojedynczej fazy czy powiązanie między dwoma fazami, a nie ogół zagadnienia łącznie.

Symulacja numeryczna pozwala na względnie łatwe przeprowadzenie wielu eksperymentów przy zmiennych parametrach, w czym stanowi znakomite uzupełnienie analitycznego podejścia do projektowania właściwości. Eksperymenty te wiążą się z mniejszymi kosztami niż doświadczenia na rzeczywistych próbkach i rzeczywistych urządzeniach, stanowią więc atrakcyjną alternatywę dla ekstensywnych badań empirycznych. MES umożliwia również znacznie większą kontrolę nad badanymi parametrami, niż możliwe jest to w niektórych wypadkach w rzeczywistości.

Nadal jednak, podobnie jak w metodach analitycznych, występuje ryzyko znacznych rozbieżności między symulacją a rzeczywistym doświadczeniem.

4.3. Metody analityczne

Podejście analityczne wymaga opracowania możliwie dokładnego modelu fizycznego materiału. Model ten powinien stanowić dogłębną analizę badanego zjawiska, w tym przypadku udaru, wraz z wyprowadzeniem wszystkich, a w każdym razie najistotniejszych dla dokładności modelu, zależności między elementami układu oraz zachowaniu elementów układu w czasie.

Dla właściwości udarowych najważniejszymi analizowanymi zagadnieniami są zachowania dynamiczne, ze szczególnym uwzględnieniem przemian energii w czasie udaru i jej propagacji [9]. Parametrami w tej analizie są cechy materiałowe, przestrzenne i dynamiczne układu.

Jak łatwo się domyśleć, stopień skomplikowania dobrego modelu jest bardzo wysoki, a jego stworzenie bardzo praco- i czasochłonne. Nawet bardziej czasochłonne jest rozwiązanie skomplikowanego modelu dla określonego przypadku, co wiąże się często z podzieleniem całego czasu zdarzenia na wiele krótkich interwałów, dla których kolejno wykonuje się wszystkie obliczenia [9]. Stąd obecnie najczęściej do tego zadania wykorzystuje się komputery. Mimo tego udogodnienia w fazie obliczeń, opracowanie samego modelu jest skomplikowanym zadaniem i stosunkowo niewielu naukowców podejmuje się tego zagadnienia i z reguły analizuje jedynie proste, dobrze poznane przypadki.

Nawet najbardziej złożone modele analityczne opisują rzeczywiste zachowanie materiału tylko z ograniczoną dokładnością, co wykazują badania empiryczne. Należy więc ostrożnie podchodzić do przewidywania rzeczywistych zjawisk wyłącznie na podstawie modelu analitycznego.

5. Nieniszczące badania kompozytów z użyciem promieniowania elektromagnetycznego w paśmie terahercowym

Nowa metoda nieniszczących badań kompozytów polega na użyciu promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwościach terahercowych [181-185]. Metoda ta nazywana jest również spektroskopią terahercową w domenie czasu (terahertz time domain spectroscopy, TDS) [181].

Promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości teraherców plasuje się pomiędzy daleką podczerwienią a mikrofalami. Do niedawna nie było użytecznych emiterów fal w tym oknie. W nieniszczących badaniach materiałów stosuje się zwykle metodę odbiciową – nadajnik i odbiornik znajdują się po tej samej stronie materiału. Stosuje się falę ciągłą lub pojedyncze impulsy falowe, rejestrując czas powrotu odbicia – czas ten powiązany jest w prosty sposób (przez prędkość światła) z głębokością położenia powierzchni, która spowodowała odbicie. Powierzchnie te to zwykle granice pomiędzy substancjami o różnym współczynniku względnej przenikalności elektrycznej. Metoda terahercowa umożliwia wykrywanie w kompozycie wad i uszkodzeń takich jak pustki, pęcherze, delaminacje i inne uszkodzenia mechaniczne oraz uszkodzenia termiczne. Ograniczeniem metody jest jej rozdzielczość – falam elektromagnetycznym o częstotliwości rzędu 10^{12} - 10^{13} Hz odpowiadają długości fal rzędu 0,1-1 mm. Wielkość obrazowanych defektów nie może być mniejsza od tego poziomu. Kolejnym ograniczeniem, przynajmniej na chwilę obecną, jest procedura uzyskiwania obrazów – badany obiekt jest skanowany rastrowo, punkt po punkcie, co jest bardzo czasochłonne i dodatkowo ogranicza rozdzielczość obrazowania. Ograniczenie to zostałoby wyeliminowane, gdyby powstała kamera zdolna do tworzenia jednocześnie całych obrazów, ale pozostaje to w sferze niezrealizowanych dotąd pomysłów.

Promieniowanie terahercowe jest zwykle uważane za całkowicie niegroźne dla zdrowia, a przez to zdecydowanie bardziej przyjazne dla użytkownika od promieniowania rentgenowskiego. Istnieją jednak doniesienia, że również promieniowanie terahercowe nie pozostaje bez wpływu na organizmy żywe [186].

6. Zagadnienie modyfikacji właściwości udarowych żywic reaktywnych

6.1. Historia modyfikacji *właściwości udarowych żywic reaktywnych*

Żywice reaktywne (utwardzalne), stosowane jako matryce (osnowy) w kompozytach polimerowych, są niestety po usieciowaniu zwykle kruchymi ciałami stałymi. Powoduje to, że pod wpływem obciążeń ulegają kruchemu pękaniu. Jest to kwestia szczególnie istotna w przypadku obciążeń dynamicznych, w tym udarowych.

Od lat 60-tych XX wieku, m.in. w celu poprawy udarowości, do żywic poliestrowych stosuje się dodatki poliestrowych żywic elastycznych. Ich gęstość sieciowania jest wydatnie niższa niż w przypadku żywic konstrukcyjnych, co zwiększa elastyczność i zmniejsza podatność na pękanie [187-189].

Od lat 70-tych XX wieku do poprawy odporności na pękanie i udarowości żywic epoksydowych stosowane są dodatki ciekłych kauczuków reaktywnych (m.in. [104, 190-207]). Jest to obecnie często stosowana metoda poprawy właściwości żywic epoksydowych, w tym udarowości i wytrzymałości poudarowej [81]. Nawiązując do tego sukcesu, pojawiły się próby modyfikacji ciekłymi kauczukami reaktywnymi również innych rodzajów żywic: fenolowo-formaldehydowych [208] oraz poliestrowych i winyloestrowych. Dla tych ostatnich pierwsze doniesienia pochodzą z lat 80-tych XX w. (m.in. [209-211]).

W latach 90-tych XX wieku oraz w początku wieku XXI, oprócz ciekłych kauczuków reaktywnych, do modyfikacji wiązkości (ang. toughness) i udarowości żywic reaktywnych stosowane są również inne substancje, np. polimery termoplastyczne [104], polimery hiperrozgałęzione (HBP – hyperbranched polymers) [199, 212-213] czy siloksany [199] do modyfikacji żywic epoksydowych, poliestrowo-epoksydowe hybrydowe lub wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (HPN – hybrid polymer networks, IPN – interpenetrating polymer networks) [214-215] czy kopolimery blokowe nienasyconych poliestrów i butadienu [216], wreszcie poliestrourietany [217] albo izocyjaniany [218] do modyfikacji żywic poliestrowych.

Dodatki modyfikatorów mogą nie tylko podwyższyć wiązkość żywicy i zwiększyć jej udarowość, ale również ograniczyć spadek poudarowej wytrzymałości pozostałej [104].

6.2. Modyfikacja żywicy poliestrowej żywicą elastyczną

Żywice elastyczne po usieciowaniu zachowują giętkość i wykazują duże wydłużenie względne przy zerwaniu. Elastyczność uzyskiwana jest przez zwiększenie odstępów między wiązaniami nienasyconymi oligoestru, a więc między punktami usieciowania żywicy po utwardzeniu. Nie każda żywica o małym stopniu nienasyconienia wykazuje elastyczność. Cechę tę wykazują poliestry powstałe z kwasów i glikoli o długich łańcuchach alifatycznych, ewentualnie glikoli z mostkami eterowymi: dipropylenowego, dietylenowego lub trietylenowego, poli(glikolu etylenowego) i poli(glikolu propylenowego). Uzyskuje się w ten sposób żywice o wydłużeniu przy zerwaniu wynoszącym do 300% [187].

Żywice elastyczne mieszane są z konstrukcyjnymi żywicami poliestrowymi. Powstałe kompozycje cechują się wydłużeniem przy zerwaniu na poziomie 3-10%. Kompozyty wykonane z takich kompozycji wykazują poprawę udurowienia. Z drugiej jednak strony, dodatek żywicy elastycznej obniża moduł sprężystości, wytrzymałość na ściskanie, twardość i odporność termiczną takiej kompozycji [188].

6.3. Modyfikacja żywicy poliestrowej kauczukami

Zbiorczo zagadnienie modyfikacji żywic poliestrowych z użyciem ciekłych kauczuków reaktywnych omówione jest w dwóch artykułach w „Polymeric Materials Encyclopedia” [219-220].

Istnieje kilka metod modyfikacji żywic poliestrowych i winyloestrowych z użyciem ciekłych kauczuków reaktywnych. Pierwszą z nich, chyba najczęściej stosowaną, jest rozpuszczenie kauczuku w ciekłej żywicy [209-211, 219-225]. Do żywic poliestrowych stosuje się najczęściej ciekłe kauczuki reaktywne z winylowymi lub epoksydowymi grupami końcowymi ze względu na ich większą kompatybilność z żywicą [209-211, 220-222]. Kauczuki te powinny się rozpuszczać w ciekłej żywicy i wytrącać w trakcie reakcji sieciowania w postaci mikrometrycznych wydzielen – ich wielkość znacząco wpływa na właściwości mechaniczne [209-211]. Drugą, pojawiającą się stosunkowo często w literaturze drogą jest kopolimeryzacja blokowa poliestrów nienasyconych i ciekłych kauczuków reaktywnych [223, 226].

Modyfikacja ciekłymi kauczukami ma za zadanie poprawić odporność na kruche pękanie (ang. toughness) [209-211, 219-223, 226]. Poprawa ta może nastąpić dzięki jednemu z kilku mechanizmów, m.in. kawitacji lub tworzeniu mostków elastomerowych [220]. Efekt

ten stopniowo zanika wraz ze wzrastającą szybkością odkształcania i w zasadzie nie obserwuje się go w przypadku zjawisk udarowych [210, 227].

Z ekonomicznego punktu widzenia korzystne byłoby wykorzystanie stałych kauczuków, stosowanych do produkcji mieszanek gumowych w przetwórstwie gumy. Są one znacznie tańsze i dostępne w większych ilościach niż ciekłe kauczuki reaktywne dzięki czemu koszty modyfikacji taniej żywicy poliestrowej mogłyby być niskie. Problemem może być ich ograniczona kompatybilność z poliestrem. Kompatybilność wzrasta wraz ze zmniejszaniem ciężaru cząsteczkowego kauczuku [221].

Część doświadczalna

7. Cel i zakres pracy doświadczalnej

Celem pracy było przeprowadzenie badań określających wpływ struktury i zawartości wzmocnienia szklanego oraz wpływ różnych modyfikacji żywicy poliestrowej w laminatach poliestrowo-szklanych na rozległość i charakter pola uszkodzeń powstałych w wyniku udaru balistycznego o znanej energii jak również na wytrzymałość pozostałą uszkodzonego w ten sposób materiału kompozytowego. Umożliwi to optymalne projektowanie materiału uwzględniające odporność na udar balistyczny.

W zakres pracy doświadczalnej wchodziło:

- Wytworzenie laminatów poliestrowo szklanych z różnymi typami wzmocnień szklanych z konstrukcyjną żywicą poliestrową Polimal 109-32K i różnymi jej modyfikacjami. Laminaty wytwarzano metodą Resin Transfer Moulding, obecnie szeroko stosowaną w przemyśle lotniczym i samochodowym, uważaną za rozwojową, a która jest już stosowana w Polsce.
- Opracowanie metodyki przeprowadzania udaru szybkiego, charakteryzacji uszkodzeń i określania wytrzymałości pozostałej laminatów.
- Budowa stanowiska do badań udarowych
- Charakteryzacja użytych wzmocnień i matryc polimerowych, badania mechaniczne uzyskanych laminatów, przeprowadzenie badań udarowych, analiza rozległości i charakteru uszkodzeń, określenie wytrzymałości pozostałej w laminatach po udarze.
- Opracowanie wyników eksperymentów i modelu empirycznego je opisującego.

W pracy badano wpływ różnych rodzajów wzmocnień (maty pętlicowej, tkanin rovingowych o różnych gramaturach i tkaniny z jedwabiu szklanego) i uelastyczniającej modyfikacji żywicy na właściwości udarowe laminatów. Kompozycje żywiczne modyfikowane badano w postaci ciekłej oraz w postaci odlewów i na tej podstawie wytypowano najbardziej obiecujące modyfikacje, których użyto następnie do wykonania kompozytów. Badaniu poddano zarówno kompozyty o różnych strukturach wzmocnienia jak i kompozyty wykonane z użyciem wytypowanych osnów modyfikowanych. Te dwie grupy czynników były badane niezależnie od siebie, w postaci planu ortogonalnego.

Badania przy zmiennej strukturze wzmocnienia objęły porównanie wyników przy różnych zmiennych:

- przy zbliżonej zawartości maty pętlcowej i tkaniny rovingowej o zbliżonych gramaturach;
- tkaniny rovingowej przy dwóch zawartościach (grubość laminatu stała);
- przy zbliżonej zawartości, tkanin rovingowych o różnych gramaturach (tzn. porównanie mniejszej liczby warstw tkaniny o większej gramaturze z większą liczbą warstw o mniejszej gramaturze);
- przy zbliżonej zawartości, tkaniny rovingowej i z jedwabiu szklanego o zbliżonych gramaturach.

Badania przy zmiennej modyfikacji osnowy objęły badanie trzech rodzajów modyfikacji, w postaci dodatku:

- żywicy elastycznej,
- kauczuków stałych,
- ciekłego kauczuku reaktywnego z epoksydowymi grupami końcowymi,
- ciekłego kauczuku reaktywnego z winylowymi grupami końcowymi.

8. Materiały użyte do badań

8.1. Żywice i modyfikatory

Żywicą podstawową w badaniach była żywica poliestrowa Polimal 109-32K produkcji Z.Ch. „Organika Sarzyna” w Nowej Sarzynie. Jest to, zgodnie z deklaracją producenta, żywica ortoftalowa, konstrukcyjna, sztywna, do zastosowania na laminaty i polimerobeton. Żywica ta otrzymywana jest z 20% wagowych bezwodnika kwasu maleinowego, 30% wagowych bezwodnika kwasu ftalowego i 50% wagowych glikolu 1,2-propylenowego. Rozpuszczalnikiem dla oligomerycznych poliestrów ortoftalowych jest w przypadku tej żywicy styren.

Do utwardzania żywicy użyto nadtlenkowego inicjatora kopolimeryzacji rodnikowej Metox 50R (główny składnik czynny: nadtlenek metyloetyloketonu) produkcji zakładów Oxytop sp. z o.o. Przyspieszaczem reakcji był roztwór 2-etyloheksanianu kobaltu, zawierający 10% aktywnego kobaltu produkcji firm ILT.

Tabela 1

Typowe właściwości żywicy Polimal 109-32 K wg informacji technicznej producenta (terminologia i pisownia oryginalne)

| | | |
|---|-------------------|---------|
| Lepkość (w 25°C) wg DIN 53015 | mPa s | 230-290 |
| Czas żelowania (25°C)* wg ISO 2535 | min | 13-20 |
| Wytrzymałość na zginanie wg ISO 178 | MPa | 100 |
| Wytrzymałość na rozciąganie wg ISO 527 | MPa | 50 |
| Moduł rozciągania wg ISO 527 | MPa | 3900 |
| Udarność, min. wg ISO 179 | kJ/m ² | 8 |
| Odporność termiczna wg ISO 75 | °C | 60 |
| Twardość Barcola wg ASTM D 2583 | °B | 40 |

*czas żelowania z: 0,4% przyspieszacza kobaltowego 1%Co oraz 2% (MEKP) Luperox K-1

Żywica podstawowa była stosowana jako niemodyfikowana, albo modyfikowano ją dodatkiem żywicy elastycznej bądź kauczuków. Podjęto próby modyfikacji żywicy z użyciem kauczuków stałych stosowanych w przemyśle gumowym. Po ich niepowodzeniu użyto ciekłych kauczuków reaktywnych.

Tabela 2

Typowe właściwości żywicy Polimal 150 wg informacji technicznej producenta (terminologia i pisownia oryginalne)

| | | |
|--|-------|-----------|
| Lepkość, 25°C wg. DIN 53015 | mPa s | 300 - 400 |
| Czas żelowania(25°C)* wg. ISO 2535 | min | 30-40 |
| Wytrzymałość na rozciąganie wg. ISO 527 | MPa | 12 |
| Wydłużenie przy rozciąganiu wg. ISO 527 | % | 30 |
| Twardość Shora | °Sh | 80 |

*czas żelowania : 0.4% przysp. kobalt. 1%Co ,
oraz 2% MEKP średnioakt. (Luperox® K-1)

Zastosowaną żywicą elastyczną był Polimal 150 produkcji Z.Ch. „Organika Sarzyna” w Nowej Sarzynie. Jest to żywica stosowana jako dodatek elastyfikujący do sztywnych żywic konstrukcyjnych w celu uelastycznienia laminatów poliestrowo-szklanych i uzyskania większej udamności oraz większego wydłużenia przy zerwaniu. Jest to żywica z poliestru maleinowo-ftalowego z glikolem dietylenowym [187]. Rozpuszczalnikiem dla poliestru jest styren. Żywicę tę sieciowano z użyciem przyspieszacza kobaltowego firmy ILT i inicjatora nadtlenkowego Metox 50R.

Pośród kauczuków stałych, do prób elastyfikacji wybrano następujące kauczuki: kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) Ker 1502, kauczuk wysokostyrenowy (HBR; w istocie butadienowo-styrenowy o wysokiej zawartości komonomeru styrenowego) Ker 9000, kauczuk butadienowy (BR) Ker 8512 oraz kauczuk nitrylowo-butadienowy (NBR) Ker N-18. Wszystkie wymienione kauczuki produkowane są przez zakłady Synthos S.A. w Oświęcimiu. Kauczuki te wykorzystywane są w przetwórstwie gumy. Badanie prowadzono z wykorzystaniem próbek dostarczonych dzięki uprzejmości zakładów Synthos S.A. Przy wyborze kauczuków kierowano się chęcią przebadania możliwie szerokiego spektrum składów kauczuku. Jednocześnie spodziewano się, że kopolimery styrenu wykażą wysokie powinowactwo do styrenu zawartego w żywicy poliestrowej jako rozpuszczalnika, co umożliwi wytworzenie stabilnej mieszaniny kauczuków z żywicą.

KER® 1502 jest kopolimerem butadienowo-styrenowym zawierającym od 22 do 25% styrenu związanego. Kauczuk ten otrzymywany jest w procesie niskotemperaturowej kopolimeryzacji emulsyjnej przy udziale mieszaniny emulgatorów – mydeł kwasów tłuszczowych i żywicznych. Koagulowany za pomocą koagulanta syntetycznego. Zawiera stabilizator niepalący. Produkowany jest w postaci kostek o masie $33,0 \text{ kg} \pm 0,5 \text{ kg}$.

KER® 9000 jest kopolimerem wysokostyrenowym, zawierającym około 85% styrenu związanego w polimerze. Kauczuk ten otrzymywany jest w procesie kopolimeryzacji emulsyjnej butadienu i styrenu. Koagulowany jest przy pomocy siarczanu glinu. Zawiera stabilizator niepalący. Produkowany jest w postaci granulatu.

KER® 8512 jest polimerem butadienowym modyfikowanym olejem wysokoaromatycznym w ilości 37,5 części wagowych na 100 części wagowych polimeru. Kauczuk otrzymywany jest w procesie niskotemperaturowej kopolimeryzacji emulsyjnej, przy udziale mieszaniny emulgatorów – mydeł kwasów tłuszczowych i żywicznych. Koagulowany przy pomocy koagulanta syntetycznego. Zawiera stabilizator palący. Produkowany jest w postaci kostek o masie $33,0 \text{ kg} \pm 0,5 \text{ kg}$.

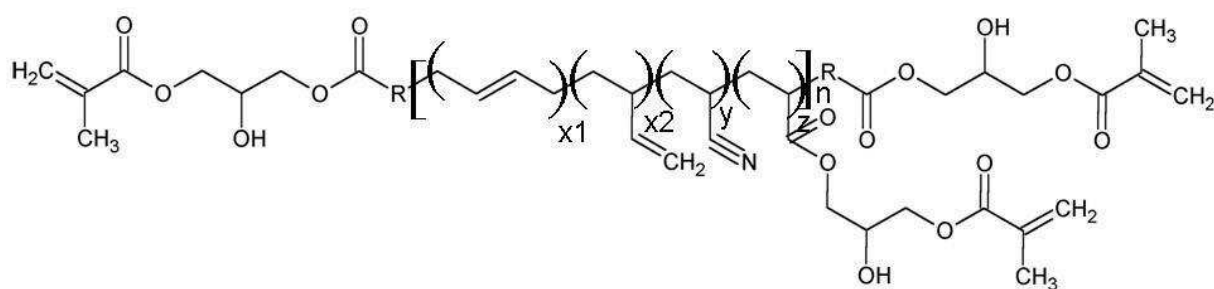
KER® N-18 jest kopolimerem butadienowo-akrylonitrylowym o zawartości $18\pm 2\%$ akrylonitrylu związanego w polimerze. Kauczuk otrzymywany jest w procesie niskotemperaturowej kopolimeryzacji emulsyjnej, przy udziale mieszaniny emulgatorów – mydeł kwasów żywicznych i tłuszczowych. Koagulowany za pomocą koagulantu syntetycznego. Zawiera stabilizator niepalący. Produkowany jest w postaci kostek o masie $33,0 \text{ kg} \pm 0,5 \text{ kg}$.

Zastosowano dwa ciekłe kauczuki reaktywne firmy Emerald Performance Materials. Kauczuk z epoksydowymi grupami końcowymi Hypro ETBN 1300x40 (dalej zwany ETBN) to roztwór kauczuku bazowego Hypro ETBN 1300x44 w styrenie w stosunku 1:1 (roztwór styrenowy stosowany jest ze względu na bardzo wysoką lepkość kauczuku bazowego). Kauczuk z winylowymi (właściwie: metakrylanowymi) grupami końcowymi Hypro VTBNX 1300x33 (dalej zwany VTBN) został dostarczony w wersji bazowej i ma postać wysokolepkiej cieczy. Oba te produkty są kauczukami butadienowo-akrylonitrylowymi.

Hypro™ ETBN 1300x44 jest produktem reakcji CTBN 1300x8 z dwukrotnie większą niż stechiometryczną ilością żywicy epoksydowej typu DGEBA (eter diglicydyłowy bisfenolu-A). Cząsteczka ma więc epoksydowe grupy końcowe i epoksydową funkcjonalność. Ponieważ jednak zachodzi do pewnego stopnia proces sieciowania, produkt wykazuje dość dużą lepkość. Zwykle ETBN 1300x44 jest bezpośrednio po reakcji z żywicą epoksydową rozpuszczany w 50% styrenu. W ten sposób uzyskuje się produkt ETBN 1300x40.

Hypro™ ETBN 1300x40 jest rozcieńczonym styrenem kopolimerem butadienowo-akrylonitrylowym z epoksydowymi grupami końcowymi, 50%wag. styrenu, 50%wag. ETBN 1300x44. ETBN 1300x40 jest używany przede wszystkim w postaci blend z żywicami winylowymi lub poliestrowymi w celu poprawy ich właściwości.

Hypro™ VTBNX 1300x33 jest kopolimerem butadienowo-akrylonitrylowym z metakrylowymi grupami końcowymi. Powstaje w reakcji CTBNX 1300x9 z metakrylanem glicydyłu. VTBNX 1300x33 stosowany jest przede wszystkim w postaci blend z PVC oraz żywicami akrylowymi, winyloestrowymi i poliestrowymi w celu poprawy ich właściwości.



Rys. 12 Ogólny wzór strukturalny grupy produktów Hypro VTBNX

Tabela 3

Typowe właściwości kauczuków Hypro™ VTBNX 1300x33 i ETBN 1300x40 wg informacji technicznej producenta

| Polimer Hypro | 1300X33VTBNX | 1300X40 ETBN |
|--|--------------|--------------|
| Lepkość Brookfielda, mPas lub cP @ 25°C (77°F) | 250,000 | 1,450 |
| Liczba kwasowa | 5 (Max.) | 1.5 (Max.) |
| Ciężar właściwy, 25°/25°C (77°F) | 0.967 | 0.945 |
| Parametr rozpuszczalności * | 8.898 | – |
| Temperatura przejścia szklistego, Tg °C, ** | -49 | – |
| Zawartość części stałych, % | 100 | 50 |

* Obliczenia na podstawie molowych stałych przyciągania

** Mierzone za pomocą DSC (różnicowego kalorymetru skaningowego)

ETBN, będący gotową przedmieszką, mieszano bezpośrednio z żywicą. W przypadku VTBN (ze względu na wysoką lepkość i trudności w homogenizacji) sporządzono przedmieszkę ze styrenem w stosunku 1:1, uzyskując ciecz o lepkości wyraźnie niższej od lepkości żywicy. Kauczuki mieszano z żywicą zawierającą już odpowiednią ilość przyspieszacza kobaltowego.

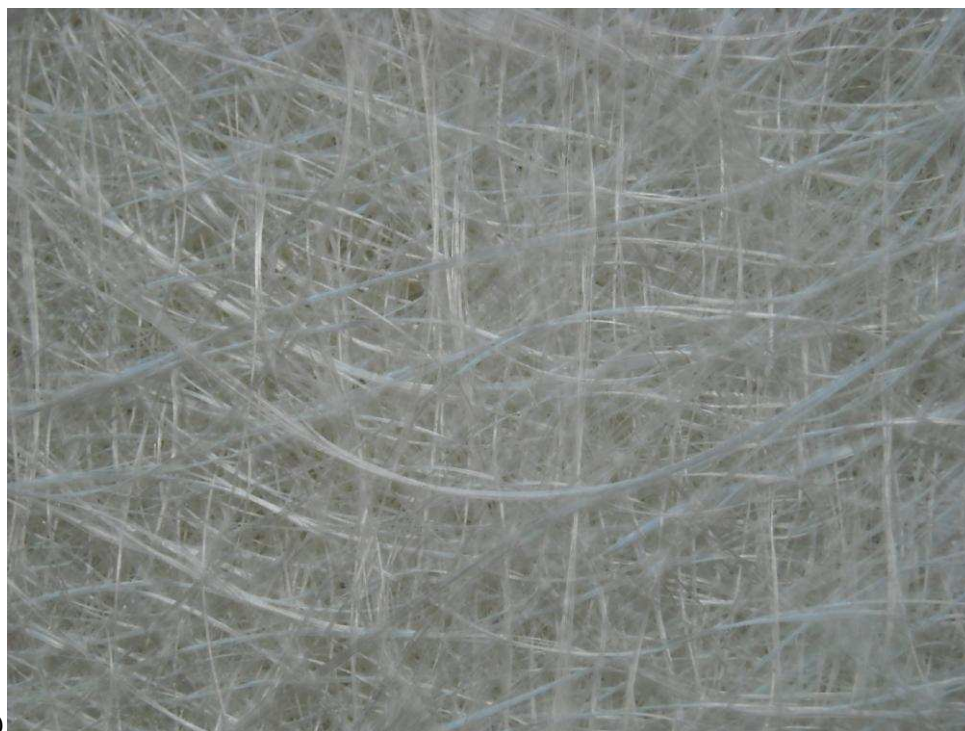
8.2. Wzmocnienia z włókien szklanych

Do wytwarzania laminatów użyto włókien szklanych typu E w postaci kilku rodzajów wzmocnień arkuszowych:

- Mata pętlicowa Vetrotex Unifilo U750 450-138. Jest to mata z ciągłego włókna szklanego typu E o gramaturze 450 g/m², z lepiszczem w postaci termoplastycznych poliestrów, z preparacją silanową uniwersalną. Włókna elementarne o średnicy 16-21 μm (zmierzone w tej pracy). Na określenie tego wzmocnienia będzie stosowane oznaczenie MP45.

- Tkanina rovingowa Vetrotex RC430 o gramaturze 430 g/m² i splocie satynowym 4:1. Tkanina ta ma preparację silanową uniwersalną. Włókna elementarne o średnicy 12-16 μm (zmierzone w tej pracy). Na określenie tego wzmocnienia będzie stosowane oznaczenie PR43.
- Tkanina rovingowa Vetrotex RT170 o gramaturze 170 g/m² i splocie płóciennym. Tkanina ta ma preparację silanową uniwersalną. Włókna elementarne o średnicy 9-12 μm (zmierzone w tej pracy). Na określenie tego wzmocnienia będzie stosowane oznaczenie TR17.
- Tkanina z jedwabiu szklanego o splocie płóciennym i gramaturze 200 g/m². Włókna elementarne o średnicy 8-10 μm (zmierzone w tej pracy). Na określenie tego wzmocnienia będzie stosowane oznaczenie TJ20.

Wzmocnienia te ilustrują fotografie – rys. 13



a)

Rys. 13 Fotografie stosowanych wzmocnień: a) MP45

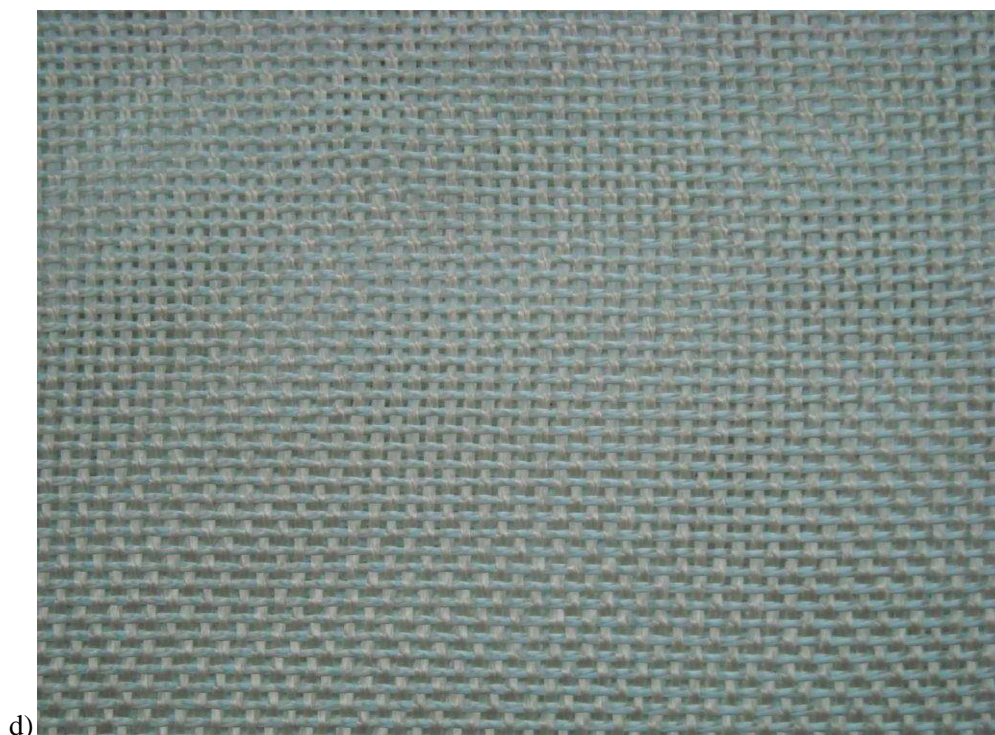


b)



c)

Rys. 13 Fotografie stosowanych wzmocnień: b) PR43, c) TR17



Rys. 13 Fotografie stosowanych wzmocnień: a) MP45, b) PR43, c) TR17, d) TJ20

9. Stosowane metody badawcze

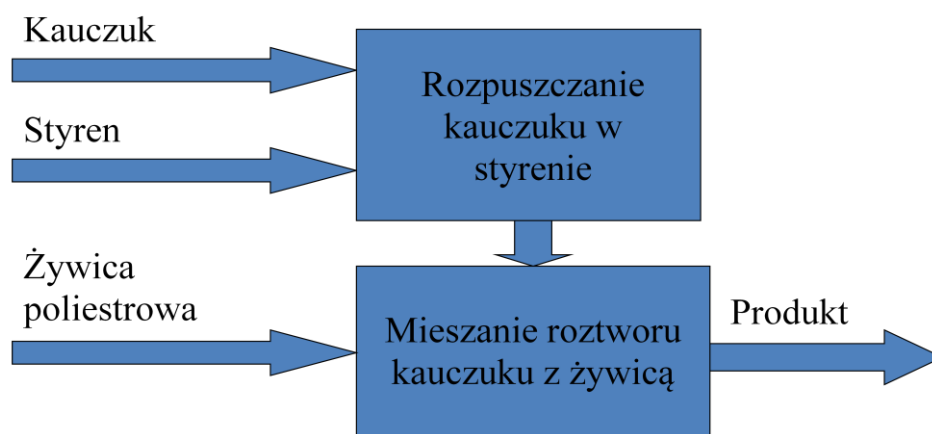
9.1. *Badanie żywic i ich kompozycji*

9.1.1. *Sporządzanie kompozycji*

Do żywicy bazowej oraz do żywicy elastycznej stosowano dodatek przyspieszacza kobaltowego 10% w ilości 0,6 ml/kg żywicy. Przyspieszacz dodawano jako pierwszy, przed mieszaniem ze środkami modyfikującymi. Żywicę bazową Polimal 109-32K stosowano bez modyfikacji lub modyfikowano przez dodatek żywicy elastycznej bądź kauczuku.

9.1.1.1. *Próby modyfikacji stałymi kauczukami*

Do uzyskania kompozycji żywicy poliestrowej z kauczukami stosowano proces dwuetapowy (rys. 14). W pierwszym etapie następowało rozpuszczanie kauczuku w styrenie. Drugi etap obejmował mieszanie tak powstałego roztworu z żywicą.



Rys. 14 Schemat postępowania przy mieszanii kauczuków z żywicą

Kauczuk w blokach (dotyczy SBR, BR i NBR) rozdrabniano dwoma metodami: 1) poprzez cięcie do sześciennych kostek o boku wielkości 4-6 mm lub 2) poprzez walcowanie do postaci folii grubości 1 mm, która była następnie cięta do płatków kwadratowych o boku wielkości 4-6 mm. Sposób rozdrabniania nie miał zauważalnego wpływu na wyniki rozpuszczalności. Kauczuk wysokostyrenowy został dostarczony w postaci peletek o wymiarach 5-8 mm. W pierwszym etapie następowało rozpuszczanie kauczuku w styrenie. Ze względu na minimalizację ilości styrenu wprowadzanego dodatkowo do żywicy wraz z kauczukiem określono minimalną ilość styrenu potrzebną do uzyskania jednnorodnej, ciekłej mieszaniny z kauczukiem. Próby rozpuszczania prowadzono w stosunkach wagowych styrenu do kauczuku wynoszących 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 i 20:1. Kauczuk ze styrenem mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego do uzyskania jednnorodnej mieszaniny. Rozpuszczalność kauczuków w styrenie przedstawia Tabela 6 (Rozdział 10.1.2).

Drugi etap polegał na mieszanii żywicy poliestrowej z roztworami kauczuków, jakie udało się uzyskać w pierwszym etapie. Mieszano przy użyciu szybkoobrotowego mieszadła mechanicznego typu śmigłowego z prędkością 2000 min^{-1} przez 3 godziny. Niestety, okazało się, że po zmieszaniu styrenowego roztworu kauczuku z żywicą poliestrową (czyli styrenowym roztworem poliestru) w każdej kompozycji następuje natychmiastowe wytrącenie kauczuku w postaci żelowatej substancji. Ten sam efekt zaobserwowano po dodaniu kropli dowolnej żywicy poliestrowej do wielokrotnie większej ilości roztworu kauczuku, niezależnie od jego stężenia. Kauczuki stałe nie rozpuszczały się również bezpośrednio w żywicy. Próba zmniejszenia ich ciężaru cząsteczkowego metodą degradacji termicznej (2 x 6 godz. w temp. 160°C w atmosferze powietrza) – co mogłoby poprawić mieszalność kauczuku i żywicy – nie powiodła się. Kauczuk poddany wygrzewaniu uległ wulkanizacji i stał się nierozpuszczalny i nietopliwy. Przypuszczać można, że odpowiadają za to zanieczyszczenia zawarte w kauczuku. Na tym etapie dalsze prace z kauczukami stałymi zostały zaniechane.

9.1.1.2. *Modyfikacja żywicy elastyczną i ciekłymi kauczukami reaktywnymi*

Żywicę elastyczną mieszano bezpośrednio z żywicą bazową. Zastosowano dodatek 5, 10 i 15% wagowych żywicy elastycznej.

Zastosowano dwie metody sporządzania kompozycji żywicy poliestrowej z ciekłymi kauczukami. W przypadku ETBN, będącego gotową przedmieszką, stosowano bezpośrednie mieszanie z żywicą. W przypadku VTBN zastosowano mieszanie bezpośrednio z żywicą lub (ze względu na wysoką lepkość i możliwe trudności w dokładnym rozmieszaniu) sporządzono przedmieszkę ze styrenem w stosunku 1:1, uzyskując ciecz o lepkości wyraźnie niższej od lepkości żywicy. Zastosowano dodatki 2, 6 oraz 10 części wagowych przedmieszki (czyli odpowiednio: 1, 3 oraz 5 części wagowych suchego kauczuku) na 100 części żywicy. Mieszanie bezpośrednio VTBN z żywicą stosowano wyłącznie dla kompozycji o najmniejszej zawartości suchego kauczuku – 1 cz. wag. na 100 cz. żywicy.

Mieszanie żywic elastycznych i ciekłych kauczuków reaktywnych z żywicą bazową wykonywano za pomocą śmigłowego mieszadła mechanicznego z prędkością 600 min^{-1} przez 5 min.

Po zmieszaniu żywicy bazowej z przyspieszaczem oraz ewentualnie ze środkami modyfikującymi, kompozycje umieszczano w szafce próżniowej celem odpowietrzenia. Czas odpowietrzania ograniczono do 10 minut aby zapobiec nadmiernej ucieczce styrenu z kompozycji.

Do celów badań sporządzano następujące kompozycje:

- P109 – niemodyfikowana żywica bazowa Polimal 109-32K
- 5P150 – żywica bazowa z dodatkiem 5% wag. żywicy elastycznej Polimal 150
- 10P150 – żywica bazowa z dodatkiem 10% wag. żywicy elastycznej Polimal 150
- 15P150 – żywica bazowa z dodatkiem 15% wag. żywicy elastycznej Polimal 150
- 2ETBN – żywica bazowa z dodatkiem 2 cz. nst. przedmieszki ETBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 1 cz. nst. suchego kauczuku
- 6ETBN – żywica bazowa z dodatkiem 6 cz. nst. przedmieszki ETBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 3 cz. nst. suchego kauczuku
- 10ETBN – żywica bazowa z dodatkiem 10 cz. nst. przedmieszki ETBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 5 cz. nst. suchego kauczuku

- 1VTBN – żywica bazowa z dodatkiem 1 cz. nst. czystego kauczuku VTBN
- 2VTBN – żywica bazowa z dodatkiem 2 cz. nst. przedmieszki VTBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 1 cz. nst. suchego kauczuku
- 6VTBN – żywica bazowa z dodatkiem 6 cz. nst. przedmieszki VTBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 3 cz. nst. suchego kauczuku
- 10VTBN – żywica bazowa z dodatkiem 10 cz. nst. przedmieszki VTBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 5 cz. nst. suchego kauczuku.

Standardowo, do usieciowania kompozycji stosowano dodatek 1,5 cz. wag. inicjatora Metox 50R na 100 cz. kompozycji. W dalszym tekście, ilekroć mowa o dodatku inicjatora rozumieć należy ww. proporcję, o ile nie zaznaczono inaczej.

9.1.2. *Badanie kompozycji żywicznych w stanie ciekłym*

9.1.2.1. *Badania nefelometryczne*

Próbki ciekłych kompozycji modyfikowanych ciekłymi kauczukami reaktywnymi poddano badaniom nefelometrycznym w celu określenia mętności mieszaniny. Mętność wiąże się z obecnością w żywicy nierozpuszczanej drugiej fazy składającej się, w domyśle, z ciekłych kauczuków reaktywnych.

Badania nefelometryczne prowadzono z użyciem turbidymetru Hach 2100Q. Próbką ciekłej kompozycji napełniano kuwetę pomiarową, którą następnie umieszczano w urządzeniu. Turbidymetr mierzył natężenie światła rozproszonego przez ciecz pod kątem 90° w stosunku do światła padającego. Źródłem światła był żarnik wolframowy.

9.1.2.2. *Badania reologiczne*

Lepkość dynamiczną kompozycji w temperaturze pokojowej badano na wiskozymetrze Brookfielda wg normy PN-ISO 2555:1999/Ap1:1999. Badania wykonano przy różnych szybkościach ścinania (uzyskiwanych przez zmianę prędkości obrotowej wrzeczona w zakresie $20-100 \text{ min}^{-1}$) dla każdej kompozycji.

9.1.2.3. *Oznaczanie zawartości styrenu w żywicy*

W celu oznaczenia zawartości styrenu, 20 g żywicy rozlano na wytarowanej szalce, którą umieszczono na wagosuszarce Radwag WPS 110S. Szalkę ogrzano do temperatury 105°C i pozostawiono do osiągnięcia stałej masy. Z próbki odparowywał styren, pozostawiając na szalce oligoester. Początkowo szybki ubytek masy stopniowo się zmniejszał

aż do całkowitego wyhamowania. Ze stosunku masy pozostałej do masy początkowej wynika procentowa zawartość styrenu:

$$Z_{st} = \frac{m_{up1} - m_{up2}}{m_{up1}} * 100\% , \text{ gdzie:}$$

Z_{st} – zawartość styrenu w żywicy,

m_{up1} – masa początkowa żywicy,

m_{up2} – masa końcowa żywicy.

9.1.3. Badanie procesu sieciowania

9.1.3.1. *Oznaczanie szczytu temperaturowego i czasu żelowania*

Proces sieciowania kompozycji zbadano poprzez określenie szczytu temperaturowego. Do 50 g kompozycji dodano standardową ilość inicjatora. Kompozycje umieszczono w pojemniku, do którego wprowadzono sondę termometru elektronicznego. Notowano temperaturę w funkcji czasu i sporządzono wykres.

9.1.3.2. Kalorymetryczne badanie procesu sieciowania

Proces sieciowania badano również metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Metoda DSC polega na pomiarze różnicy między strumieniami ciepła dostarczanego do próbki badanej i próbki odniesienia w trakcie ogrzewania, przy zachowaniu jednakowej temperatury obu próbek. Ogrzewanie odbywa się według zadanego programu, np. ze stałą szybkością albo z okresami wygrzewania izotermicznego.

Niewielką (rzędu miligramów) próbkę kompozycji wymieszanej ze standardową ilością inicjatora umieszczano w zamkniętym tygielku. Badanie wykonywano na instrumencie Q100 firmy TA Instruments. Stosowano ogrzewanie przy stałej prędkości.

9.1.4. *Badanie właściwości fizycznych i mechanicznych kompozycji utwardzonych*

9.1.4.1. *Sporządzanie odlewów i próbek do badań*

Do gotowych kompozycji dodawano standardową ilość inicjatora Metox 50R – 1,5 cz. wag. na 100 cz. żywicy – i dokładnie mieszano. Całość wlewno do pionowej formy stalowej. Utwardzanie następowało w temperaturze otoczenia przez 24 godziny. Po tym czasie uzyskane płyty (o wymiarach 240x180x4 mm) odformowywano i pozostawiano do dotwardzenia w temperaturze otoczenia na okres 30 dni. Sposób utwardzania i dotwardzania odlewów odpowiadał sposobowi przewidzianemu dla badanych laminatów.

Z płyt wycinano próbki w postaci beleczek do badań. Próbki wycinano na chłodzonej wodą pile tarczowej z tarczą diamentową.

9.1.4.1.1. *Odlewy kompozycji ciekłych kauczuków reaktywnych ze styrenem*

Do celów porównawczych, sporządzone zostały kompozycje obu używanych ciekłych kauczuków reaktywnych ze styrenem w następujących proporcjach (cz. wag. kauczuku : cz. wag. styrenu): 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 oraz 10:90. Do kompozycji tych dodano następnie przyspieszacza kobaltowego 10% oraz inicjatora Metox 50R w ilości, odpowiednio 0,10 g i 2,23 g na 100 g kompozycji. Zainicjowane kompozycje pozostawiono do utwardzenia w temperaturze pokojowej co, w zależności od kompozycji, zajęło 1-4 dób.

Z odlewów tych wycięto próbki do badań. Próbki wycinano na pile taśmowej.

9.1.4.2. *Oznaczanie gęstości*

Gęstość oznaczano przy użyciu wagi hydrostatycznej zgodnie z normą PN-EN ISO 1183-1:2006. Próbki umieszczano kolejno na dwóch szalkach wagi, z których druga zanurzona była w wodzie destylowanej o znanej temperaturze. Siła wyporu powodowała zmniejszenie pozornego ciężaru próbki przy drugim pomiarze. Z różnicy wyników i gęstości wody destylowanej w danej temperaturze wyliczona została gęstość próbki. Obliczeń dokonywało oprogramowanie wagi.

9.1.4.3. *Badania mechaniczne*

9.1.4.3.1. *Quasi-statyczne rozciąganie*

Próbki w postaci beleczek o wymiarach 150x15x4 mm poddane zostały próbie quasi-statycznego rozciągania wg metody określonej w normie PN-EN ISO 527-3:1998. Odcinek pomiarowy wynosił 100 mm. Prędkość rozciągania wynosiła 5 mm/min. Badanie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 4026.

9.1.4.3.2. *Quasi-statyczne zginanie*

Próbki w postaci beleczek o wymiarach nominalnych 80x10x4 mm poddane zostały próbie 3-punktowego quasi-statycznego zginania wg metody określonej w normie PN-EN ISO 178:2006. Rozstaw podpór wynosił stale 60 mm. Prędkość zginania wynosiła 2 mm/min. Badanie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 4026.

9.1.4.3.3. Badania udarowe

Próbki w postaci beleczek o wymiarach 80x10x4 mm bez karbu poddane zostały próbom udarności na oprzyrządowanym młocie Charpy'ego produkcji firmy Zwick w Zakładzie Technologii Materiałów Polimerowych ZUT. Energia wahadła młota wynosi 2 J. Badanie przeprowadzono wg metody ISO 179-1/1fU określonej w normie PN-EN ISO 179-1:2001. Oprzyrządowanie wahadła umożliwia zapis historii siły działającej na próbkę oraz położenia wahadła w czasie, zgodnie z metodą określoną w normie PN-EN ISO 179-2:2001.

Przy oznaczaniu udarności metodą Charpy'ego kształtkę w postaci beleczki, podpartą w pobliżu jej końców i ułożoną poziomo, uderza się pojedynczym uderzeniem wahadłowego młota udarowego w środku między podporami i zgina z dużą, nominalnie stałą prędkością. W niniejszym badaniu prędkość młota w chwili uderzenia wynosiła 2,9 m/s. Udarność w tej metodzie definiuje się jako energię uderzenia pochłoniętą podczas złamania kształtki w stosunku do początkowej powierzchni przekroju kształtki.

Przy instrumentalnym badaniu udarności kształtkę uderza się jak wyżej. Podczas uderzania rejestruje się siłę uderzenia. Zależnie od metody oceny, ugięcie kształtki można mierzyć albo bezpośrednio za pomocą odpowiednich narzędzi pomiarowych, albo, w przypadku nośników energii dających uderzenie beztarciowe, obliczyć na podstawie prędkości początkowej i siły w funkcji czasu. W tym przypadku zastosowano pierwszą metodę – położenie wahadła było rejestrowane za pomocą potencjometru.

9.1.4.3.4. Twardość

Twardość próbek utwardzonych kompozycji oznaczano metodą Barcola, mikrotwardości oraz z użyciem nanoindentera. Twardość próbek utwardzonych kompozycji kauczukowo-styrenowych badano metodą Barcola oraz metodą Shore'a D.

9.1.4.3.4.1. Oznaczanie twardości Barcola

Twardość Barcola oznaczano wg normy ASTM D 2583. Użyto przyrządu typu 934-1. Jako wynik przyjęto średnią z 20 pomiarów. Pomiar twardościomierzem Barcola polega na wciskaniu w materiał wgłębnika w postaci igły o płaskim czubku. Wynik odczytuje się ze skali w miejscu wskazanym przez wskazówkę. Działka elementarna oznacza zagłębienie wskazówki na 0,0076 mm.

9.1.4.3.4.2. *Oznaczanie mikrotwardości*

Mikrotwardość fazy wydzielonej i matrycy w próbce kompozycji z kauczukiem VTBN została zbadana na mikrotwardościomierzu typu X w Zakładzie Metaloznawstwa i Odlewnictwa WIMiM ZUT. Wgłębnik twardościomierza miał postać typową dla metody Vickersa – ostrosłupa o podstawie kwadratu o kącie wierzchołkowym równym 136° . Zbadano wyłącznie próbkę kompozycji 10VTBN ze względu na wielkość wydzielen – w pozostałych materiałach byłyby one mniejsze od odcisku wgłębnika. Próbkę do badania przygotowano poprzez szlifowanie i polerowanie ziarnami o zmniejszającej się kolejno gradacji, najpierw z użyciem papierów ściernych SiC, następnie diamentowej zawiesiny polerskiej, a w końcu z użyciem tlenkowej zawiesiny o rozmiarze ziarna wynoszącym $0,2 \mu\text{m}$.

9.1.4.3.4.3. *Badania z użyciem nanoindentera*

Badanie nanoindentacji przeprowadzono na próbce kompozycji 10VTBN. Badania przeprowadzono z użyciem aparatu NanoIndenter XP firmy MTS w Zakładzie Metaloznawstwa i Odlewnictwa WIMiM ZUT. Aparat działa poprzez wciskanie diamentowego wgłębnika w powierzchnię próbki i dynamicznie odczytując siłę i zagłębienie. Właściwości materiału wyprowadza się z siły i odkształcenia. Uzyskać można dane twardości, modułu sprężystości i kąta fazowego (z którego można wyliczyć moduł zachowawczy i moduł stratności). Przygotowanie powierzchni próbki tak, jak powyżej.

9.1.4.3.4.4. *Twardość metodą Shore'a D*

Badaniom twardości Shore'a D poddano próbki utwardzonych kompozycji kauczukowo-żywicznych. Badanie prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 868:2005 na twardościomierzu w Zakładzie Biopolimerów i Biomateriałów WTiCh ZUT. Badanie twardości Shore'a D polega na wciskaniu materiał pod stałym, normatywnym obciążeniem $4,55 \text{ kg}$ wgłębnika w postaci igły o średnicy $1,1\text{-}1,4 \text{ mm}$, kącie rozwarcia 30° z czubkiem o średnicy $0,1 \text{ mm}$. Odczyt twardości następuje ze wskaźnika wskazówkowego na podstawie głębokości zagłębienia igły.

9.1.4.4. *Badania termomechaniczne*

Utwardzone odlewy kompozycji poddano badaniom termomechanicznym (DMTA – Dynamic Mechanical Thermal Analysis) na aparatach Polymer Laboratories Mk II oraz TA

Instruments Q800. Analogicznym badaniom zostały poddane również utwardzone próbki kompozycji kauczukowo-styrenowych.

Badania DMTA polegały na poddaniu próbek w postaci beleczek o wymiarach 60x10x4 dynamicznemu 3-punktowemu zginaniu o niewielkiej amplitudzie i dużej częstotliwości, przy jednoczesnym ogrzewaniu ze stałą prędkością. Rejestrowano odpowiedź dynamiczną materiału: moduł zachowawczy E' , moduł stratności E'' oraz przesunięcie fazowe między nimi – $\text{tg}\delta$.

Gwałtowny spadek modułu zachowawczego, maksimum modułu stratności oraz ostre maksimum („pik”) $\text{tg}\delta$ wyznaczają położenie temperatury (lub temperatur) zeszklenia materiału (T_g). Wartości T_g wyznaczone przez E' , E'' oraz $\text{tg}\delta$ różnią się między sobą. W literaturze spotyka się wyznaczanie temperatury zeszklenia na podstawie każdej z tych trzech wartości, choć najczęściej uznaje się wyznaczanie za pomocą $\text{tg}\delta$.

9.1.4.5. Badania termiczne

Niewielką (rzędu miligramów) próbkę odłamaną od utwardzonego i dotwardzonego naturalnie odlewu umieszczano w zamkniętym tygielku i poddawano badaniom DSC w celu określenia temperatury zeszklenia. Badanie wykonywano na instrumencie Q100 firmy TA Instruments. Stosowano ogrzewanie przy stałej prędkości w zakresie od -80 do 250°C. Każdą próbkę ogrzewano dwukrotnie w celu określenia stopnia utwardzenia.

9.1.4.6. Badania mikroskopowe

Próbki utwardzonych odlewów zostały poddane badaniom na mikroskopie optycznym oraz skaningowym mikroskopie elektronowym.

9.1.4.6.1. Mikroskopia optyczna

Mikroskopu optycznego użyto do obserwacji zglądów przekrojów odlewów. Powierzchnię przekrojów przygotowano szlifując ją na polerce Strüers RotoPol-11 z użyciem karborundowych (SiC) papierów ściernych o gradacji, kolejno, #320, #800 i #1200, a następnie polerując z użyciem diamentowej zawiesiny polerskiej o ziarnie wielkości 3 μm .

Obserwacji dokonano na mikroskopie Carl-Zeiss-Jena Jenavert w Zakładzie Metaloznawstwa i Odlewnictwa Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki ZUT. wyposażonym w kamerę cyfrową Panasonic Colour CCTV Camera Model WV-CD132L do rejestracji obrazów. Minimalne powiększenie wynosiło 64x, a maksymalne 1000x.

Zarejestrowane obrazy poddano cyfrowej analizie w celu określenia zawartości fazy wydzielonej. Analizy dokonano zgodnie ze standardowymi zaleceniami dla materiałografii ilościowej [228]. Do analizy użyto oprogramowanie Scion Image. Obrazy zostały zbinaryzowane wg obranego progu jasności (próg dobierano ręcznie tak, aby uzyskać najlepsze przybliżenie wydzielen widocznych wzrokowo), po czym powierzchnie wydzielen zostały automatycznie zliczone.

9.1.4.6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Powierzchnie przełamów odlewów kompozycji zostały poddane obserwacji z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM – scanning elektron microscope) Jeol JSM-6100 w Zakładzie Metaloznawstwa i Odlewnictwa WIMiM ZUT. Próbkki zostały przełamane w ciekłym azocie (-198°C), a następnie zamontowane w uchwytach i napyłone próżniowo złotem, aby umożliwić odprowadzanie ładunku elektrycznego z powierzchni.

9.1.4.7 Spektrofotometria w podczerwieni

Próbki kompozycji były badane metodą spektrofotometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR – Fourier Transform InfraRed) na spektrofotometrze Thermo Nicolet Nexus. Stosowano metodę odbiciową (ATR – Attenuated Total Reflectance) z użyciem przystawki Golden Gate.

Metoda umożliwia jakościową, a w pewnych granicach również ilościową, identyfikację wiązań i grup funkcyjnych obecnych w badanej substancji. Wiązania i grupy funkcyjne odzwierciedlają się w postaci pasm charakterystycznych w widmie odbitego od próbki promieniowania podczerwonego.

9.2. *Badanie wzmocnień włóknistych*

9.2.1. *Oznaczanie zawartości części organicznych*

Zawartość części organicznych na wzmocnieniach włóknistych została określona metodą kalcynowania. Po 4 próbki każdego wzmocnienia zostały umieszczone w ceramicznych tygielkach, które następnie wypalano przez 4 godziny w piecu w temperaturze $650\pm 25^{\circ}\text{C}$. Części organiczne uległy w tym czasie wypaleniu. Tygielki z próbkami ważono przed i po wypaleniu, jak również puste. Ze stosunku różnicy mas wzmocnienia przed i po wypaleniu do masy początkowej wynika zawartość części organicznych:

$$Z_{\text{org}} = \left(1 - \frac{m_{\text{tw1}} - m_{\text{tw2}}}{m_{\text{tw1}} - m_{\text{t0}}} \right) * 100\% , \text{ gdzie:}$$

Z_{org} – zawartość części organicznych we wzmocnieniu,

m_{tw1} – początkowa masa tygielka ze wzmocnieniem,

m_{tw2} – masa tygielka ze wzmocnieniem po wypaleniu,

m_{t0} – masa pustego tygielka.

9.2.2. *Badanie kompresowalności*

Kompresowalność wzmocnień badano z użyciem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Instron 4026. Pakiety wzmocnień o wymiarach 150x150 mm, pod względem grubości i rodzaju warstw odpowiadające pakietom używanym do wytwarzania laminatów poddawano ścisaniu między dwoma stalowymi płytami, rejestrując historię siły i przemieszczenia.

Ciśnienie osiowe działające na pakiet obliczano dzieląc siłę działającą na pakiet przez jego powierzchnię. Kompresję względną zdefiniowaną jako redukcję grubości pakietu odniesioną do grubości początkowej. Porowatość pakietu wzmocnienia obliczano ze wzoru:

$$P_{\text{pw}} = \left(1 - \frac{\frac{n * G}{\rho_w}}{h_{\text{pw}}} \right) * 100\% , \text{ gdzie:}$$

P_{pw} – porowatość pakietu wzmocnienia,

n – ilość warstw wzmocnienia,

G – gramatura pojedynczej warstwy wzmocnienia,

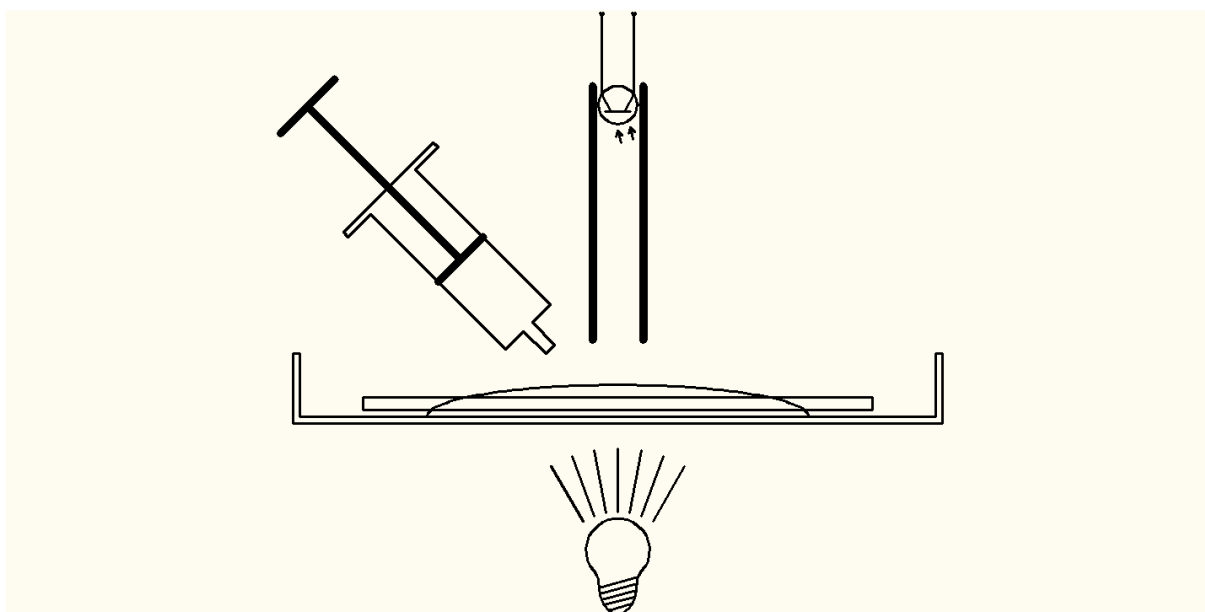
ρ_w – gęstość włókien wzmacniających, przyjęto $\rho_w = 2,617 \text{ g/cm}^3$ za [229],

h_{pw} – grubość początkowa pakietu wzmocnienia.

Zawartość (objętościową) włókien w pakiecie obliczano odejmując od 100% porowatość pakietu.

9.3. *Elektrooptyczne badanie procesu zwilżania włókna żywicą*

Elektrooptyczne badanie procesu zwilżania włókna żywicą zostało przedstawione wcześniej przez różnych autorów [230-238]. Nawiązując do tamtej konstrukcji opracowane i zbudowane zostało stanowisko do badań tą metodą. Schemat przedstawiony jest na rys. 15.



Rys. 15 Schemat metody elektrooptycznego badania procesu zwilżania

Szalka szklana, w której umieszcza się fragment badanego wzmacnienia podświetlona jest od spodu przez zestaw 8 diod LED. Nad szalką, w rurce pełniącej funkcję kolimacyjną znajduje się fotodioda pełniąca rolę czujnika. Fotodioda ta podłączona jest do zasilania oraz mikroamperomierza. Światło diod LED przechodzące przez szalkę i wzmacnienie wzbudza w obwodzie czujnika prąd rejestrowany przez mikroamperomierz. Natężenie wzbudzonego prądu jest wprost proporcjonalne do natężenia światła padającego na fotodiode, które z kolei zależy od rozpraszania na wzmacnieniu. Rozpraszanie to słabnie wraz z postępem zwilżania. Tym samym natężenie światła rośnie.

Pomiar rozpoczął się, gdy na wzmacnienie w szalce nastrzyknięte zostało 10 ml żywicy. Rejestrowano natężenie prądu wzbudzonego w obwodzie czujnika w funkcji czasu. Czas przesylenia określano z wykresu zależności natężenia prądu wzbudzonego w obwodzie czujnika w funkcji czasu metodą przecięcia stycznych [231-233, 236]. Ponadto, od spodu szalki umieszczona została kamera pozwalająca na rejestrację filmową procesu zwilżania wzmacnienia przez żywicę.

9.4. *Badanie właściwości kompozytów*

9.4.1. *Wytwarzanie kompozytów*

Kompozyty do badań zostały wytworzone metodą RTM (resin transfer moulding). Metoda ta pozwala uzyskiwać dobrej jakości laminaty o wysokim udziale wzmacnienia, co jest istotne dla uzyskania odpowiednich właściwości udarowych.

Do wytwarzania laminatów wykorzystana została forma dwuczęściowa, dwustronnie sztywna, z centralnym dopływem żywicy i wypływami w narożach. We wnęce formy możliwe jest odformowanie płyty w postaci kwadratu o boku 520 mm i grubości 4 mm.

Żywica do formy tłoczona była przy pomocy jednego z dwóch agregatów do metody RTM znajdujących się na wyposażeniu Zakładu Technologii Materiałów Polimerowych ZUT.

Agregat GEPO Type RTM Mini użyty został do wykonanie kompozytów z udziałem modyfikowanych kompozycji żywicznych. Składa się on z pompy tłokowej z napędem pneumatycznym, tłoczącej żywicę, zbiorników żywicy i inicjatora, ciśnieniowego zbiornika acetonu, pompki tłokowej tłoczącej inicjator oraz bloku mieszającego IBA 2000 wraz z mieszalnikiem statycznym 1/4" MRD 1033, w którym następuje zmieszanie strumieni żywicy i inicjatora tuż przed wtłoczeniem do formy. Aceton w zbiorniku służy do płukania mieszalnika statycznego z kompozycji żywica/inicjator. Mieszalnik wraz z dyszą są jedynymi miejscami agregatu, w których współwystępują żywica i inicjator.

Agregat Magnum Venus Plastech Megaject Mk V użyty został do wykonanie kompozytów z udziałem żywicy bazowej. Jego budowa jest analogiczna jak agregatu GEPO. Składa się on z pompy tłokowej z napędem pneumatycznym, tłoczącej żywicę, pompy tłokowej tłoczącej inicjator, zbiorników żywicy i inicjatora, zbiornika acetonu oraz bloku wraz z mieszalnikiem statycznym, w którym następuje zmieszanie strumieni żywicy i inicjatora tuż przed wtłoczeniem do formy. Aceton w zbiorniku służy do płukania mieszalnika statycznego z kompozycji żywica/inicjator. Mieszalnik wraz z dyszą są jedynymi miejscami agregatu, w których współwystępują żywica i inicjator.

W celu przeprowadzenia formowania należy przeprowadzić szereg czynności. Najpierw, w przygotowanej formie (przygotowanie obejmuje m.in. czyszczenie i nałożenie środka podziałowego) umieszcza się żadaną ilość przyciętych na wymiar warstw arkuszy wzmocnienia (rys. 16). Następnie zamyka się formę, opuszczając górną połówkę formy na dolną i skręcając śrubami do uzyskania szczelności (szczelność ma zapewnić uszczelka z kauczuku silikonowego ułożona wzdłuż obwodu wnęki formy). W centralnym otworze formy umieszcza się końcówkę bloku mieszającego (rys. 17).

Agregat napędzany sprężonym powietrzem z instalacji pneumatycznej, podaje żywicę pod ciśnieniem regulowanym przy pomocy zaworu. Podaje również inicjator w proporcji regulowanej ustawieniem pompki tłokowej inicjatora – w przypadku laminatów do badań w ramach niniejszej pracy, była to proporcja 1,5 cz. inicjatora na 100 cz. żywicy, w zgodzie z zaleceniami jej producenta.



Rys. 16 Wnęka formy z ułożonym wzmocnieniem włóknistym (matą)



Rys. 17 Forma gotowa do napełnienia

Żywica zmieszana z inicjatorem wypełnia wnękę formy, przesycając arkusze wzmocnienia, od centralnego otworu doprowadzającego ku brzegom. Jako ostatnie wypełniają się żywicą naroża wnęki formy. Przesycając i zwilżając wzmocnienie, żywica

wypiera powietrze znajdujące się w formie ku otworom przelewowym umieszczonym w narożach. Przez otwory te wypływa nadmiar żywicy – gdy zaczyna wypływać, stanowi to sygnał do zaprzestania podawania żywicy.

Po napełnieniu formy jej otwory doprowadzające i przelewowe (odpowietrzające) zostają zatkane, a blok mieszający agregatu zostaje przepłukany acetonem. Wytworzony laminat pozostaje w zamkniętej formie do utwardzenia – czas utwardzania w formie wynosił 20 godzin – po czym forma zostaje otwarta, a wyrób z niej wyjęty.

9.4.2. *Kompozyty użyte do badań*

Wykonano następujące laminaty z żywicą bazową Polimal 109-32K jako matrycą:

- 26TR17 – 26 warstw tkaniny rovingowej o gramaturze 170 g/m², o sumarycznej gramaturze wzmocnienia 4420 g/m², w układzie [0°/90°]₁₃.
- 22TJ20 – 22 warstwy tkaniny z jedwabiu szklanego o gramaturze 200 g/m², o sumarycznej gramaturze 4400 g/m², w układzie [0°/90°]₁₁.
- 10PR43 – 10 warstw rovingu tkanego o gramaturze 430 g/m², o sumarycznej gramaturze 4300 g/m², w układzie [0°/90°]₅.
- 6PR43 – 6 warstw rovingu tkanego o gramaturze 430 g/m², o sumarycznej gramaturze 2580 g/m², w układzie [0°/90°]₃.
- 6MP45 – 6 warstw maty pętlicowej o gramaturze 450 g/m², o sumarycznej gramaturze 2700 g/m², bez wyróżniania kierunków układu ze względu na brak kierunkowości włókien maty.

Taki plan badawczy pozwala na porównanie:

- kompozytów wzmocnionych matą pętlicową i rovingiem tkanym przy bardzo zbliżonych zawartościach wzmocnienia,
- kompozytów wzmocnionych takim samym rovingiem tkanym przy różnych jego zawartościach,
- kompozytów wzmocnionych rovingiem tkanym o dużej gramaturze oraz tkaniną rovingową o małej gramaturze przy bardzo zbliżonej zawartości wzmocnienia,
- wreszcie kompozytów wzmocnionych tkaniną rovingową o małej gramaturze oraz tkaniną z jedwabiu szklanego o zbliżonej gramaturze, przy bardzo zbliżonej zawartości wzmocnienia.

Wykonano również następujące kompozyty z użyciem żywic modyfikowanych, wzmocnione w każdym przypadku 6 warstwami maty pętlkowej o gramaturze 450 g/m², o sumarycznej gramaturze 2700 g/m². Zmienna w tej serii była kompozycja stanowiąca matrycę kompozytu:

- +5P150 – matrycę stanowiła kompozycja 5P150 – żywica bazowa z dodatkiem 5%wag. żywicy elastycznej Polimal 150,
- +15P150 – matrycę stanowiła kompozycja 15P150 – żywica bazowa z dodatkiem 15%wag. żywicy elastycznej Polimal 150,
- +2ETBN – matrycę stanowiła kompozycja 2ETBN – żywica bazowa z dodatkiem 2 cz. nst. przedmieszki ETBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 1 cz. nst. suchego kauczuku,
- +6ETBN – matrycę stanowiła kompozycja 6ETBN – żywica bazowa z dodatkiem 6 cz. nst. przedmieszki ETBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 3 cz. nst. suchego kauczuku,
- +2VTBN – matrycę stanowiła kompozycja 2VTBN – żywica bazowa z dodatkiem 2 cz. nst. przedmieszki VTBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 1 cz. nst. suchego kauczuku,
- +6VTBN – matrycę stanowiła kompozycja 6VTBN – żywica bazowa z dodatkiem 6 cz. nst. przedmieszki VTBN ze styrenem (w proporcji 1:1) – 3 cz. nst. suchego kauczuku.

Materiał odniesienia dla tych kompozytów stanowił laminat 6MP45 o analogicznym wzmocnieniu i matrycy z żywicy bazowej.

9.4.3. *Badanie wybranych właściwości mechanicznych laminatów*

9.4.3.1. *Quasi-statyczne rozciąganie*

Próbki w postaci beleczek o wymiarach 180x25 mm i grubości właściwej dla płyty, z której zostały wycięte, poddane zostały próbie quasi-statycznego rozciągania wg metody określonej w normie PN-EN ISO 527-3:1998. Odcinek pomiarowy wynosił 120 mm. Prędkość rozciągania wynosiła 5 mm/min. Badanie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 4026.

9.4.3.2. Quasi-statyczne zginanie

Próbki w postaci beleczek o wymiarach nominalnych 80x10 mm i grubości właściwej dla płyty, z której zostały wycięte, poddane zostały próbie 3-punktowego quasi-statycznego zginania wg metody określonej w normie PN-EN ISO 14125:2001/AC:2003. Rozstaw podpór wynosił stale 60 mm. Prędkość zginania wynosiła 5 mm/min. Badanie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 4026.

9.4.3.3. Ścinanie międzywarstwowe metodą zginania krótkiej belki

Próbki w postaci beleczek o wymiarach nominalnych 40x20 mm i grubości właściwej dla płyty, z której zostały wycięte, poddane zostały próbie ścinania międzywarstwowego metodą zginania krótkiej belki (ang. short beam test), określoną w normie PN-EN ISO 14130:2001. Rozstaw podpór wynosił stale 20 mm. Prędkość zginania wynosiła 1 mm/min. Badanie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 4026. W wyniku niewielkiego w stosunku do grubości materiału rozstawu podpór powstały w próbce naprężenia ścinające między warstwami wzmocnienia.

9.4.3.4. Twardość

Twardość próbek kompozytów oznaczano metodą Barcola wg normy PN-EN 59:2002. Użyto przyrządu typu 934-1. Jako wynik przyjęto średnią z 20 pomiarów. Metoda pomiaru omówiona została w rozdz. 9.1.4.3.4.1. przy omawianiu badań odlewów.

9.4.3.5. Udarność wg Charpy'ego

Próbki w postaci beleczek o wymiarach 80x10x4 mm bez karbu poddane zostały próbom udarności na oprzyrządowanym młocie Charpy'ego CEAST Resil 5.5 na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Energia wahadła młota wynosiła 5,5 J. Badanie przeprowadzono wg metody ISO 179-2/X określonej w normie PN-EN ISO 179-2:2001. Oprzyrządowanie wahadła umożliwia zapis historii siły działającej na próbkę w funkcji czasu, zgodnie z metodą określoną w normie PN-EN ISO 179-2:2001.

Przy instrumentalnym badaniu udarności kształtkę w postaci beleczki, podpartą w pobliżu jej końców i ułożoną poziomo, uderza się pojedynczym uderzeniem wahadłowego młota udarowego w środku między podporami i zgina z dużą, nominalnie stałą prędkością. Podczas uderzania rejestruje się siłę uderzenia. Zależnie od metody oceny, ugięcie kształtki można mierzyć albo bezpośrednio za pomocą odpowiednich narzędzi pomiarowych, albo,

w przypadku nośników energii dających uderzenie beztarciowe, obliczyć na podstawie prędkości początkowej i siły w funkcji czasu. W tym przypadku zastosowano drugą metodę.

Przyrząd pozwalał na równoległe określenie pracy złamania na podstawie maksymalnego wychylenia wahadła, zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2001. Między pracą złamania określoną obiema metodami istnieje duża zgodność. Rozbieżność wynika z ograniczonego czasu zapisu siły – pewna niewielka praca została wykonana przez młot po zakończeniu zapisu.

9.4.4. Oznaczanie gęstości i porowatości

Gęstość oznaczano przy użyciu wagi hydrostatycznej zgodnie z normą PN-EN ISO 1183-1:2006. Obliczeń dokonywało oprogramowanie wagi.

Na podstawie różnicy gęstości oznaczonej i gęstości teoretycznej, można oznaczyć zawartość porów w próbce wg wzoru:

$$P = \frac{\rho_{tl} - \rho_{rl}}{\rho_{tl}} * 100\% , \text{ gdzie:}$$

P – porowatość laminatu,

ρ_{tl} – gęstość teoretyczna laminatu, gdyby pory były wypełnione matrycą,

ρ_{rl} – gęstość rzeczywista laminatu wyznaczona metodą hydrostatyczną.

ρ_z – gęstość kompozycji żywicznej.

Za gęstość teoretyczną laminatu przyjmuje się gęstość wyznaczoną na podstawie grubości laminatu i znanej zawartości wzmocnienia:

$$\rho_{tl} = \frac{n * G * \left(1 - \frac{\rho_z}{\rho_w}\right) + h * \rho_z}{h} , \text{ gdzie:}$$

ρ_{tl} – gęstość teoretyczna laminatu, gdyby pory były wypełnione matrycą,

n – ilość warstw wzmocnienia,

G – gramatura pojedynczej warstwy wzmocnienia,

ρ_z – gęstość kompozycji żywicznej,

ρ_w – gęstość włókien wzmacniających, przyjęto $\rho_w = 2,617 \text{ g/cm}^3$ za [229]

h – grubość laminatu.

9.4.5. Oznaczanie zawartości wzmocnienia

Zawartość części wzmocnienia kompozytach oznaczona została metodą kalcynowania wg normy PN-EN ISO 1172:2002. Po 4 próbki każdego laminatu zostały umieszczone w ceramicznych tygielkach, które następnie wypalano przez 6 godzin w piecu w temperaturze $650\pm 25^{\circ}\text{C}$. Części organiczne, czyli przede wszystkim matryca polimerowa, uległy w tym czasie wypaleniu. Tygielki z próbkami ważono przed i po wypalaniu, jak również puste. Ze stosunku różnicy mas wzmocnienia przed i po wypalaniu do masy początkowej wynika zawartość wagowa wzmocnienia:

$$U_w = \frac{m_{t1} - m_{t2}}{m_{t1} - m_{t0}} * 100\% , \text{ gdzie:}$$

U_w – udział masowy wzmocnienia w laminacie,

m_{t1} – początkowa masa tygielka z próbkami kompozytu,

m_{t2} – masa tygielka z próbkami po wypalaniu,

m_{t0} – masa pustego tygielka.

Udział objętościowy wzmocnienia w laminacie oblicza się znając udział masowy i gęstości składników:

$$V_w = \frac{\frac{U_w}{\rho_w}}{\frac{U_w}{\rho_w} + \frac{100\% - U_w}{\rho_z}} , \text{ gdzie:}$$

V_w – udział objętościowy wzmocnienia w laminacie,

U_w – udział masowy wzmocnienia w laminacie,

ρ_w – gęstość włókien wzmacniających, przyjęto $\rho_w = 2,617 \text{ g/cm}^3$ za [229],

ρ_z – gęstość kompozycji żywicznej.

9.4.6. Badania mikroskopowe

Próbki kompozytów zostały poddane oględzinom użyciem laserowego mikroskopu skaningowego 3D Keyence serii VK-9700 (jednostka pomiarowa VK-9710 wraz z kontrolerem VK-9700). Obserwacjom poddano zglądy przekrojów poprzecznych laminatów. Powierzchnię przekrojów przygotowano szlifując ją na polerze Strüers RotoPol-11 z użyciem karborundowych (SiC) papierów ściernych o gradacji, kolejno, #320, #800

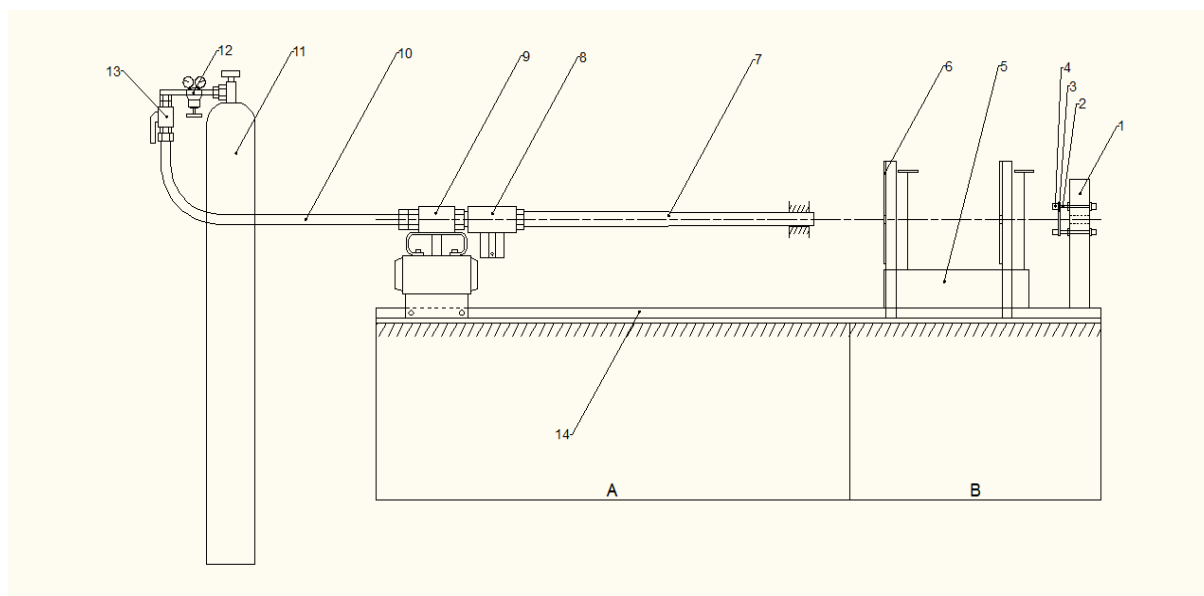
i #1200, a następnie polerując z użyciem diamentowej zawiesziny polerskiej o ziarnie wielkości 3 μm . Minimalne powiększenie wynosiło 100x, a maksymalne 2000x.

9.5. Balistyczne badania udarowe kompozytów

Główną częścią planu badawczego było poddanie próbek wytworzonych kompozytów udom szybkim (balistycznym) na skonstruowanym w ramach tej pracy stanowisku. Stanowisko to umożliwia badania udarów sub-balistycznych i balistycznych próbek dowolnych materiałów w postaci płytek o wymiarach około 100x100 mm.

9.5.1. Konstrukcja stanowiska

Stanowisko składa się z dwóch zasadniczych części: miotającej i mocująco-pomiarowej, umieszczonych na wspólnej szynie montażowej. Ogólny schemat stanowiska przedstawia rys. 18

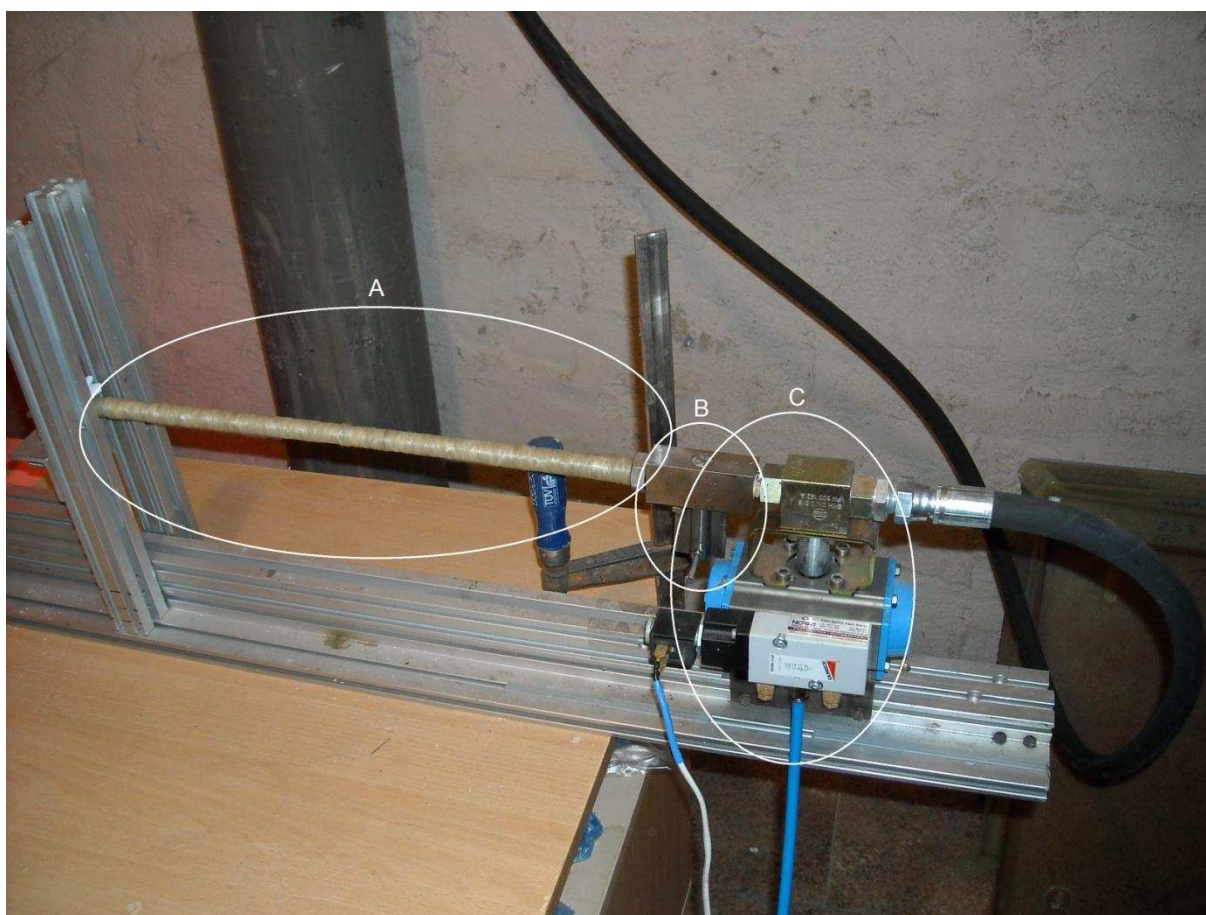


Rys. 18 Schemat ogólny stanowiska do badań udarowych: A – część mocująco pomiarowa, B – część miotająca, 1 – podstawa do próbek, 2 – podpora, 3 – próbka, 4 – magnes, 5 – chronograf balistyczny, 6 – ekran przeciwpodmuchowy, 7 – lufa, 8 – zespół komory zamkowej, 9 – zawór elektropneumatyczny, 10 – przewód sprężonego powietrza, 11 – butla ze sprężonym powietrzem, 12 – reduktor, 13 – zawór odcinający, 14 – szyna montażowa

Część miotająca służy do nadania prędkości i kierunku impaktorowi i ma budowę modułową. Pod względem zasady działania może zostać zakwalifikowana do grupy oznaczonej w części literaturowe jako działko gazowe – impaktor jest napędzany przy pomocy sprężonego powietrza. Impaktor zastosowany w stanowisku miał postać stalowej kulki (o impaktorach szerzej w dalszej części pracy).

Część miotająca składa się z właściwego działka, butli sprężonego powietrza i przewodu je łączącego. Ze względu na modułową konstrukcję możliwe jest zastosowanie również innych zasobników gazów pod ciśnieniem.

Właściwe działko (rys. 19) ma również konstrukcję modułową. Składa się z zespołu lufy, zespołu komory zamkowej i zespołu spustowego. Lufa stanowi jeden z modułów wymiennych, możliwe jest zastosowanie luf różnej długości i kalibru – dla tego ostatniego górnym ograniczeniem jest kaliber 10 mm. W niniejszej pracy wykorzystano lufę o kalibrze 8 mm i długości 500 mm. Szczegóły konstrukcji działka przedstawione są w Załączniku 1.



Rys. 19 Działko gazowe: A – zespół lufy, B – zespół komory zamkowej, C – zespół spustowy

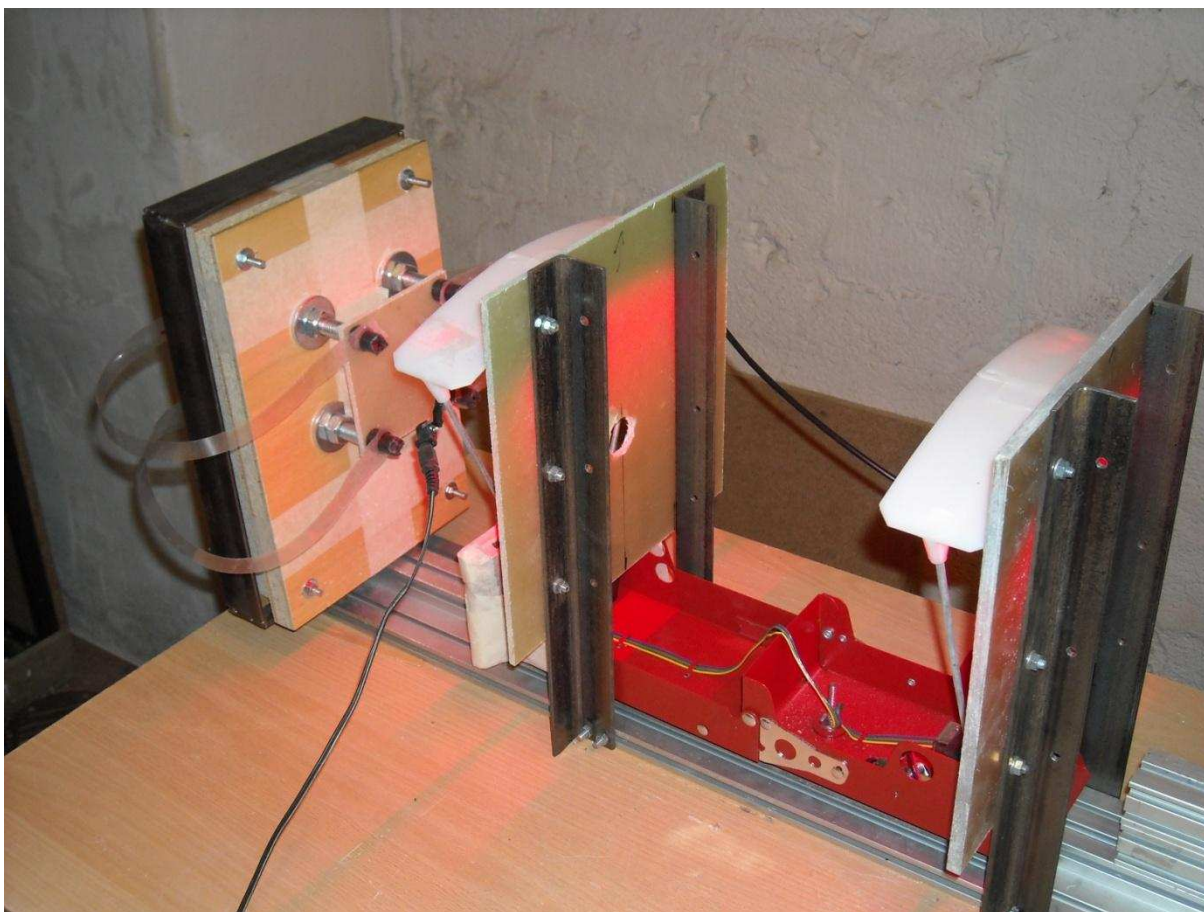
Całość konstrukcji działka gazowego obliczona jest na działanie przy ciśnieniach roboczych rzędu 2,5 MPa. Minimalne ciśnienie niszczące każdego elementu konstrukcji przekracza 20 MPa.

Działko gazowe zasilane jest sprężonym powietrzem technicznym z butli, za pośrednictwem standardowego reduktora butlowego. Działko połączone jest z reduktorem za pośrednictwem giętkiego, zbrojonego przewodu pełniącego również funkcję pośredniego

rezewuaru powietrza. Pomiędzy reduktorem a przewodem znajduje się zawór kulowy odcinający dopływ powietrza z butli.

Układ miotający zaprojektowany jest do napędzania impaktora kulistego. W przypadku lufy kalibru 8 mm impaktorem jest stalowa, ulepszona cieplnie kulka o średnicy 7,86 mm i masie 2,0 g. Możliwe jest zastosowanie również innych impaktorów kulistych pasujących do przewodu lufy (dopuszczalne, a nawet konieczne są pewne luzy między ścianką lufy a powierzchnią impaktora), jak również impaktorów o innych niż kuliste (np. wydłużone, walcowo-stożkowe), z zastrzeżeniami jak powyżej – w tym drugim wypadku jednak ładowanie musi się odbywać odprzodowo (od wylotu lufy).

Część mocująco-pomiarowa (rys. 20) składa się z zespołu pomiarowego oraz podstawy do próbek.



Rys. 20 Część mocująco pomiarowa przyrządu do badań uderowych. Zespół pomiarowy z chronografem balistycznym i ekranami przeciwpodmuchowymi oraz podstawa do próbek z zamocowaną próbką.

Zespół pomiarowy stanowi chronograf balistyczny Shooting Chrony Alpha oraz oprzyrządowania pomocniczego. Chronograf ma dwie bramki optyczne o znanym rozstawie. Rozstaw podzielony przez czas, jaki upływa między minięciem przez impaktor pierwszej

a drugiej bramki, równy jest prędkości, która może być wyrażana w stopach lub metrach na sekundę. Ze względu na działanie w pomieszczeniu zamkniętym, do obu bramek dodano oświetlenie diodowe. Przed każdą bramką umieszczono ekran przeciwpodmuchowy, zapobiegający zakłóceniom w pracy chronografu pochodzącym od ciśnienia sprężonego powietrza z lufy. Ekran wyposażony jest w otwory współosiowe z lufą, przez które przelatuje impaktor.

Za zespołem pomiarowym, na wprost wylotu lufy, umieszczona jest podstawa do próbek. W podstawie wykonany jest otwór umożliwiający przelot impaktora w przypadku przebicia próbki przez impaktor albo w przypadku strzałów próbnych, odbywających się bez próbki. Za podstawą znajduje się kulochwyt pozwalający na bezpieczne wyłapanie takich impaktorów.

W podstawie umocowane są 4 podpórki dla próbki. Podpórki te mają postać stalowych, gwintowanych walców o średnicy 10 mm. Próbka do badań mocowana jest do podpórek za pomocą silnych magnesów neodymowych – próbka podpierana jest w swoich narożach (rys. 20).

9.5.2. *Metodyka badań udarowych*

Do otworu w zamku układu miotającego ładuje się impaktor. Odkręcenie zaworów na butli, reduktorze i otwarcie zaworu odcinającego powoduje napełnienie sprężonym powietrzem przewodu zasilającego. Reduktor umożliwia sterowanie ciśnieniem roboczym w przedziale 0-2,5 MPa. Po napełnieniu przewodu zasilającego zawór odcinający w typowym schemacie działania zostaje zamknięty. Wyzwolenie impaktora następuje poprzez otwarcie (za pomocą sygnału sterującego z konsoli wynośnej) zaworu elektropneumatycznego – rozprężający się adiabatycznie gaz napędza impaktor wzdłuż przewodu lufy.

Impaktor uderza w centrum próbki przymocowanej do podstawy, przekazując jej większość swej energii i pędu – następuje zderzenie niedoskonale sprężyste, po którym prędkość impaktora jest znacznie niższa niż jego prędkość przed zderzeniem i ma przeciwnie skierowany wektor (odbija się).

Plan badań obejmował uderzenia przy 4 poziomach prędkości impaktora, a co za tym idzie 4 poziomach energii udaru (tabela 4). Na każdym poziomie energii udarowi poddane zostało 6 próbek dla każdego materiału.

Tabela 4
Prędkości impaktora i energie udaru

| Prędkość impaktora, m/s | Energia impaktora, J |
|----------------------------|-------------------------|
| 88,1±0,6 | 7,76±0,11 |
| 101,1±1,0 | 10,22±0,20 |
| 113,7±1,4 | 12,94±0,33 |
| 126,9±1,0 | 16,11±0,26 |

Dla kilku wybranych próbek przeprowadzono również badanie udarów wielokrotnych przy energii udaru 16 J. W większości przypadków, udar ponawiano aż do uzyskania przebicia próbki. Po każdym udarze odrysowywano widoczną powierzchnię uszkodzeń kompozytu. Dla kompozytu 6MP45 przeprowadzono również na różnych próbkach próby tak, aby próbki po 2, 3, ...n-krotnym udarze pozostały do próby przecieku wody.

9.5.3. Udar balistyczny z użyciem karabinka pneumatycznego

W celach porównawczych, przeprowadzone zostały również próby udaru z użyciem karabinka pneumatycznego Crossman. Miota on śruciny ołowiane o masie $0,482 \pm 0,001$ g z prędkością 297 ± 5 m/s, co skutkuje energią wylotową śruciny $21,25 \pm 0,75$ J.

Karabinek pneumatyczny umieszczany był, po zdemontowaniu części miotającej działka gazowego, naprzeciw części mocująco-pomiarowej zbudowanej aparatury.

9.5.4. Badanie rozległości pola uszkodzeń

Poddane omawianemu udarowi próbki zostały następnie poddane ocenie wielkości obszaru zdelaminowanego przy pomocy cyfrowej analizy obrazu w świetle widzialnym. Przeprowadzono również próby badania uszkodzonych próbek metodą terahercową i termowizyjną.

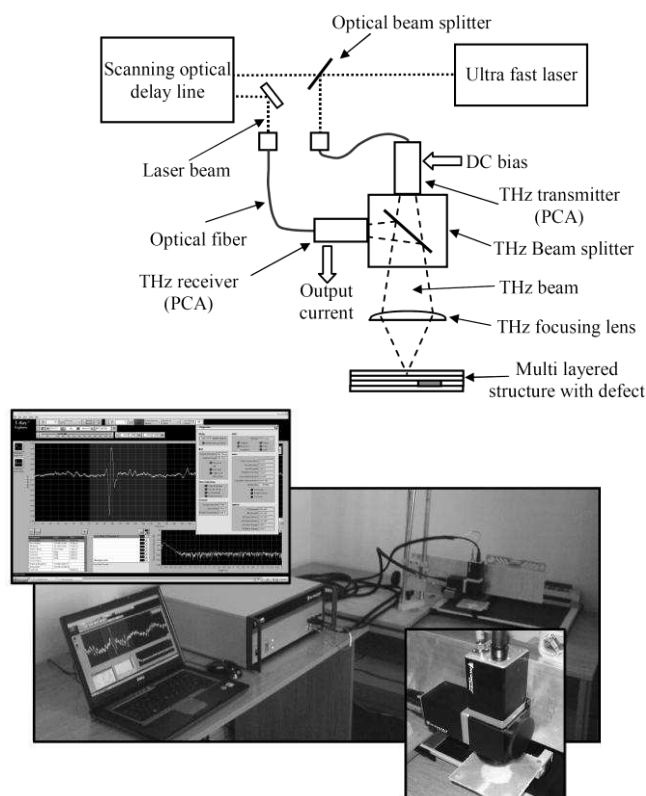
9.5.4.1. Analiza obrazu w świetle widzialnym

Analizy dokonano fotografując próbki z obu stron w świetle przechodzącym, a następnie obróbce i pomiarom w programie komputerowym Scion Image.

Analiza w programie Scion Image polegała na wczytaniu fotografii próbki, ręcznym obrysowaniu (w programie) widocznego pola uszkodzeń i cyfrowym pomiarze pola powierzchni tego obszaru w pikselach. Rzeczywiste pole powierzchni wynika z przeliczenia rozdzielczości obrazu – w tym celu w identycznym układzie fotografowana była również skala liniowa.

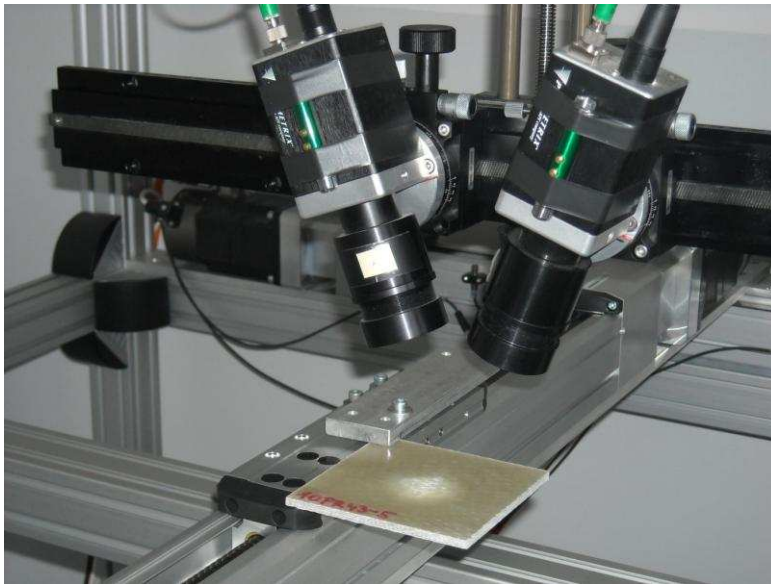
9.5.4.2. *Badania w paśmie terahercowym promieniowania elektromagnetycznego*

Badania metodą terahercową wykonane zostały na Katedrze Elektrotechniki Teoretycznej i Informatyki Wydziału Elektrycznego ZUT z użyciem aparatu (spektroskopu impulsowego w domenie czasu) Picometrix Tray4000. Fotoprzewodzące anteny (PCA – photoconducting antennas) stanowiły urządzenia nadawczo odbiorcze. Sygnał był przetwarzany przez autorskie oprogramowanie zespołu WE ZUT. Schemat urządzenia przedstawia rys. 21.



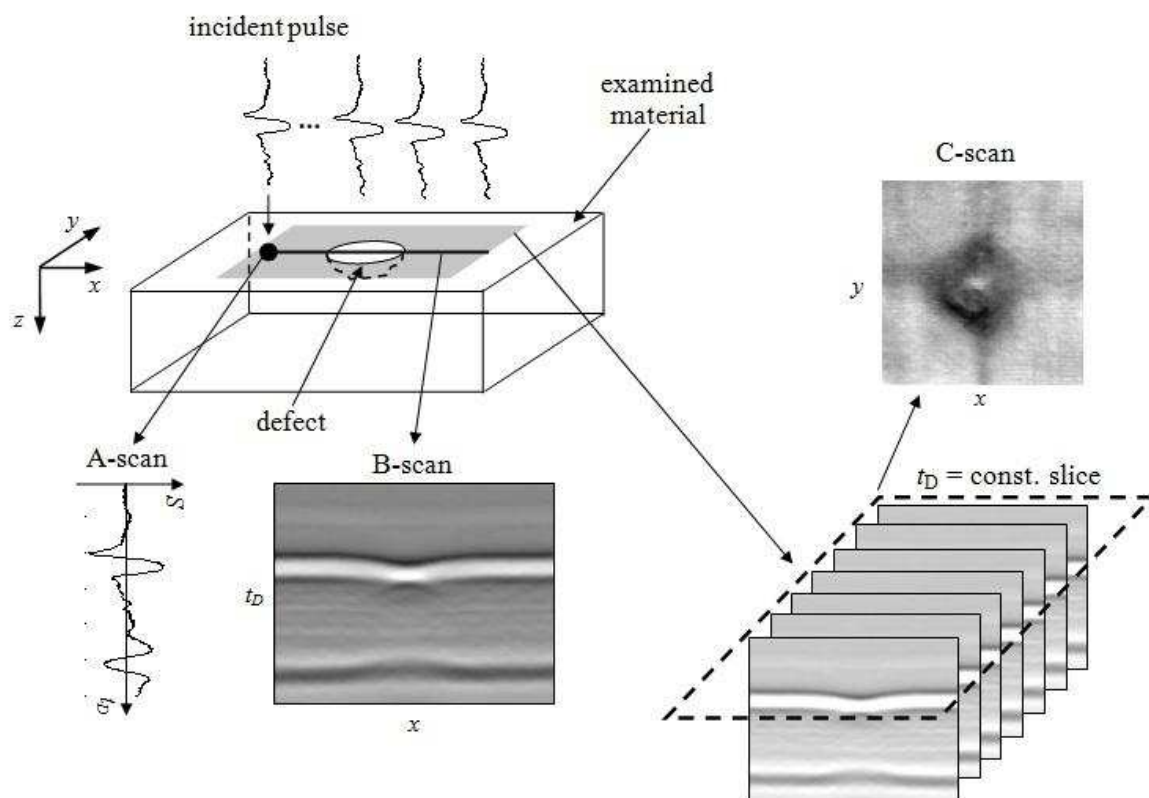
Rys. 21 Schemat i fotografia impulsowego terahercowego systemu TDS [185]

Próbka była mocowana w uchwycie (rys. 22), a następnie jej środkowy obszar był skanowany przez urządzenia nadawcze i odbiorcze spektroskopu ze skokiem 1 mm.



Rys. 22 Próbką w uchwycie podczas badania metodą terahercową. Powyżej próbki widoczne urządzenia nadawcze i odbiorcze spektroskopu

Sygnal został przetworzony na obrazy typu C-scan idealizujące przekroje równoległe do powierzchni laminatu.



Rys. 23 Typy zbierania danych w impulsowym terahercowym badaniu nieniszczącym w domenie czasu [185]

Przebadano w ten sposób próbki 4 kompozytów.

9.5.4.3. Badania termograficzne

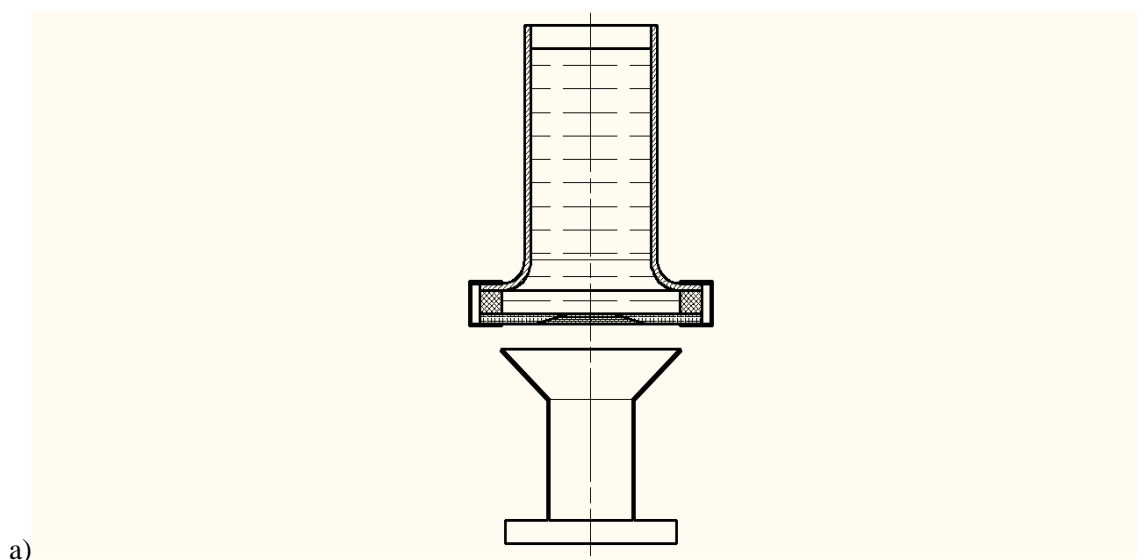
Wybrane próbki zostały przebadane metodą termograficzną. Próbki te były ogrzewane w termoszafce w temperaturze 100°C przez 1 minutę (metoda A) lub nagrzewane promiennikiem podczerwieni z odległości 30 cm przez 1 minutę (metoda B). Po ogrzaniu, próbki mocowano w uchwycie i fotografowano z użyciem kamery termowizyjnej z odległości 20 cm.

9.5.5. Próba przecieku wody

Jako dodatkową, użytkową metodę oceny wpływu udaru na właściwości kompozytów zastosowano próbę przecieku wody, rekomendowaną przez Marine Design Manual [239] i zastosowaną w kraju przez Królikowskiego [240].

W próbie tej, uszkodzoną udarowo próbkę laminatu umieszcza się pod słupem wody. Próbka stanowi w tym układzie dno zbiornika rurowego o średnicy 7 cm (rys. 24). Średnica zbiornika rurowego była większa od średnicy pola uszkodzeń. Wysokość słupa wody wynosiła 50 cm, co odpowiada ciśnieniu 500 mmH₂O, czyli ca. 4903 Pa. Próbkę mocowano klamrami do kołnierza zbiornika. Między próbką a kołnierzem znajdowała się uszczelka z kauczuku silikonowego. Próbkę umieszczano powierzchnią uderzoną w stronę wody.

Poniżej zbiornika rurowego (z próbką) ustawiono cylinder miarowy z lejkiem (rys. 24). Cylinder zbierał wodę przeciekającą przez próbkę.





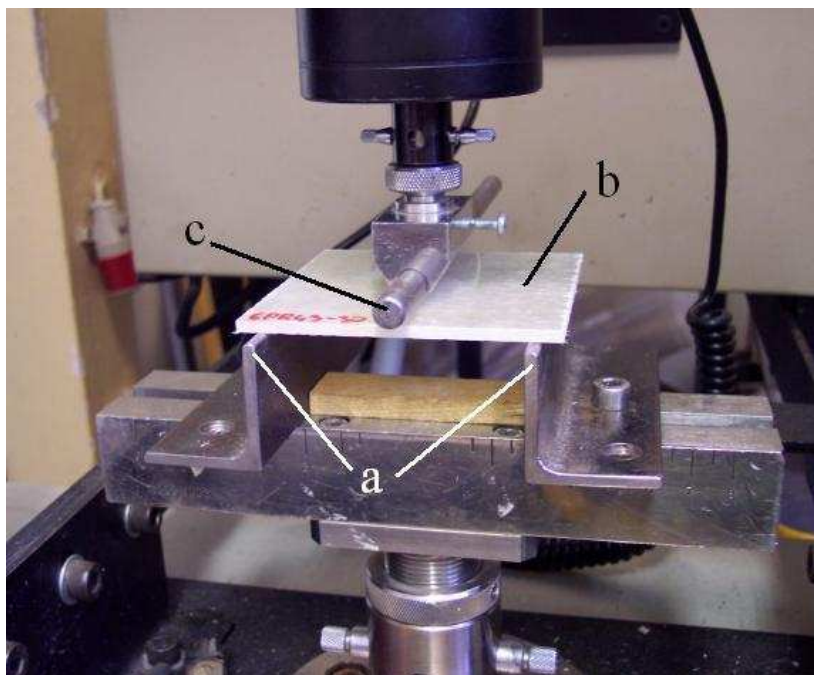
b)

Rys. 24 a) Schemat stanowiska do badania przecieku wody. b) Próba przecieku wody przez uszkodzony kompozyt wzmocniony matą. Woda przesącza się w postaci widocznych kropli

Zastosowano dwa warianty metody – krótko- i długotrwałą. Wariant krótkotrwały zastosowano przede wszystkim dla próbek po wielokrotnym udarze. Obejmował on ciągły pomiar objętości przecieku w czasie rzędu minut. Wariant długotrwały obejmował pozostawienie próbki pod słupem wody na okres 24 godzin – mierzono objętość przecieku po 18 i 24 godzinach. Wariant ten zastosowano dla próbek po jednorazowym udarze.

9.5.6. Badanie wytrzymałości pozostałej

Część poddanych udarowi próbek została poddana badaniom wytrzymałości pozostałej w próbie trzypunktowego zginania na maszynie wytrzymałościowej Instron 4206, według metody zmodyfikowanej względem PN-EN ISO 14125:2001. Próbie tej poddawane były całe próbki poddane udarowi, czyli kwadraty o długości i szerokości równej 100 mm.



Rys. 25 Próbkę poddawana poudarowemu zginaniu: a) podpory boczne, b) próbka, c) napora środkowa

Wyniki zostały porównane z analogicznymi badaniami dla próbek nieuszkodzonych i zanotowany został spadek granicznego obciążenia oraz wytrzymałości. Prezentacja wyników w postaci wytrzymałości pozornej całych próbek jest typowo spotykana w literaturze.

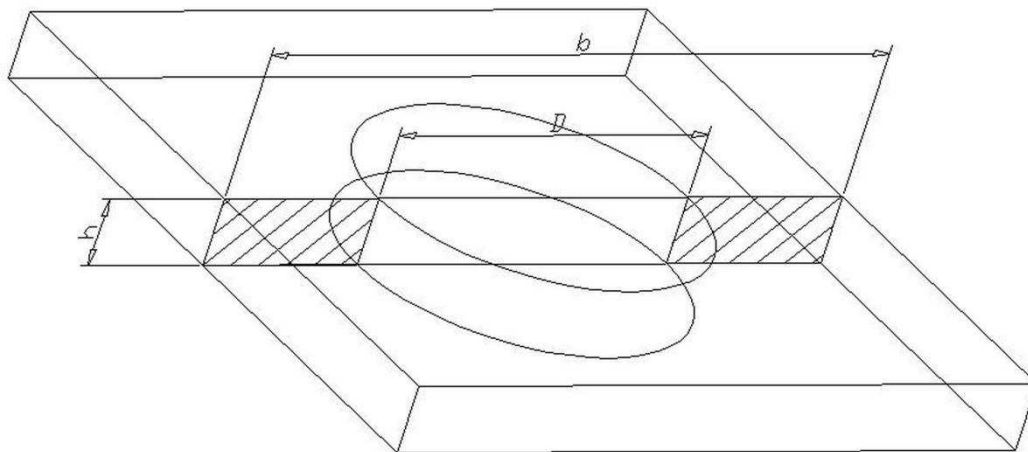
Poprzez porównanie wyników zginania dla próbek nieuszkodzonych i tych poddanych udarowi możliwe jest wyeliminowanie z rozważań wpływu nieuszkodzonego obszaru próbki i określenie wartości wytrzymałości pozostałej (i innych pozostałych właściwości mechanicznych) dla samego obszaru uszkodzonego [241].

Rozważyć można efekt, jaki miałyby całkowite wyeliminowanie obszaru uszkodzonego na wartość maksymalnego obciążenia przenoszonego przez próbkę (zwane dalej obciążeniem krytycznym). Ponieważ uszkodzenia udarowe mają z grubsza okrągły kształt w płaszczyźnie próbki, w dalszych rozważaniach użyte zostanie pole koła. Jeśli wyobrazić sobie (rys. 26) wycięcie okrągłego otworu o polu powierzchni (S) równym polu powierzchni obszaru uszkodzonego (S_D), całkowite pole przekroju poprzecznego (A_{tot}) próbki zmniejszy się o prostokąt o długości równej średnicy koła (D) i szerokości równej grubości próbki (h). Ponieważ A_{tot} jest prostokątem o długości 100 mm i szerokości h , przekrój czynny (A_{eff}) wyrażać się będzie wzorem:

$$A_{eff} = A_{tot} - D * h = (100\text{mm} - D) * h$$

Wynika z niego proporcja:

$$\frac{A_{\text{eff}}}{A_{\text{tot}}} = \frac{D}{100\text{mm}}$$



Rys. 26 Próbkę z wyciętym okrągłym otworem. Pozostały przekrój czynny zakreskowany. Objasnienie symboli w towarzyszącym tekście.

Obciążenie krytyczne, jakie próbkę może przenieść jest wprost proporcjonalne do A_{eff} , więc obciążenie krytyczne próbki z wyciętym otworem powinno być równe obciążeniu krytycznemu nieuszkodzonej próbki pomnożonemu przez stosunek $D/100\text{mm}$. Logikę tą wspierają doniesienia literaturowe [242-246] oraz badanie potwierdzające autora.

Byłoby to równoznaczne z najpoważniejszymi uszkodzeniami, całkowicie znoszącymi zdolność do przenoszenia obciążeń przez obszar uszkodzony. Najmniej poważne uszkodzenia odpowiadają oczywiście zdolności do przenoszenia obciążeń równej zdolności nieuszkodzonego materiału. Rzeczywiste próbki uszkodzone udarowo plasują się pomiędzy tymi skrajnościami. Dla każdej z nich można przyjąć maksymalne obciążenie krytyczne (F_{max}), jakie mogłaby ona przenieść nieuszkodzona. Można również obliczyć (na podstawie pola powierzchni uszkodzonego obszaru) teoretyczne minimalne obciążenie krytyczne (F_{min}) jakie próbka mogłaby przenieść gdyby cały obszar uszkodzony został wyeliminowany. Odejmując F_{min} od rzeczywistego wyniku obciążenia krytycznego F_{act} próbki można oszacować rzeczywiste poudarowe obciążenie krytyczne obszaru uszkodzonego. Poudarowe obciążenie krytyczne można przedstawić jako liczbę bezwzględną (F_{res}) albo jako wartość procentową ($F_{\% \text{res}}$) przyjmując za 0% obciążenie krytyczne w najgorszym przypadku (obszar uszkodzony wyeliminowany), a za 100% obciążenie krytyczne w najlepszym przypadku (brak uszczerbku na zdolności do przenoszenia obciążeń):

$$F_{\text{res}} = F_{\text{act}} - F_{\text{min}}$$

$$F_{\% \text{res}} = \frac{F_{\text{act}} - F_{\text{min}}}{F_{\text{max}} - F_{\text{min}}} * 100\%$$

Wytrzymałość pozostała jest ilorazem obciążenia krytycznego (bezwzględnego) i pola przekroju, a zarazem iloczynem procentowego obciążenia krytycznego i wytrzymałości pierwotnej kompozytu. Tak obliczanej wytrzymałości poudarowej nie ma w literaturze.

9.5.7. Mikrografia uszkodzeń poudarowych

Do mikrograficznej analizy uszkodzeń poudarowych wytypowano po jednej próbce dla każdego materiału i poziomu energii uderu. W próbkach tych obszar uszkodzeń nasycono barwnym penetrantem, po czym próbki przecięto przez obszar uszkodzony za pomocą piły tarczowej z tarczą diamentową, z chłodzeniem wodnym. Powstałe przekroje były szlifowane na polerze Strüers RotoPol-11 z użyciem papierów ściernych SiC o malejącej gradacji.

Tak przygotowane przekroje zostały sfotografowane cyfrowym aparatem fotograficznym z opcją „makro”.

Przekroje próbek zostały również zobrazowane za pomocą laserowego mikroskopu skaningowego 3D Keyence serii VK-9700. Obrazy rejestrowano przy najmniejszym dostępnym powiększeniu – 100x. Aby objąć cały obszar uszkodzony, dla każdej próbki wykonano obraz będący wynikiem złożenia wielu obrazów jednostkowych.

10. Wyniki i dyskusja

10.1. Wyniki badań żywic i ich kompozycji

10.1.1. Zawartość styrenu

Tabela 5 przedstawia oznaczone zawartości styrenu w żywicach Polimal 109-32K oraz Polimal 150.

Tabela 5
Zawartości styrenu w żywicach

| Żywica | Zawartość styrenu |
|-----------------|-------------------|
| | % |
| Polimal 109-32K | 34 |
| Polimal 150 | 24 |

10.1.2. Wyniki prób modyfikacji stałymi kauczukami

Tabela 6

Rozpuszczalność kauczuków stałych w styrenie (+ oznacza rozpuszczanie, – oznacza tylko pęcznienie)

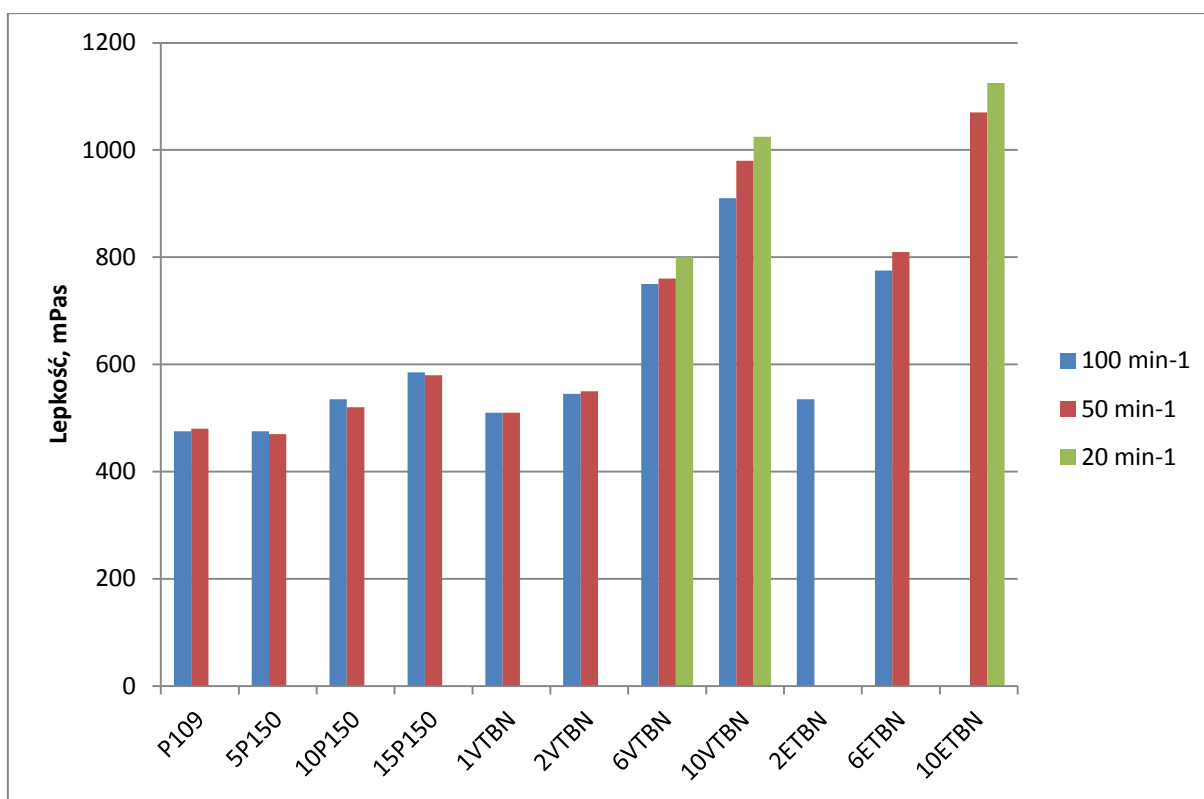
| Kauczuk | Stosunek styren : kauczuk | | | | |
|---------|---------------------------|-----|-----|------|------|
| | 1:1 | 2:1 | 5:1 | 10:1 | 20:1 |
| SBR | – | – | + | + | + |
| HSR | – | – | – | – | – |
| BR | – | – | – | + | + |
| NBR | – | – | + | + | + |

Tabela 6 przedstawia wyniki prób rozpuszczalności kauczuków stałych w styrenie. Jak widać, wszystkie kauczuki oprócz HSR tworzą ze styrenem roztwór ciekły przy stosunku kauczuku do styrenu najwyżej 1:10. Kauczuk wysokostyrenowy nie rozpuścił się nawet przy stosunku 1:20. Wprowadzenie takiego nadmiaru styrenu do żywicy spowodowałoby znaczące pogorszenie jej właściwości użytkowych.

Uzyskane roztwory kauczuków w styrenie zostały w dalszej części eksperymentów wykorzystane do prób mieszania z żywicą poliestrową. Jak się jednak okazało, roztwory te są z żywicą niemieszalne – natychmiast po rozpoczęciu mieszania wytrącała się elastyczna, żelowata masa, która po zaprzestaniu mieszania unosiła się na powierzchni żywicy. Można z dużą dozą prawdopodobieństwa stwierdzić, że masę tę stanowił kauczuk spęczniony w żywicy. Dalsze testy wykazały, że nawet niewielki dodatek żywicy poliestrowej do styrenowego roztworu kauczuku powoduje wytrącenie się kauczuku. Wobec takiego zachowania kauczuki stałe zostały wyeliminowane z dalszego postępowania.

10.1.3. Lepkość kompozycji żywicznych

Badaniom lepkości poddano kompozycje z żywicy bazowej modyfikowanej żywicą elastyczną i dodatkiem reaktywnych kauczuków stałych.



Rys. 27 Lepkości kompozycji żywicznych w zależności od prędkości obrotowej wrzeciona

Rys. 27 prezentuje lepkości poszczególnych kompozycji przy różnych prędkościach obrotowych wrzeciona wiskozymetru. Dla kompozycji tych lepkość nie zależy znacząco od szybkości ścinania, można więc przyjąć, że mają one charakter cieczy newtonowskich.

Lepkość kompozycji rośnie wraz z rosnącą zawartością bardziej lepkich substancji modyfikujących. W przypadku dodatku żywicy elastycznej, efekt ten jest zauważalny, ale nieznaczny. Dużo większy jest wpływ obu kauczuków reaktywnych – dodatek 10 cz. przedmieszek (a więc zaledwie 5 cz. suchych kauczuków) zwiększa lepkość kompozycji ponad dwukrotnie.

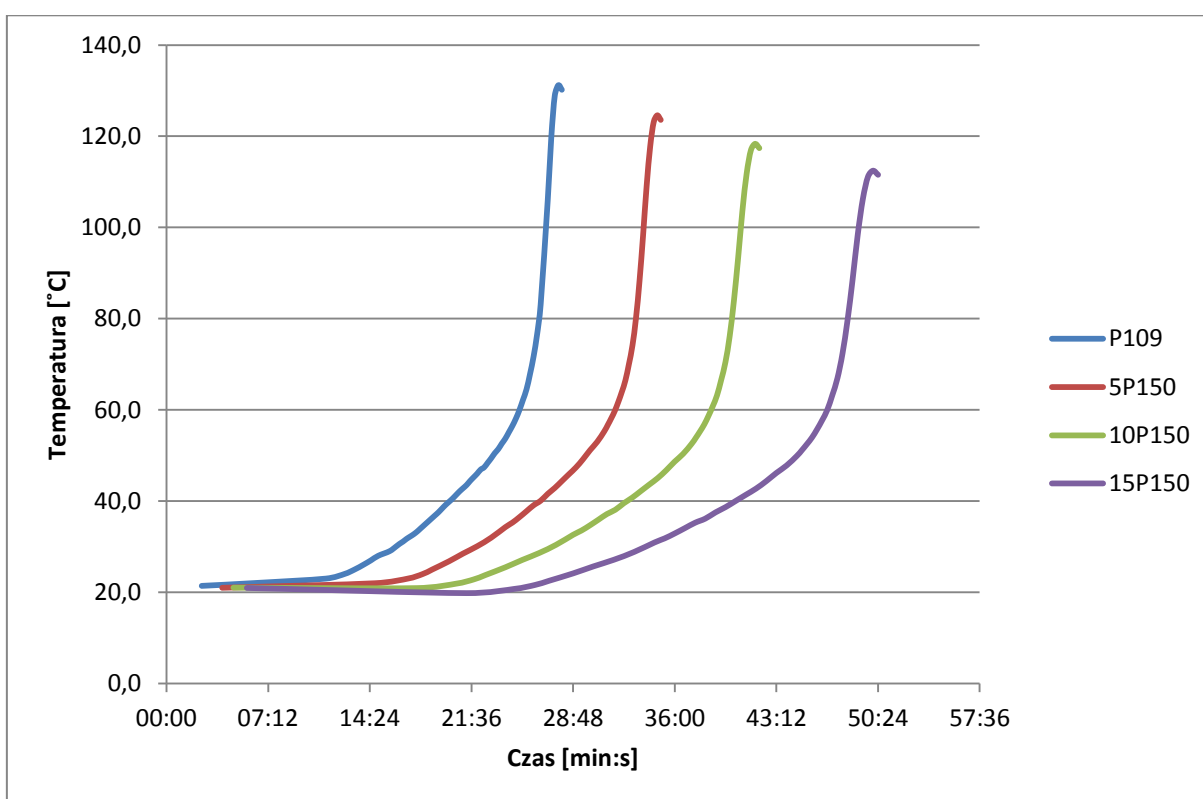
10.1.4. Przebieg procesu sieciowania kompozycji żywicznych

10.1.4.1. Wyniki oznaczania szczytu temperaturowego i czasu żelowania

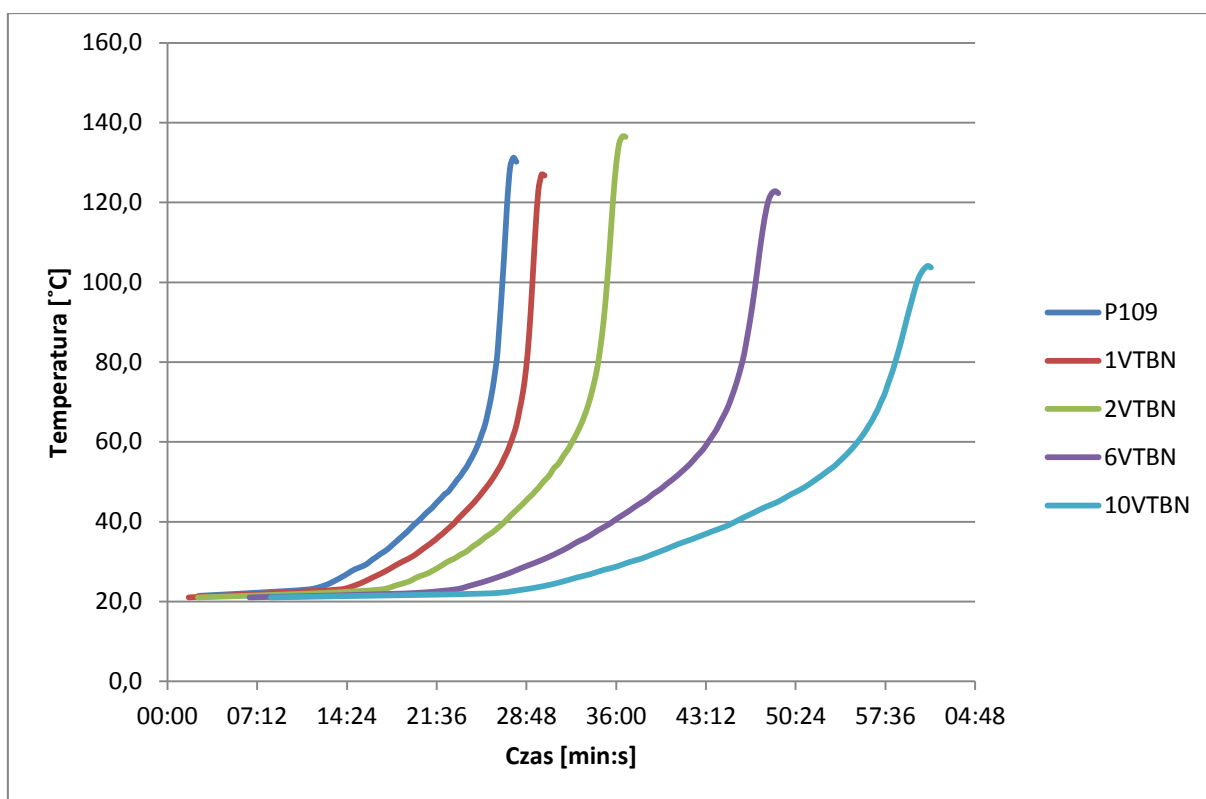
Jak widać z wykresów na rys. 28-30 wszystkie dodatki modyfikujące wpływają znacząco na przebieg utwardzania badanych kompozycji. Czas osiągnięcia szczytu temperaturowego wydłuża się wraz z rosnącą ilością dodatku. Znacznie, nawet ponad dwukrotnie wydłuża się ten czas w przypadku kompozycji o najwyższej (spośród badanych) zawartości kauczuku VTBN oraz żywicy elastycznej. Stosunkowo najslabszemu wydłużeniu

uległ czas osiągnięcia szczytu temperaturowego dla kompozycji modyfikowanych kauczukiem ETBN.

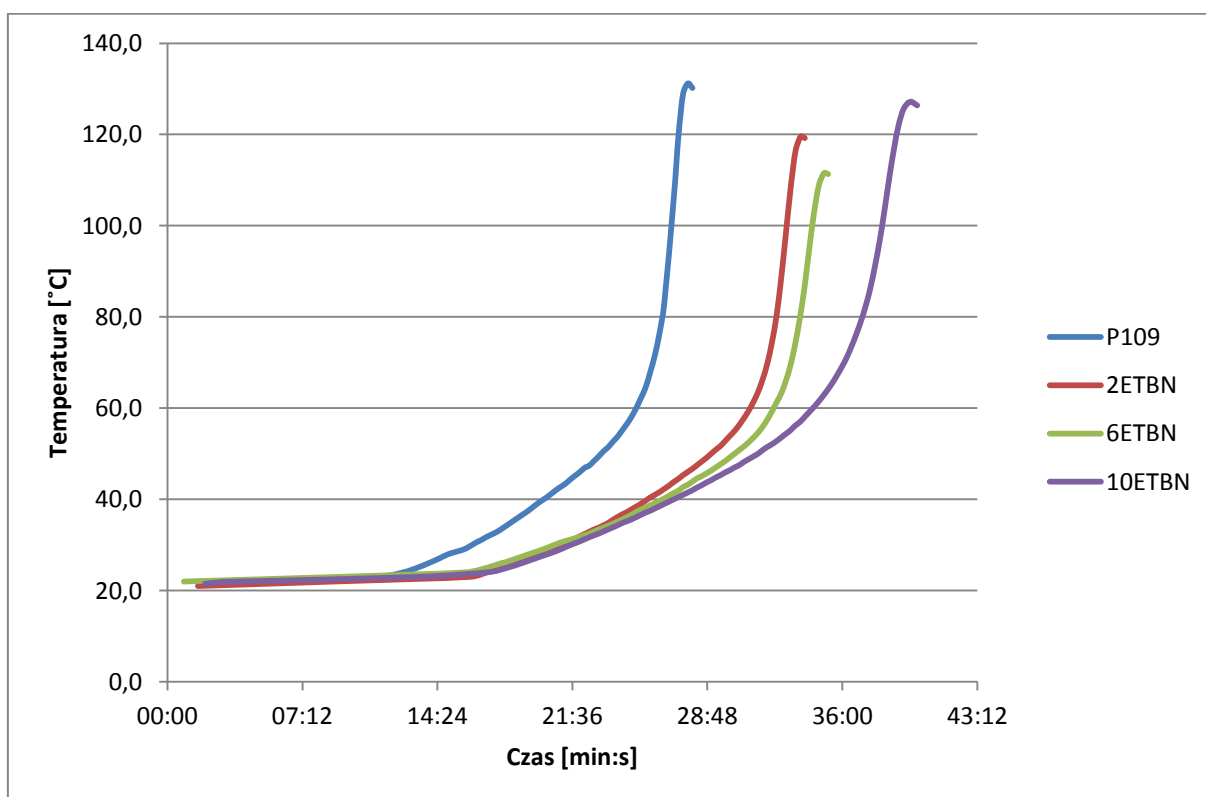
Z czasem osiągnięcia szczytu temperaturowego reakcji sieciowania powiązane są dwa istotne parametry przetwórcze żywic: czas żywotności technologicznej oraz czas utwardzania. Mając na uwadze kształt krzywych – w zasadzie identyczny we wszystkich przypadkach – czas przydatności technologicznej i czas utwardzania będą wprost proporcjonalne do czasu osiągnięcia szczytu temperaturowego. Wydłużenie czasu osiągnięcia szczytu z jednej więc strony wydłuża czas przydatności technologicznej, co jest korzystne pod względem przetwórczym, z drugiej zaś strony wydłuża czas utwardzania, powodując dłuższe zajęcie narzędzi technologicznych.



Rys. 28 Wykres temperatury w funkcji czasu w przebiegu reakcji sieciowania dla żywicy bazowej i kompozycji modyfikowanych żywicą elastyczną



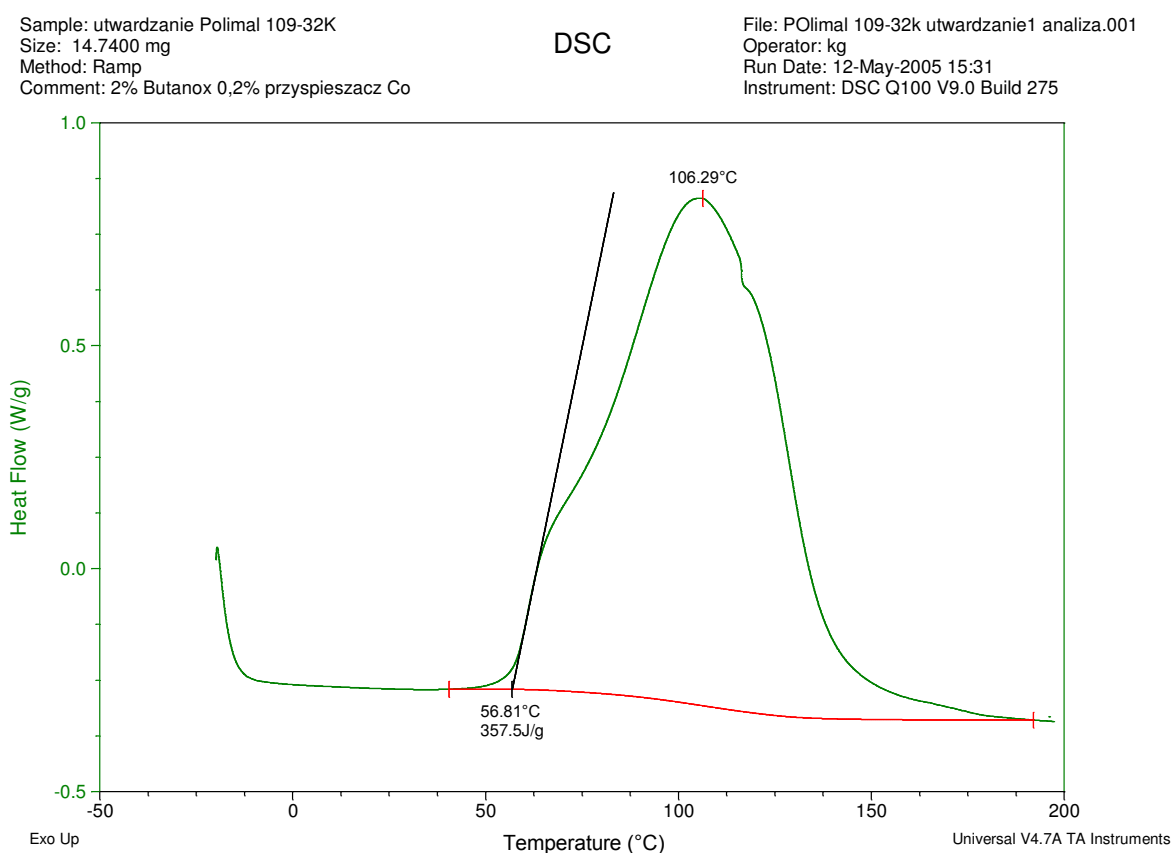
Rys. 29 Wykres temperatury w funkcji czasu w przebiegu reakcji sieciowania dla żywicy bazowej i kompozycji modyfikowanych kauczukiem VTBN



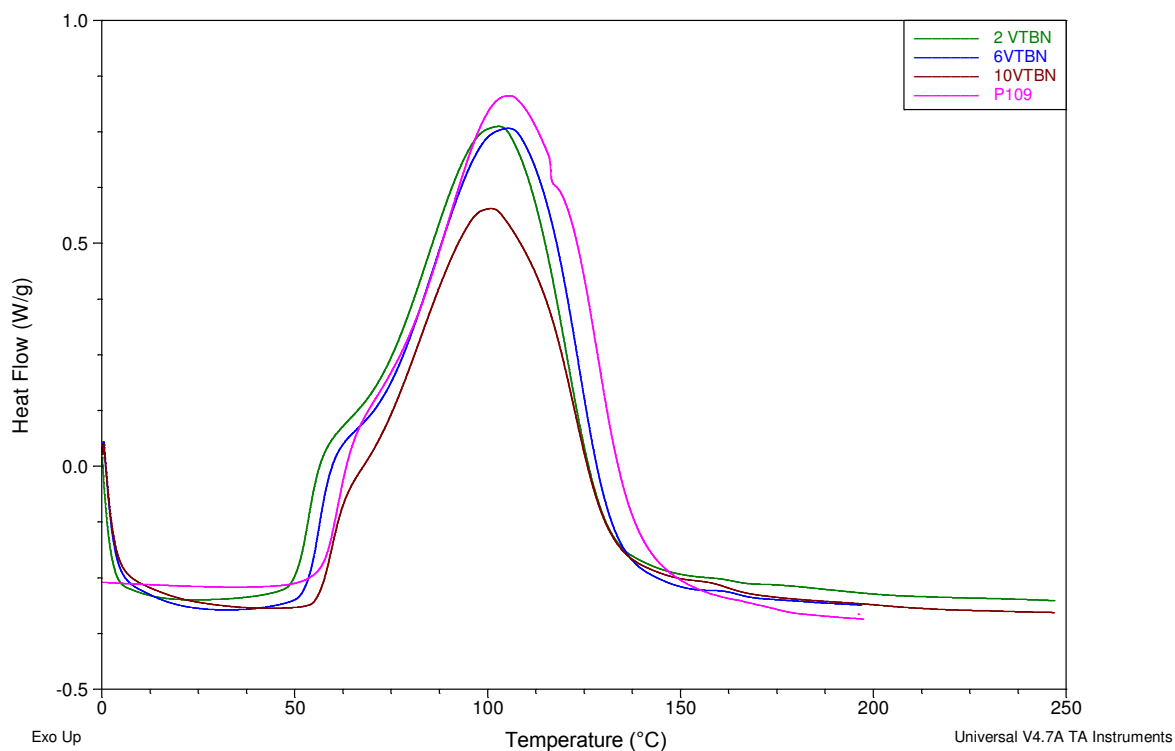
Rys. 30 Wykres temperatury w funkcji czasu w przebiegu reakcji sieciowania dla żywicy bazowej i kompozycji modyfikowanych kauczukiem ETBN

10.1.4.2. Wyniki kalorymetrii skaningowej

Rys. 31-32 przedstawiają krzywe DSC dla żywicy bazowej oraz przykładowe dla kompozycji modyfikowanych. Pokazano przykładowe wyznaczenie ciepła sieciowania żywicy, wraz z temperaturą początku sieciowania i temperaturą szczytu. Tabela 7 zawiera ciepła sieciowania wyznaczone dla poszczególnych kompozycji. Wartości te generalnie maleją wraz ze wzrastającą zawartością dodatku modyfikującego – modyfikatory wpływają na zmniejszenie efektu egzotermicznego reakcji sieciowania, co zaobserwowano również w przypadku wyznaczania szczytu temperaturowego w krzywych temperatury.



Rys. 31 Krzywa DSC sieciowania żywicy bazowej Polimal 109-32K z wyznaczonym ciepłem sieciowania



Rys. 32 Krzywe DSC sieciowania żywicy bazowej i kompozycji modyfikowanych kauczukiem VTBN

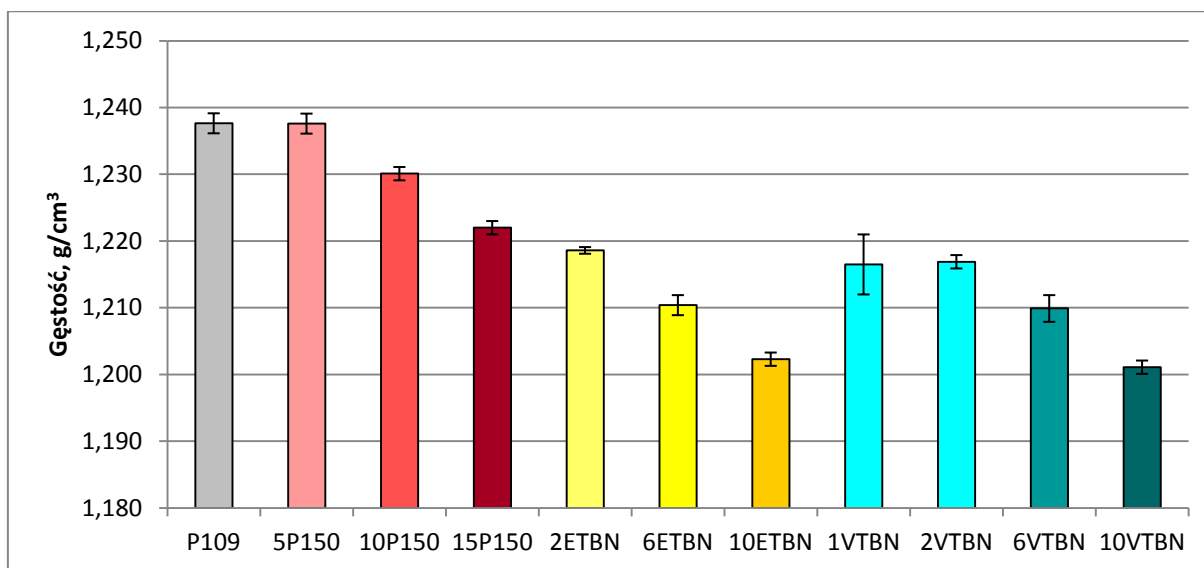
Tabela 7

Ciepła sieciowania wyznaczone dla poszczególnych kompozycji

| | Ciepło sieciowania, J/g |
|--------|-------------------------------|
| P109 | 357,5 |
| 5P150 | 292,8 |
| 10P150 | 277,1 |
| 15P150 | 243,6 |
| 2ETBN | 285,1 |
| 6ETBN | 262,3 |
| 10ETBN | 275,7 |
| 2VTBN | 334,4 |
| 6VTBN | 330,7 |
| 10VTBN | 276,8 |

10.1.5. Właściwości fizyczne i mechaniczne kompozycji żywic po utwardzeniu

10.1.5.1. Gęstość



Rys. 33 Gęstości średnie dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

Rys. 33 ilustruje gęstości poszczególnych kompozycji po utwardzeniu. Zauważalny jest spadek gęstości wraz ze wzrastającą zawartością środków modyfikujących. Spadek ten wydaje się być związany z gęstością modyfikatora – gęstość żywicy elastycznej Polimal 150 jest nieznacznie niższa od gęstości żywicy bazowej, natomiast gęstości kauczuków są wyraźnie niższe, przez to również ich wpływ jest większy.

10.1.5.2. Właściwości mechaniczne

10.1.5.2.1. Quasi-statyczne rozciąganie

Na rys. 34-36 przedstawiono wyniki próby rozciągania odlewów z kompozycji. Grupy kolorów odpowiadają typowi dodatku, a ciemniejszy odcień odpowiada większej zawartości dodatku.

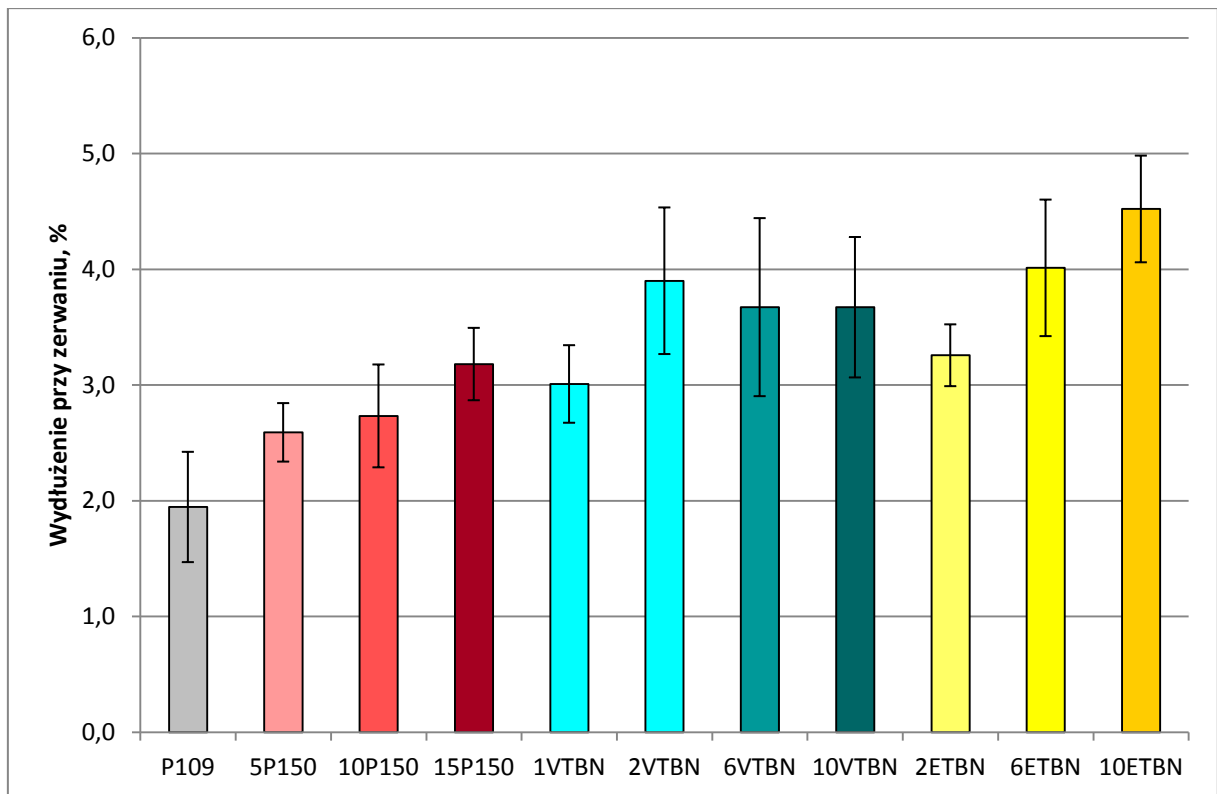
Wszystkie grupy stosowanych dodatków zwiększają wydłużenie przy zerwaniu. Żywica bazowa charakteryzowała się wydłużeniem około 2%. Najlepsze modyfikacje zwiększyły tą wartość ponad dwukrotnie, do ponad 4%. Generalnie, im większa zawartość dodatku, tym większe wydłużenie przy zerwaniu. Jedynym wyjątkiem jest kompozycja modyfikowana kauczukiem VTBN, dla której osiągnięto pewne plateau. Kompozycja, w której 1 cz. kauczuku VTBN wprowadzono w postaci przedmieszki osiąga wyraźnie

wyższe wartości wydłużenia niż kompozycja, do której tą samą ilość tego samego kauczuku wprowadzono bezpośrednio.

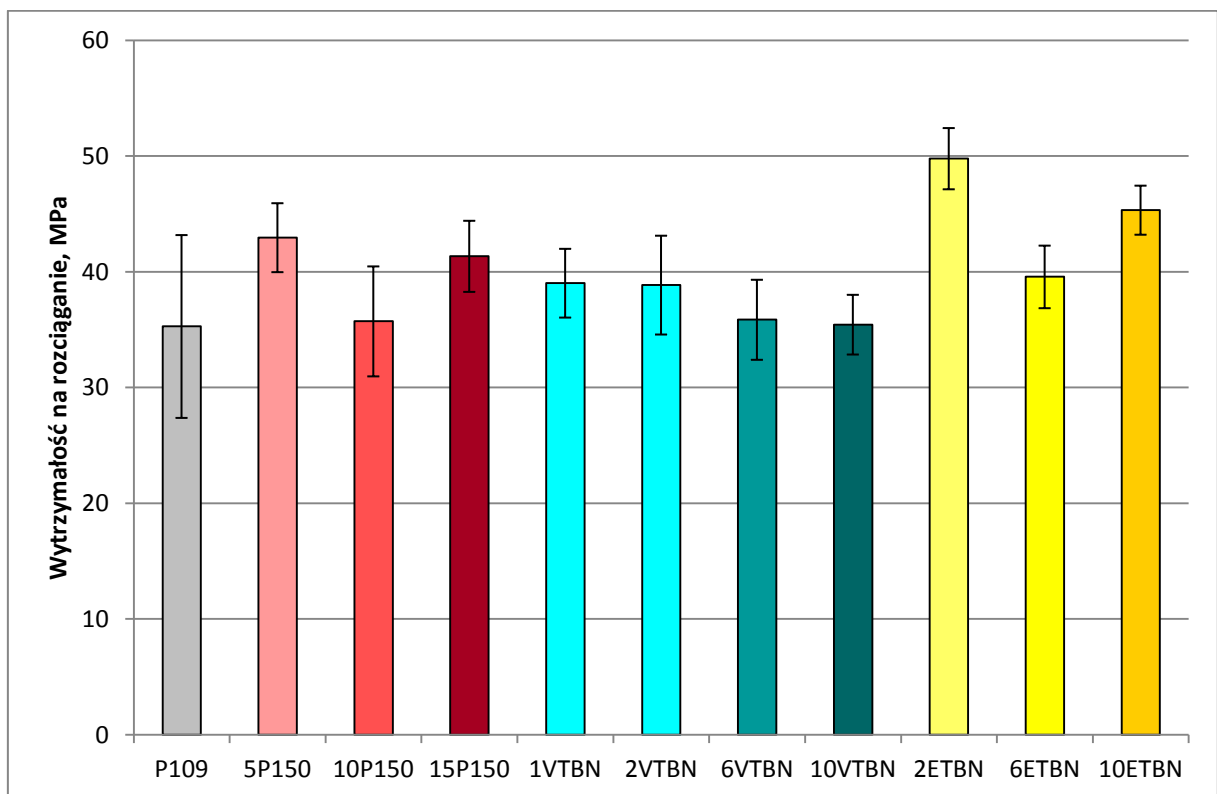
Dodatki modyfikujące generalnie poprawiają wytrzymałość na rozciąganie odlewów, choć brak jest wyraźnej korelacji między zawartością dodatku a stopniem poprawy wytrzymałości. Zarówno dla modyfikacji żywicą elastyczną, jak i ETBN-em zauważalne jest znaczne podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie przy niewielkim dodatku, ale już dla następnej zawartości podwyższenie to jest znacznie mniejsze nawet do braku. Przy dalej rosnącej zawartości dodatku obserwuje się ponowny wzrost wytrzymałości. Za efekt ten odpowiedzialne mogą być dwa osobne mechanizmy poprawy wytrzymałości, z których pierwszy działa wyłącznie przy niewielkich zawartościach modyfikatorów. Warto zauważyć, że podobnie niejednoznaczne i chaotyczne zależności wytrzymałości od zawartości żywic elastycznych występują w pracy Królikowskiego i Maślanki [188]. Dodatek VTBN podnosi wytrzymałość na rozciąganie tylko nieznacznie i tylko przy niewielkiej zawartości. Koreluje to z osiągnięciem przez te kompozycje plateau zależności wydłużenia do zerwania od zawartości VTBN-u. Brak jest zauważalnych różnic w wytrzymałości pomiędzy kompozycjami z VTBN-em wprowadzanym bezpośrednio i jako przedmieszki.

Wszystkie grupy dodatków obniżają moduł Younga kompozycji. Obniżenie to w niektórych przypadkach jest znaczące, z ca. 2400 do ca. 1600 MPa, tj. o 1/3. Generalnie, im większa zawartość dodatku, tym większe obniżenie modułu Younga. Jedynym wyjątkiem jest kompozycja modyfikowana kauczukiem ETBN, która osiąga stabilizację wartości modułu, a nawet wykazuje pewną jego poprawę przy zwiększeniu dodatku przedmieszki z 6 do 10 cz., choć poprawa ta jest dyskusyjna (różnica nie jest statystycznie istotna na poziomie ufności 0,1). Kompozycja, w której 1 cz. kauczuku VTBN wprowadzono bezpośrednio osiąga wyraźnie wyższe wartości modułu Younga od takiej, do której tą samą ilość tego samego kauczuku wprowadzono w postaci przedmieszki.

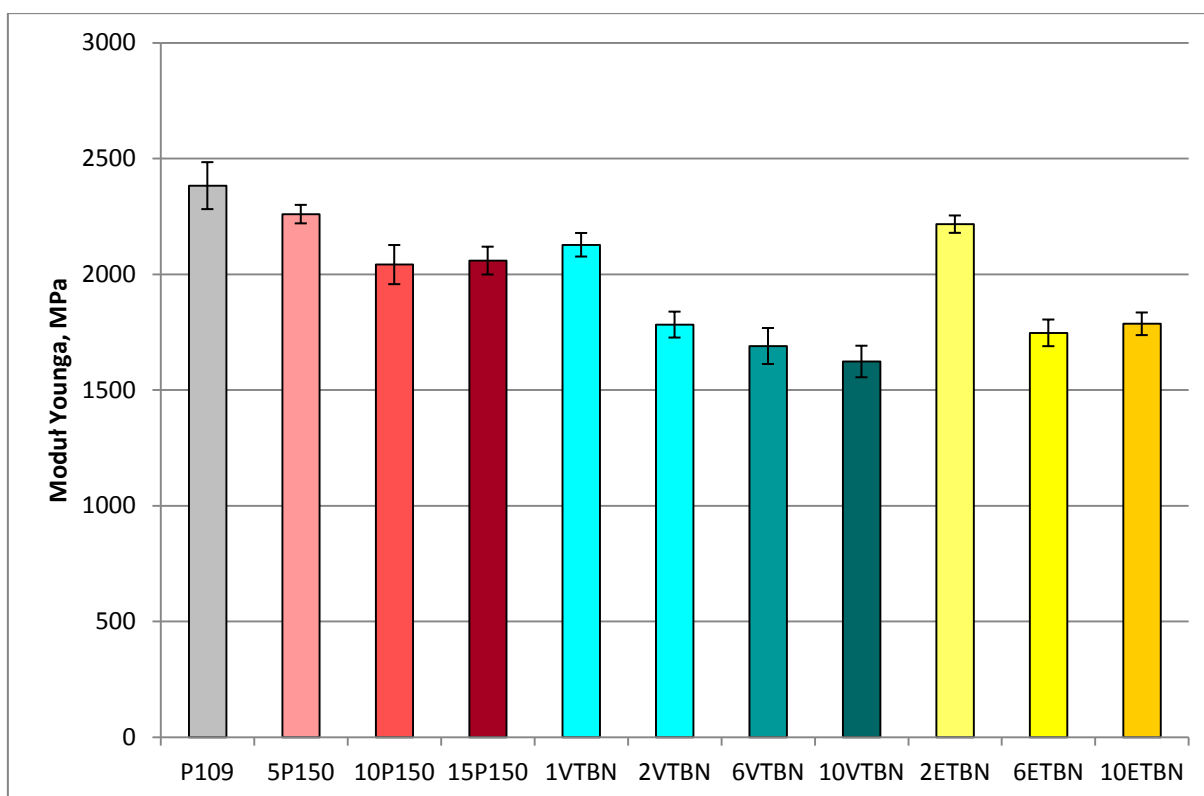
Warto zauważyć, że uzyskane dla odlewu żywicy bazowej wartości wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga są wyraźnie niższe od deklarowanych przez producenta.



Rys. 34 Średnie wydłużenia przy zerwaniu w próbie rozciągania dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 35 Średnie wytrzymałości na rozciąganie dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 36 Średnie moduły Younga w próbie rozciągania dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

10.1.5.2.2. Quasi-statyczne zginanie

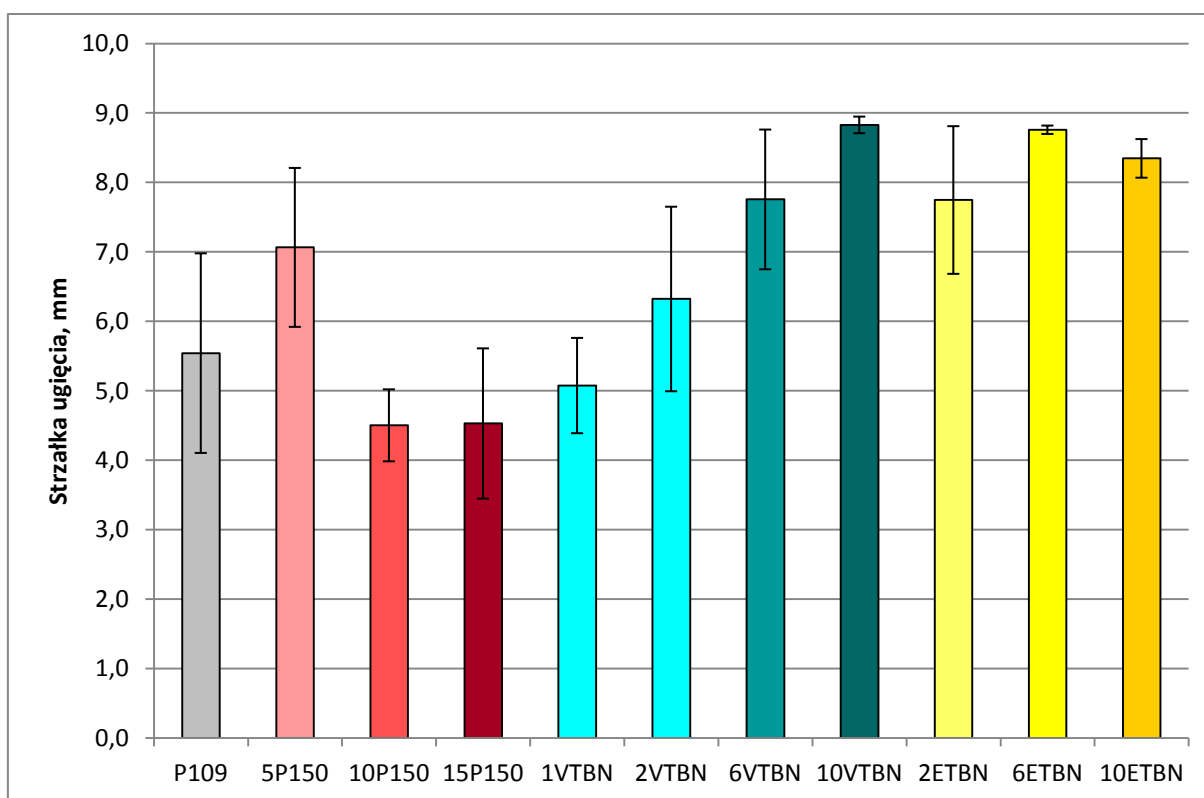
Na rys. 37-39 przedstawiono wyniki próby 3-punktowego zginania odlewów z kompozycji. Grupy kolorów odpowiadają typowi dodatku, a ciemniejszy odcień odpowiada większej zawartości dodatku.

Dodatek żywicy elastycznej zwiększa strzałkę ugięcia tylko przy najmniejszej zawartości (5%), przy dalszym zwiększaniu udziału Polimalu 150 strzałka ugięcia spada. Związane to jest z wyraźnym spadkiem wytrzymałości na zginanie tych kompozycji przy jednoczesnym pozostawaniu modułu przy zginaniu na zbliżonym poziomie. Innymi słowy, dodatek żywicy elastycznej nie zwiększa elastyczności w próbie zginania, zmniejsza natomiast wytrzymałość. Biorąc pod uwagę, że w próbie zginania występują zarówno obciążenia rozciągające jak i ściskające, a w próbie rozciągania zauważalny był wzrost elastyczności, można przyjąć, że kompozycje modyfikowane żywicą elastyczną wykazują pogorszenie właściwości przy ściskaniu.

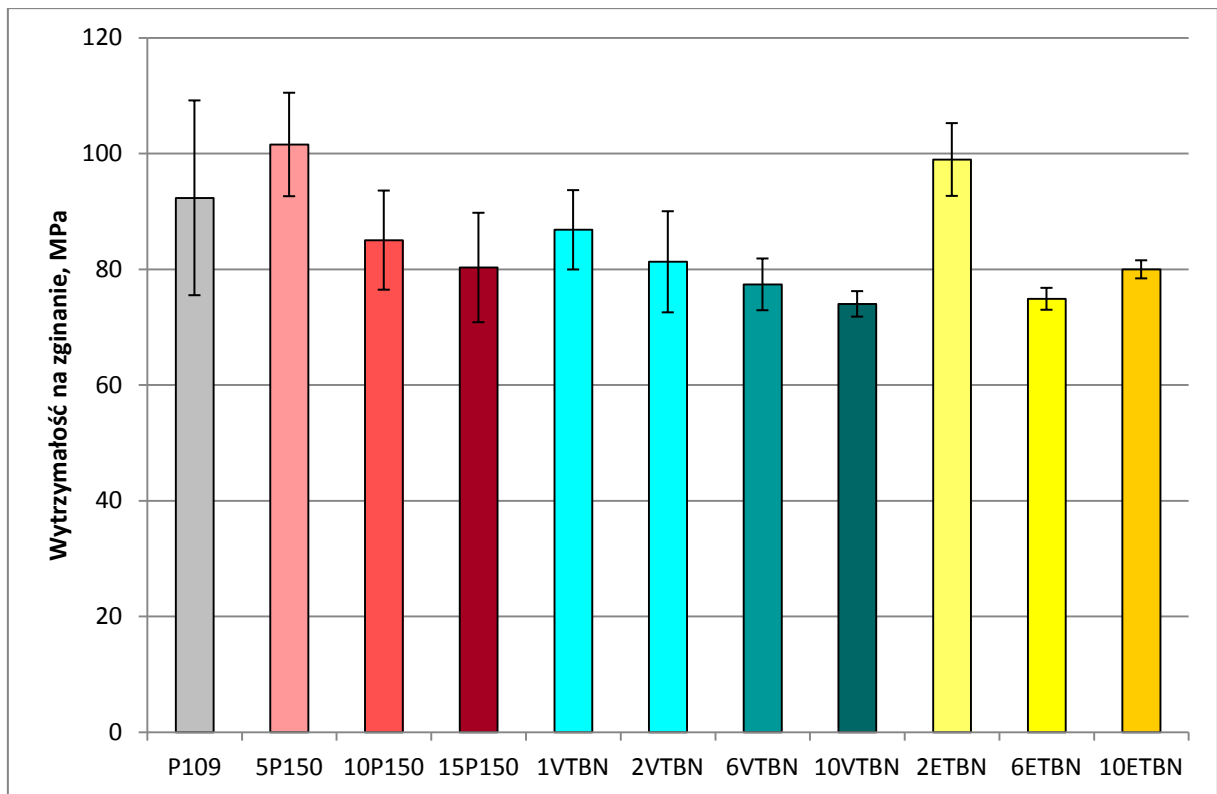
W przypadku kompozycji modyfikowanych kauczukiem VTBN, wraz z rosnącą zawartością kauczuku systematycznie zwiększa się strzałka ugięcia, maleje moduł przy

zginaniu, pogarsza się również wytrzymałość na zginanie. Efekt jest najbardziej zauważalny w kompozycji z największą ilością kauczuku. Efekt jest mniej wyraźny w przypadku kompozycji, do której VTBN wprowadzono bezpośrednio niż takiej, w której tą samą ilość kauczuku wprowadzono w postaci przedmieszki.

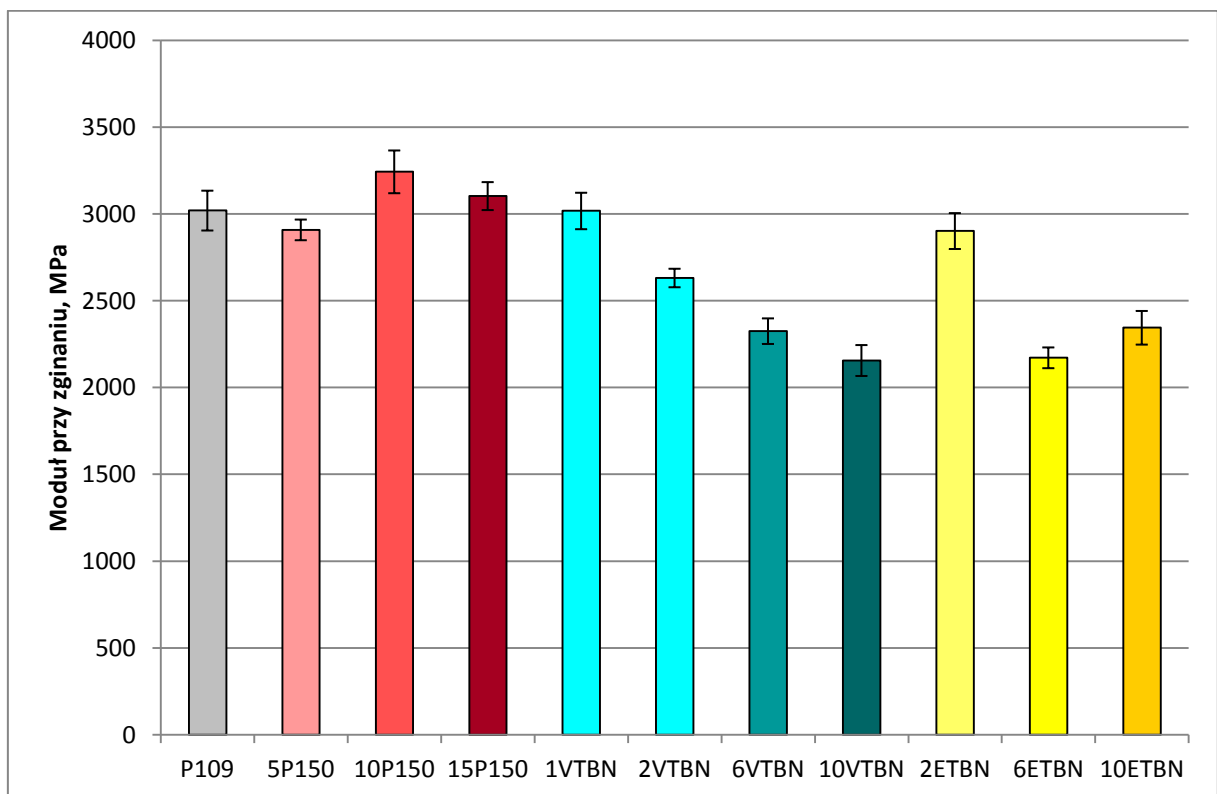
Kompozycje modyfikowane kauczukiem ETBN generalnie wykazują większą strzałkę ugięcia i niższy moduł przy zginaniu niż żywica bazowa. Nie ma jednak wyraźnej zależności wielkości tego efektu od zawartości kauczuku – kompozycja 6ETBN wykazuje wyższą strzałkę ugięcia i niższy moduł niż kompozycja o większej zawartości kauczuku. Kompozycja ta ma również najmniejszą wytrzymałość na zginanie. Kompozycje z ETBN-em wyraźnie wykazują ekstremum uelastycznienia w okolicy środkowej z badanych zawartości kauczuku. Dalsze zwiększanie zawartości nie czyni kompozycji bardziej elastyczną, co zresztą może być korzystne. Uelastycznienie żywicy przez dodatek 6 części ETBN-u zmniejszyło bowiem wytrzymałość na zginanie poniżej wytrzymałości żywicy bazowej.



Rys. 37 Średnie strzałki ugięcia w próbie zginania dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

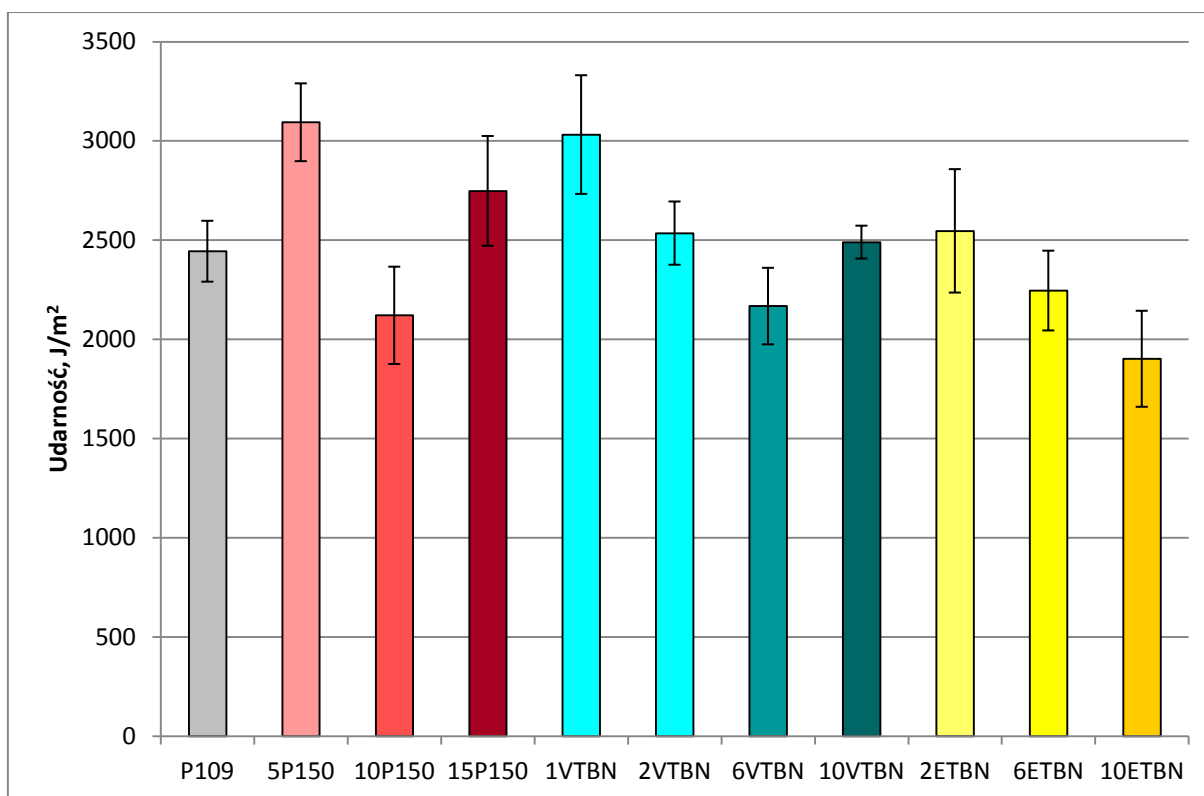


Rys. 38 Średnie wytrzymałości na zginanie dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 39 Średnie moduły sprężystości w próbie zginania dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

10.1.5.2.3. Udarność

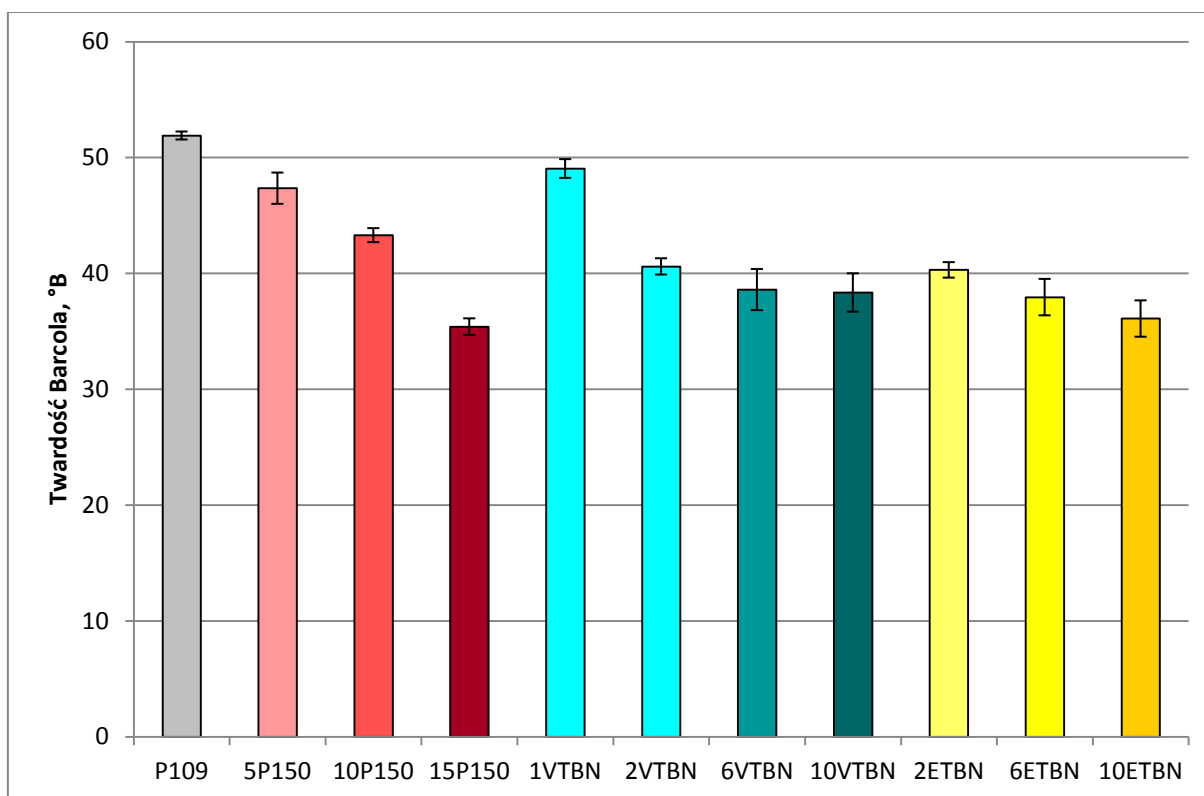


Rys. 40 Średnie udarności dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

Rys. 40 przedstawia wyniki próby udarności Charpy'ego odlewów z kompozycji. Grupy kolorów odpowiadają typowi dodatku, a ciemniejszy odcień odpowiada większej zawartości dodatku.

Wyraźną poprawę udarności obserwuje się w przypadku kompozycji z najmniejszą i największą zawartością żywicy elastycznej oraz najmniejszą zawartością kauczuku VTBN wprowadzanego do żywicy bezpośrednio. Wyraźną korelację udarności i zawartości dodatku modyfikującego obserwuje się tylko w przypadku kompozycji modyfikowanych kauczukiem ETBN – i jest to korelacja ujemna (im więcej ETBN, tym niższa udarność). Różnica między wartością udarności kompozycji z 1 cz. VTBN wprowadzonego różnymi metodami jest znaczna. Te wyniki są trudne do interpretacji.

10.1.5.2.4. Twardość



Rys. 41 Średnie twardości Barcola dla poszczególnych kompozycji. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

Rys. 41 przedstawia twardości Barcola odlewów z kompozycji. Grupy kolorów odpowiadają typowi dodatku, a ciemniejszy odcień odpowiada większej zawartości dodatku.

Wszystkie dodatki modyfikujące obniżają wyraźnie i systematycznie twardość odlewu. Im większa zawartość dodatku, tym niższa twardość. Największe obniżenie obserwuje się przy największej zawartości żywicy elastycznej. W przypadku kompozycji modyfikowanych VTBN-em między kompozycjami o dwóch największych zawartościach kauczuku nie ma już większych różnic twardości. Jest natomiast bardzo wyraźna różnica między twardością kompozycji z 1 cz. VTBN wprowadzonego różnymi metodami – kompozycja z kauczukiem wprowadzanym bezpośrednio wykazuje dużo wyższą twardość, zbliżoną do twardości żywicy bazowej.

Odlew kompozycji 10VTBN zbadano również metodą mikrotwardości i z użyciem nanoindentera. Wyniki tej pierwszej prezentuje Tabela 8. Badania mikrotwardości wykazały, że cząstki wydzielone, jako całość, mają twardości w przedziale 15-16 HV, czyli wyraźnie mniej, niż twardość matrycy, która wynosiła 27 ± 1 HV. Twardość owych wydzielen jest

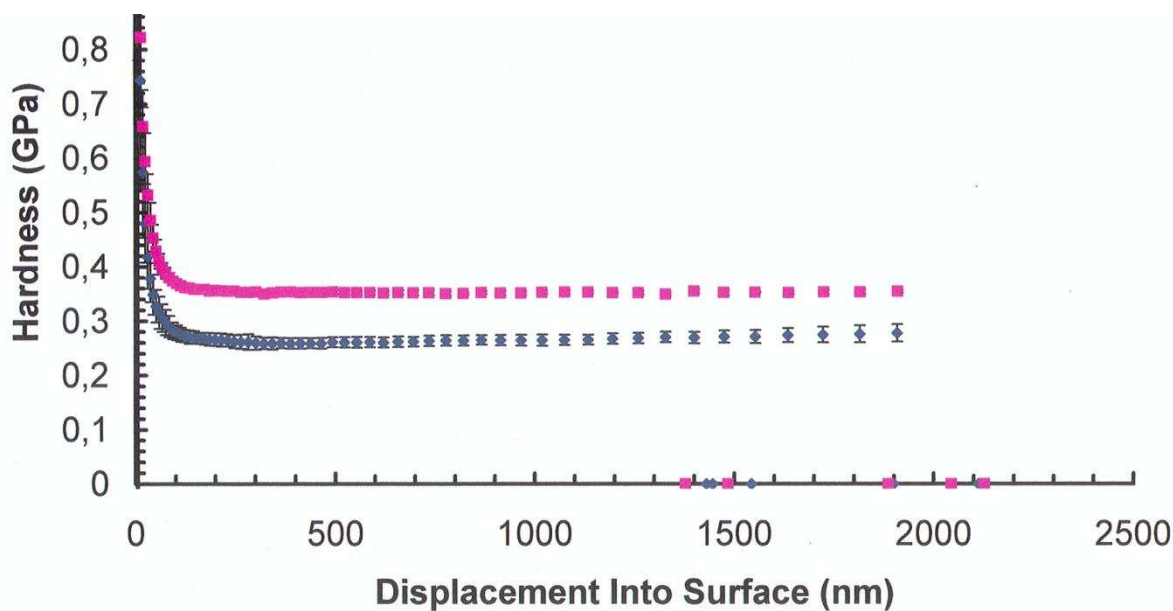
porównywalna z twardością terpolimeru ABS [247] i znacznie wyższa od twardości kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych.

Tabela 8

Mikrotwardość matrycy i wydzielen w kompozycji 10VTBN

| | Twardość, HV |
|------------|-----------------|
| Matryca | 15,5±0,5 |
| Wydzielena | 27±1 |

Rys. 42 przedstawia wyniki nanoindentacji. Potwierdzają one nieco niższą twardość wydzielen w porównaniu do matrycy.

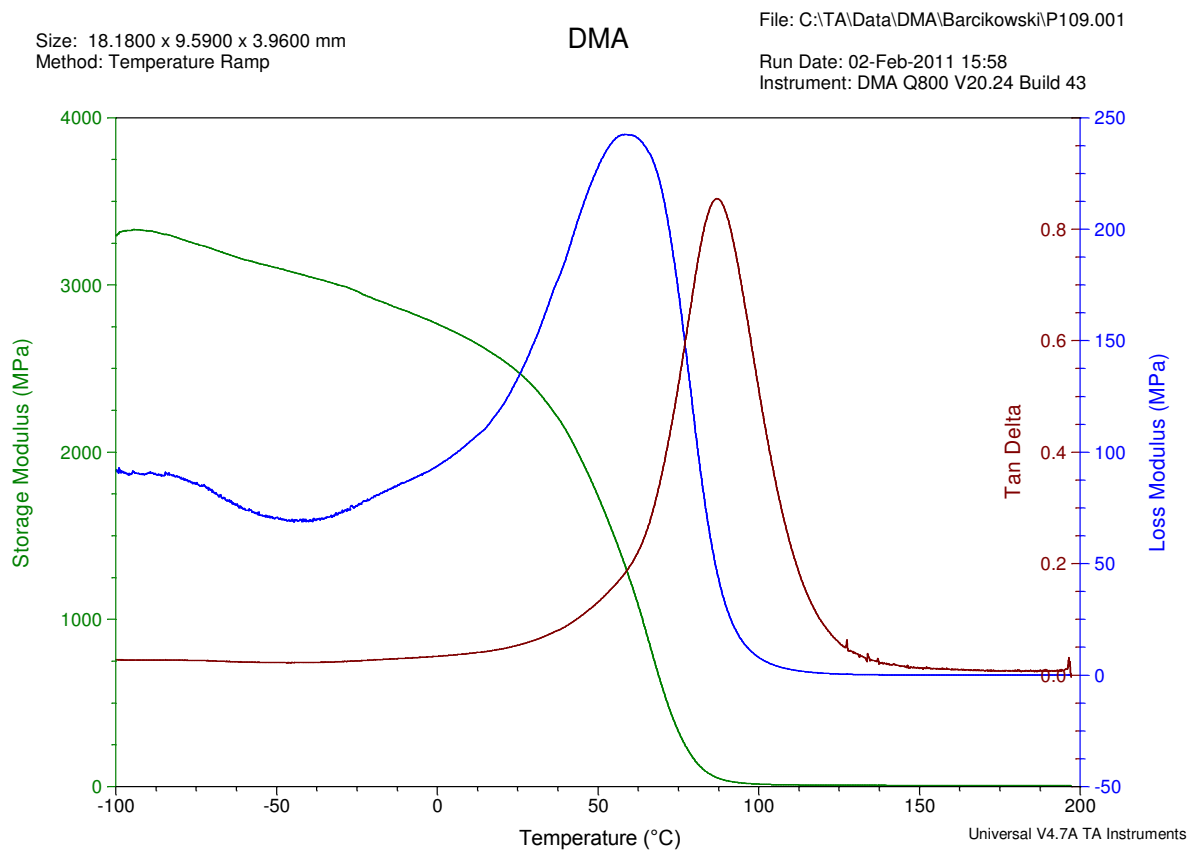


Rys. 42 Wykres twardości (w GPa) wydzielen i matrycy kompozycji 10VTBN w zależności od zagłębienia indentera w próbie nanoindentacji. Różowe kwadraty – matryca, niebieskie romby - wydzielena

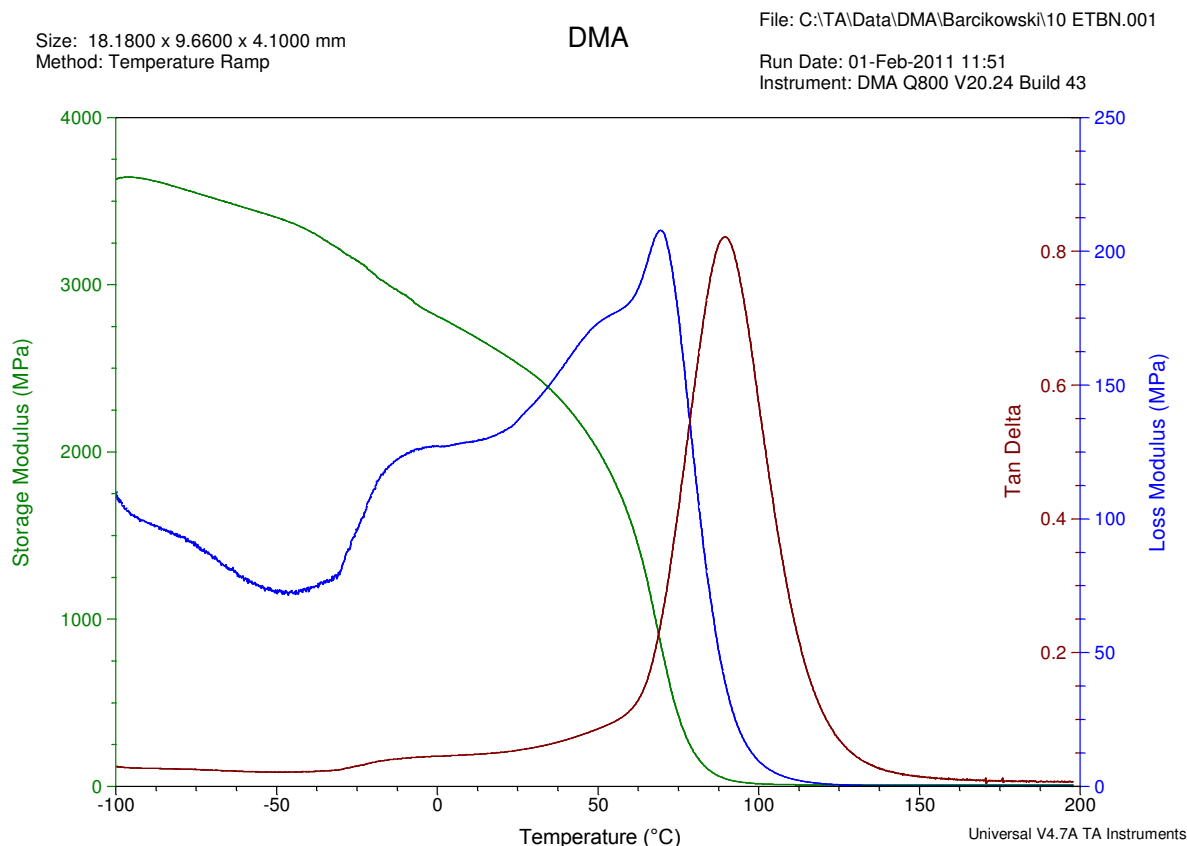
10.1.5.3. Wyniki DMTA

Rys. 43 przedstawia przykładowe wykresy DMTA. Temperaturę(y) zeszklenia T_g można wyznaczać na podstawie przebiegów modułu zachowawczego (E'), modułu stratności (E'') i $\text{tg}\delta$. Na podstawie modułu zachowawczego można przyjąć, że T_g odpowiada temperatura środka lub końca nagłego spadku modułu. Tabela 9 przedstawia wyniki porównawcze dla tych metod.

a)



b)



Rys. 43 Wykres przebiegu modułu zachowawczego, modułu stratności i $\text{tg}\delta$ dla: a) próbki odlewu żywicy bazowej, b) próbki kompozycji 10ETBN

Tabela 9

Temperatury zeszklenia (°C) poszczególnych kompozycji wyznaczone różnymi metodami

| | | P109 | 5P150 | 10P150 | 15P150 | 2ETBN | 6ETBN | 10ETBN | 2VTBN | 6VTBN | 10VTBN |
|--------------------|-----------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| E' (środek) | T_{g1} | | | | | -26,49 | -20,06 | -20,58 | | -14,83 | -18,32 |
| | T_{g2} | 65,79 | 63,57 | 63,55 | 64,82 | 67,42 | 66,75 | 68,33 | 67,18 | 66,62 | 67,78 |
| E' (koniec) | T_{g1} | | | | | -24,57 | -19,21 | -15,94 | | -14,21 | -17,31 |
| | T_{g2} | 78,83 | 74,2 | 76,18 | 75,01 | 77,8 | 80,01 | 78,94 | 78,05 | 78,31 | 77,98 |
| E'' (peak) | T_{g1} | | | | | | | -15,78 | | | 18,68 |
| | T_{g2} | 60,4 | 55,99 | 57,55 | 66,43 | 69,12 | 61,83 | 69,51 | 69,81 | 57,18 | 69,55 |
| tgδ (peak) | T_{g2} | 86,95 | 82,67 | 84,28 | 84,52 | 87,73 | 87,18 | 89,36 | 88,13 | 87,15 | 88,05 |

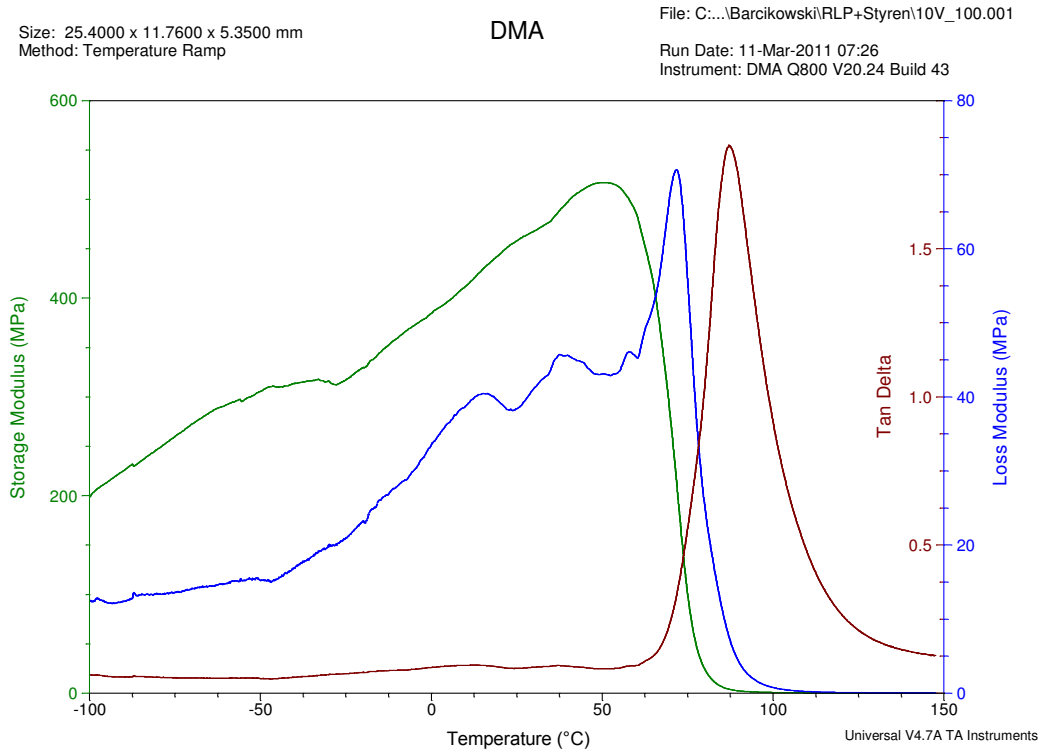
Dla większości kompozycji modyfikowanych kauczukami znaleziono dwie temperatury zeszklenia: T_{g1} i T_{g2} . T_{g1} to temperatura zeszklenia fazy wydzielonej, elastomerowej. Jej magnituda jest niewielka, stąd trudność jej rozpoznania i wyznaczenia. Do wyznaczenia temperatury zeszklenia fazy wydzielonej najlepsze rezultaty zapewniało posłużenie się modułem zachowawczym. Wykres $\text{tg}\delta$ w ogóle nie uwidaczniał T_g dla tej fazy. T_{g2} to temperatura zeszklenia samej matrycy żywicznej. Wyraźnie widoczne są różnice

w wartości temperatury zeszklenia wyznaczonej różnymi metodami. Do porównywania wyników konieczna jest znajomość metody, z jaką zostały one wyznaczone. Porównywać można tylko wyniki uzyskane tą samą metodą.

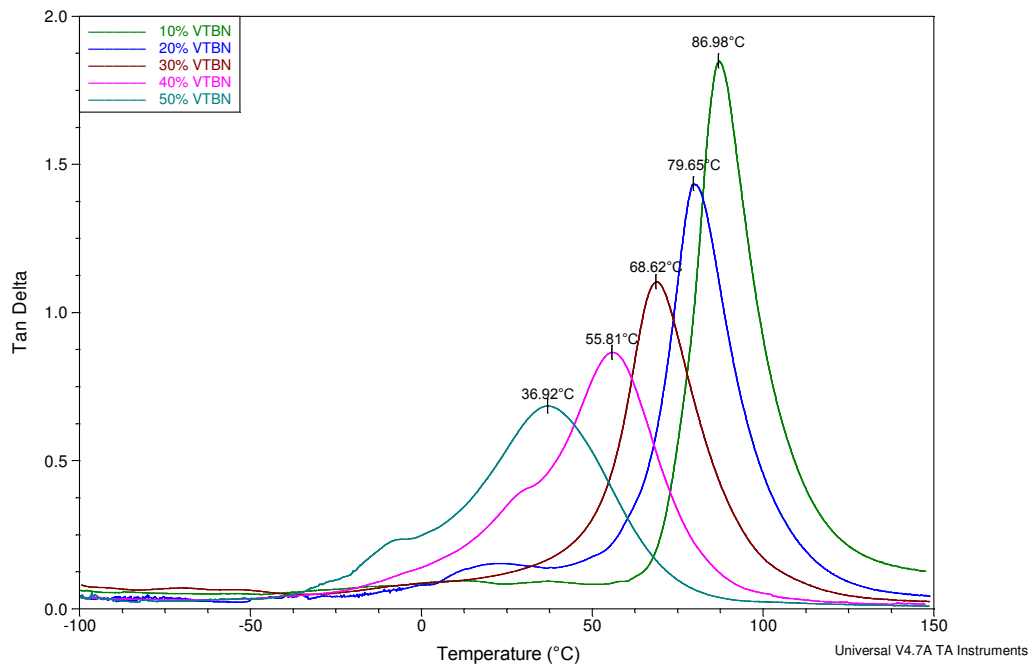
Wyznaczone temperatury zeszklenia dla żywicy w kompozycjach modyfikowanych są zbliżone do temperatury zeszklenia żywicy bazowej.

Wyznaczone temperatury zeszklenia fazy wydzielonej zawierają się w przedziale od -25 do -15°C . Jest to zdecydowanie więcej, niż temperatura zeszklenia typowych kauczuków akrylonitrylowo-butadienowych. Jest to również zdecydowanie więcej niż temperatura zeszklenia podawana przez producenta dla kauczuku Hypro™ VTBNX 1300x33 (-49°C). Temperatura zeszklenia tego kauczuku po homopolimeryzacji wynosi wg Robinette'a -28°C [221]. Z drugiej strony, jest to wartość zdecydowanie mniejsza niż temperatury zeszklenia żywic poliestrowych czy termoplastycznych kopolimerów takich jak ABS (akrylonitryl-butadien-styren).

Rys. 44 przedstawia przykładowy wykres DMTA dla wybranej próbki odlewu kompozycji kauczukowo-styrenowej. Spośród trzech sygnałów (moduł zachowawczy, moduł stratności i $\text{tg}\delta$) za najbardziej czytelny uznano sygnał $\text{tg}\delta$. Rys. 45 przedstawia nałożone wykresy $\text{tg}\delta$ dla wszystkich 5 badanych kompozycji, wraz z wyznaczonymi temperaturami zeszklenia. Jak widać, temperatura zeszklenia kompozycji maleje wraz ze wzrostem zawartości kauczuku. Nawet przy zawartości 50% jest jednak nadal wyraźnie wyższa od temperatury zeszklenia fazy wydzielonej widocznej przy badaniach DMTA odlewów kompozycji żywicznych. Wynikało by z tego, że faza wydzielona zawiera dużo mniej, niż 50% styrenu. Nie zgadza się to z wyznaczonymi udziałami objętościowymi fazy wydzielonej. Również mikrotwardości odpowiadają materiałowi o znacznie większej zawartości styrenu. Rozwiązaniem może być heterogeniczna struktura wydzielen – jeżeli składałyby się one z domen fazy bogatej w kauczuk w matrycy fazy bogatej w styren, tłumaczyłoby to te sprzeczne wyniki. Faza bogata w styren mogłaby nie być widoczna na wykresie DMTA gdyby jej temperatura zeszklenia była zbliżona do temperatury zeszklenia żywicy.



Rys. 44 Wykres przebiegu modułu zachowawczego, modułu stratności i tgδ dla próbki odlewu kompozycji kauczukowo-styrenowej zawierającej 10% VTBN

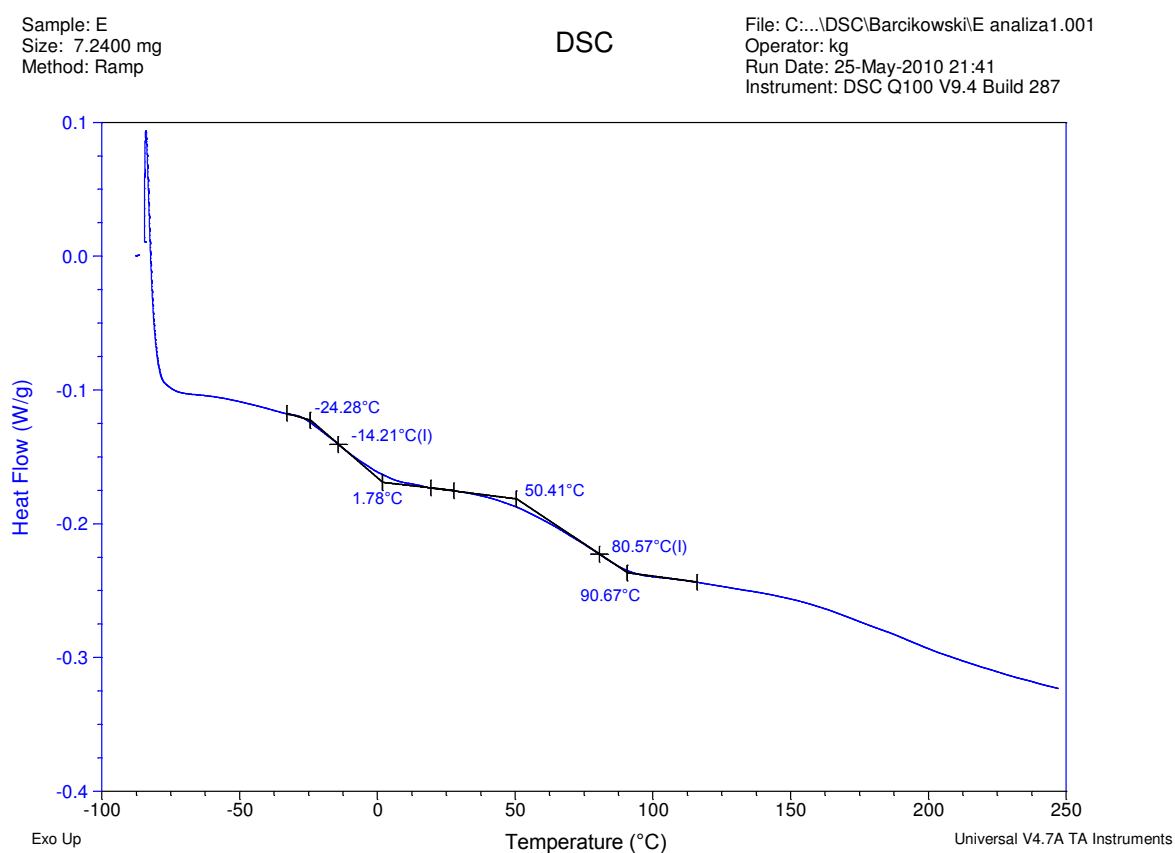


Rys. 45 Złączony wykres przebiegu tgδ dla próbek odlewów kompozycji kauczukowo-styrenowych. Maksyma odpowiadają temperaturze zeszklenia kompozycji

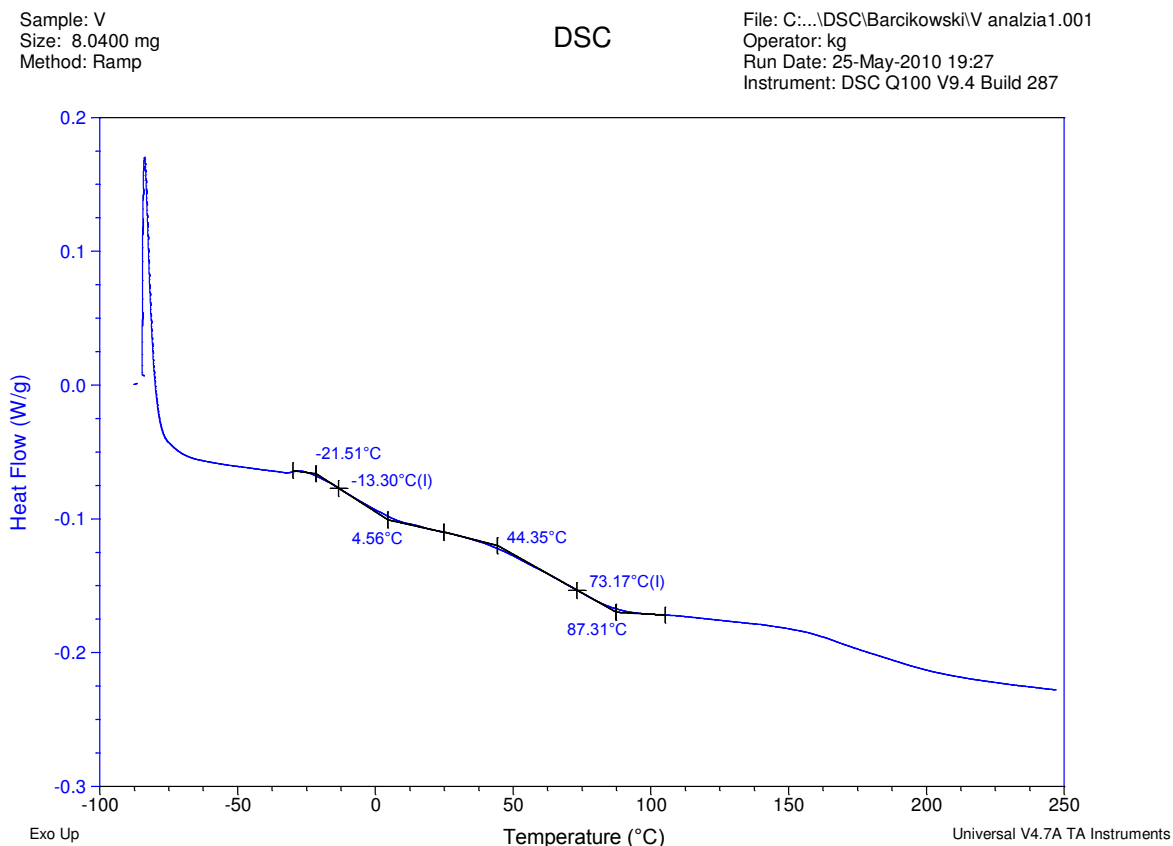
Wyznaczone temperatury zeszklenia fazy wydzielonej wydają się rosnać wraz z rosnącą zawartością kauczuku w przypadku kompozycji modyfikowanych ETBN-em. Natomiast w przypadku kompozycji modyfikowanych VTBN-em, temperatury zeszklenia wraz z rosnącą zawartością kauczuku obniżają się ku niższym temperaturom. Skala tych zmian jest jednak stosunkowo niewielka i odpowiada nieznacznym zmianom składu fazy wydzielonej.

10.1.5.4. Wyniki kalorymetrii skaningowej

a)



b)

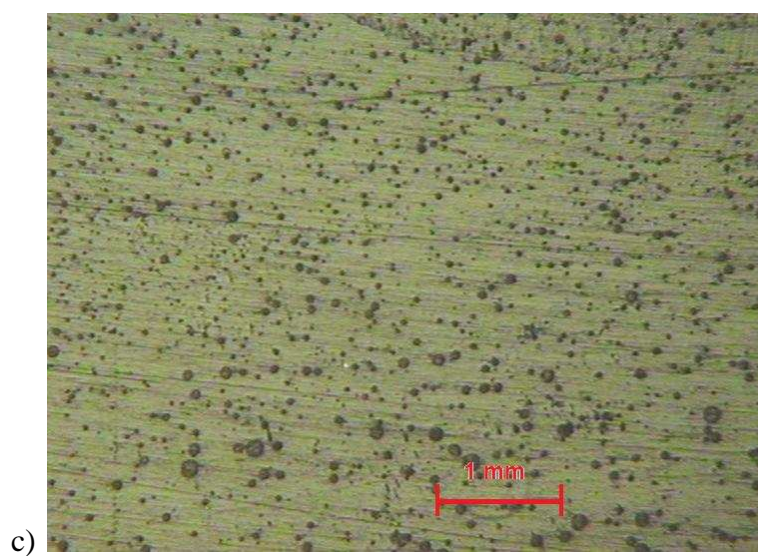
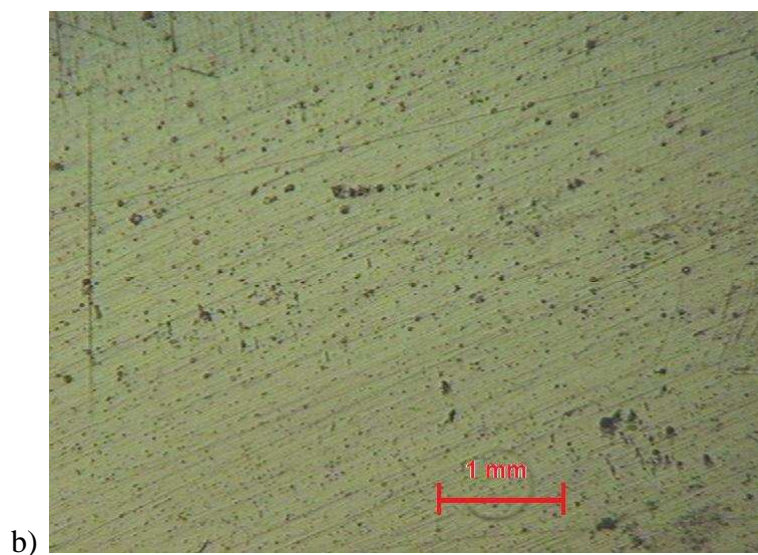


Rys. 46 Krzywe DSC przy ogrzewaniu utwardzonych odlewów kompozycji: a) 10ETBN, b) 10VTBN, z wyznaczonymi temperaturami zeszklenia

Rys. 46 przedstawia krzywe DSC dla kompozycji z największymi zawartościami obu kauczuków wraz z wyznaczonymi temperaturami zeszklenia. W obu przypadkach znaleziono po dwie temperatury zeszklenia. Podobnie jak w przypadku badań DMTA, jedna z tych temperatur pochodzi od matrycy, druga od fazy wydzielonej. Biorąc pod uwagę naturalną różnicę między wartościami T_g wyznaczonymi metodą DSC a wyznaczonymi różnymi metodami DMTA uzyskane wyniki wykazują dużą zgodność obu metod. Tym samym wnioski, wyciągnięte z przebiegu krzywych DMTA znalazły dodatkowe potwierdzenie.

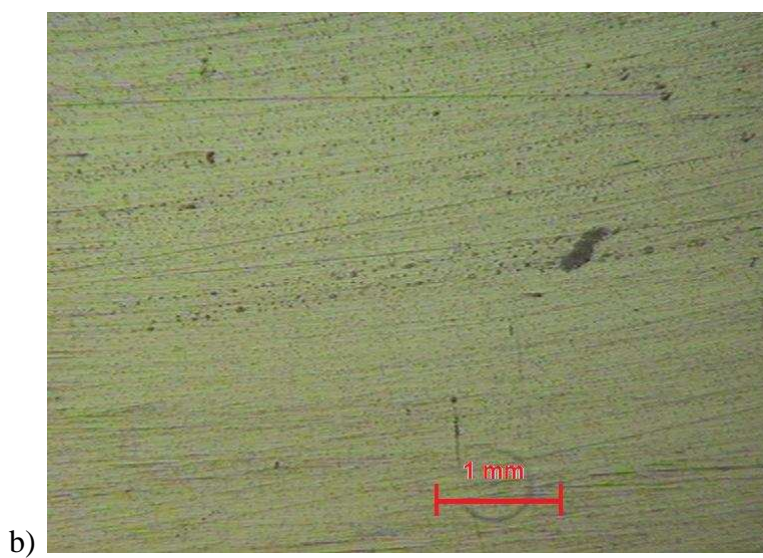
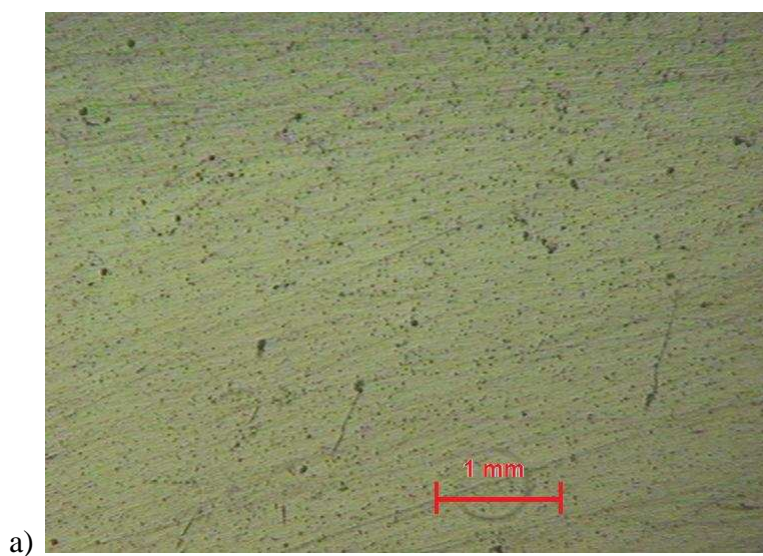
10.1.5.5. Mikrografia

10.1.5.5.1. Mikrografia optyczna



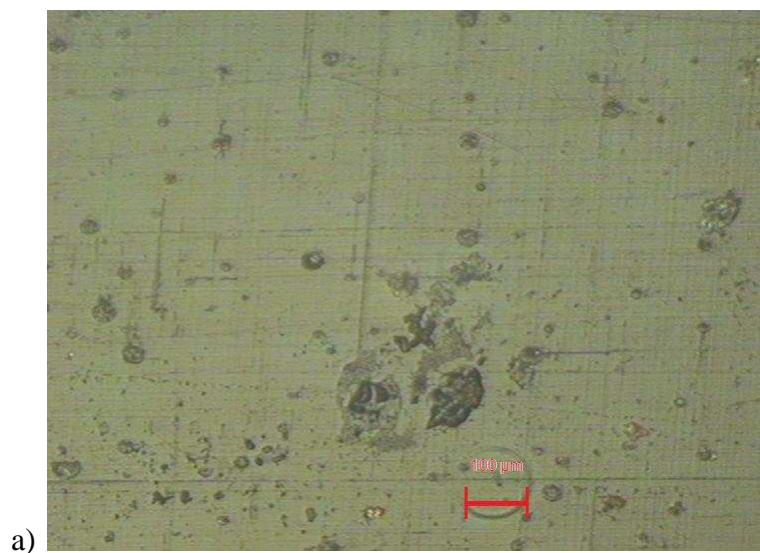


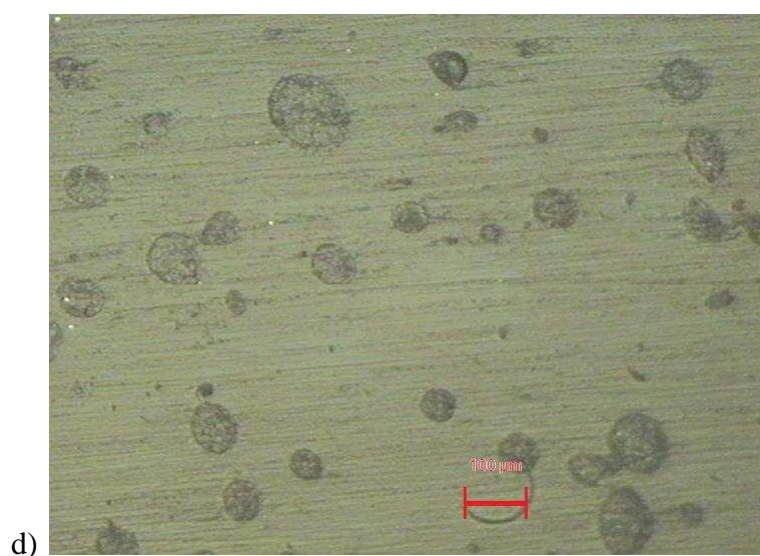
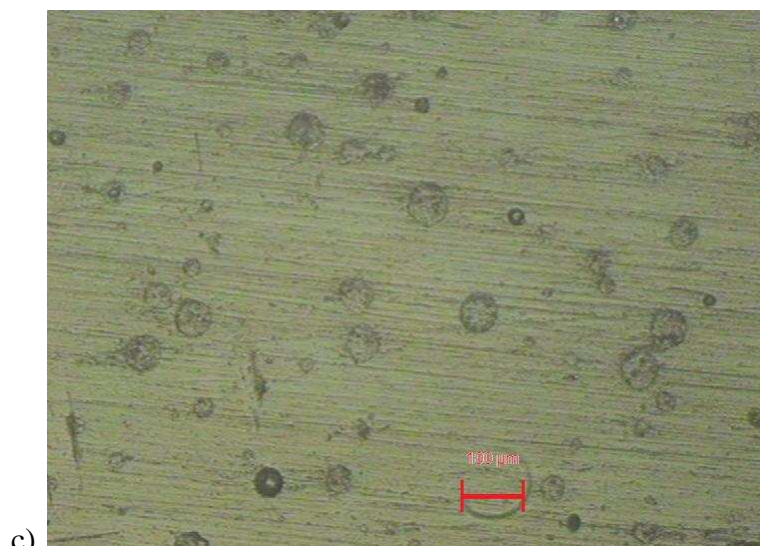
Rys. 47 Mikrografie kompozycji z dodatkiem VTBN w powiększeniu 64x: a) 1VTBN, b) 2VTBN, c) 6VTBN, d) 10VTBN





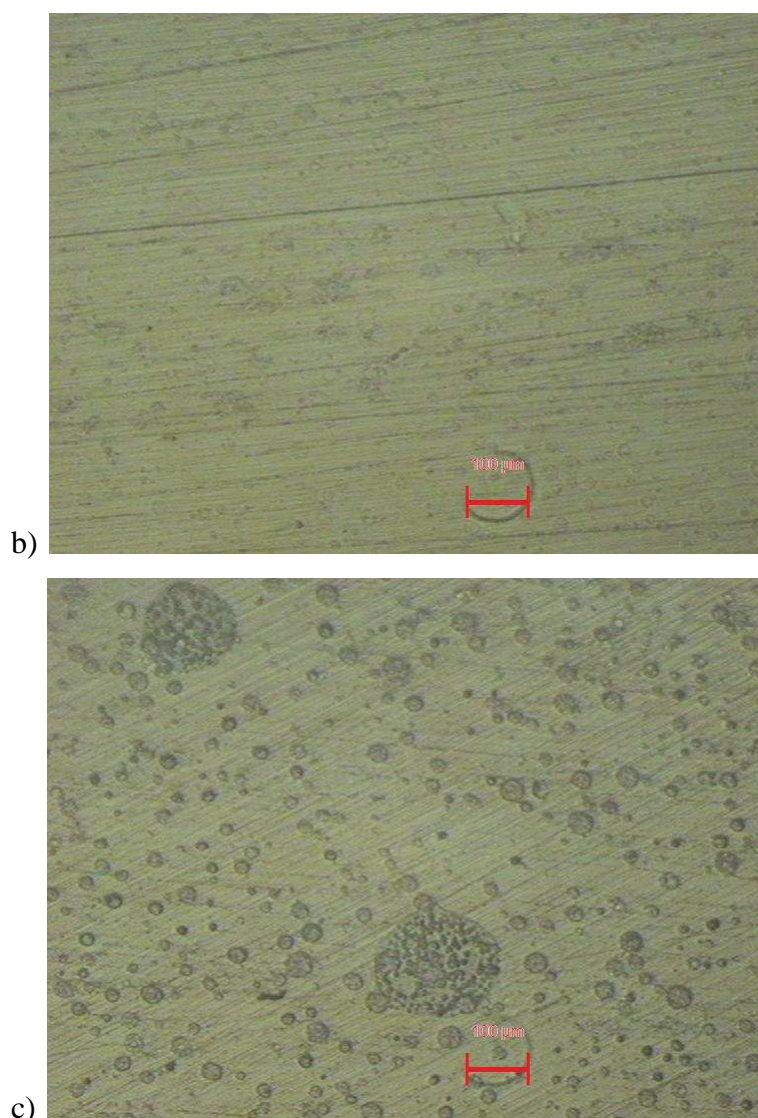
Rys. 48 Mikrografie kompozycji z dodatkiem ETBN w powiększeniu 64x: a) 2ETBN, b) 6ETBN, c) 10ETBN





Rys. 49 Mikrografie kompozycji z dodatkiem VTBN w powiększeniu 320x: a) 1VTBN, b) 2VTBN, c) 6VTBN, d) 10VTBN. Czerwony znacznik odpowiada 100 μm





Rys. 50 Mikrografie kompozycji z dodatkiem ETBN w powiększeniu 320x: a) 2ETBN, b) 6ETBN, c) 10ETBN. Czerwony znacznik odpowiada 100 μm

Rys. 47-50 przedstawiają wybrane mikrografie optyczne morfologii próbek kompozycji o różnej zawartości ETBN i VTBN. Rozmiar wydzielonych cząstek w widoczny sposób rośnie wraz ze wzrastającą zawartością kauczuków. W przypadku kompozycji z 1 cz. VTBN zmieszaną bezpośrednio z żywicą, widoczne są aglomeraty fazy kauczukowej (rys. 47a, 49a). Nie obserwuje się takowych w przypadku kompozycji, do których kauczuk wprowadzono w postaci przedmieszki. Wynika z tego wniosek, że mieszanie bardzo lepkiego kauczuku z żywicą o dużo mniejszej lepkości może nie wystarczać do sporządzenia efektywnej mieszaniny.

Rozmiar wydzielonych cząstek w przypadku kompozycji z VTBN jest wyraźnie większy, niż w przypadku kompozycji z ETBN. W kompozycjach, do których dodano 10 cz. przedmieszek, typowy rozmiar cząstek w żywicy modyfikowanej VTBN-em (rys. 49d)

zawiera się w przedziale 30-100 μm , podczas gdy w żywicy modyfikowanej ETBN-em (rys. 50c) wynosi on 10-30 μm . Większe cząstki wykazują wyraźne zróżnicowanie wewnętrzne (uwidacznia to szczególnie rys. 50c).

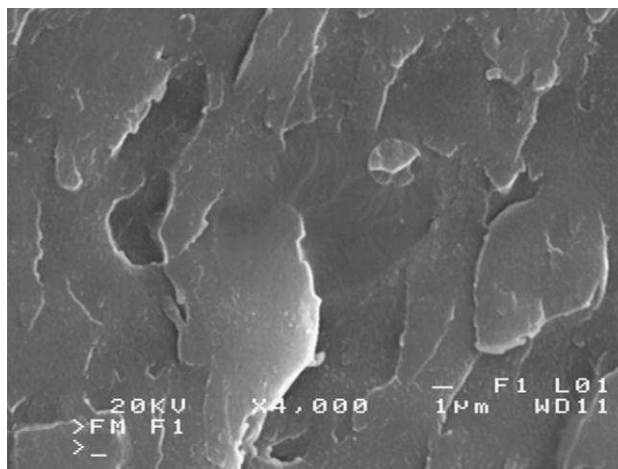
Tabela 10
Udziały fazy wydzielonej w odlewach kompozycji żywicznych

| Kompozycja | Zawartość suchego kauczuku | | Udział fazy wydzielonej, % obj. |
|------------|----------------------------|-------|------------------------------------|
| | % wag. | %obj. | |
| 1VTBN | 1,0 | 1,3 | 8,9 |
| 2VTBN | 1,0 | 1,3 | 11,2 |
| 6VTBN | 2,8 | 3,5 | 15,5 |
| 10VTBN | 4,5 | 5,6 | 18,4 |
| 10ETBN | 4,5 | 5,7 | 22,8 |

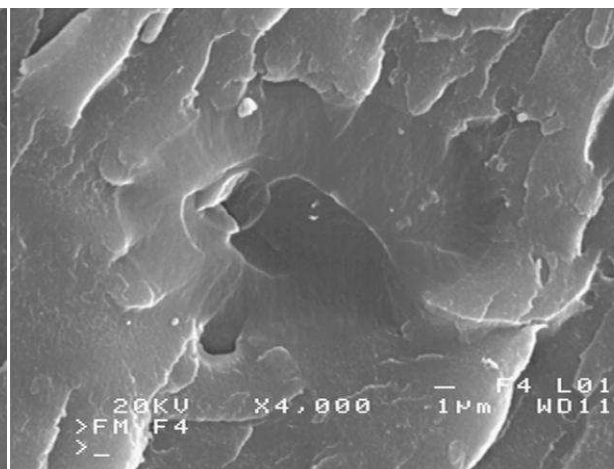
Tabela 10 przedstawia udziały objętościowe fazy wydzielonej w poszczególnych badanych kompozycjach, oszacowane na mikrografiach metodą cyfrowej analizy obrazu. Udziały te są 3-10 razy większe niż wprowadzona ilość kauczuku. Rozbieżności tej nie tłumaczy (stosunkowo niewielka) różnica gęstości między kauczukiem a żywicą. Zwiększony w porównaniu do ilości wprowadzonego kauczuku udział objętościowy fazy wydzielonej został zauważony wcześniej przez Robinette'a et al. oraz Ulleta i Chartoffa [221, 222]. Oczywistym wydaje się, iż wydzielone cząstki zawierają jakąś substancję oprócz kauczuku. Najbardziej prawdopodobnym wydaje się być styren pochodzący z żywicy poliestrowej – ma niski ciężar cząsteczkowy (a więc łatwo migruje) i jest całkowicie mieszalny z ciekłymi kauczukami. Migracja styrenu podczas sieciowania – tyle, że w dokładnie przeciwnym kierunku – była postulowana przez Robinette'a et al. [221]. Na istotny dodatek substancji (jednej lub kilku) innej niż kauczuk wskazują również przedstawione wyniki badań DSC oraz mikrotwardości.

10.1.5.5.2. Mikrografia elektronowa

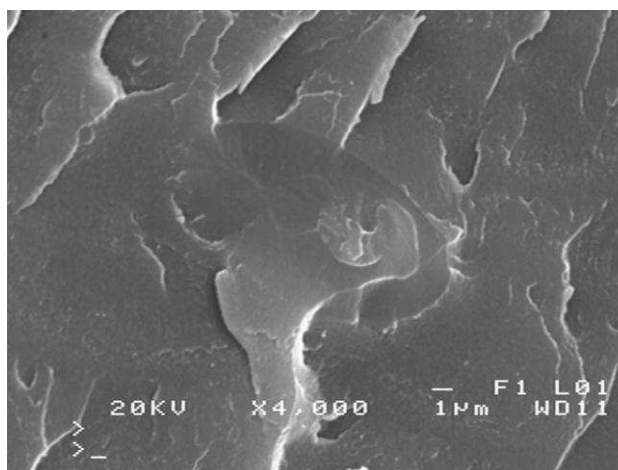
a)



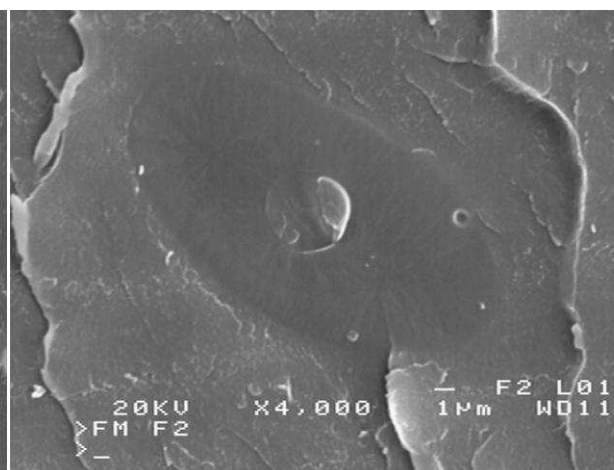
b)



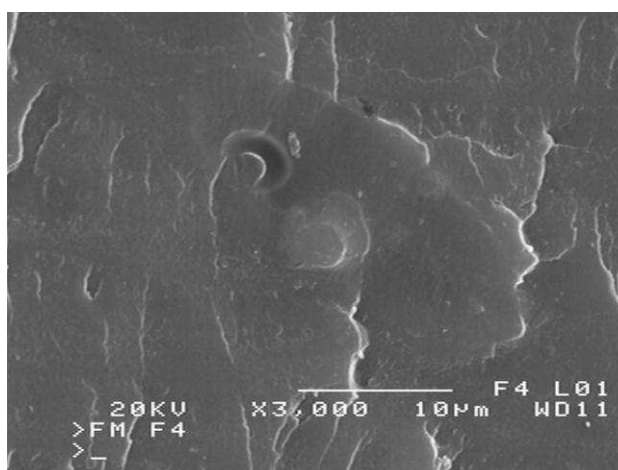
c)



d)

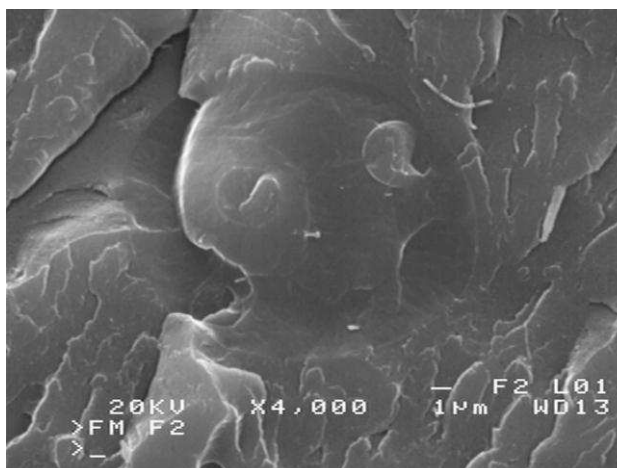


e)

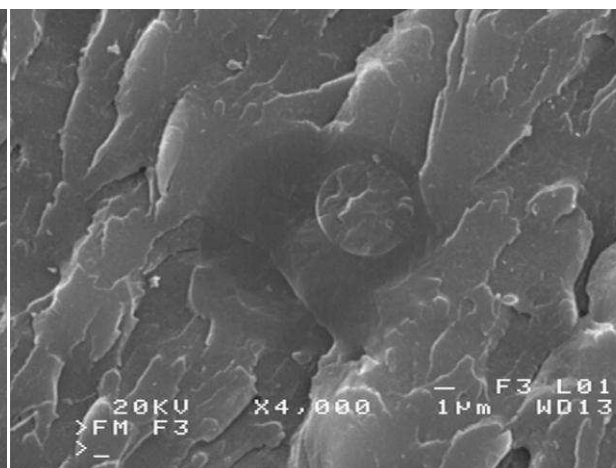


Rys. 51 Obrazy SEM kompozycji 1VTBN

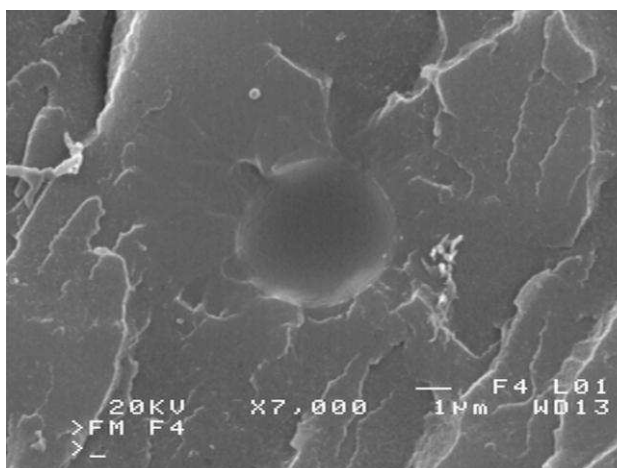
a)



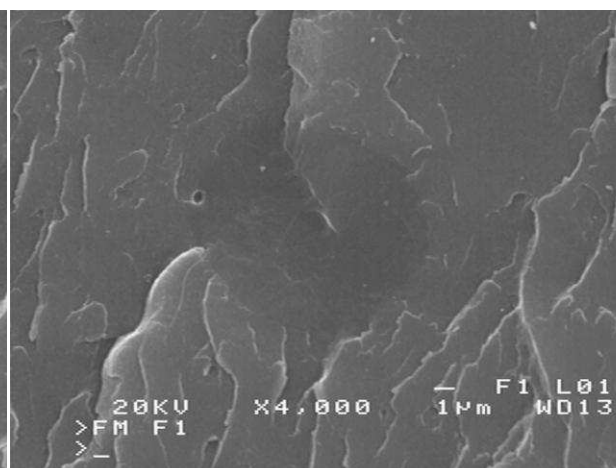
b)



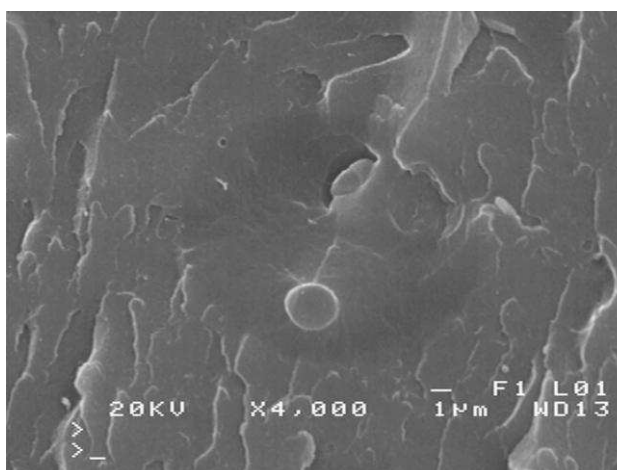
c)



d)

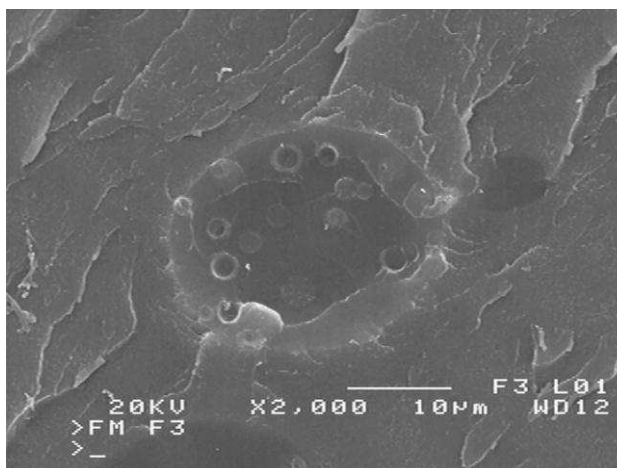


e)

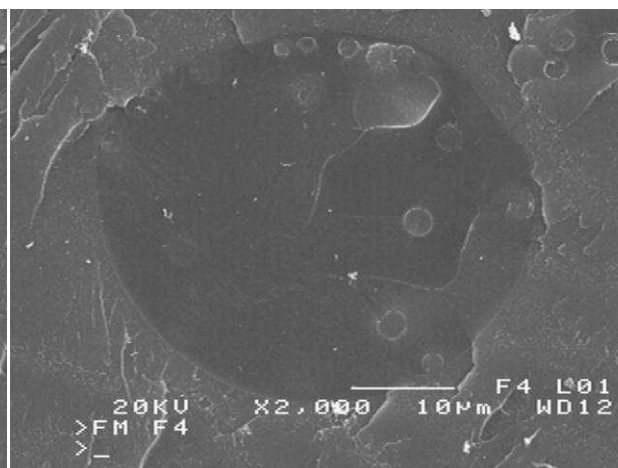


Rys. 52 Obrazy SEM kompozycji 2VTBN

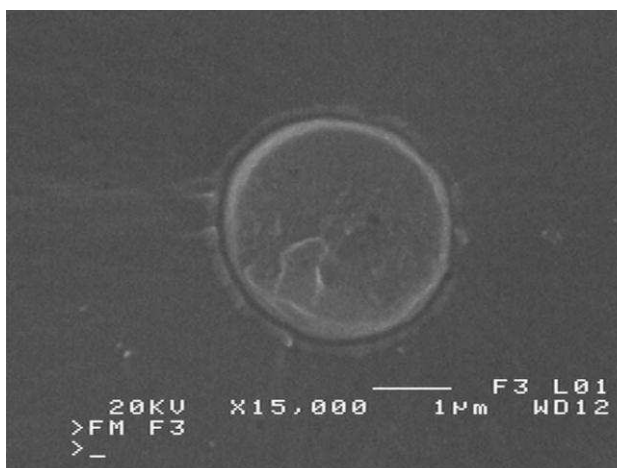
a)



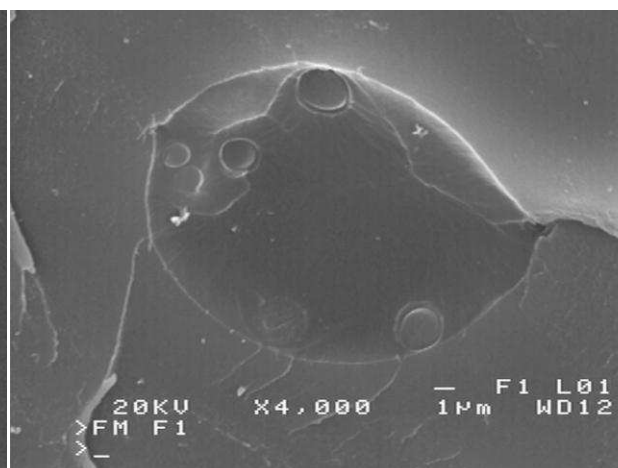
b)



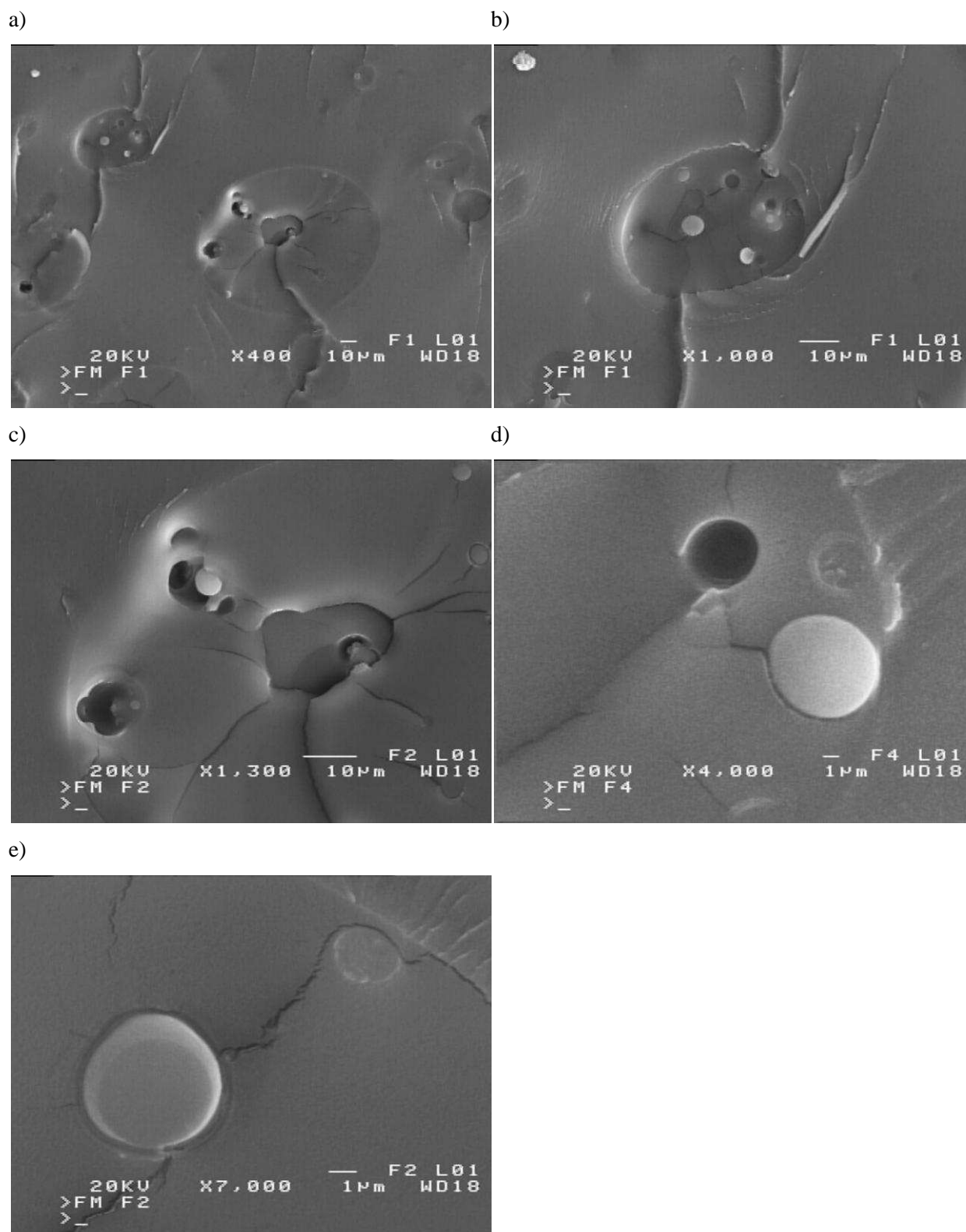
c)



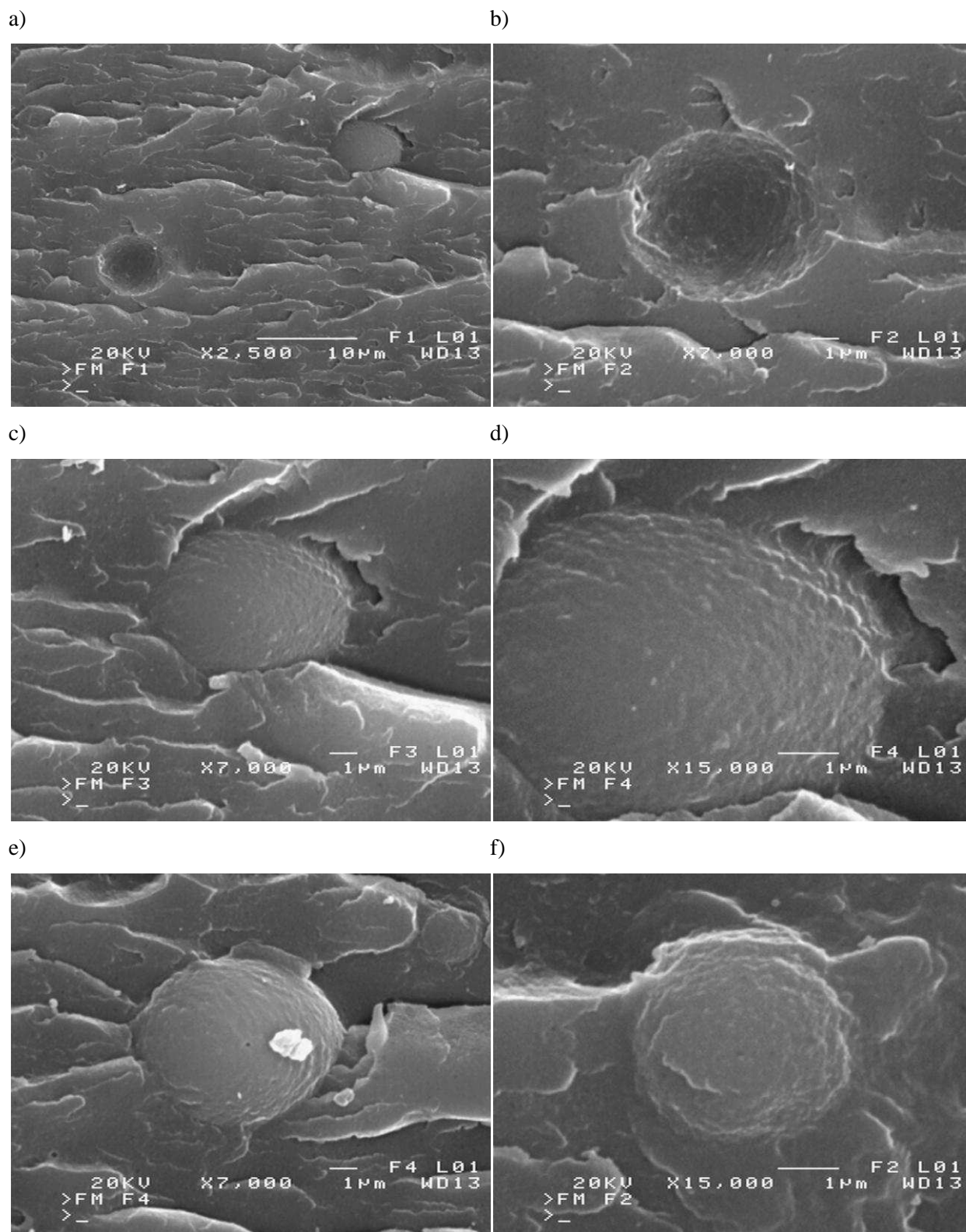
d)



Rys. 53 Obrazy SEM kompozycji 6VTBN

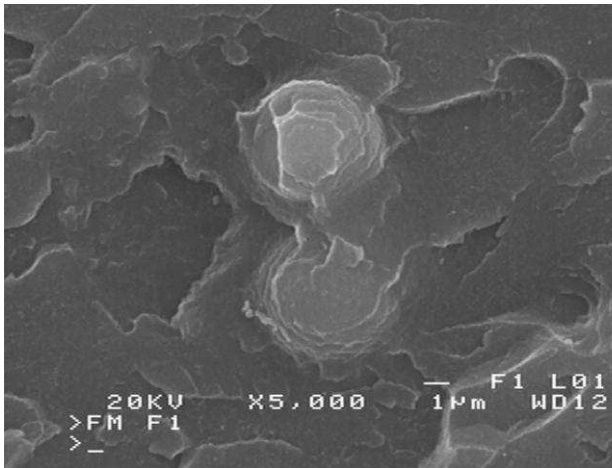


Rys. 54 Obrazy SEM kompozycji 10VTBN

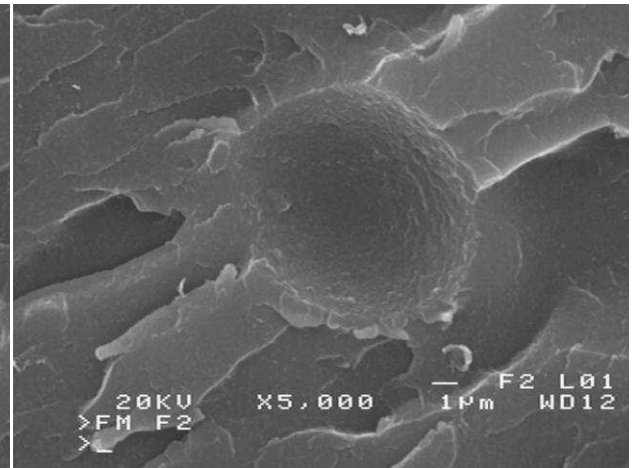


Rys. 55 Obrazy SEM kompozycji 2ETBN

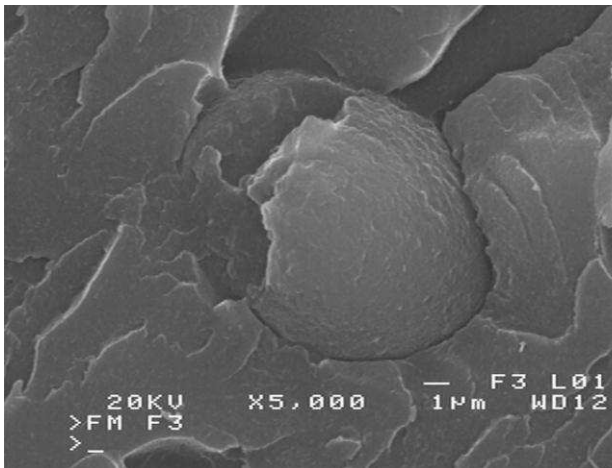
a)



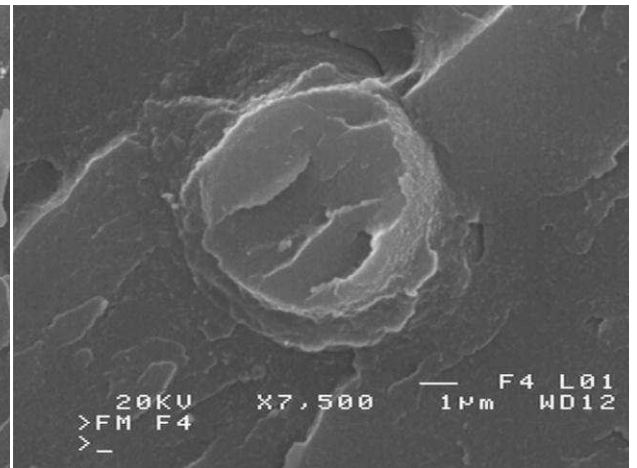
b)



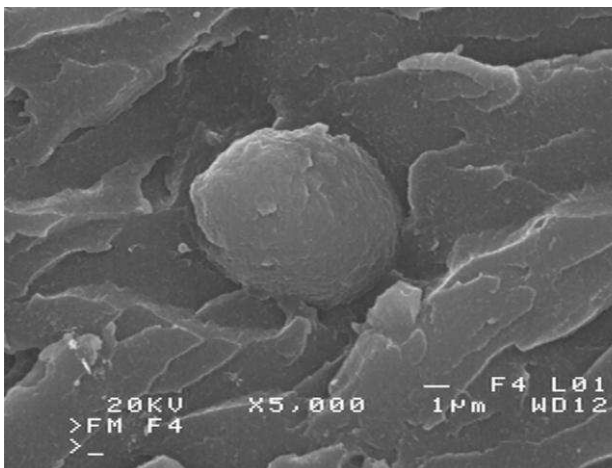
c)



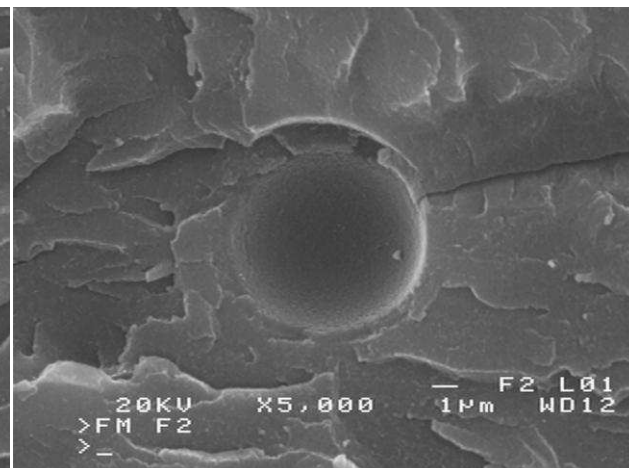
d)



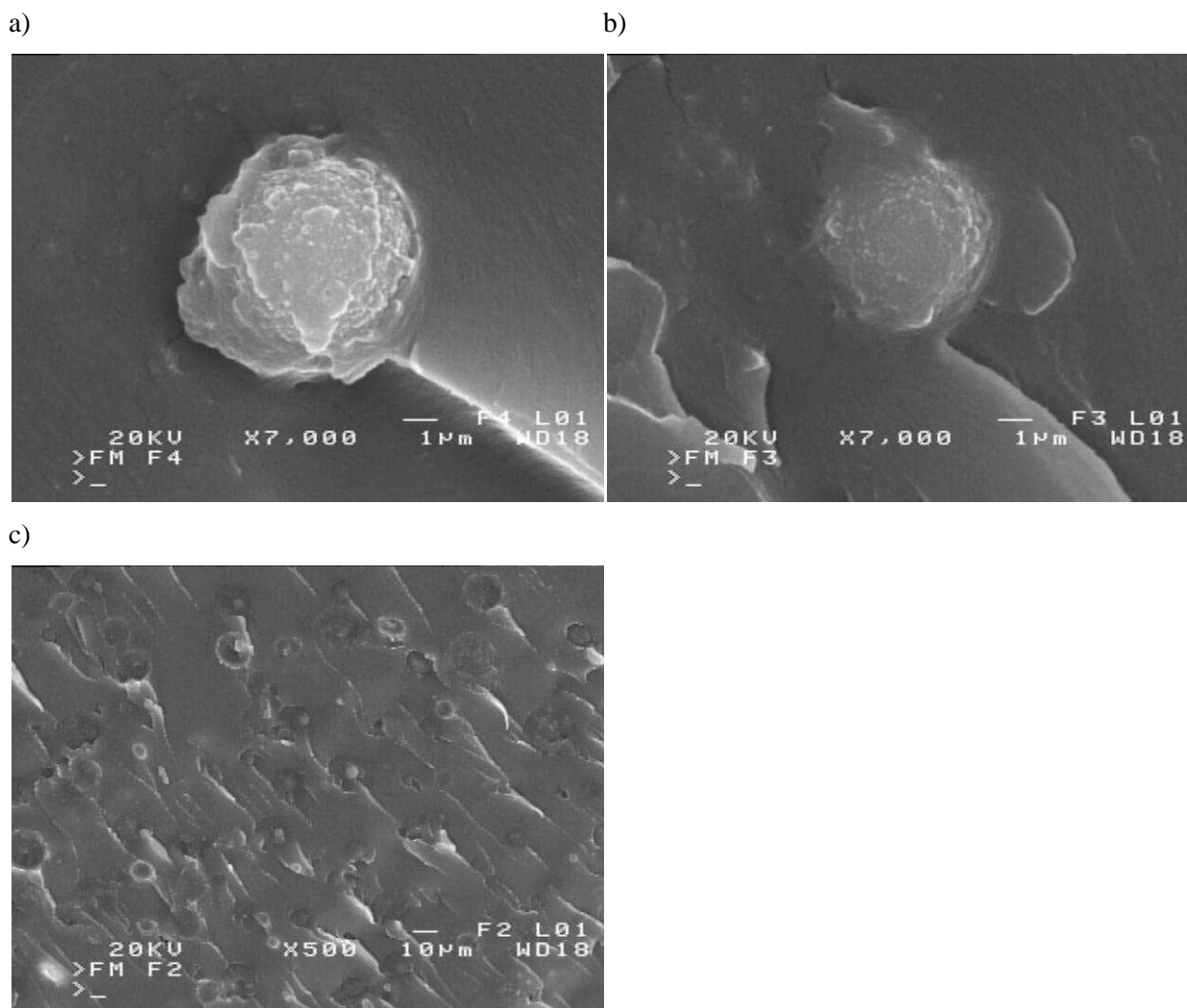
e)



f)



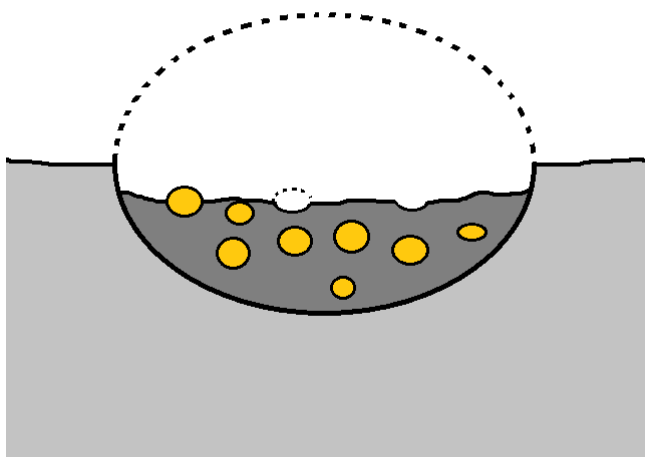
Rys. 56 Obrazy SEM kompozycji 6ETBN



Rys. 57 Obrazy SEM kompozycji 10ETBN

Rys. 51-57 przedstawiają obrazy SEM przełamów kompozycji modyfikowanych kauczukami ETBN i VTBN w różnych ilościach. Uwidaczniają one cząstki wydzielone. Widoczny jest większy rozmiar wydzielen w żywicy modyfikowanej VTBN-em niż ETBN-em. Rozmiar wydzielen rośnie wraz z zawartością obu kauczuków. W żywicy modyfikowanej VTBN-em wydzielenia są trudne do odróżnienia od otaczającej matrycy (rys. 51-54). Pęknięcia przechodzą przez wydzielenia, nie dookoła nich. Cząstki wydzielone widoczne są głównie dzięki większej gładkości ich powierzchni przełomu i ciemniejszemu odcieniowi szarości. W kompozycjach o największej zawartości kauczuku (rys. 54) poziom powierzchni wydaje się tworzyć schodek w porównaniu do poziomu matrycy. Nie obserwuje się tego w kompozycjach o mniejszych zawartościach kauczuku. Granice cząstek są wyraźne (nie są rozmyte), ale trudne do rozróżnienia. Nie ma widocznych pustek na granicy faz, co wskazuje na doskonałe przyleganie międzyfazowe. Cząstki wydzieleń w kompozycjach modyfikowanych VTBN-em wykazują wewnętrzne zróżnicowanie – w głównych cząstkach

widoczne są mniejsze domeny wydzielen drugiego rzędu. Owe wewnętrzne zróżnicowanie zaznacza się bardziej wraz ze wzrastającą zawartością kauczuku; domeny drugiego rzędu osiągają większe rozmiary i są liczniejsze (rys. 53a, 53b, 54b). Można postawić hipotezę, że cząstki wydzielone zawierają nie tylko kauczuk, ale również styren. Heterogeniczne cząstki składałyby się wówczas z domen fazy bogatej w kauczuk otoczonych fazą bogatą w styren. Pęknięcia rozchodzą się przez fazę bogatą w styren i albo dookoła, albo przez domeny fazy bogatej w kauczuk. Postulowana struktura wydzielen przedstawiona jest na rys. 58. Wewnętrzne zróżnicowanie cząstek w żywicy winyloestrowej modyfikowanej kauczukiem VTBN (być może również ETBN) było postulowane, ale niepotwierdzone przez Robinette'a et al. [221].

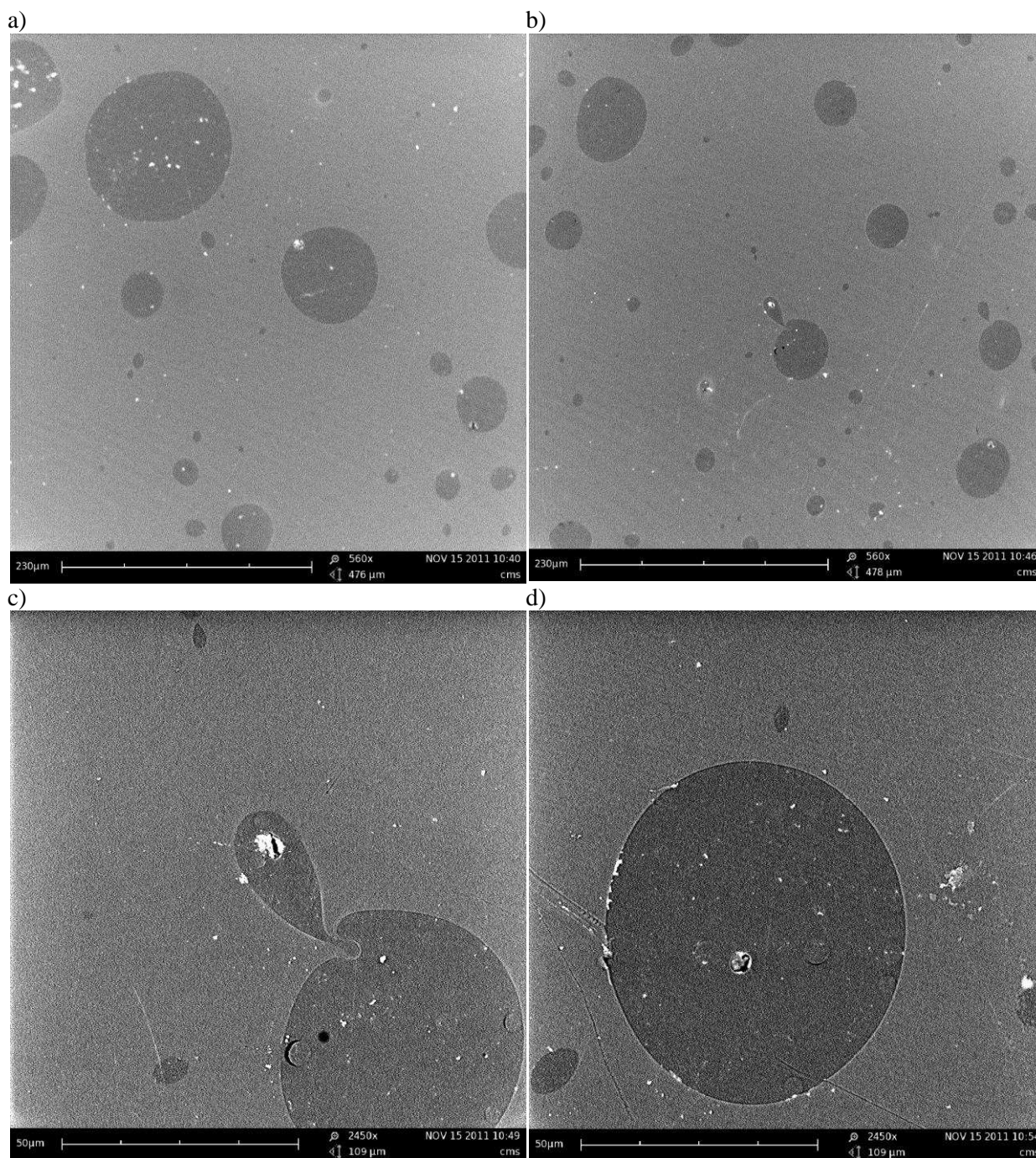


Rys. 58 Postulowana struktura cząstki wydzielonej w żywicy modyfikowanej kauczukiem VTBN

Nie ma widocznej (metodą SEM) różnicy w morfologii między kompozycjami zawierającymi 1 cz. suchego kauczuku wprowadzoną bezpośrednio (rys. 51) a wprowadzoną w postaci przedmieszki (rys. 52).

W żywicy modyfikowanej kauczukiem ETBN (rys. 55-57) wydzielenia są znacznie mniejsze niż w tej modyfikowanej VTBN-em (co stoi w opozycji do doniesień Robinette'a et al. [221]). W kompozycji o każdej zawartości ETBN-u znajdują się wydzielenia różnej wielkości, bez wyraźnej korelacji między wielkością wydzielen a zawartością kauczuku. Cząstki mają kształt zbliżony do kulistego i chropowate, nierówne powierzchnie. W większości wypadków, pęknięcia rozchodzą się omijając cząstki bez wnikania w nie; wydzielenia widoczne są w całości albo pozostają po nich odciski. W nielicznych

przypadkach cząstki są przełamane (rys. 56c, 56d). Tym niemniej, adhezja między wydzieleniami a matrycą jest dobra, o czym świadczy rozmyta granica między fazami (zwłaszcza na rys. 55d). Stoi to w kolejnej sprzeczności z doniesieniami Robinette'a et al. [221], gdzie widoczne są pustki (kawitacje) wokół cząstek ETBN-u w matrycy winyloestrowej. Nie jest możliwe stwierdzenie, czy wydzielenia są wewnętrznie zróżnicowane – cząstki są w większości przełamów nietknięte i ich struktura wewnętrzna nie jest widoczna.



Rys. 59 Obrazy SEM zglądów odlewów kompozycji 10VTBN: a) i b) powiększenie 560x, c) i d) powiększenie 2450x

Rys. 59 przedstawia obrazy zglądów odlewów kompozycji 10VTBN oglądane pod skaningowym mikroskopem elektronowym Phenom G2 pro. Widoczne są rozmiary cząstek wydzielonych. Wewnątrz wydzielań widoczne są wydzielenia drugiego rzędu.

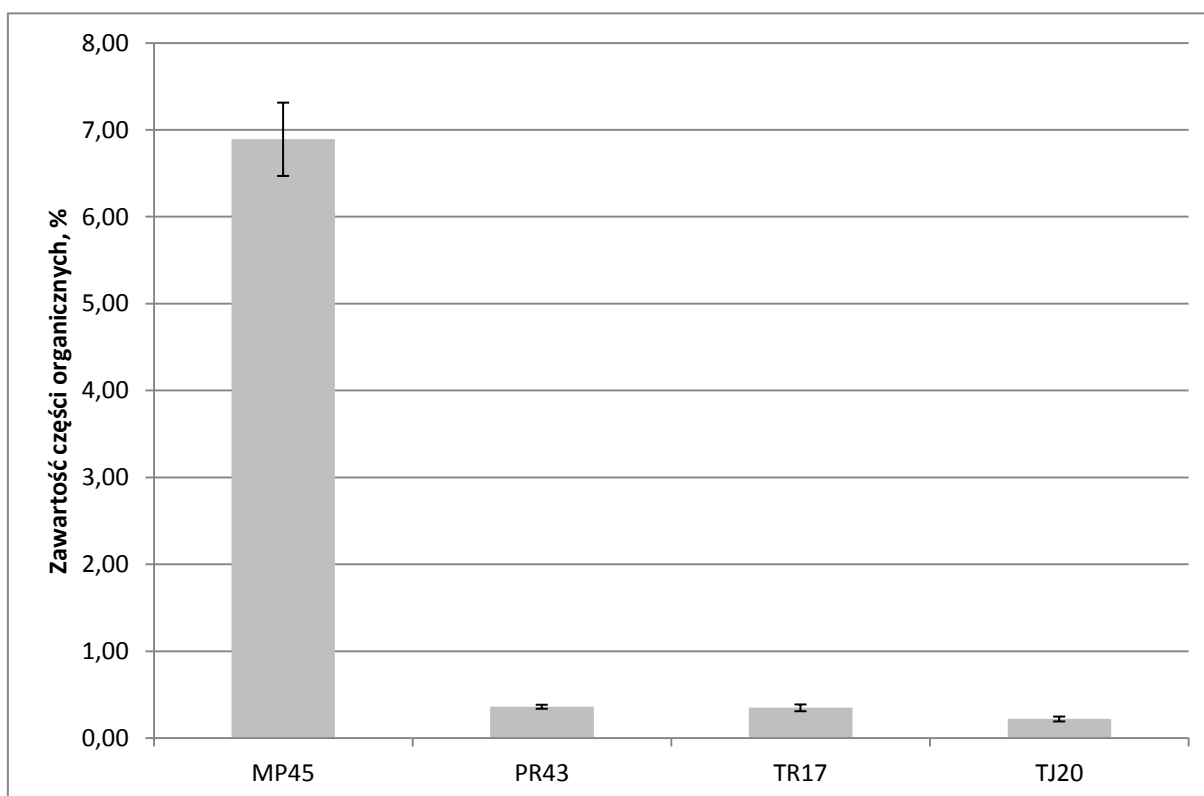
10.2. Wyniki badań wzmocnień włóknistych

10.2.1. Zawartość części organicznych

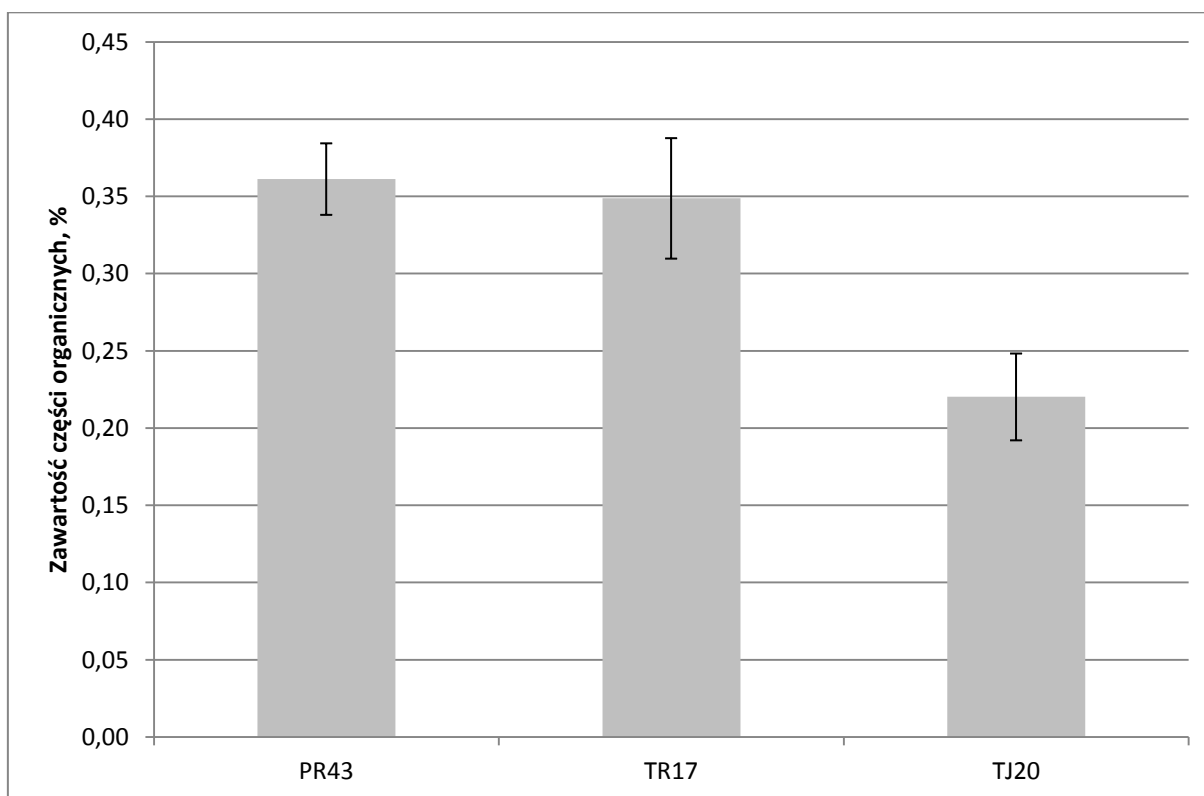
Rys. 60 przedstawia zawartości części organicznych w stosowanych wzmocnieniach. Zawartość części organicznych w macie pętlkowej wynosi ok. 7%, tj. około 20-krotnie więcej niż w tkaninie o największej ich zawartości. Jest to spowodowane tym, że substancje organiczne w macie szklanej obejmują nie tylko preparację polimerofilową, ale również (czy może: przede wszystkim) termoplastyczne spoiwo zlepiające włókna w warstwie maty.

Badane tkaniny rovingowe, niezależnie od texu pasm włókien, zawierają ok. 0,35% części organicznych. Jest to preparacja powierzchniowa tzw. bezpośrednia, zapewniająca z jednej strony prawidłowy przerób tkacki rovingu, z drugiej zaś dobrą przesykalność tkanin polimerem i powstanie powiązania między powierzchnią szkła a tym polimerem. Badana tkanina z jedwabiu szklanego zawiera natomiast zaledwie ok. 0,2% części organicznych, stanowiących tzw. wykończenie chemicznie czynne (ang. finish). Szlichta włókiennicza stosowana w procesie tkania została uprzednio usunięta.

a)



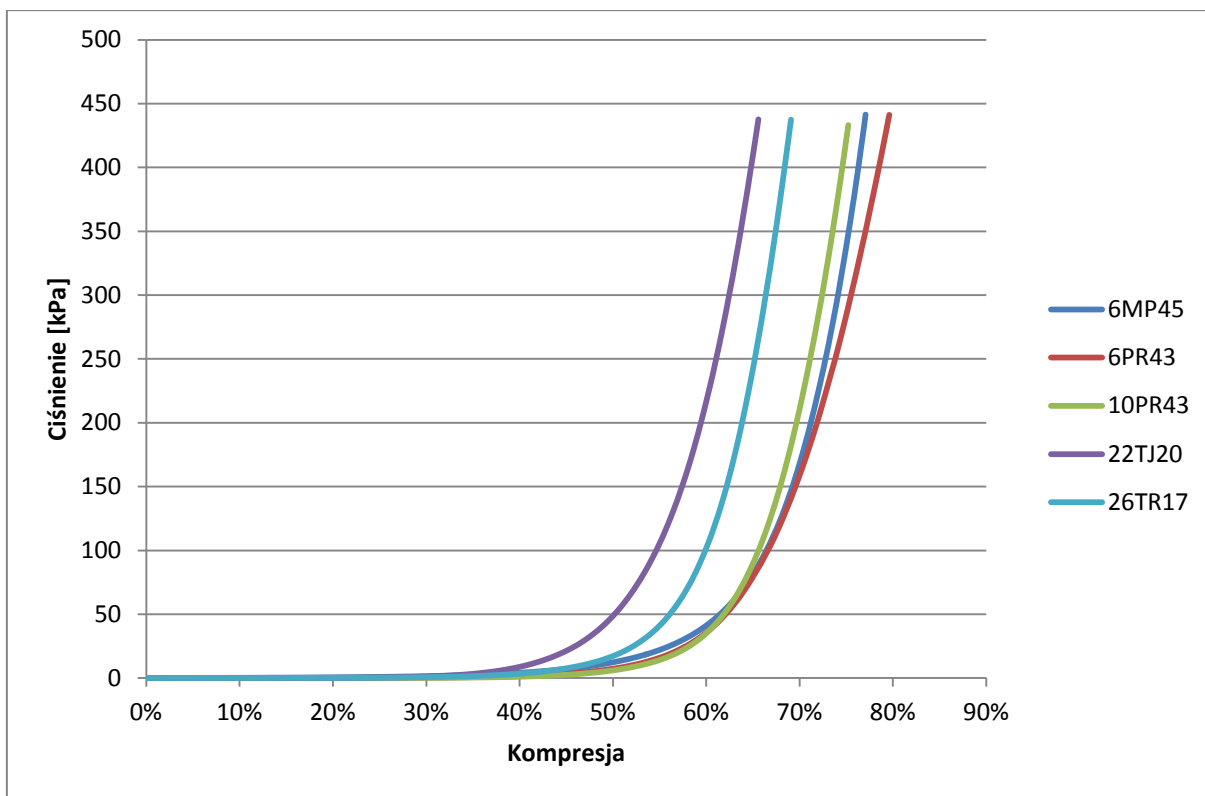
b)



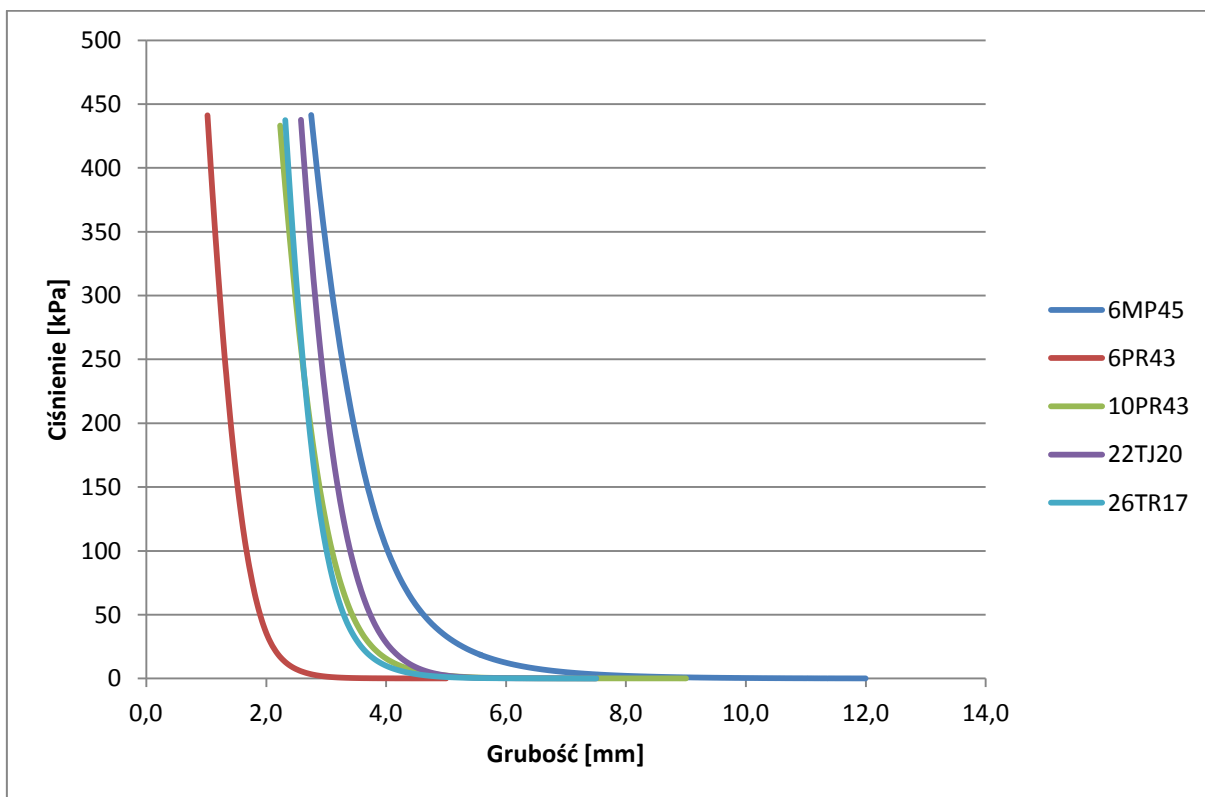
Rys. 60 Średnie zawartości części organicznych we wzmocnieniach: a) dla wszystkich wzmocnień, b) dla tkanin. Słupki błędów wyznaczają błąd całkowity.

10.2.2. Kompresowalność wzmocnień

Rys. 61 przedstawia ciśnienie osiowe, jakiemu trzeba poddać pakiety wzmocnień, aby uzyskać daną redukcję grubości pakietu. W ujęciu tym widoczne jest, że największy opór względnej kompresji pakietu stawiają tkaniny o niskim teksie pasm włókien, podczas gdy maty pętlcowe i grube tkaniny rovingowe stawiają mniejszy opór – przy tym samym ciśnieniu można sprowadzić grubość ich pakietu do mniejszego ułamka pierwotnej grubości. Wydaje się, że jest to spowodowane ich bardziej luźną pierwotną strukturą, która tym samym łatwiej poddaje się ścisaniu. Tkaniny o niewielkiej gramaturze i drobnych splotach tworzą mniej porowatą strukturę jako luźne pakiety, mają również ograniczoną możliwość ruchu włókien, przez co trudniej wypełniają dostępne przestrzenie. Następne wykresy zilustrują lepiej te stwierdzenia.



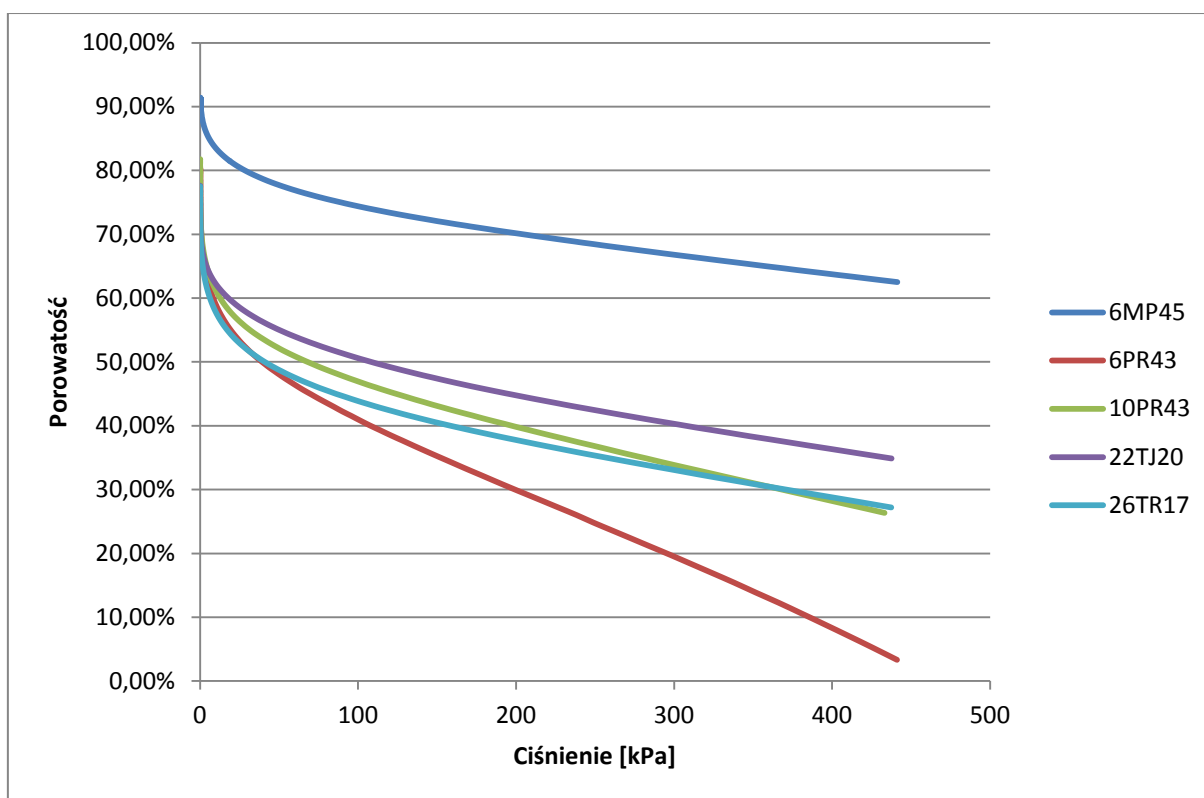
Rys. 61 Wykres ciśnienia w funkcji kompresji definiowanej jako redukcja pierwotnej grubości pakietu dla pakietów wzmacnień stosowanych do wytworzenia kompozytów do badań.



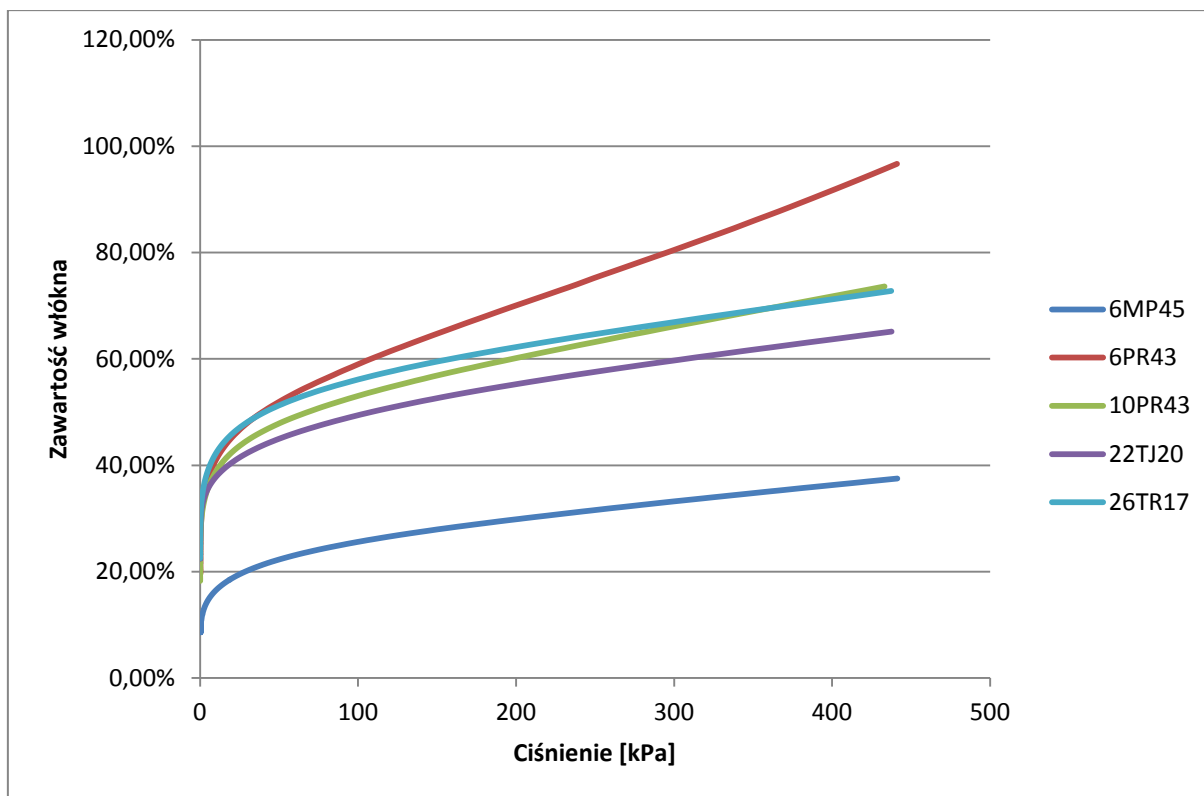
Rys. 62 Wykres ciśnienia w funkcji bezwzględnej grubości pakietu dla pakietów wzmacnień stosowanych do wytworzenia kompozytów do badań.

Rys. 62 ilustruje ciśnienie osiowe, jakiemu trzeba poddać pakiety wzmocnień, aby uzyskać daną grubość bezwzględną pakietu. Jak widać, pakiet maty pętlicowej stawia istotny opór przy większej grubości niż pozostałe pakiety, ale przebieg krzywej jest łagodniejszy. Opór przy najmniejszej grubości zaczyna stawiać pakiet 6 warstw grubej tkaniny rovingowej. Pakiet 10 warstw tego samego wzmocnienia zaczyna stawiać opór przy ok. 2-krotnie większej grubości.

Rys. 63 przedstawia zależność porowatości pakietu wzmocnień od ciśnienia osiowego wywartego na pakiet. Rys. 64 przedstawia zależność zawartość włókien w pakiecie od ciśnienia osiowego wywartego na pakiet. Jak widać na wykresie, pakiet 6 warstw maty pętlicowej ma znacznie większą porowatość od pakietów tkanin. Znacznie trudniej jest w jego przypadku uzyskać duże zagęszczenie włókien, co ilustruje trudności w uzyskaniu dużych zawartości włókien w kompozytach wzmocnianych matami. Tkaniny daje się ścisnąć uzyskując znacznie niższe porowatości i wyższe zawartości włókien. Ma to zarówno swoje zalety jak i wady – większa zawartość włókien znacznie podnosi właściwości mechaniczne kompozytów, ale z kolei mniejsza porowatość zmniejsza współczynnik permeacji wzmocnień, utrudniając przesycanie w metodach infuzyjnych. Nieprzypadkowo używa się w metodach infuzyjnych między warstwami tkanin warstw maty – służą one szybszemu rozproszaniu żywicy.



Rys. 63 Wykres porowatości pakietów wzmocnień w funkcji ciśnienia.

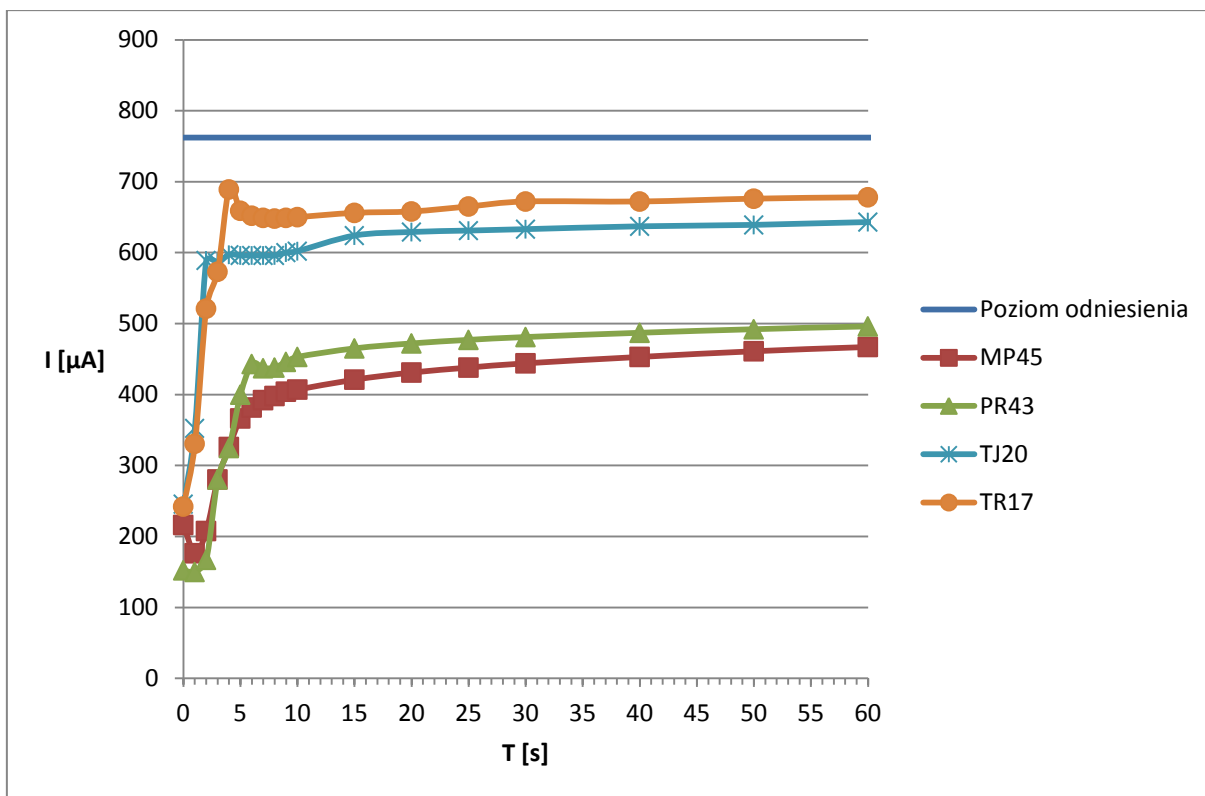


Rys. 64 Wykres zawartości włókien w pakietach wzmacnień w funkcji ciśnienia.

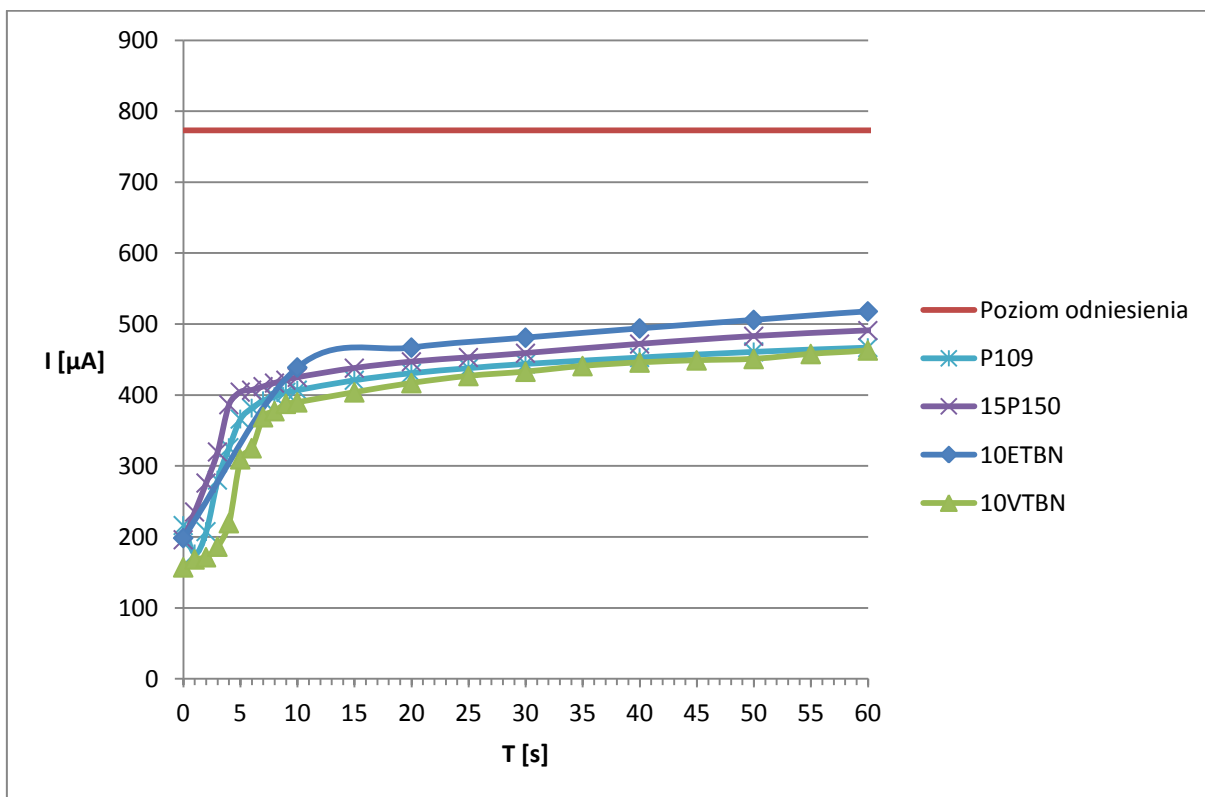
Rys. 63-64 ilustrują jeszcze jedno zjawisko – zauważalne jest, iż krzywa dla pakietu 6PR43 szybko zmierza do osiągnięcia zerowej porowatości i 100% zawartości wzmacnienia, bez śladu asymptotyczności. Jest to fizycznie niemożliwe. Występować musi postępująca rozbieżność między porowatością teoretyczną, a praktyczną – w tkaninie o stosunkowo luźnej strukturze pasma włókien mają na tyle dużą ruchomość, że część z nich „wypływa” spomiędzy płytek ściskających.

10.3. Wyniki elektrooptycznego badania procesu zwilżania

Rys. 65-66 przedstawiają wykresy natężenia prądu płynącego w obwodzie czujnika w funkcji czasu podczas zwilżania dla poszczególnych rodzajów wzmacnień i różnych kompozycji. Na podstawie krzywych, metodą przecięcia stycznych wyznaczono czasy przesycania, które zamieszczono w Tabeli 11.



Rys. 65 Wykres natężenia prądu płynącego w obwodzie czujnika w funkcji czasu dla poszczególnych rodzajów wzmocnień przy zwilżaniu żywicą bazową.



Rys. 66 Wykres natężenia prądu płynącego w obwodzie czujnika w funkcji czasu dla poszczególnych kompozycji przy zwilżaniu maty pętlicowej.

Tabela 11

Czasy przesycania wzmocnień kompozycjami żywicznymi (w sekundach)

| | MP45 | PR43 | TJ20 | TR17 |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P109 | 5 | 4 | 2 | 3 |
| 15P150 | 6 | – | – | – |
| 10ETBN | 10 | – | – | – |
| 10VTBN | 6 | – | – | – |

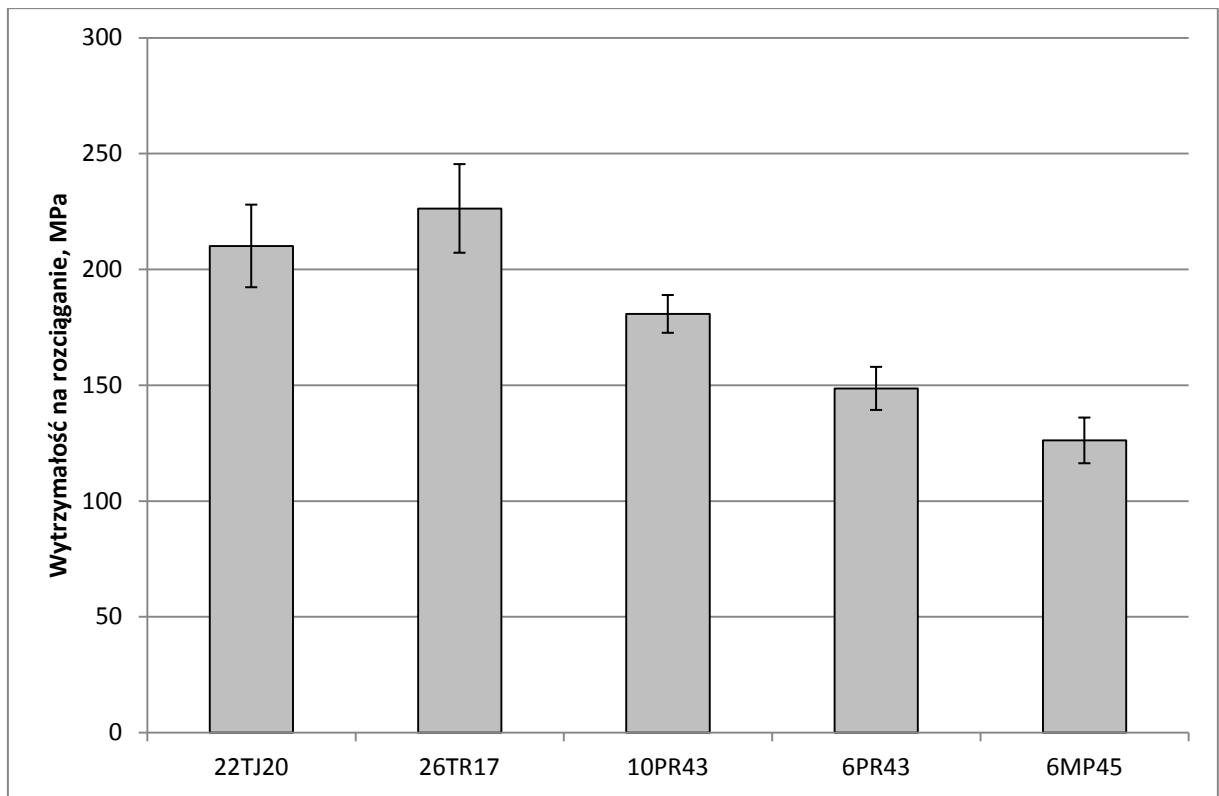
Wszystkie wzmocnienia przesycane są bardzo szybko. Pochopne byłoby przypisywanie zbyt wielkiego znaczenia różnicom w czasach przesycania wynoszącym pojedyncze sekundy, cienkie tkaniny jednak wydają się przesycać szybciej niż tkanina gruba, a ta szybciej niż mata pętlkowa. Wynik nie jest zaskakujący, mniejsza grubość wzmocnienia oznacza krótszą drogę penetracji. Wyraźniejsze są różnice między poszczególnymi kompozycjami żywicznymi. Wiązać je należy z różnicami lepkości – najkrótszym czasem przesycania charakteryzuje się żywica bazowa, najdłuższym – kompozycja modyfikowana kauczukiem ETBN, która miała również najwyższą lepkość.

10.4. Właściwości kompozytów

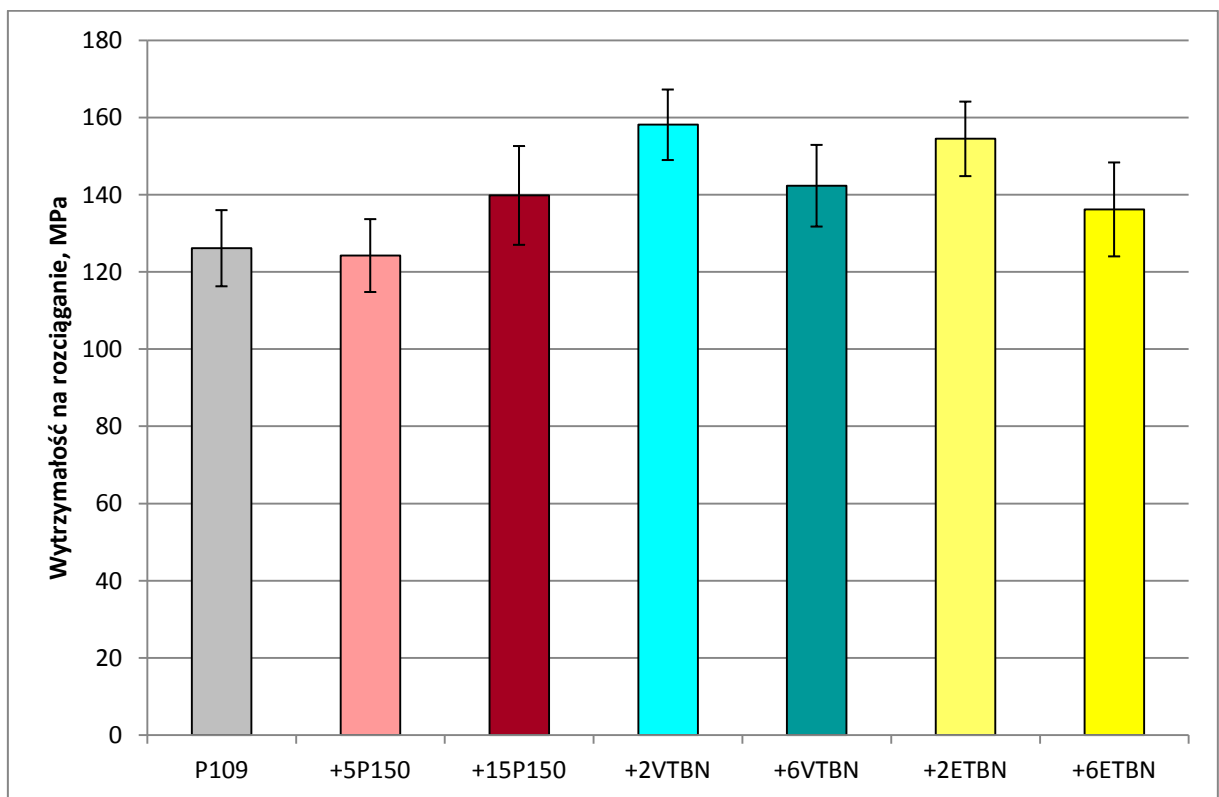
10.4.1. Wybrane właściwości mechaniczne

10.4.1.1. Quasi-statyczne rozciąganie

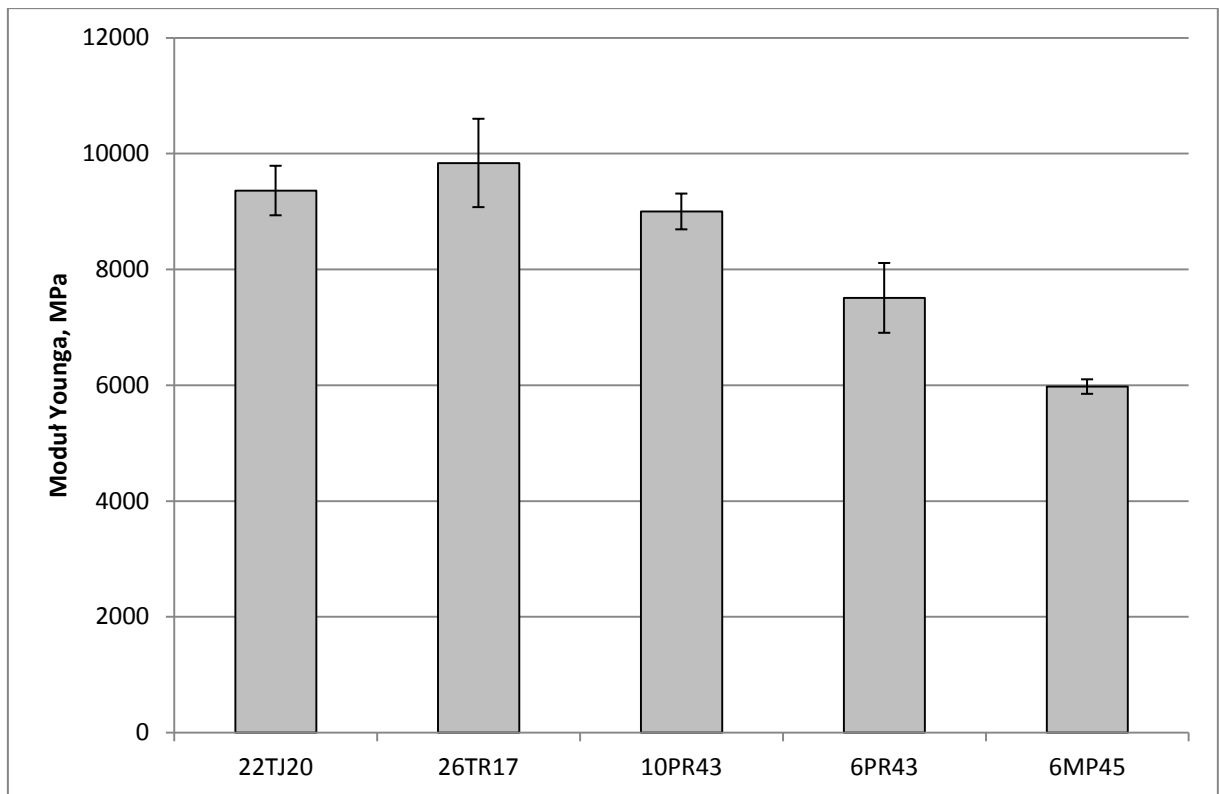
Na rys. 67-70 przedstawiono wyniki próby rozciągania kompozytów. Grupy kolorów odpowiadają typowi dodatku, a ciemniejszy odcień odpowiada większej zawartości dodatku.



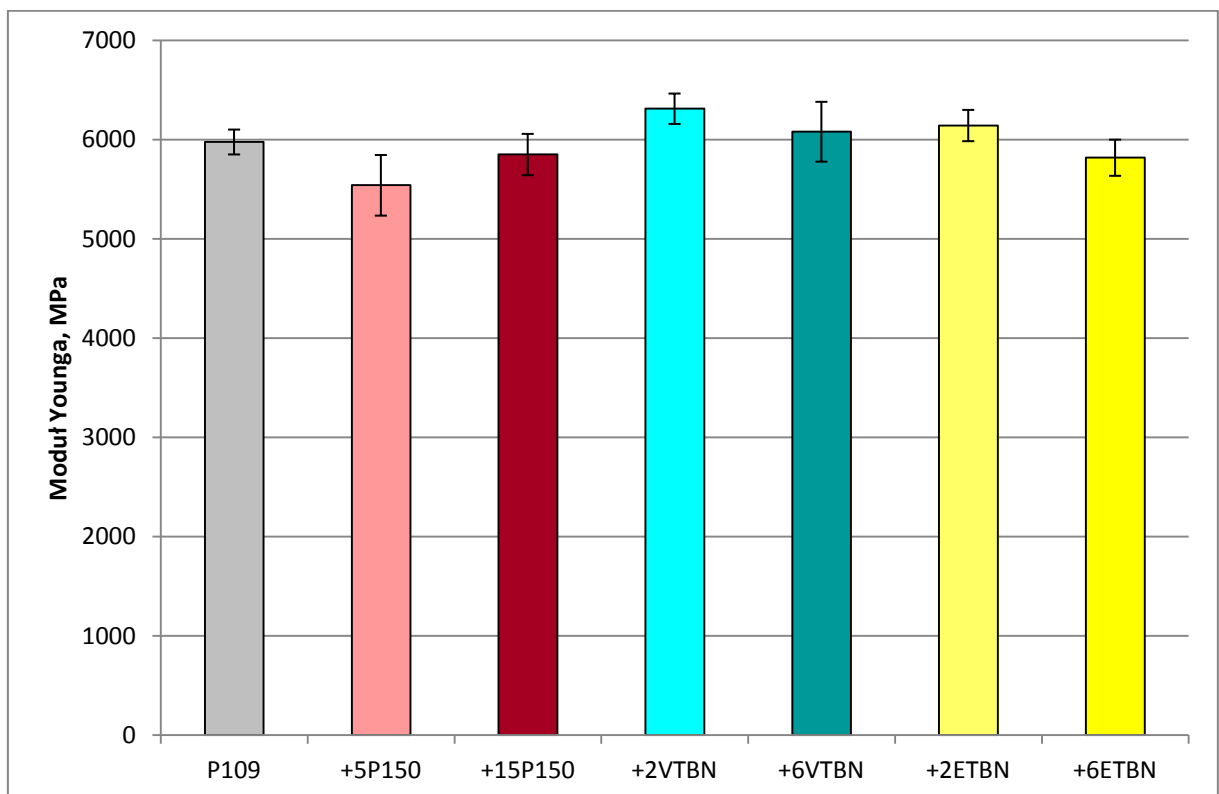
Rys. 67 Średnie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z różnym wzmocnieniem. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 68 Średnie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z różną matrycą. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 69 Średnie moduły Younga kompozytów z różnym wzmocnieniem. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 70 Średnie moduły Younga kompozytów z różną matrycą. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

Przy zbliżonej zawartości wzmocnienia, kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową wykazuje wyższą wytrzymałość i wyższy moduł Younga od kompozytu wzmocnionego matą pętlcową. Jest to skutek większej „osiowości” właściwości mechanicznych kompozytów wzmocnionych tkaniną. Przy tym samym wzmocnieniu, kompozyt o większej zawartości wzmocnienia wykazuje wyższą wytrzymałość i wyższy moduł Younga, co jest zgodne z regułą mieszanin. Wśród kompozytów o zbliżonej zawartości wzmocnienia, najwyższą wytrzymałość na rozciąganie i najwyższy moduł Younga wykazuje kompozyt wzmocniony większą ilością warstw o mniejszej indywidualnej gramaturze, przy czym kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową wykazuje nieznacznie wyższą wytrzymałość niż kompozyt wzmocniony tkaniną z jedwabiu szklanego.

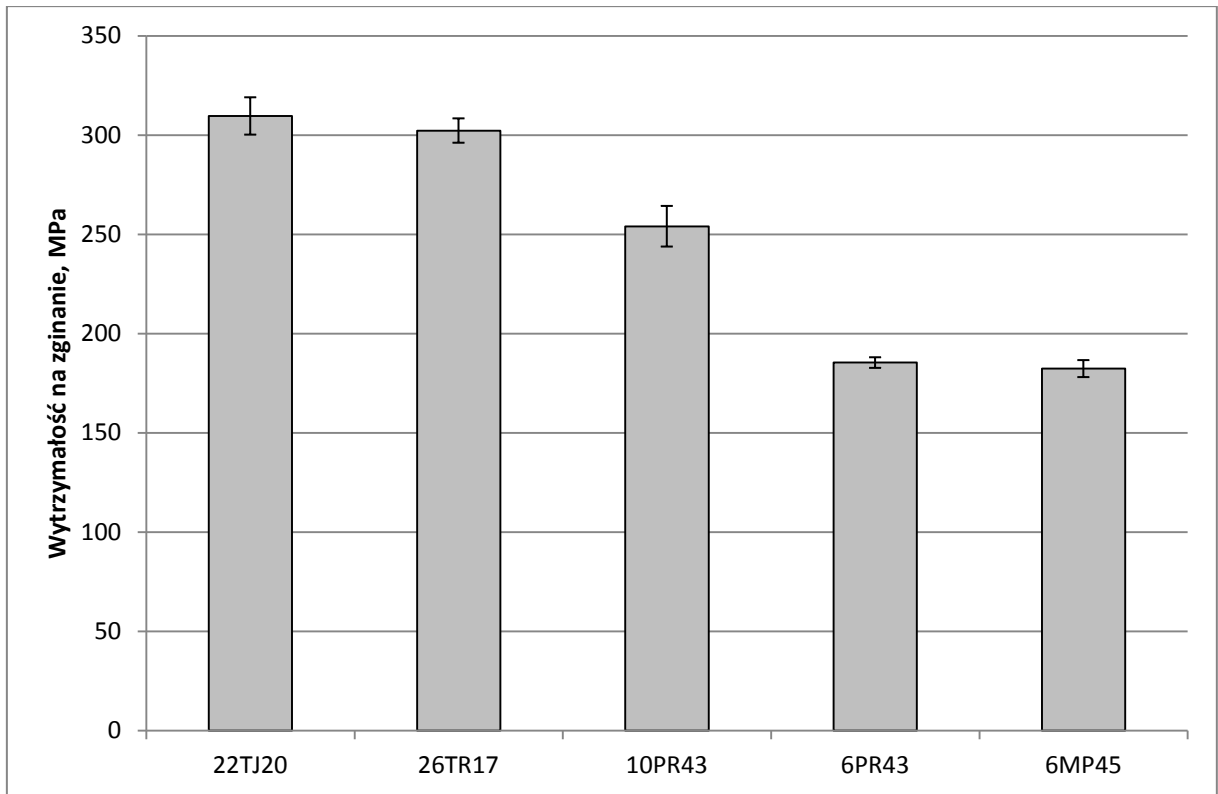
Dodatki modyfikujące generalnie zwiększają wytrzymałość na rozciąganie kompozytów wykonanych z ich udziałem. Zauważalne jednak jest, że modyfikacje ciekłymi kauczukami reaktywnymi efektywniej podnoszą wytrzymałość na rozciąganie przy niższych badanych zawartościach (1 cz. suchego kauczuku). Przy wyższych zawartościach kauczuku (3 cz. suchego kauczuku) wytrzymałość jest niższa. Nie dotyczy to modyfikacji żywicą elastyczną, która zauważalnie poprawia wytrzymałość na rozciąganie dopiero przy zawartości 15%. Najwyższe wytrzymałości na rozciąganie w ogóle wykazuje kompozyt z matrycą 2VTBN. Nieco tylko niższą wytrzymałość wykazuje kompozyt z matrycą 2ETBN

Wpływ dodatków modyfikujących na moduł Younga kompozytów nie jest jednoznaczny. Zauważalny jest spadek modułu dla kompozytów z matrycą modyfikowaną dodatkiem żywicy elastycznej. Jest to zjawisko znane i stanowi główną wadę elastyfikacji żywic poliestrowych tym sposobem. Dodatki kauczuków nie powodują znaczących zmian modułu, choć wydaje się, że moduły przy mniejszych zawartościach kauczuków są wyższe.

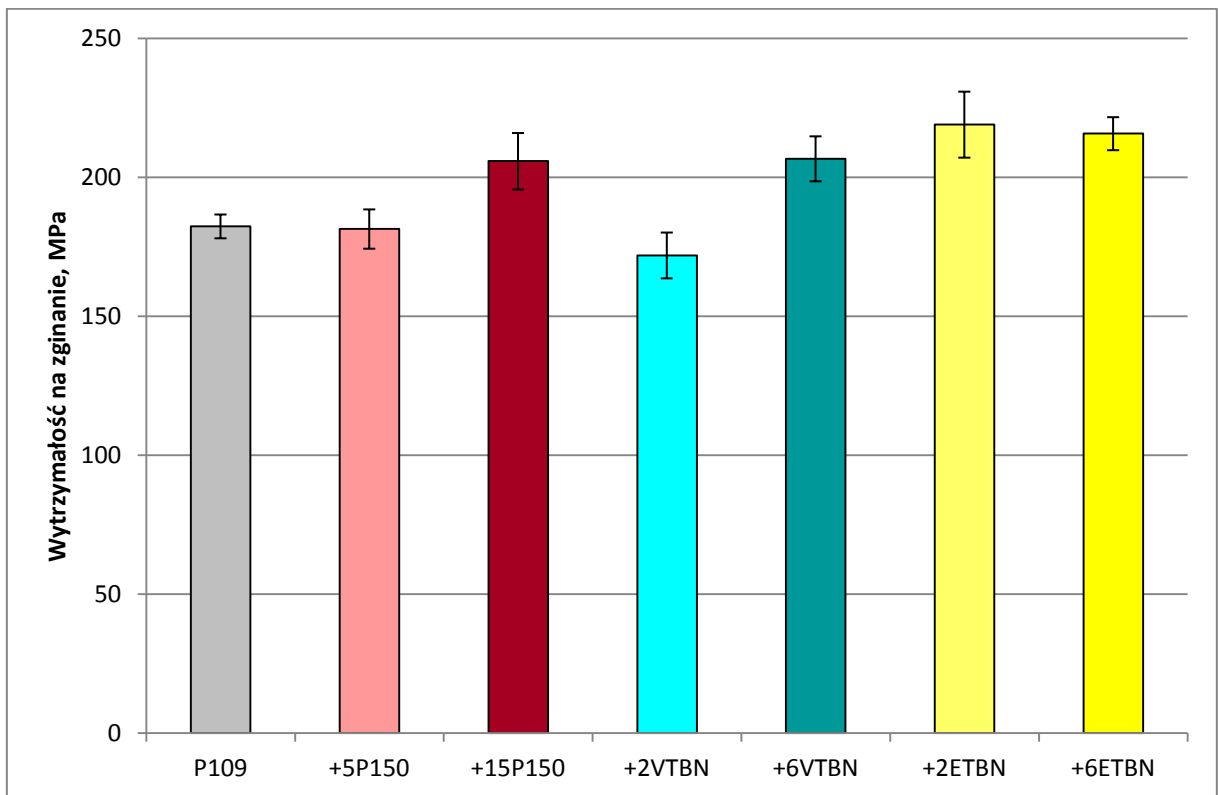
Ogólnie najlepszą kombinację właściwości przy rozciąganiu zapewnia matryca 2VTBN. Nieco tylko niższe oferuje matryca 2ETBN. Można zakładać, że połączenie tych matryc ze wzmocnieniem 26TR17 zapewniłoby kompozyt o najwyższych właściwościach przy rozciąganiu z dostępnych materiałów.

10.4.1.2. Quasi-statyczne zginanie

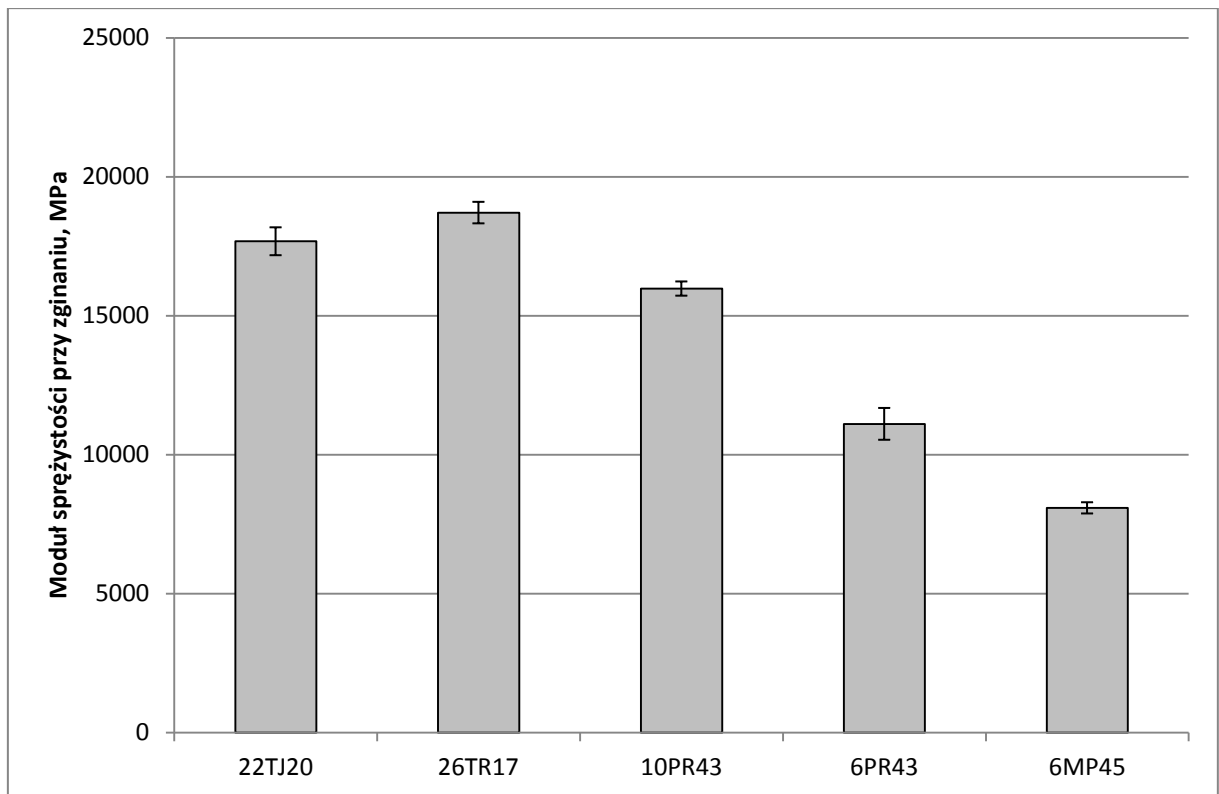
Rys. 71-74 przedstawiają wyniki próby 3-punktowego zginania kompozytów. Grupy kolorów odpowiadają typowi dodatku, a ciemniejszy odcień odpowiada większej zawartości dodatku.



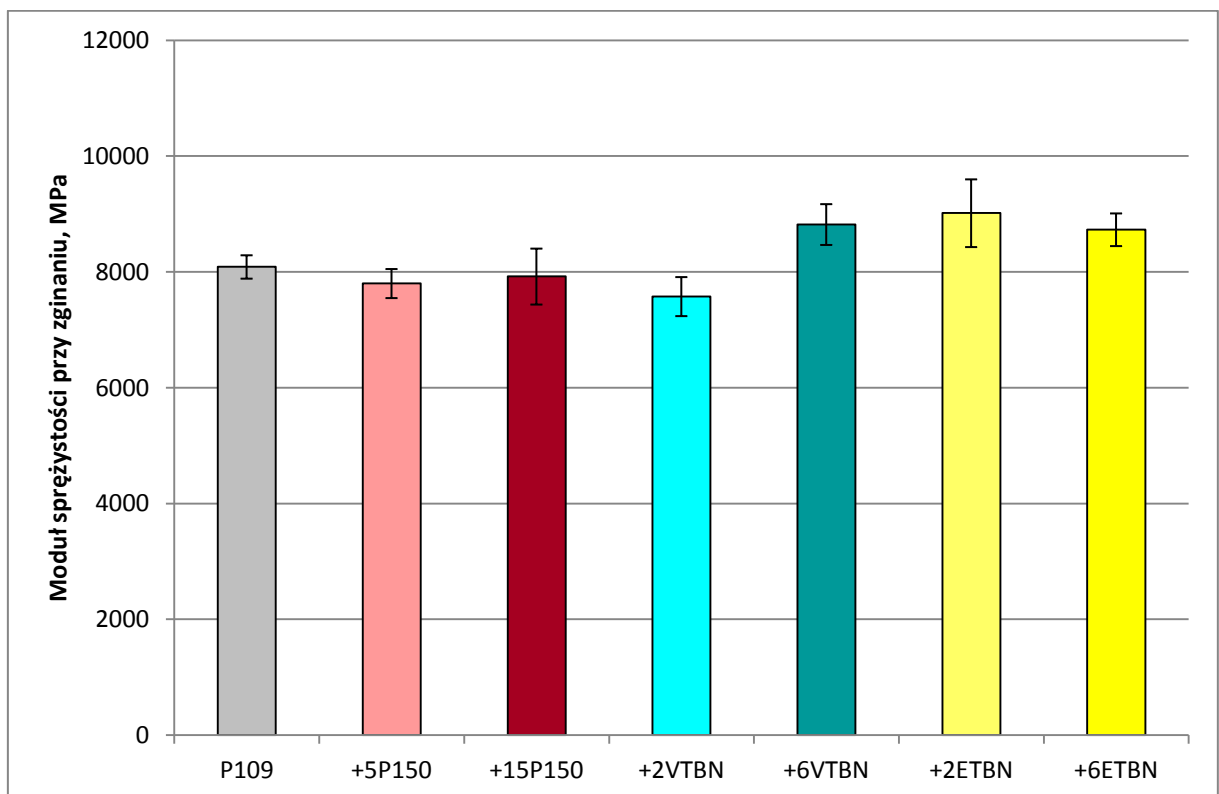
Rys. 71 Średnie wytrzymałości na zginanie kompozytów z różnym wzmocnieniem. Słupki błędę wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 72 Średnie wytrzymałości na zginanie kompozytów z różną matrycą. Słupki błędę wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 73 Średnie moduły sprężystości przy zginaniu kompozytów z różnym wzmocnieniem. Słupki błędę wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 74 Średnie moduły sprężystości przy zginaniu kompozytów z różną matrycą. Słupki błędę wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

Przy zbliżonej zawartości wzmocnienia, kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową wykazuje taką samą wytrzymałość ale wyższy moduł sprężystości od kompozytu wzmocnionego matą pętlicową. Wyższy moduł jest skutkiem większej osiowości właściwości mechanicznych kompozytów wzmocnionych tkaniną. Zbliżone wytrzymałości świadczą o tym, że krytyczne przy zginaniu nie jest zachowanie części rozciąganej, ale ściskanej. Przy tym samym wzmocnieniu, kompozyt o większej zawartości wzmocnienia wykazuje wyższą wytrzymałość i wyższy moduł sprężystości, co jest zgodne z regułą mieszanin. Wśród kompozytów o zbliżonej zawartości wzmocnienia, najwyższą wytrzymałość na zginanie i najwyższy moduł sprężystości wykazują kompozyty wzmocnione większą ilością warstw o mniejszej indywidualnej gramaturze, przy czym kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową wykazuje nieznacznie wyższy moduł niż kompozyt wzmocniony tkaniną z jedwabiu szklanego.

Dodatki modyfikujące generalnie zwiększają wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości przy zginaniu kompozytów wykonanych z ich udziałem przy większych zawartościach modyfikatorów. Niskie zawartości dodatków modyfikujących nie powodowały zauważalnej poprawy wytrzymałości ani modułu. Wyjątkiem są modyfikacje kauczukiem ETBN, które wykazują przy obu zawartościach zbliżone, podwyższone w stosunku do kompozytów bazowych wartości wytrzymałości i modułu. Najwyższe wytrzymałości na zginanie w ogóle wykazuje kompozyt z matrycą 2ETBN. Nieco tylko niższą wytrzymałość wykazują kompozyty z matrycą 6ETBN i 2VTBN.

Ogólnie najlepszą kombinację właściwości przy zginaniu zapewnia matryca 2ETBN. Nieco tylko niższe oferuje matryca 2VTBN i 6ETBN. Można zakładać, że połączenie tych matryc ze wzmocnieniem 26TR17 zapewniłoby kompozyt z dostępnych materiałów o najwyższych właściwościach przy zginaniu.

10.4.1.3. Ścinanie międzywarstwowe metodą zginania krótkiej belki

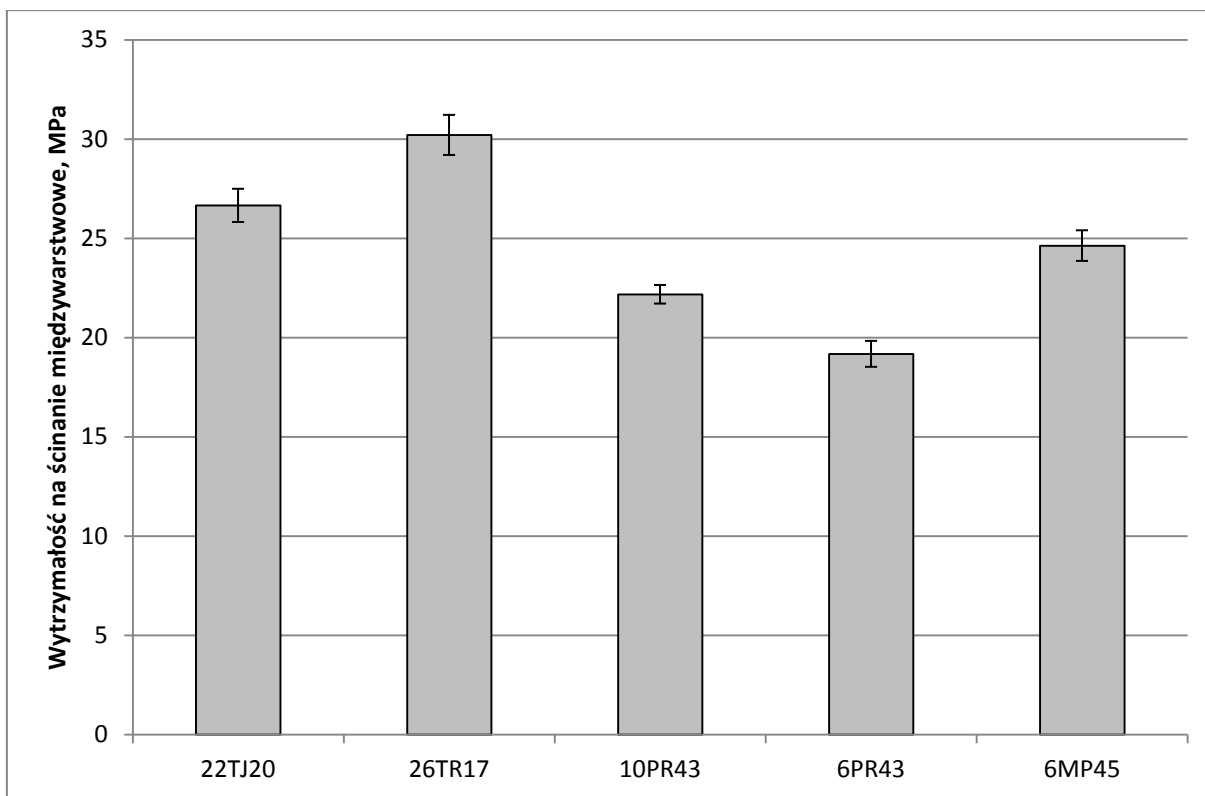
Rys. 75-76 przedstawiają wyniki próby ścinania międzywarstwowego. Jak widać, parametr ten silnie zależy od rodzaju i zawartości wzmocnienia. Stosunkowo wysoką wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe wykazuje kompozyt wzmocniony matą pętlicową. Wy tłumaczenia tego faktu można szukać w „jednorodności” struktury tego kompozytu, bez wyraźnie odrębnych warstw włókien. Po przesyleniu maty pętlicowej żywicą, spoiwo rozpuszcza się w niej uwalniając poszczególne włókna, które pod wpływem sił sprężystych równomiernie wypełniają wnękę formy. Tym samym nie ma wyraźnych, naprzemiennych warstewek ze wzmocnieniem i warstewek czystej żywicy, jak to ma miejsce w

kompozytach wzmocnionych tkaniną. Wzmocnienia tkane nie są zdolne do takiego „rozproszenia” włókien, jak maty łączone rozpuszczalnym spoiwem.

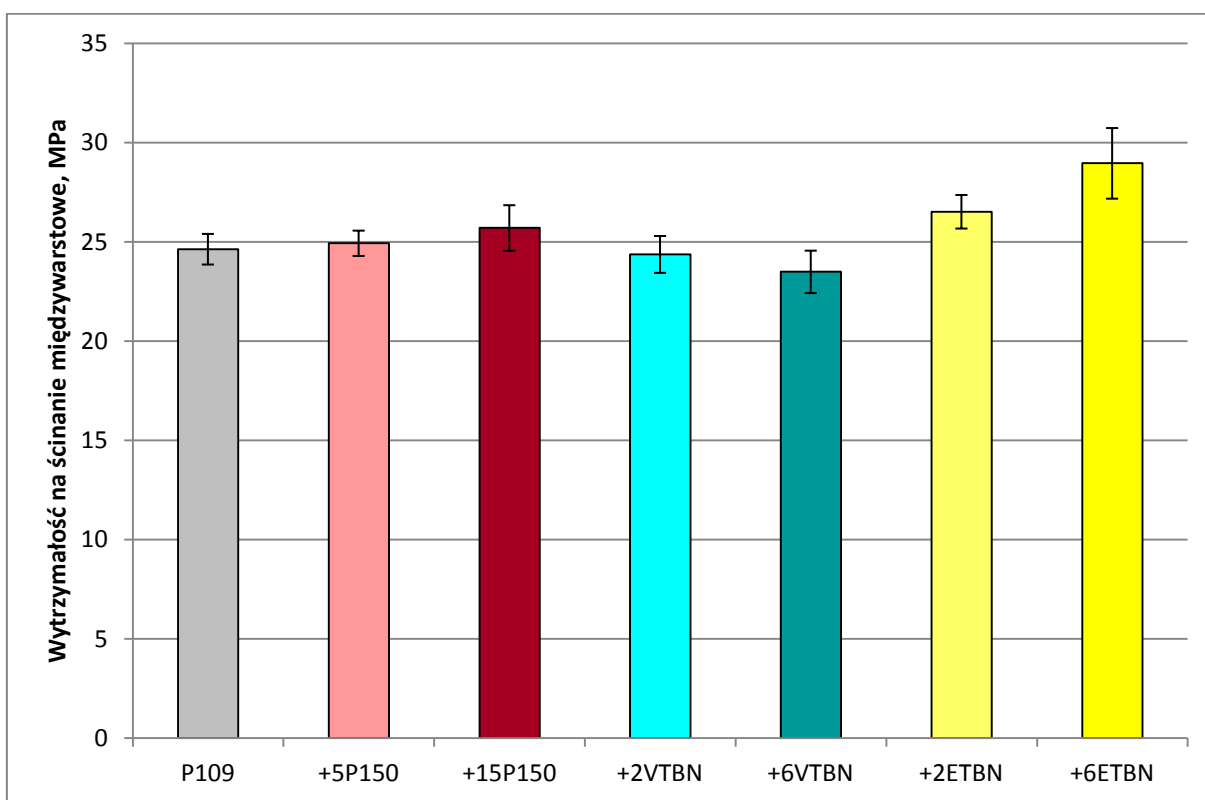
Porównując kompozyty wzmocnione tkaniną rovingową o gramaturze 430 g/m² przy różnej zawartości wzmocnienia, kompozyt o większej zawartości wykazuje większą wytrzymałość na ścinanie międzywarstwowe. Ze względu na większą zawartość, wzmocnienie jest bardziej skompresowane a poszczególne warstwy lepiej zazębiają się z warstwami sąsiednimi (tzw. nesting). Przestrzenie czystej żywicy między warstwami wzmocnienia są mniejsze, toteż pęknięciom trudniej się rozprzestrzeniać, a zazębione warstwy zapewniają pewien efekt połączenia mechanicznego nawet przy obecności pęknięcia.

Najwyższe wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe wykazują kompozyty wzmocnione tkaninami o niskiej gramaturze, wykonanymi z cienkich pasm rovingu lub przędzy. Jest to spowodowane z jednej strony wysoką zawartością wzmocnienia, z tym samym efektem, który wskazano w akapicie powyżej, a z drugiej strony między cienkimi indywidualnymi warstwami powstają mniejsze obciążenia ścinające niż między warstwami grubymi.

Dodatki modyfikujące żywicę nie powodują istotnego spadku wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe. Dodatek kauczuku ETBN w widoczny sposób wręcz zwiększa ten parametr. Z dużym prawdopodobieństwem jest to spowodowane wzrostem odporności na pęknięcie żywicy poddanej modyfikacji, co jest zgodne z oczekiwaniami.

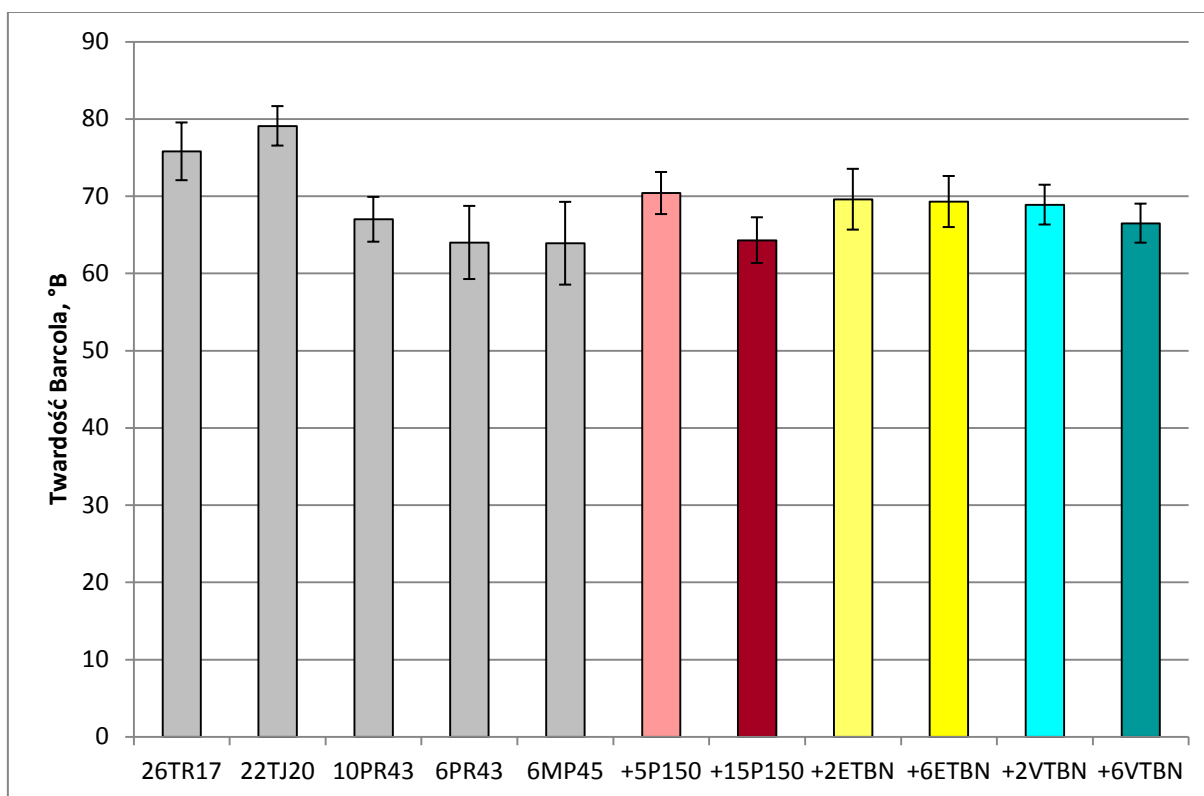


Rys. 75 Średnie wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe kompozytów z różnym wzmocnieniem. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95



Rys. 76 Średnie wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe kompozytów z różną matrycą. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

10.4.1.4. Twardość

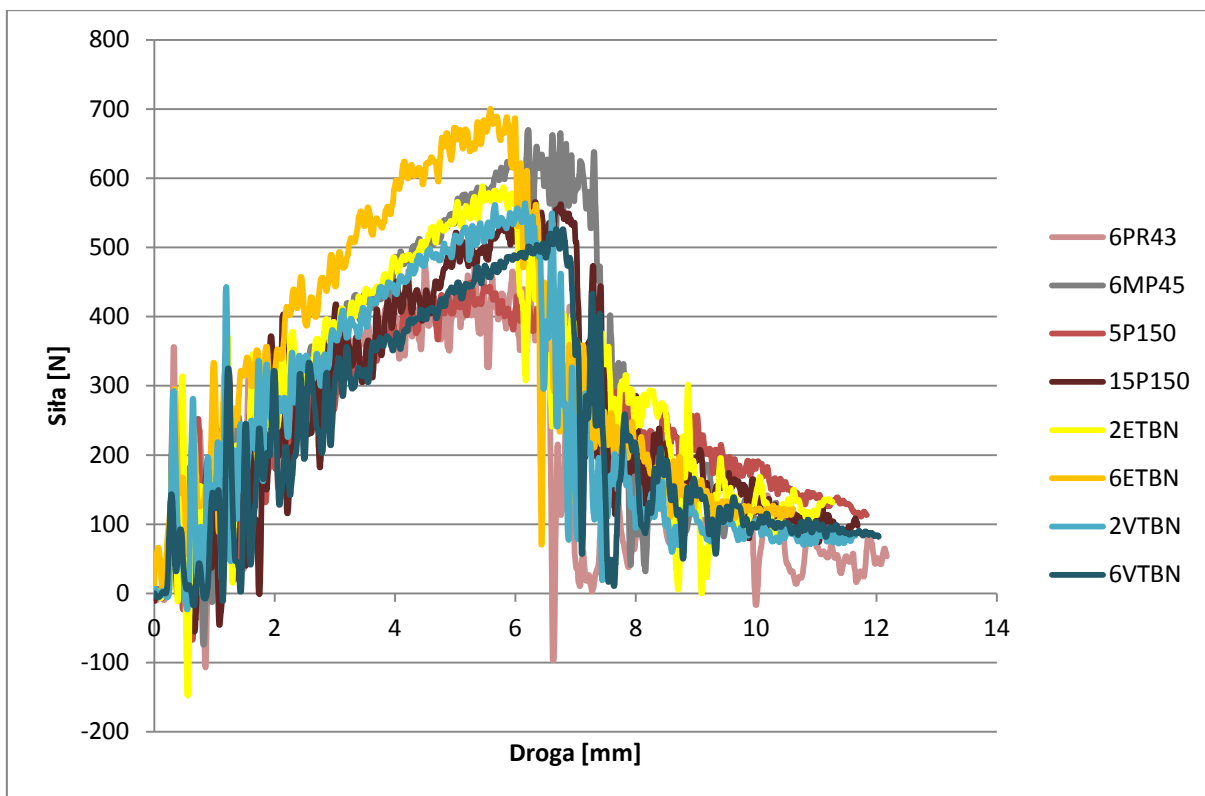


Rys. 77 Średnie twardości Barcola kompozytów. Słupki błędę wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

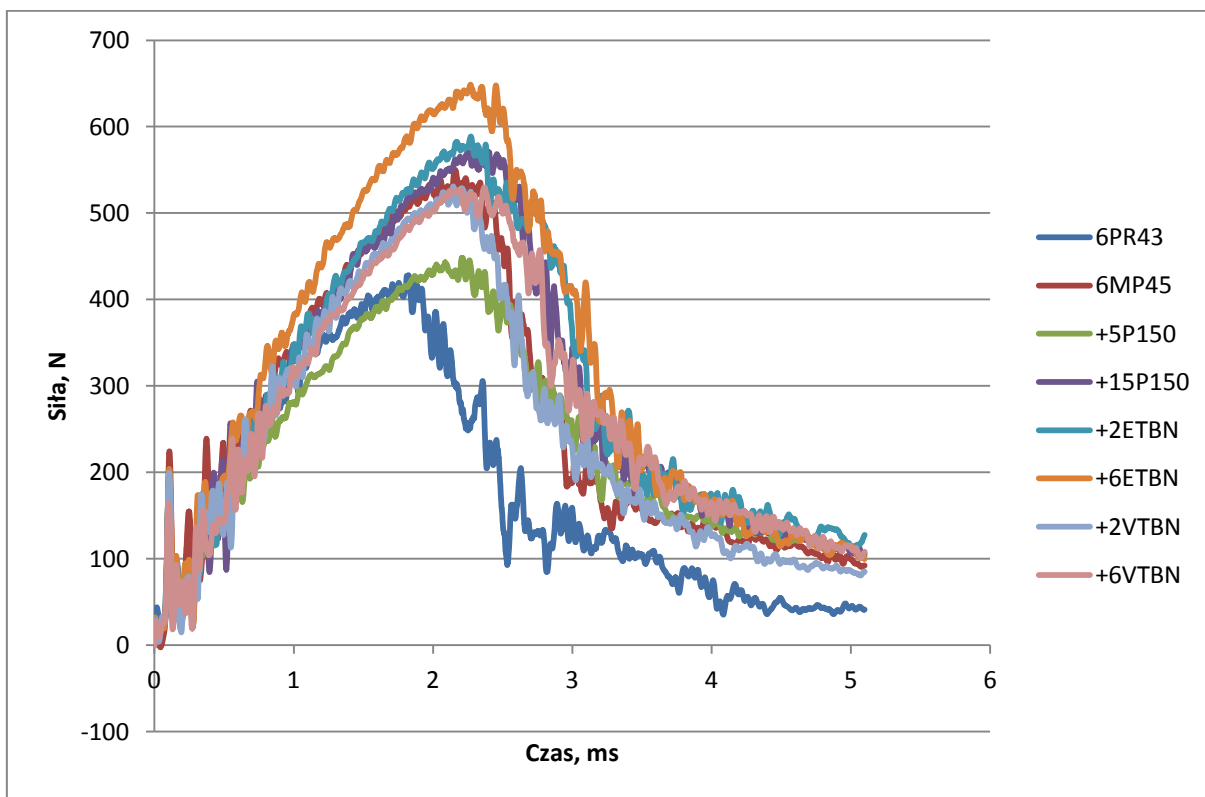
Rys. 77 przedstawia twardości kompozytów mierzone metodą Barcola. Twardość zależy dość silnie od rodzaju wzmocnienia. Najwyższe twardości wykazują kompozyty wzmocnione tkaninami o małej gramaturze. Twardość kompozytów, w przeciwieństwie do twardości odlewów, nie zależy natomiast istotnie od rodzaju modyfikacji matrycy.

10.4.1.5. Udarność wg Charpy'ego

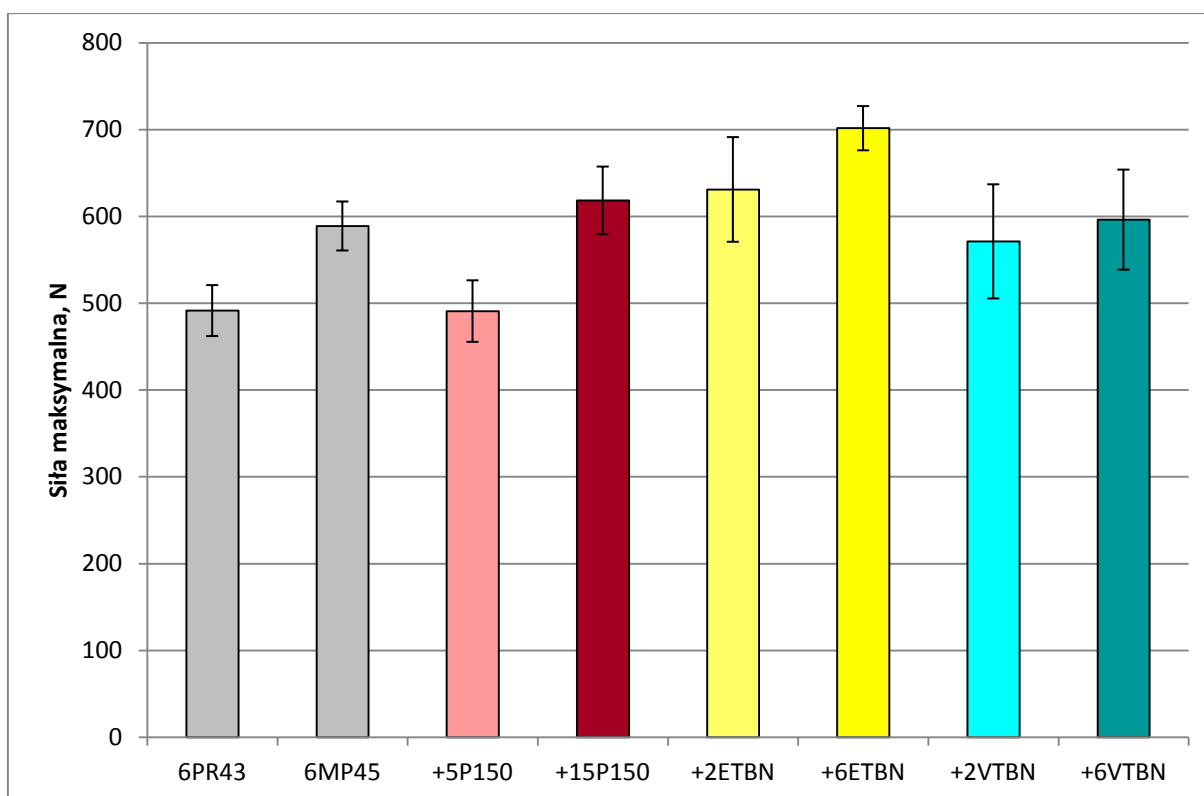
Rys. 78-79 przedstawiają przebiegi siły względem drogi (przykładowe) oraz względem czasu (uśrednione) w przebiegu udarowego łamania próbek poszczególnych kompozytów. Siła działająca na próbkę rośnie do osiągnięcia wartości maksymalnej, po czym maleje. Przy wartości maksymalnej siły następuje katastrofalne złamanie próbki. Przebieg siły po złamaniu ilustruje postępujące uszkodzenia próbek przy ich dalszym zginaniu i przeciąganiu między podporami.



Rys. 78 Przykładowe przebiegi siły względem drogi w procesie udarowego łamania dla poszczególnych kompozytów



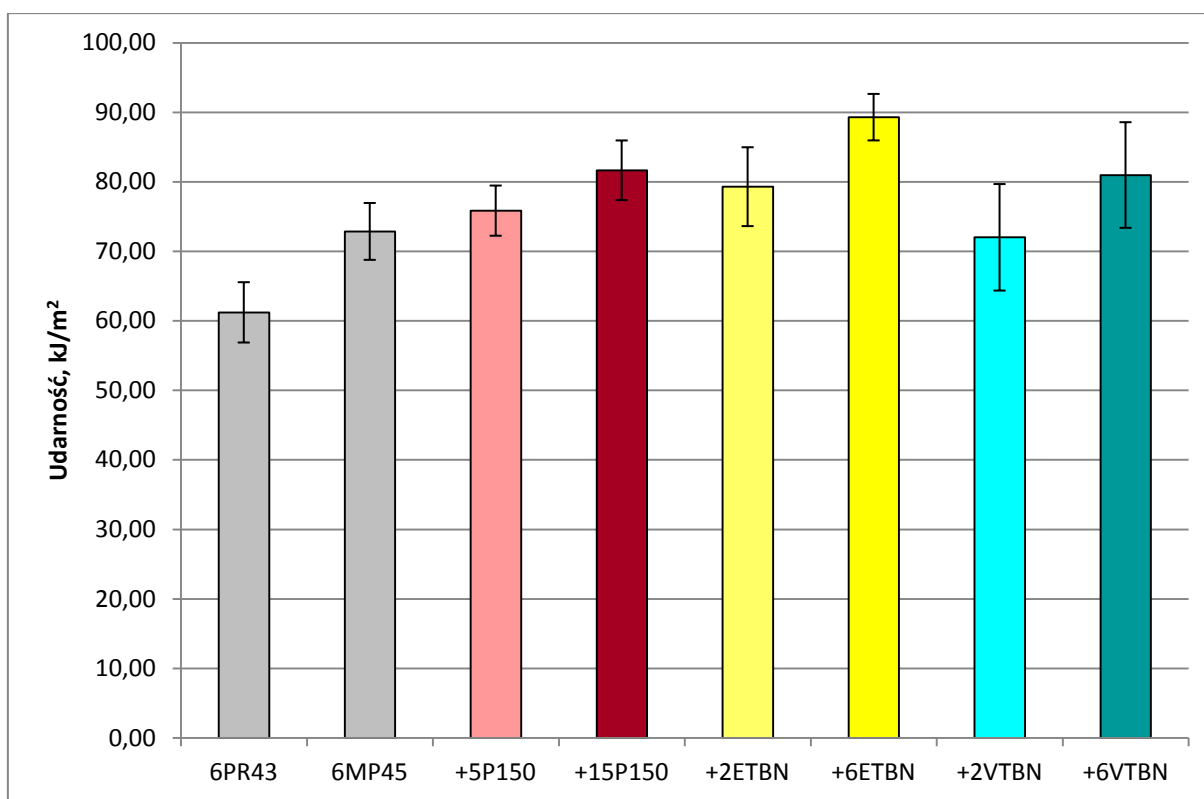
Rys. 79 Przebiegi siły względem czasu w procesie udarowego łamania uśrednione dla poszczególnych kompozytów



Rys. 80 Średnie wartości siły maksymalnej w procesie udarowego łamania kompozytów. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

Złamanie próbek następuje po ok. 2,0-2,5 ms od uderzenia, przy ugięciu 6-7 mm. Kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową ulega złamaniu zauważalnie wcześniej niż kompozyty wzmocnione matą pętlcową, niezależnie od modyfikacji ich matrycy. Również wartości siły maksymalnej (rys. 80) są wyraźnie niższe dla kompozytu wzmocnionego tkaniną rovingową niż dla kompozytu wzmocnionego matą, przy identycznej matrycy.

Modyfikacje matrycy nie wpływają istotnie na przebiegi siły ani na jej wartość maksymalną, z dwoma wyjątkami. Kompozyt z matrycą 5P150 cechuje wyraźnie mniejsza od pozostałych wartość siły maksymalnej w procesie udarowego łamania (ok. 500 N w porównaniu do ok. 600 N). Natomiast kompozyt z matrycą 6ETBN wykazuje wyraźnie wyższą wartość siły maksymalnej (ok. 700 N). Jest to widoczne również na krzywych przebiegu siły.



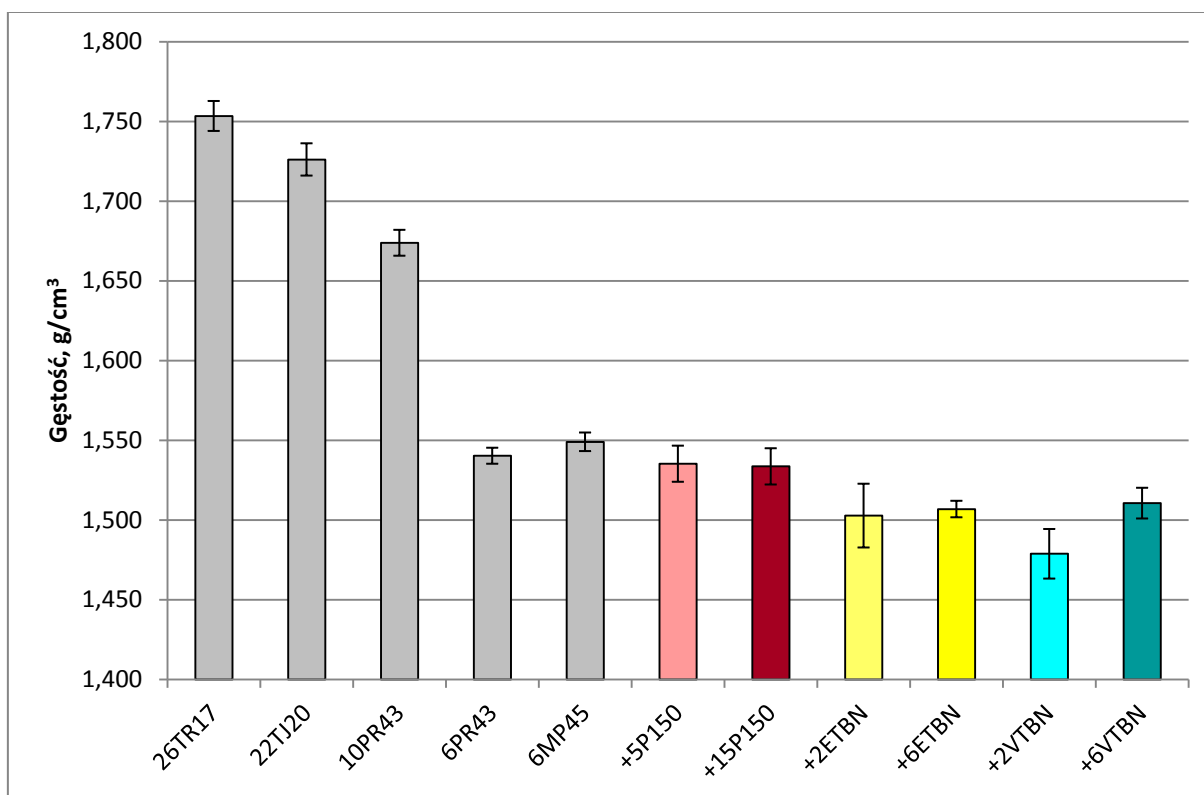
Rys. 81 Średnie wartości udarności kompozytów. Słupki błęd wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

Rys. 81 prezentuje średnie wartości udarności kompozytów wyznaczone z przebiegów siły względem czasu. Już niewielki dodatek środka modyfikującego może znacząco poprawić odporność na kruche pękanie i udarność. Większość modyfikacji powoduje istotny przyrost udarności. Największy wpływ pozytywny wykazuje dodatek kauczuku ETBN – już 2 części jego przedmieszki powodują efekt porównywalny z 15% dodatkiem żywicy elastycznej. Dodatek 6 części tego modyfikatora powoduje wzrost udarności o 25% w porównaniu do laminatów z żywicy niemodyfikowanej. Poprawa udarności obserwowana przy modyfikacji kauczukiem ETBN każe przeczyć niektórym doniesieniom literaturowym o braku takiego wpływu ciekłych kauczuków reaktywnych. Zauważalna jest niższa wartość udarności kompozytu wzmocnionego tkaniną rovingową niż matą pętlcową przy zbliżonej zawartości wzmocnienia.

Poprawa udarności w wyniku modyfikacji ciekłym kauczukiem reaktywnym przeczy wcześniejszym doniesieniom ([210, 227]) o braku poprawy odporności na kruche pękanie w przypadku dużej szybkości odkształcenia. Może to być spowodowane tym, że doniesienia literaturowe dotyczyły właściwości wytrzymałościowych odlewów z modyfikowanych żywic, nie kompozytów z ich udziałem.

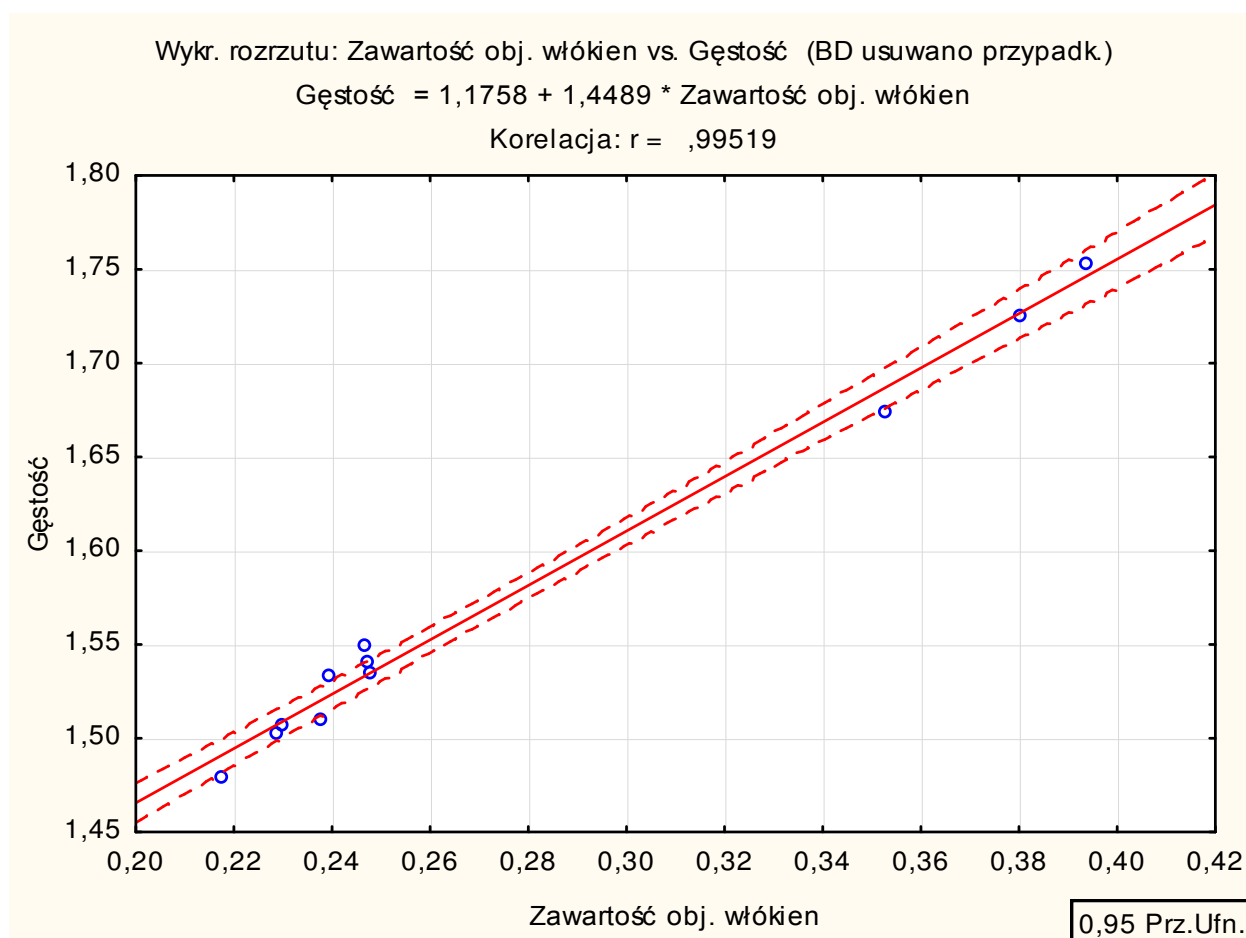
Kompozyty o większej zawartości wzmocnienia niż przedstawione powyżej nie ulegały całkowitemu złamaniu przy udarze młotem o energii 5J. Ich udarność jest więc większa niż 125 kJ/m^2 . Udarność kompozytu wzmocnionego 10 warstwami tkaniny rovingowej o gramaturze 430 g/m^2 była więc co najmniej $125 : 60 = 2,08$ razy wyższa od udarności kompozytu wzmocnionego 6 warstwami tej samej tkaniny. Tym samym zależność udarności od zawartości wzmocnienia nie może być liniowa.

10.4.2. Gęstość i porowatość



Rys. 82 Średnie gęstości kompozytów. Słupki błędów wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

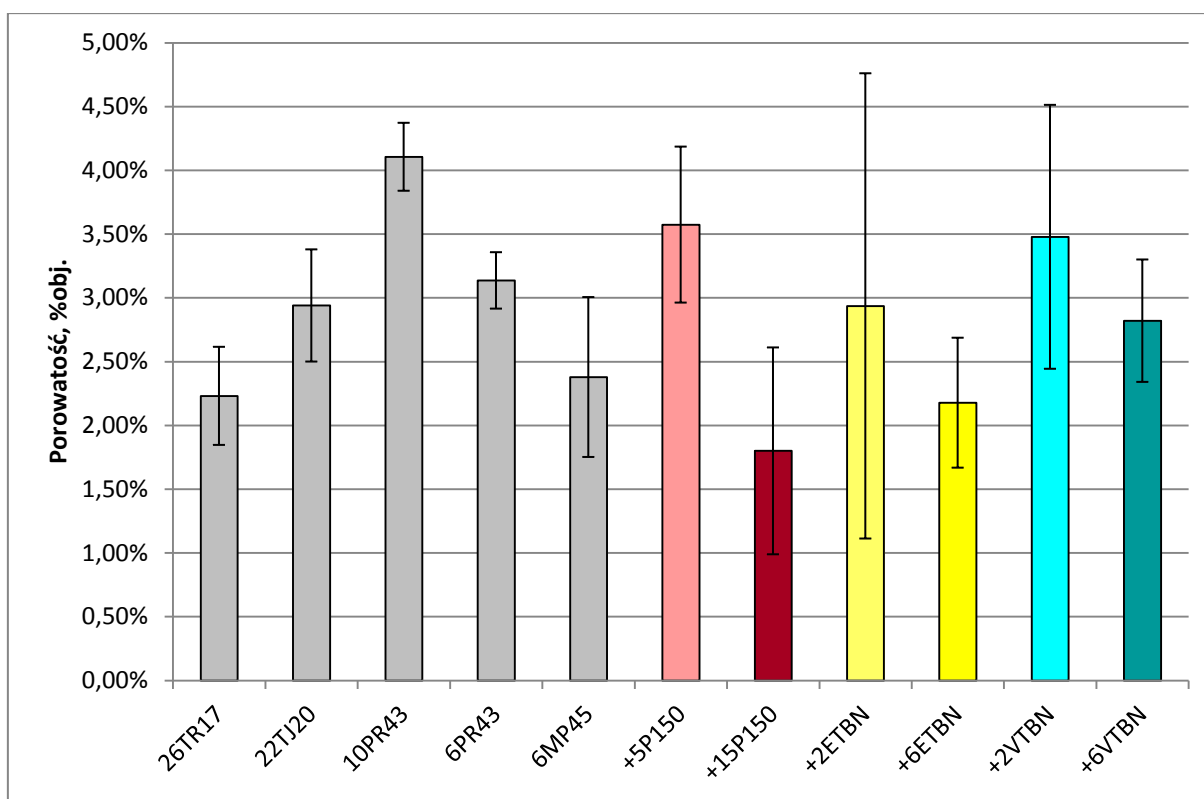
Rys. 82 przedstawia gęstości kompozytów. Zależą one wyraźnie od zawartości włókien szklanych – zależność jest liniowa ze współczynnikiem korelacji równym 0,99519 (rys. 83). Wpływu cech wzmocnienia i matrycy oraz porowatości na gęstość można doszukiwać się w zmienności, której nie tłumaczy regresja liniowa.



Rys. 83 Wykres rozrzutu dla analizy korelacji gęstości i zawartości objętościowej włókien, z programu Statistica. Linia przerywana wyznacza przedział ufności na poziomie 0,95

Rys. 84 przedstawia średnie obliczone porowatości kompozytów. Zmienność porowatości ma w dużej mierze charakter stochastyczny. Zauważalna jest jednak dla kompozytu wzmocnionego 10 warstwami tkaniny o gramaturze 430 g/m^2 porowatość wyraźnie większa niż dla pozostałych wzmocnień. Silne ściśnięcie warstw tkaniny wykonanej z grubych pasm rovingu może zwiększać prawdopodobieństwo uwięźnięcia pęcherzyków powietrza we wnętrzach pasm, co zresztą znajduje potwierdzenie w obserwacjach mikroskopowych.

Ogólnie rzecz biorąc, uzyskano kompozyty o porowatości 1-4,5%, czyli średniej jakości. Dodatki modyfikujące nie powodują istotnego pogorszenia jakości kompozytów pod względem porowatości.

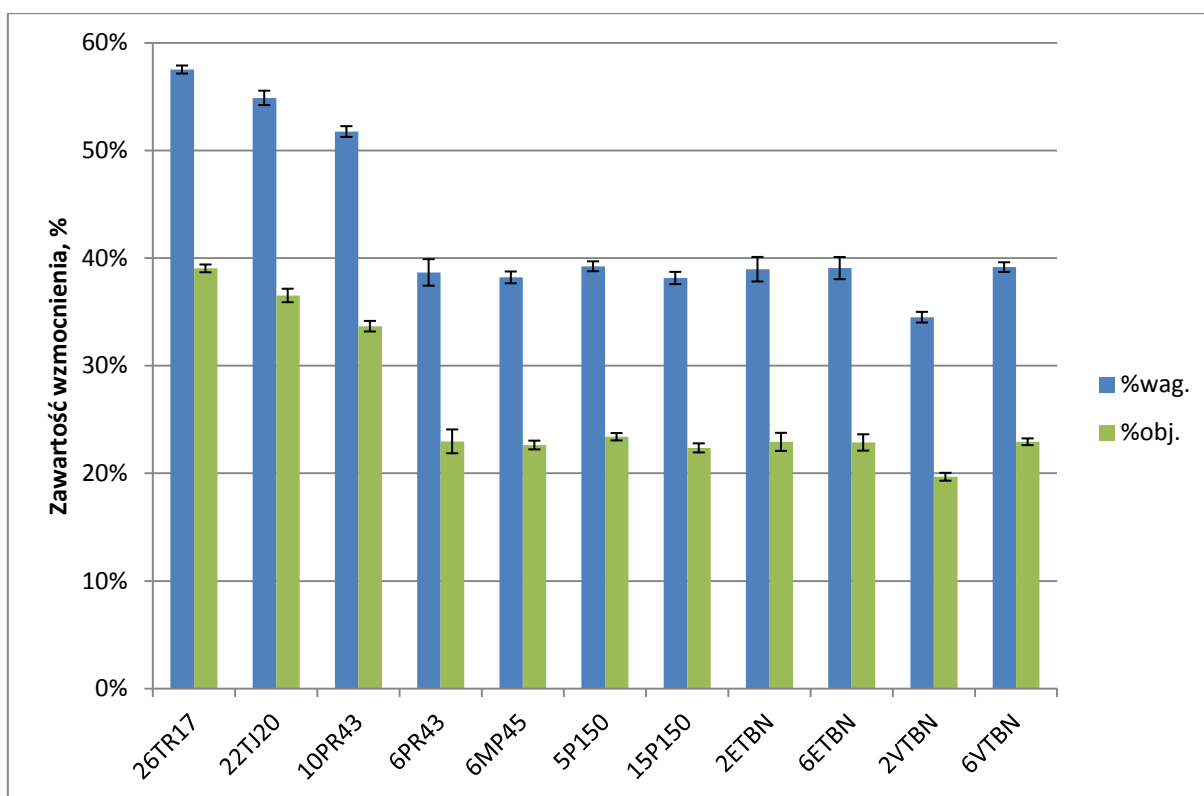


Rys. 84 Średnie porowatości kompozytów. Słupki błędę wyrażają przedziały ufności średniej na poziomie 0,95

10.4.3. Zawartość wzmocnienia

Rys. 85 przedstawia wagowe i objętościowe zawartości wzmocnienia w poszczególnych kompozytach. Kompozyty, które zaprojektowano z wyższą zawartością wzmocnienia – 26TR17, 22TJ20 i 10PR43 – rzeczywiście wykazują zawartości wyraźnie wyższe od pozostałych. Najwyższą zawartością wzmocnienia – 57,5% wag., 39% obj. – cechował się kompozyt z ciekłą tkaniną rovingową. W przypadku laminatu wzmocnionego grubszą tkaniną rovingową udało się osiągnąć zauważalnie niższe zawartości – 52% wag. i 34% obj.

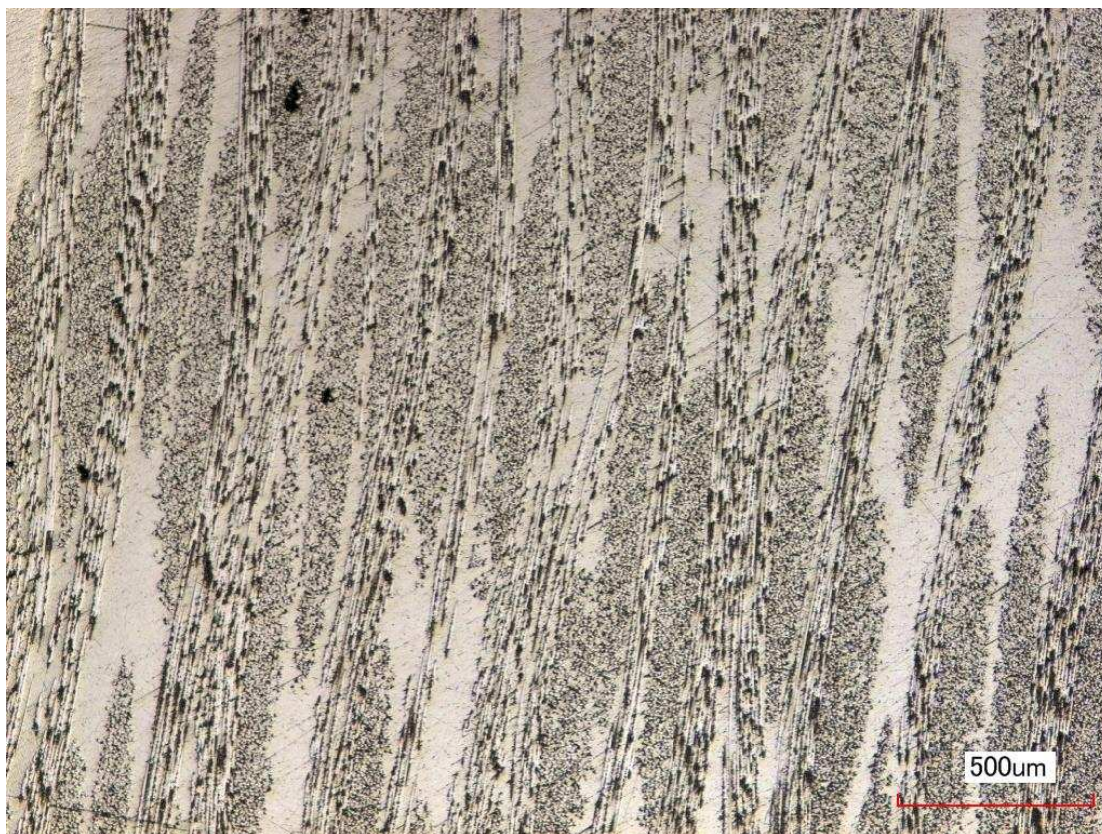
W przypadku kompozytów, które zaprojektowano z niższą zawartością wzmocnienia, uzyskane zawartości były bardzo zbliżone. Wszystkie kompozyty wzmocnione matą z jednym wyjątkiem wykazywały zawartość wzmocnienia na poziomie 38-39% wag. i 22-23% obj. Również kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową, który zaprojektowano tak, aby miał zbliżoną zawartość wzmocnienia do kompozytów wzmocnionych matą, uzyskał ten poziom.



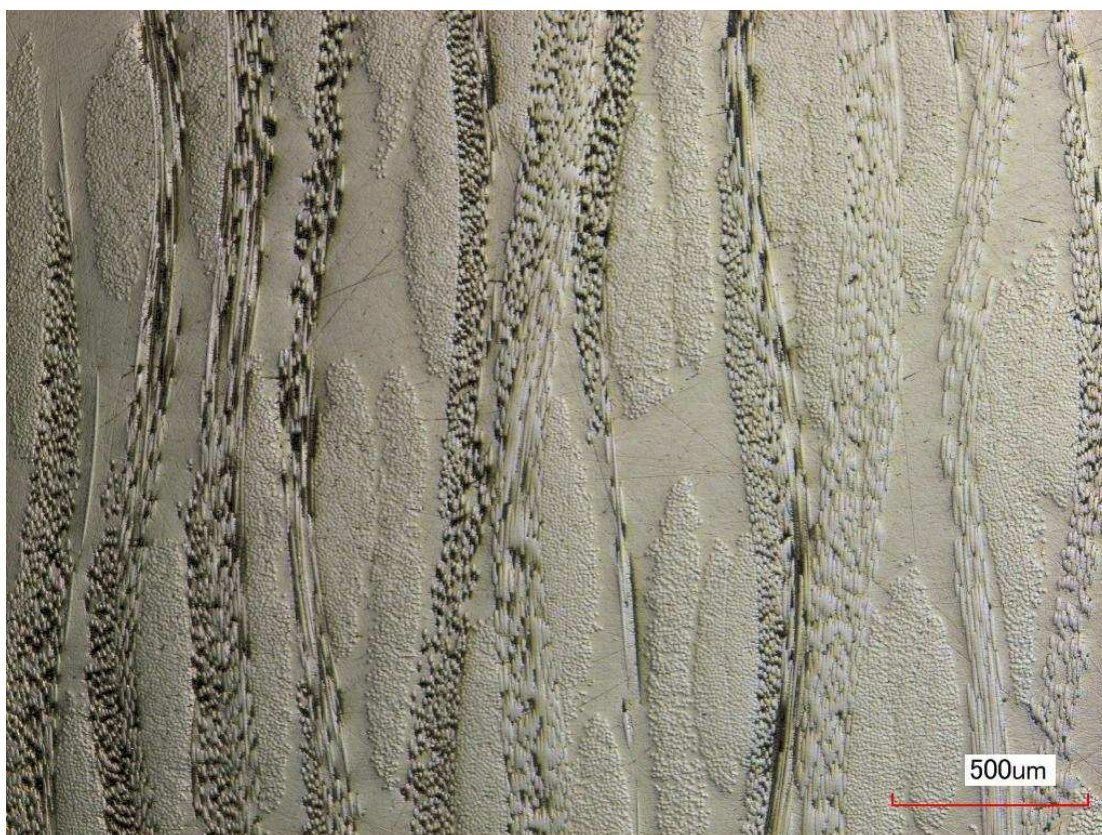
Rys. 85 Średnie wagowe (%wag.) i objętościowe (%obj.) zawartości wzmocnienia w kompozytach. Słupki błędów wyrażają odchylenie standardowe wyników

10.5. Mikrostruktury kompozytów

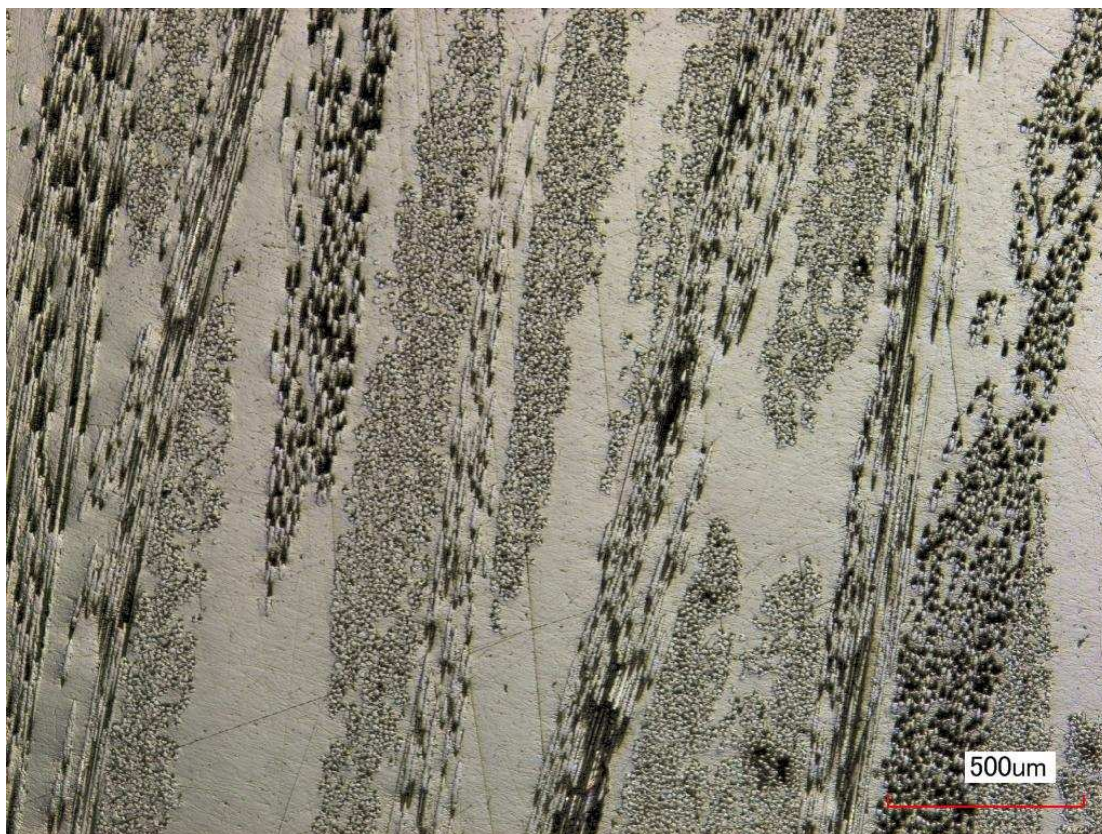
Rys. 86-96 przedstawiają mikrostruktury wytworzonych i badanych tu kompozytów w powiększeniu 100x. W przypadku kompozytów 26TR17, 22TJ20 i 10PR43 widoczne wyraźne zagęszczenie wzmocnienia. W przypadku kompozytów z żywicą modyfikowaną kauczukami widoczne drobne wytrącone cząstki modyfikatora – zwłaszcza w przypadku kompozytu +6VTBN, w którym są one największe.



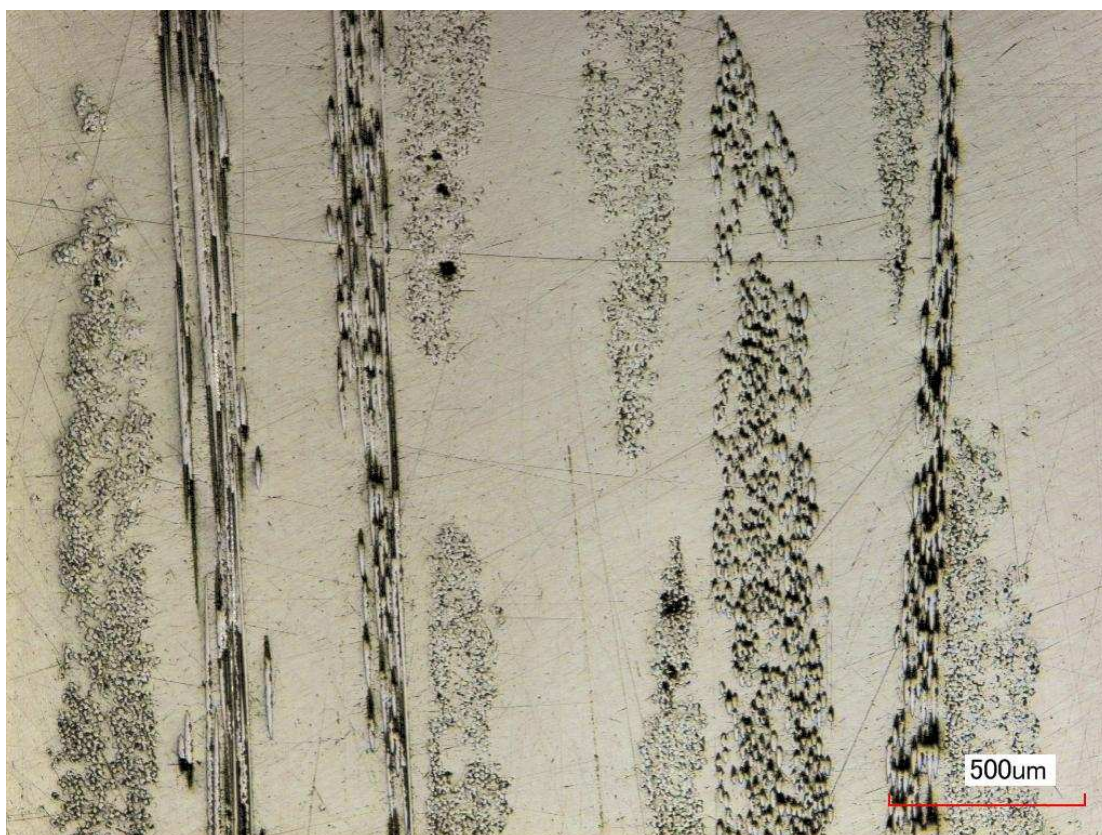
Rys. 86 Mikrografia przekroju kompozytu 26TR17 w powiększeniu 100x (zawartość włókna 39%obj.)



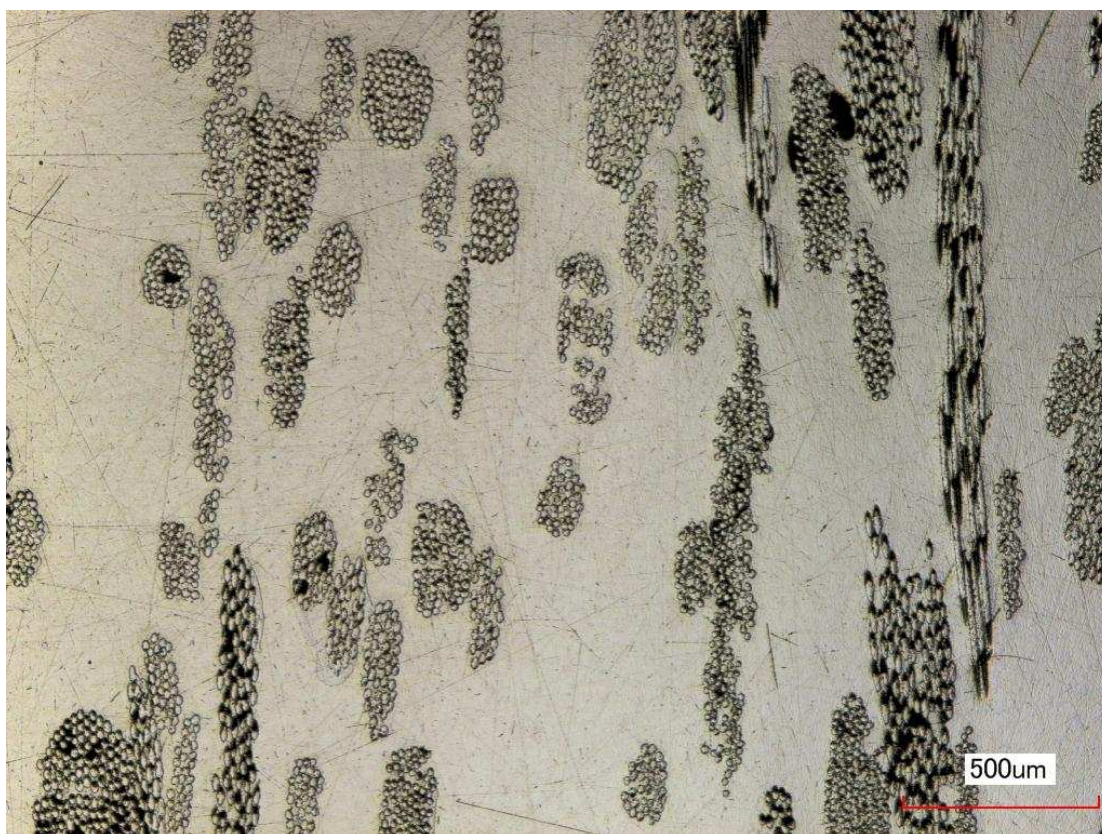
Rys. 87 Mikrografia przekroju kompozytu 22TJ20 w powiększeniu 100x (zawartość włókna 36,5%obj.)



Rys. 88 Mikrografia przekroju kompozytu 10PR43 w powiększeniu 100x (zawartość włókna 33,5%obj.)



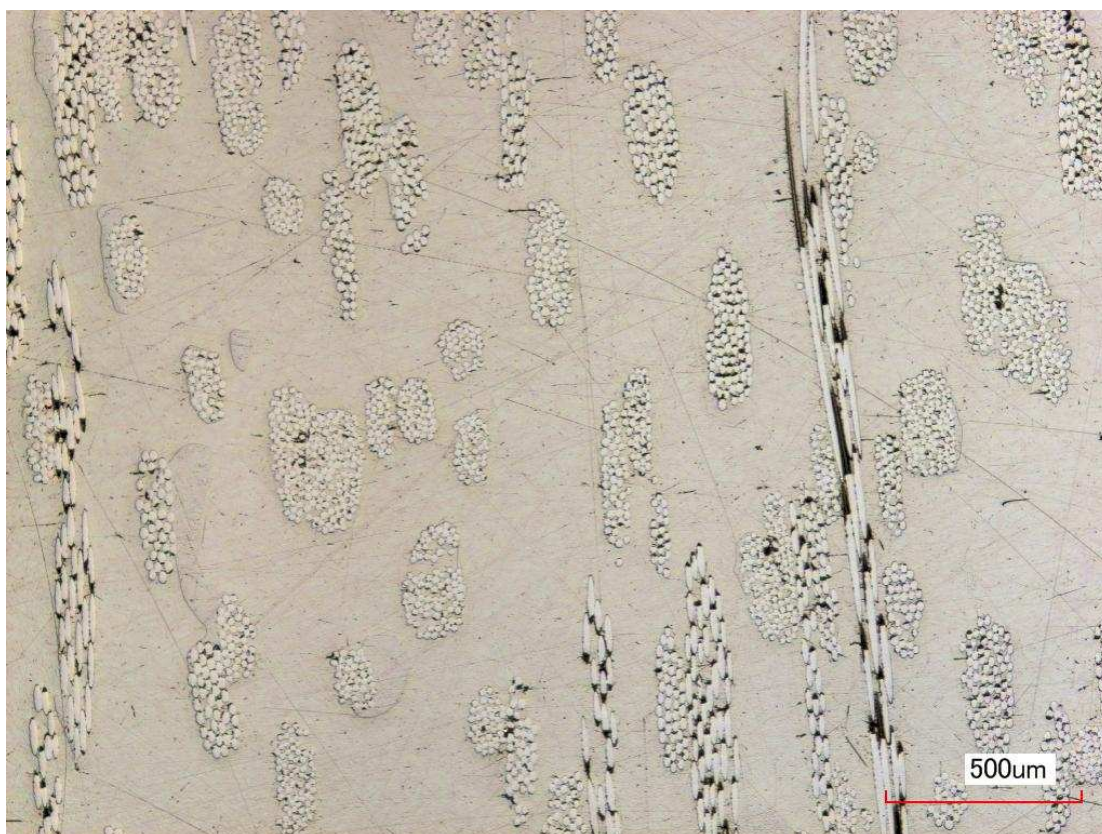
Rys. 89 Mikrografia przekroju kompozytu 6PR43 w powiększeniu 100x (zawartość włókna 23%obj.)



Rys. 90 Mikrografia przekroju kompozytu 6MP45 w powiększeniu 100x (zawartość włókna 23%obj.)



Rys. 91 Mikrografia przekroju kompozytu +5P150 w powiększeniu 100x (zawartość włókna 23%obj.)



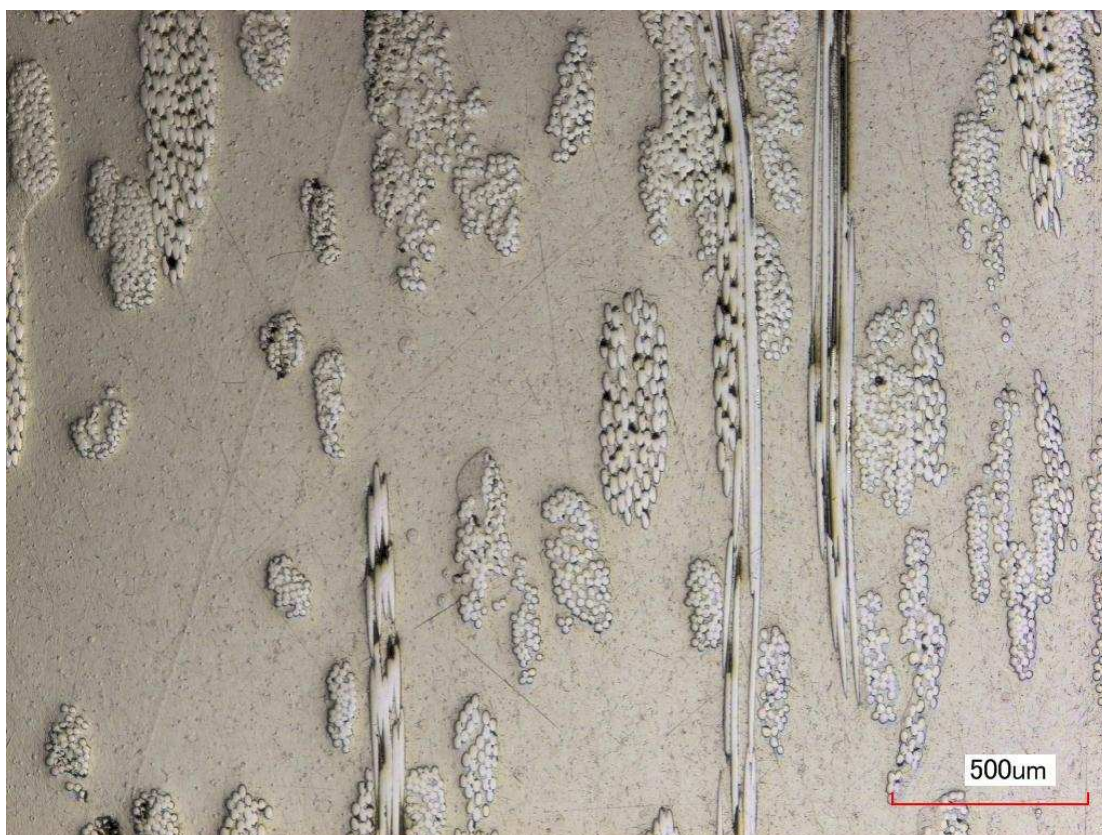
Rys. 92 Mikrografia przekroju kompozytu +15P150 w powiększeniu 100x (zawartość włókna 23%obj.)



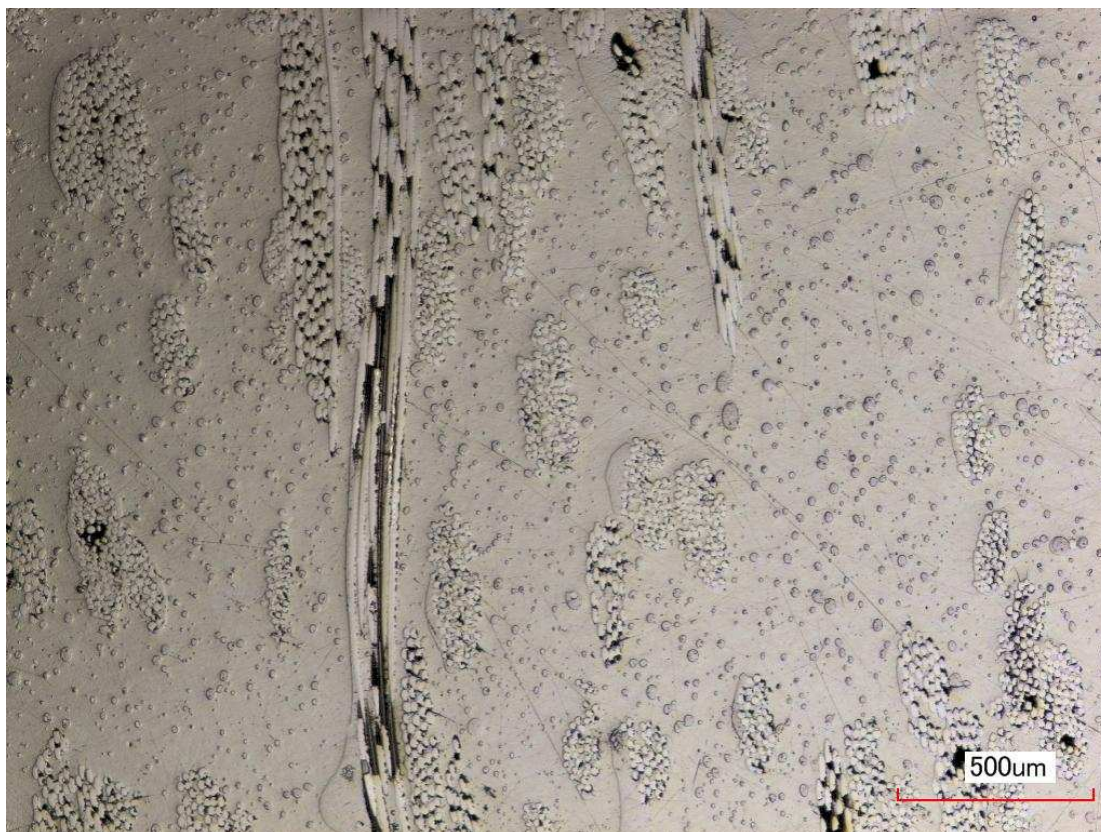
Rys. 93 Mikrografia przekroju kompozytu +2ETBN w powiększeniu 100x (zawartość włókna 23%obj.)



Rys. 94 Mikrografia przekroju kompozytu +6ETBN w powiększeniu 100x (zawartość włókna 23%obj.)



Rys. 95 Mikrografia przekroju kompozytu +2VTBN w powiększeniu 100x (zawartość włókna 20%obj.)

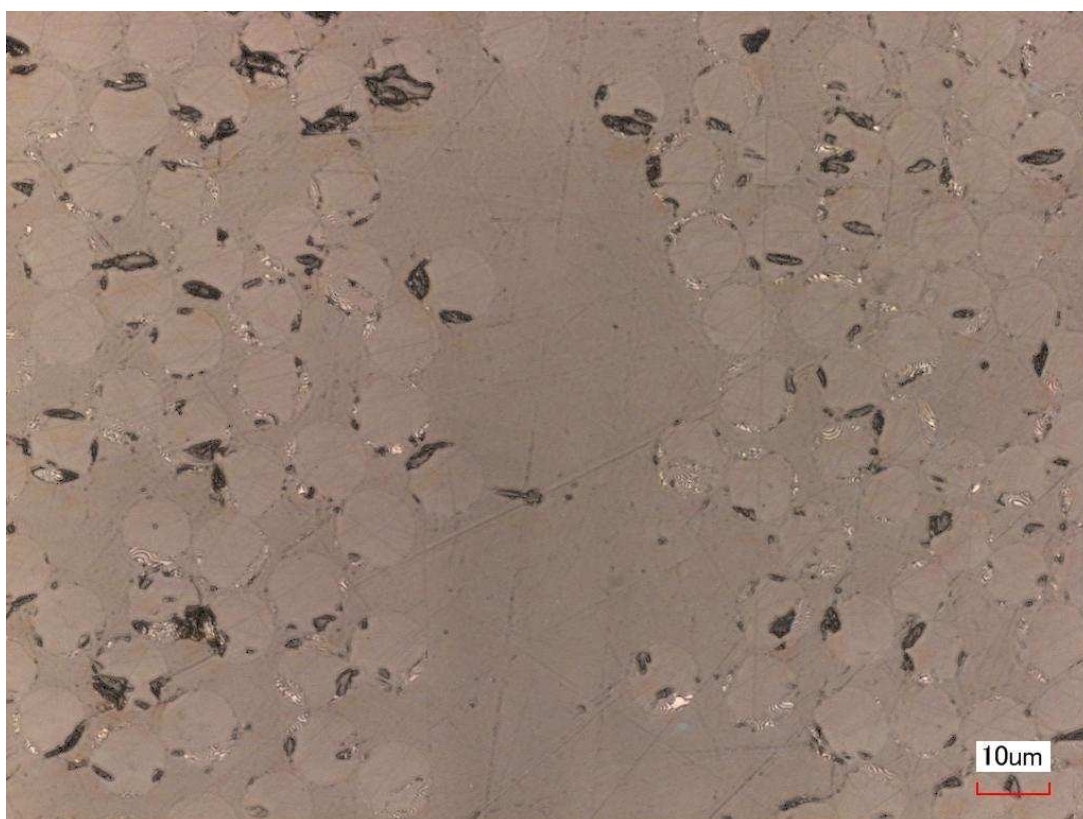


Rys. 96 Mikrografia przekroju kompozytu +6VTBN w powiększeniu 100x (zawartość włókna 23%obj.)

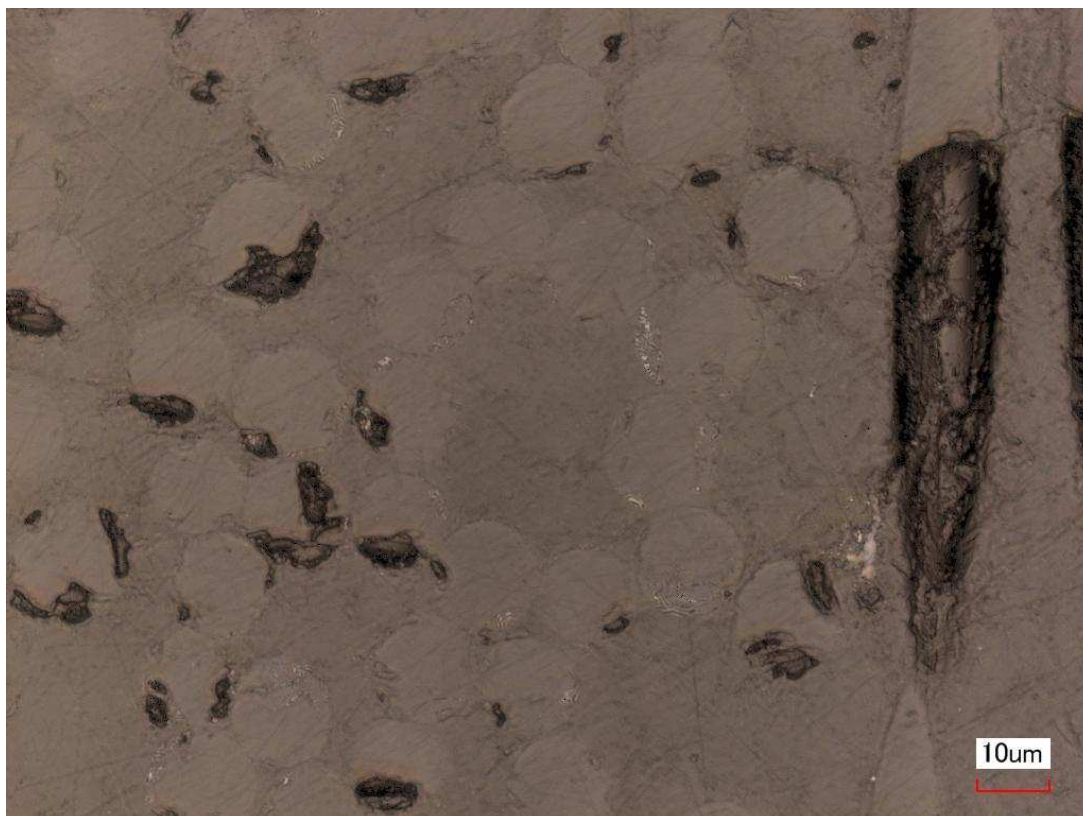
Rys. 97-107 przedstawiają mikrostruktury poszczególnych kompozytów w większym powiększeniu. Widoczna jest dobra adhezja włókien do matrycy. Na tych i podobnych mikrografiach zmierzono średnice włókien, które podano w rozdziale 8.2. Zauważalna jest niewielka średnica włókien jedwabiu szklanego (8-10 μm) i wyjątkowo dużą (16-21 μm) średnica włókien z maty pętlcowej. W kompozytach z matrycami modyfikowanymi kauczukami wyraźnie widoczne są wydzielania fazy kauczukowej. Cząstki wydzielone mają rozmiary porównywalne ze średnicą włókien lub od nich większe. W niektórych przypadkach, jak np. na rys. 107e, wydzielania przylegają do lub otaczają pasma włókien, być może również penetrując ich wnętrza.



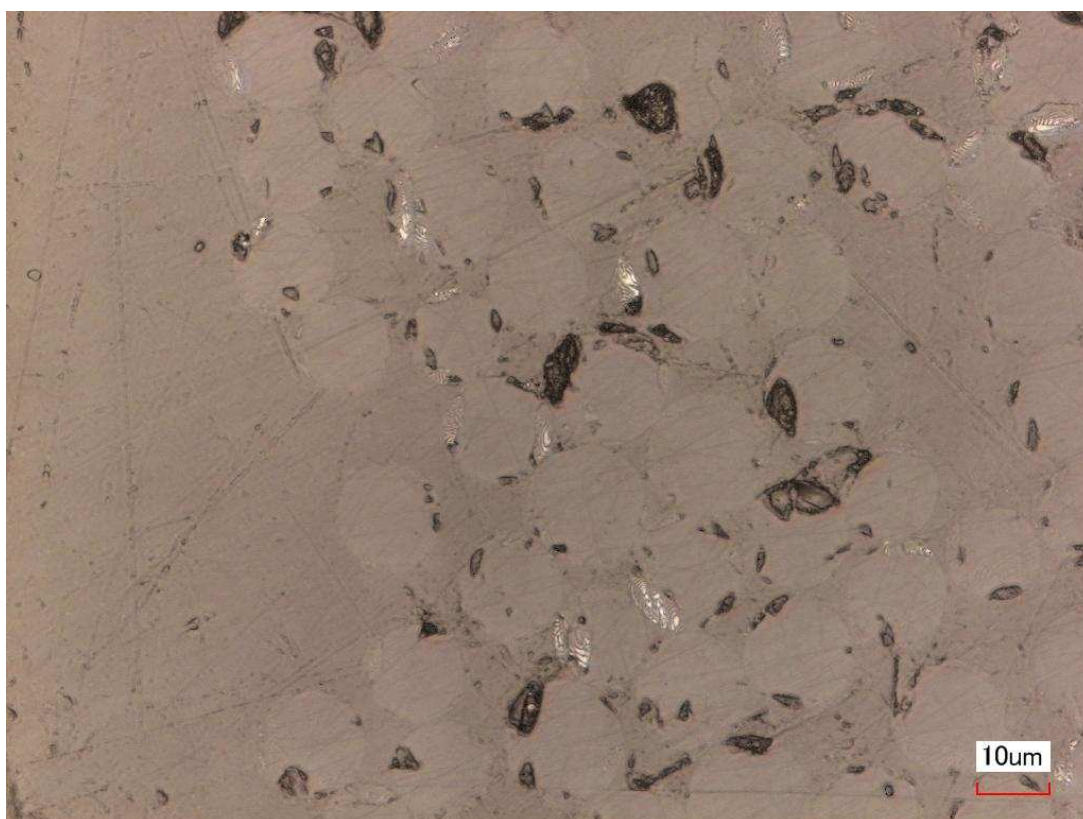
Rys. 97 Przekrój kompozytu 26TR17 w powiększeniu 2000x



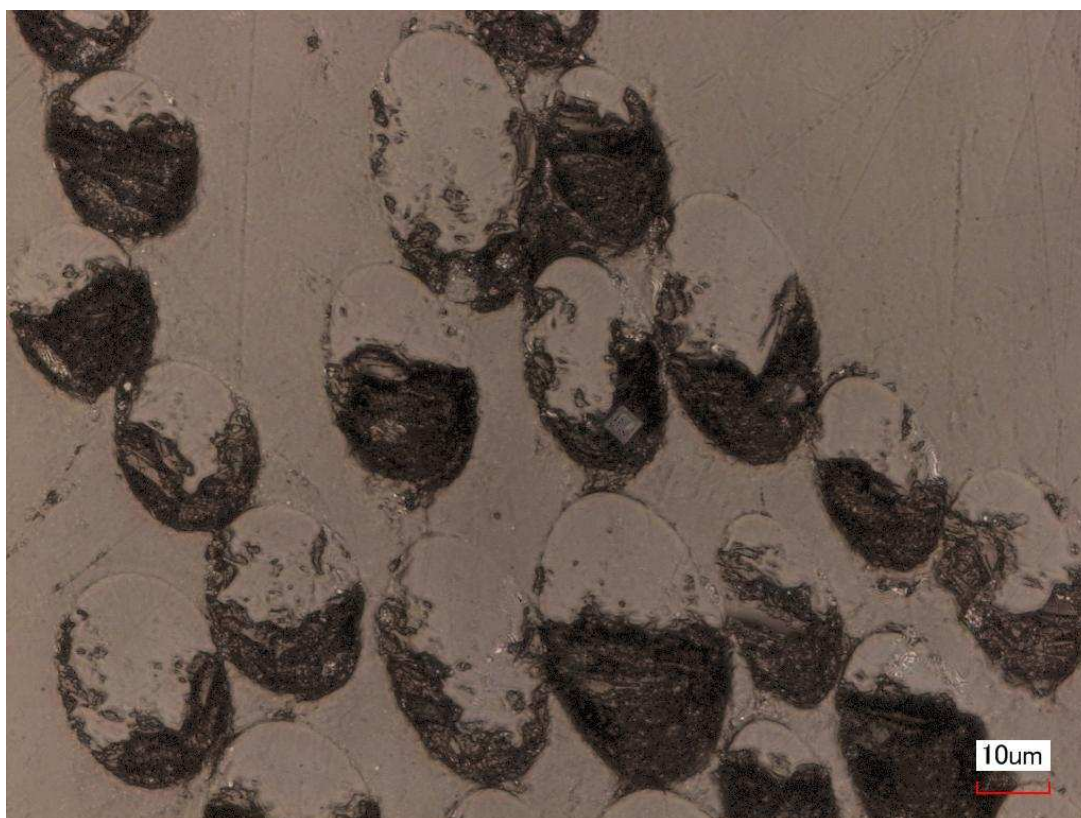
Rys. 98 Przekrój kompozytu 22TJ20 w powiększeniu 2000x



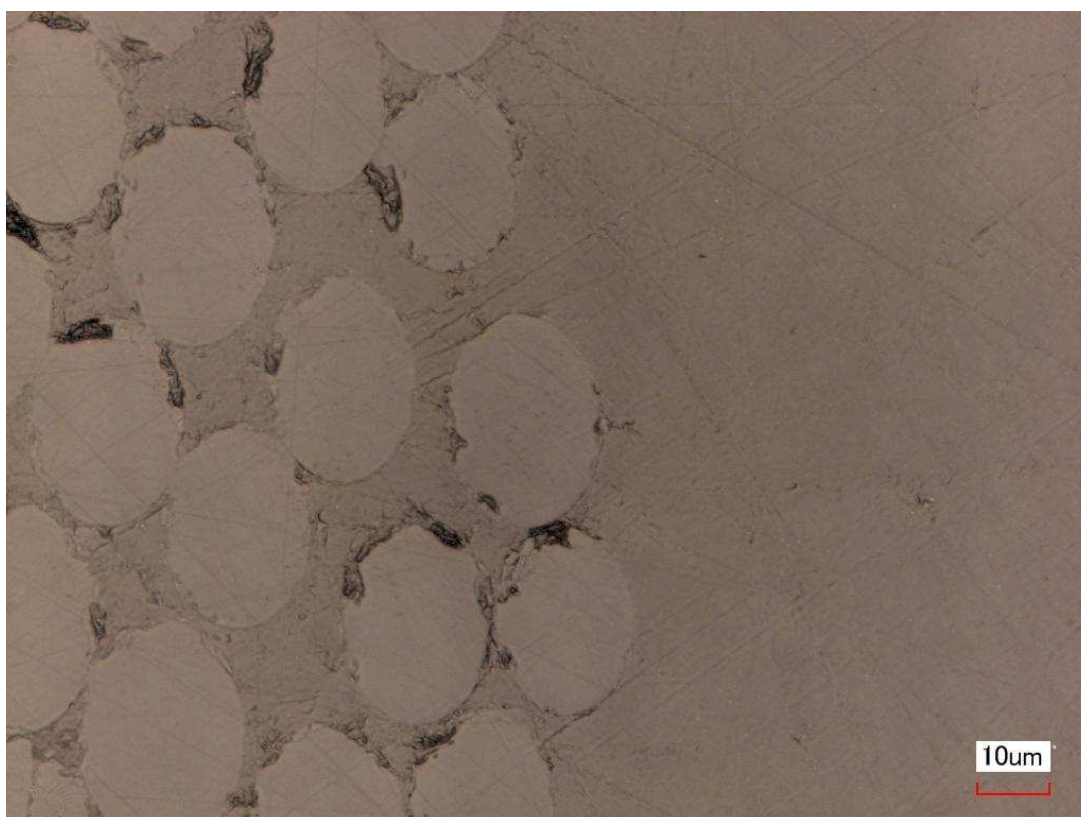
Rys. 99 Przekrój kompozytu 10PR43 w powiększeniu 2000x



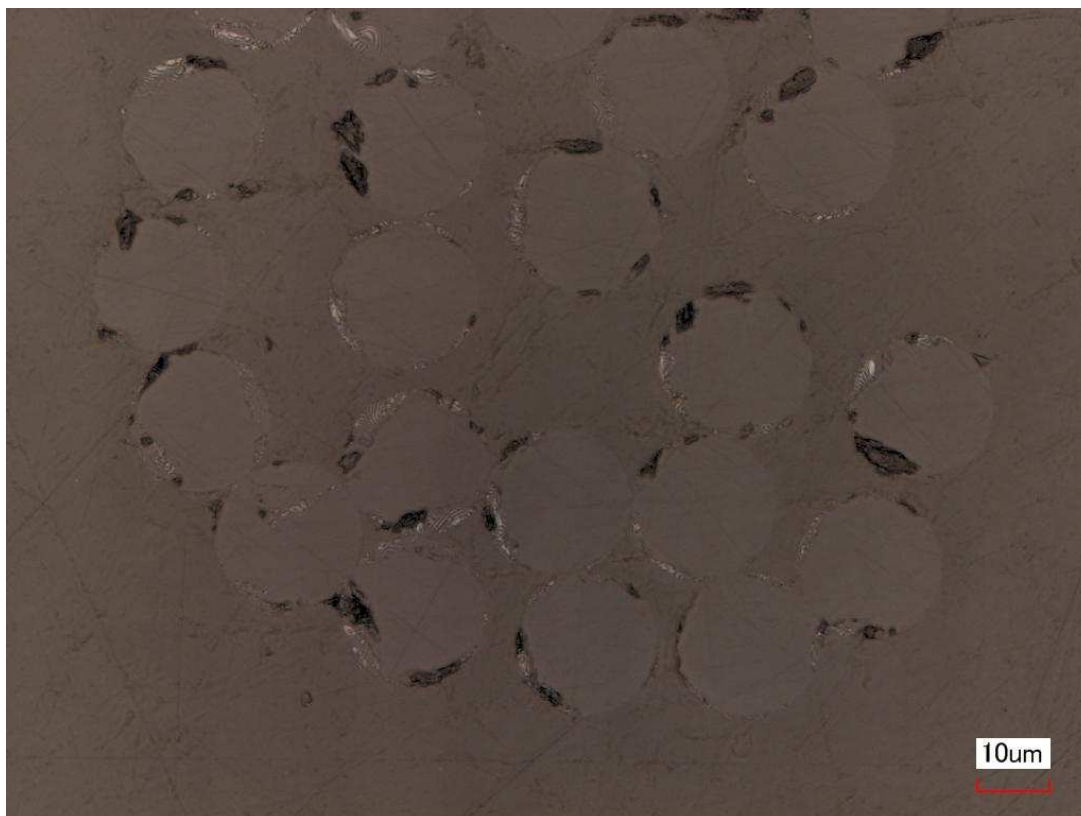
Rys. 100 Przekrój kompozytu 6PR43 w powiększeniu 2000x



Rys. 101 Przekrój kompozytu 6MP45 w powiększeniu 2000x

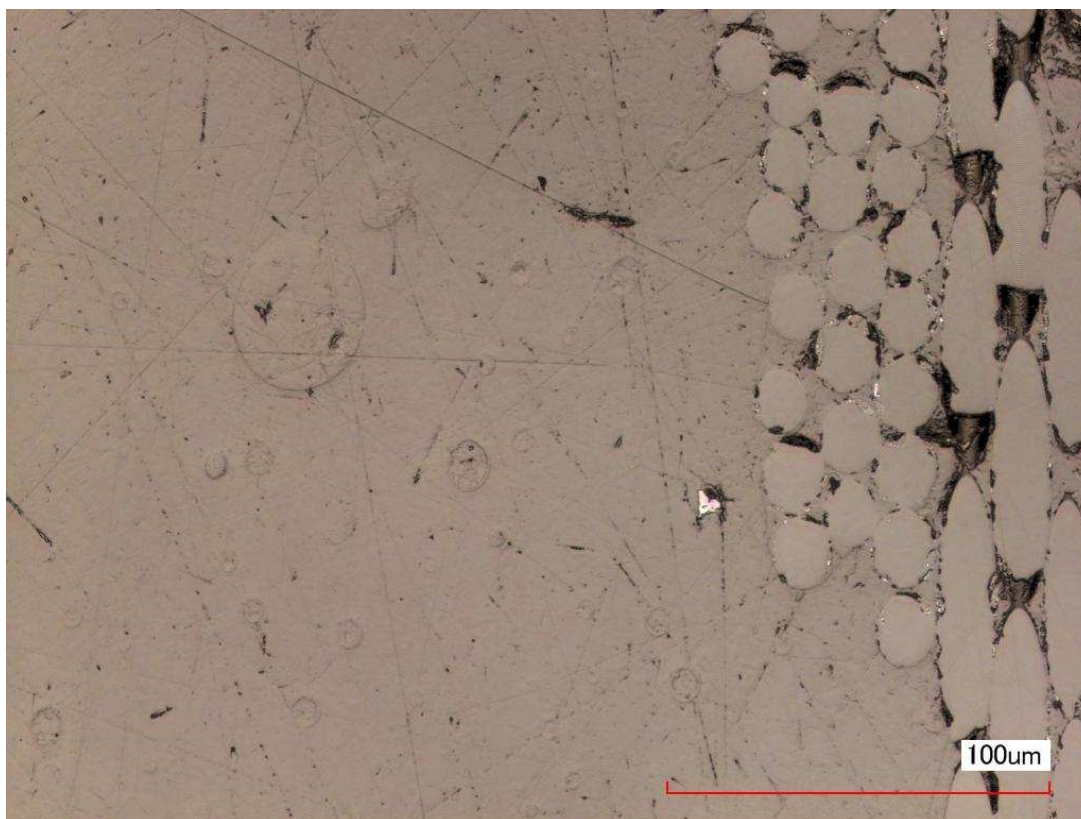


Rys. 102 Przekrój kompozytu +5P150 w powiększeniu 2000x

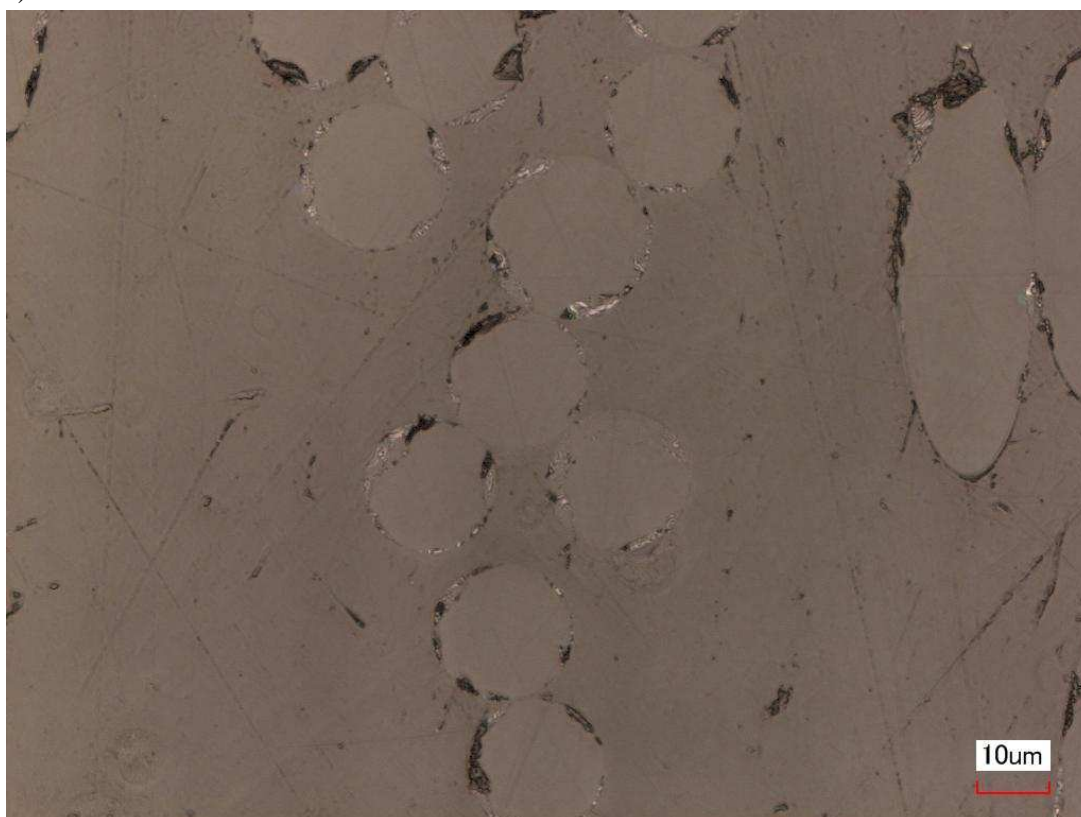


Rys. 103 Przekrój kompozytu +15P150 w powiększeniu 2000x

a)

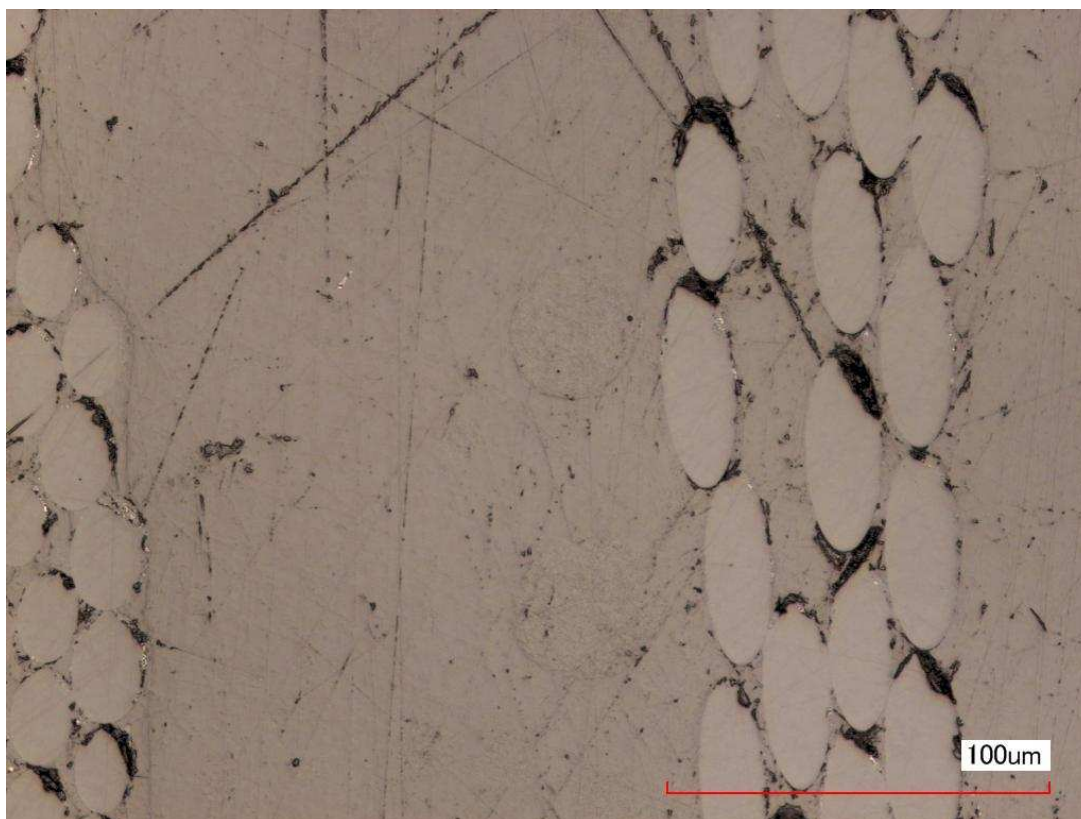


b)

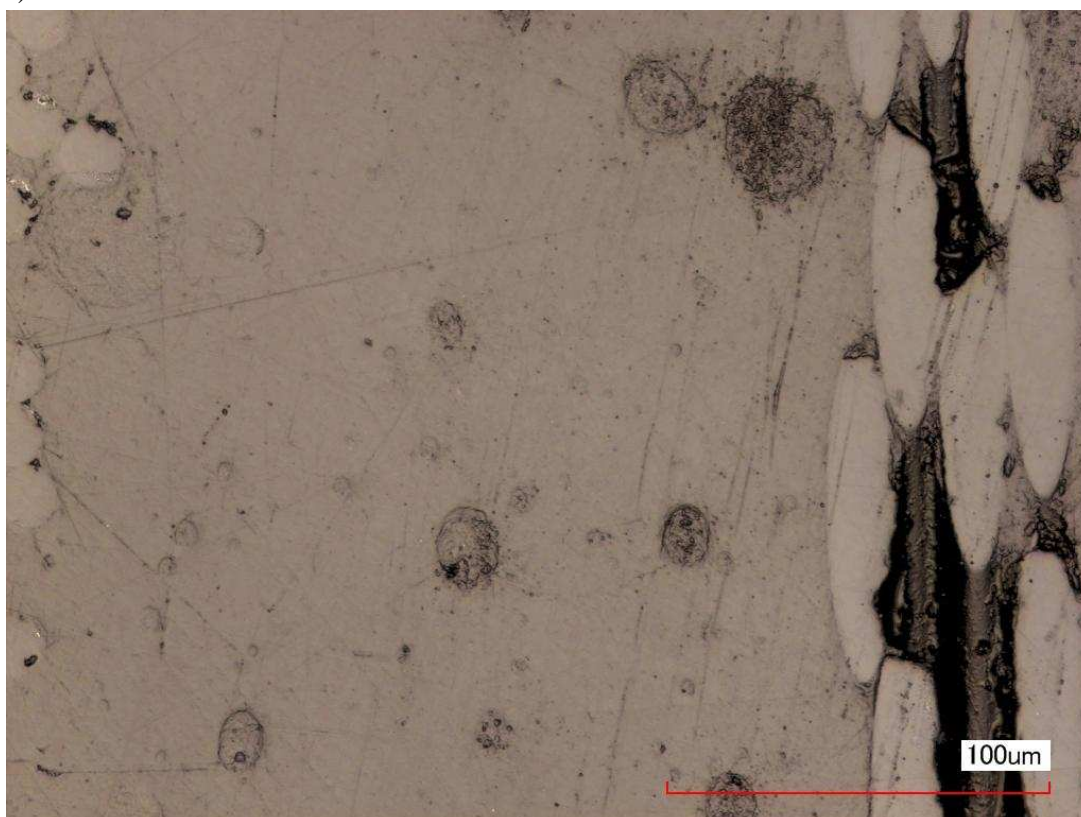


Rys. 104 Przekrój kompozytu +2ETBN: a) w powiększeniu 1000x, widoczne wydzielania, b) w powiększeniu 2000x

a)

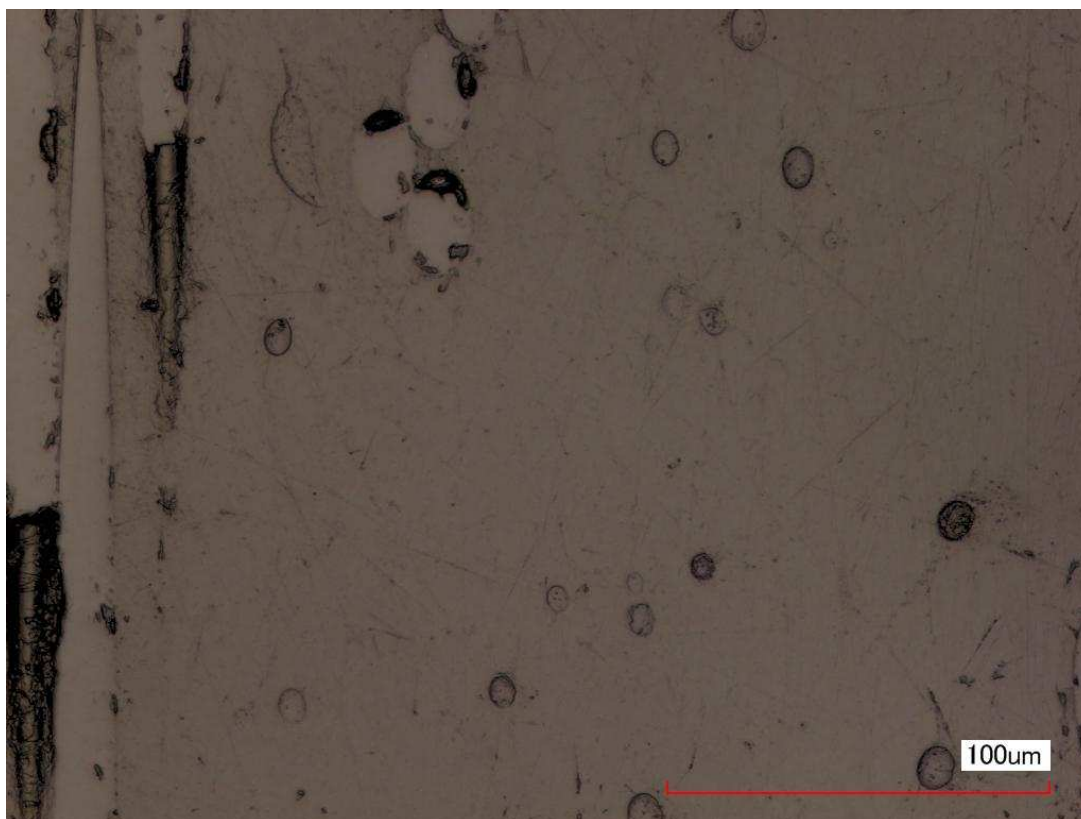


b)

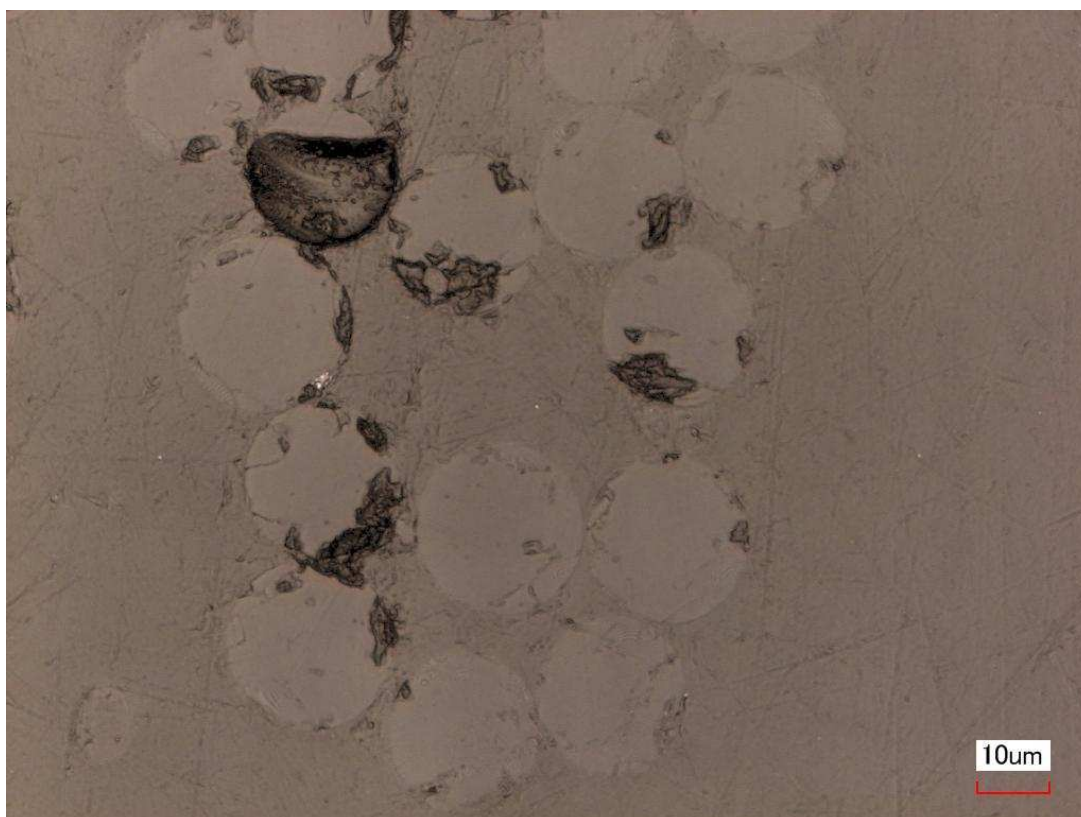


Rys. 105 Przekrój kompozytu +6ETBN: a) w powiększeniu 1000x, widoczne wydzielania, b) w powiększeniu 1000x, widoczne wydzielania

a)

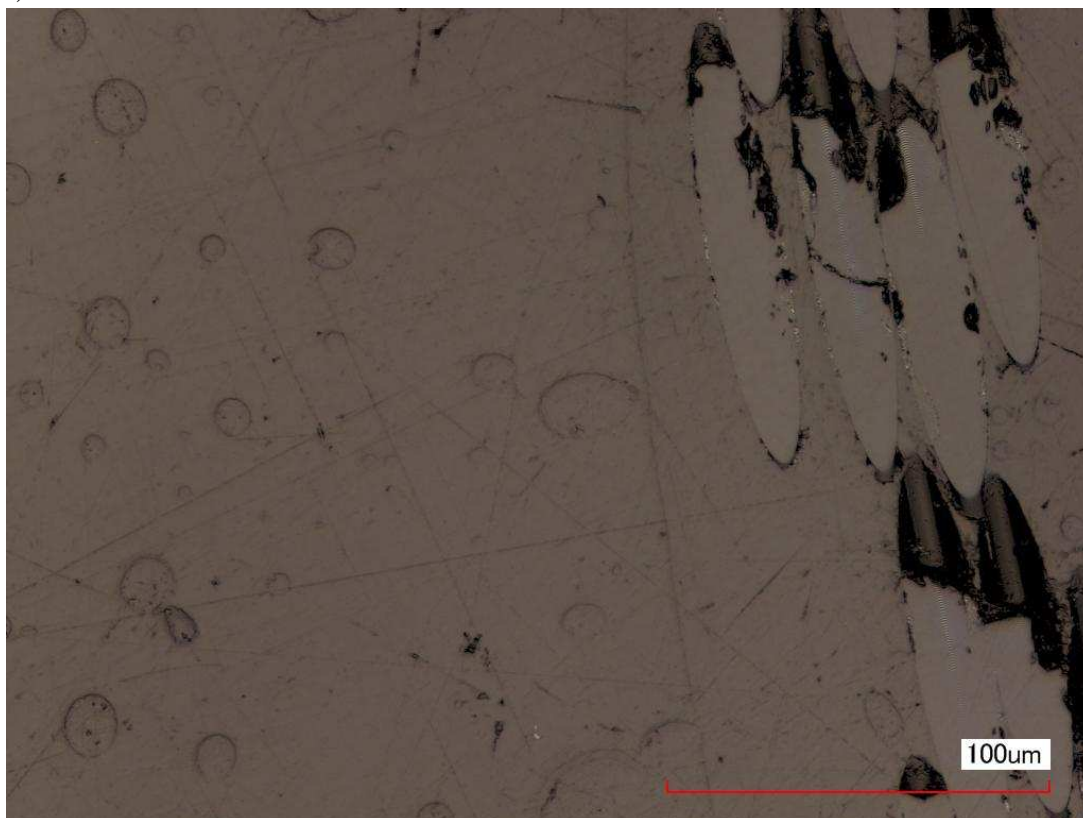


b)

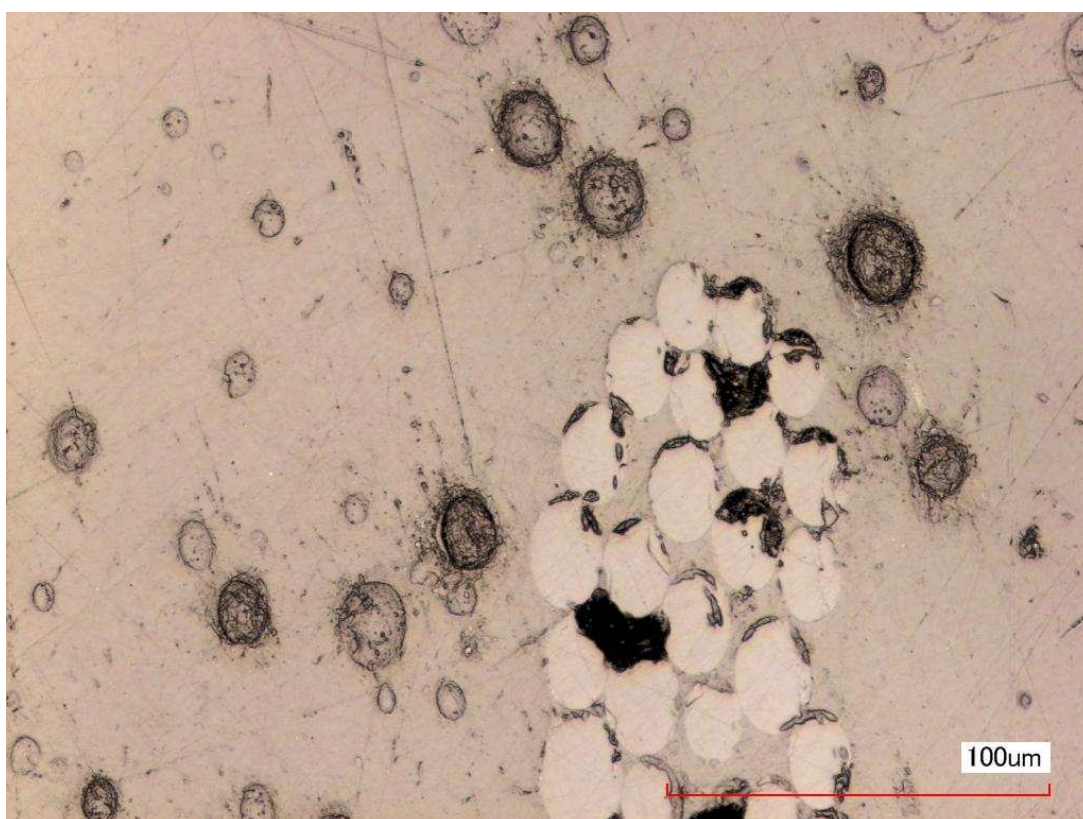


Rys. 106 Przekrój kompozytu +2VTBN: a) w powiększeniu 1000x, widoczne wydzielania, b) w powiększeniu 2000x, w lewym dolnym rogu widoczna cząstka wydzielania

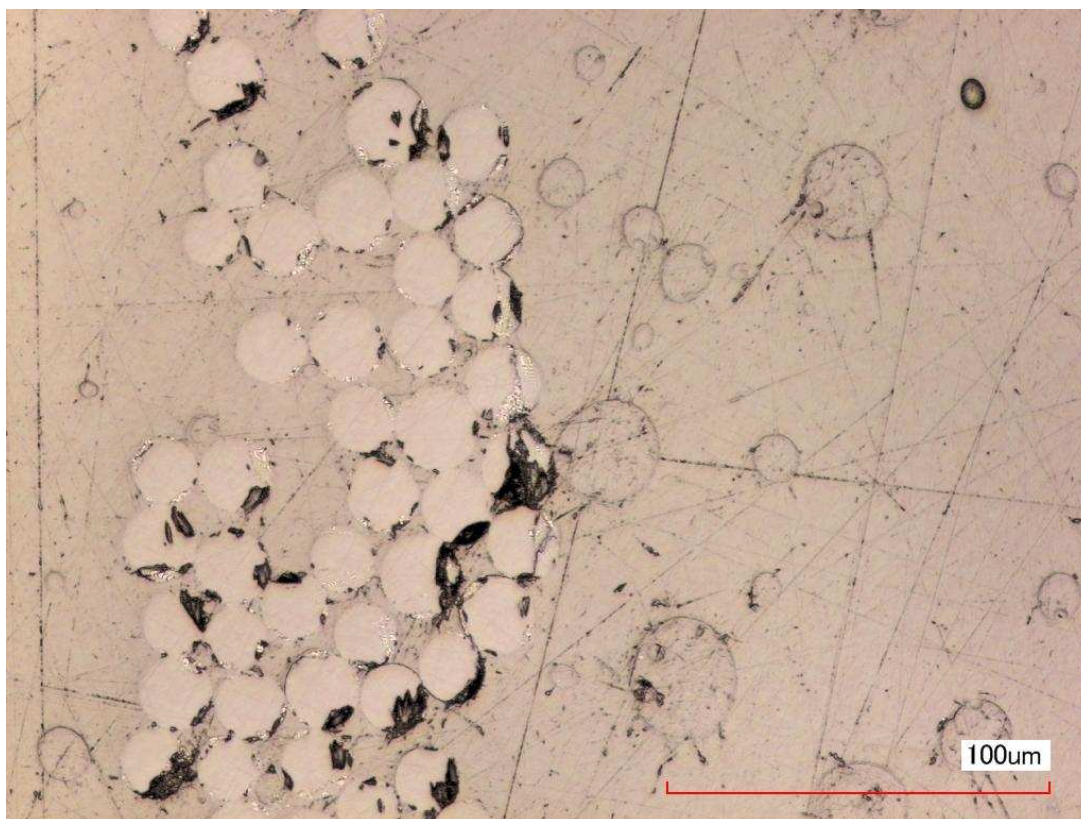
a)



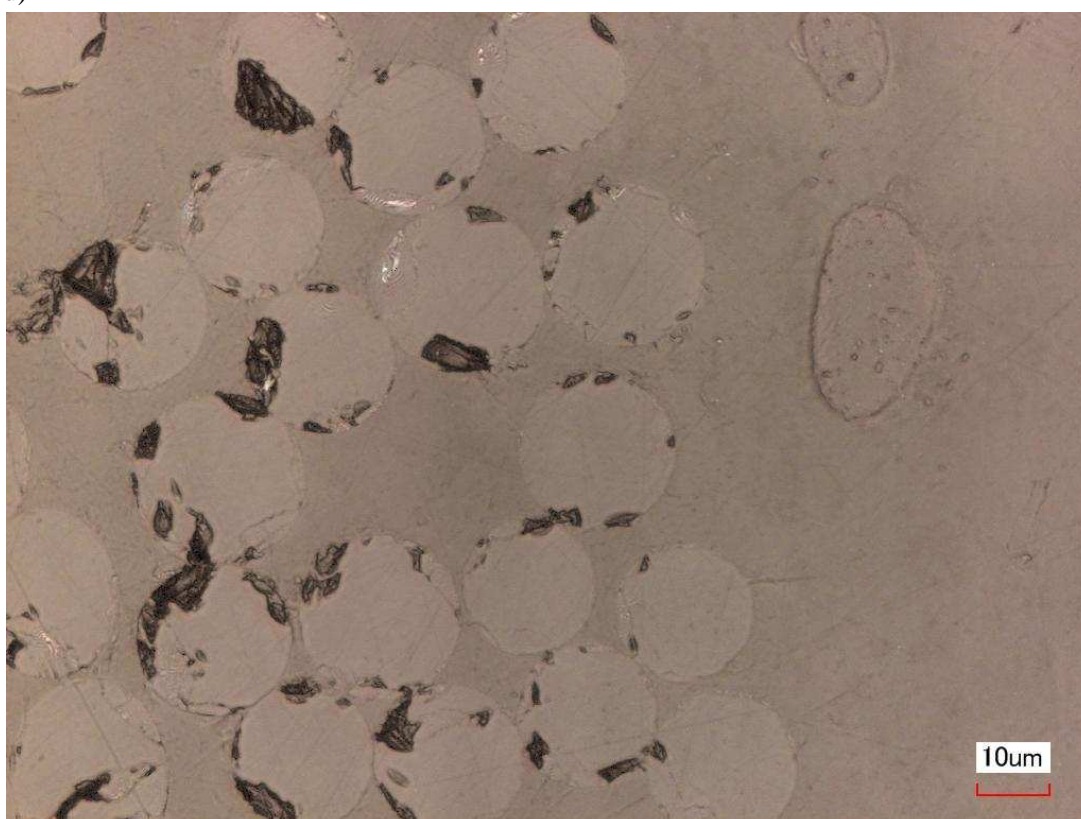
b)



c)



d)



e)



Rys. 107 Przekrój kompozytu +6VTBN: a) w powiększeniu 1000x, widoczne wydzielania, b) w powiększeniu 1000x, widoczne wydzielania, c) w powiększeniu 1000x, widoczne wydzielania, d) w powiększeniu 2000x, widoczne wydzielania, e) w powiększeniu 2000x, widoczne wydzielania z których jedno otacza pasmo włókien

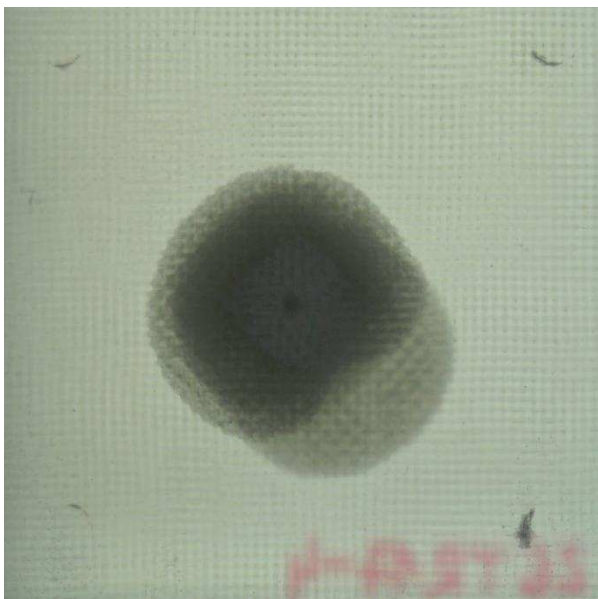
10.6. Balistyczne badania udarowe

10.6.1. Rozległość pola uszkodzeń

10.6.1.1. Wyniki analizy obrazu w świetle widzialnym

Rys. 108a-v przedstawiają przykładowe obrazy próbek po jednym udarze w świetle przechodzącym.

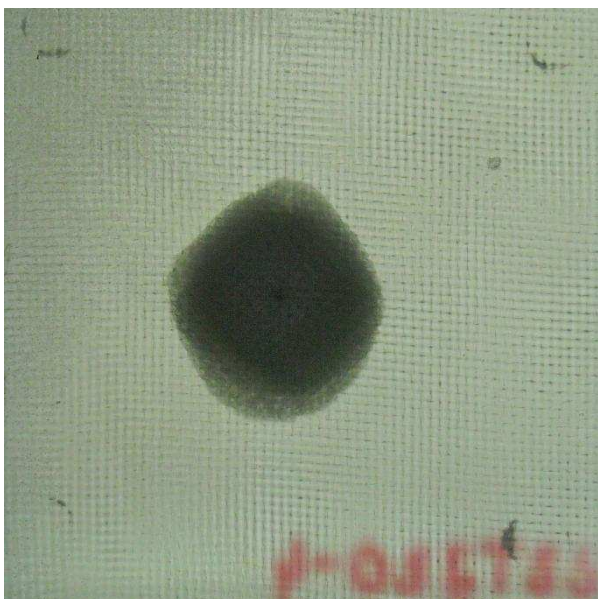
a)



b)



c)

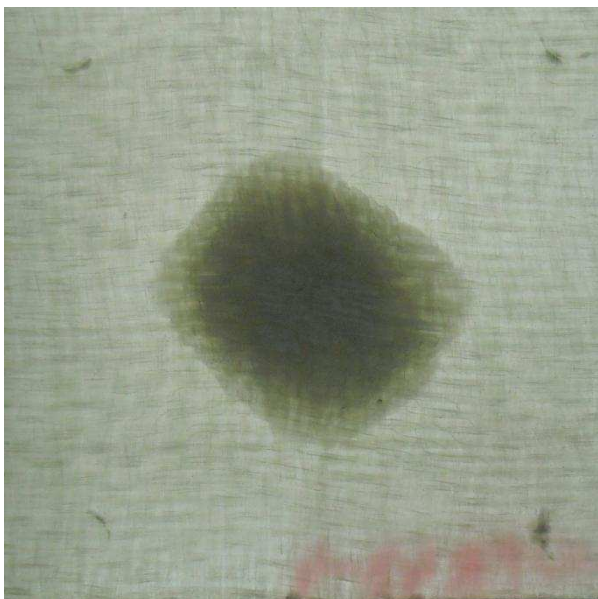


d)



Rys. 108 Przykładowe zdjęcia w świetle przechodzącym tylnej strony kompozytów po udarze: a) 26TR17 po udarze 16 J, b) 26TR17 po udarze 7 J, c) 22TJ20 po udarze 16 J, d) 22TJ20 po udarze 7 J

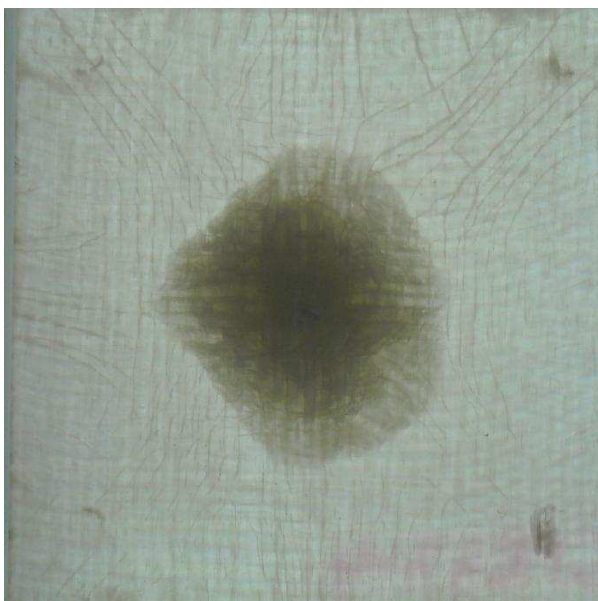
e)



f)



g)

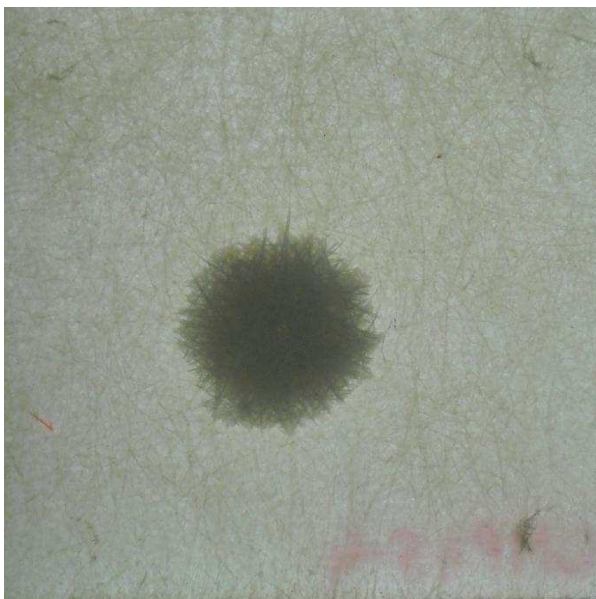


h)



Rys. 108 Przykładowe zdjęcia w świetle przechodzącym tylnej strony kompozytów po udarze: e) 10PR43 po udarze 16 J, f) 10PR43 po udarze 7 J, g) 6PR43 po udarze 16 J, h) 6PR43 po udarze 7J

i)



j)



k)

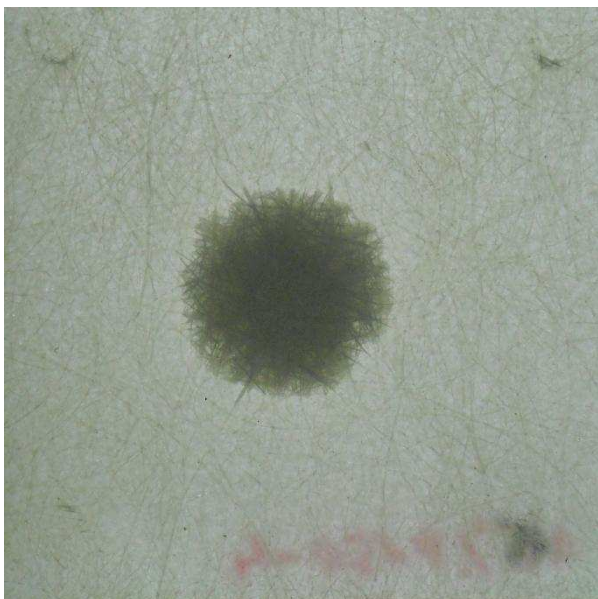


l)



Rys. 108 Przykładowe zdjęcia w świetle przechodzącym tylnej strony kompozytów po udarze: i) 6MP45 po udarze 16 J, j) 6MP45 po udarze 7 J, k) +5P150 po udarze 16 J, l) +5P150 po udarze 7 J

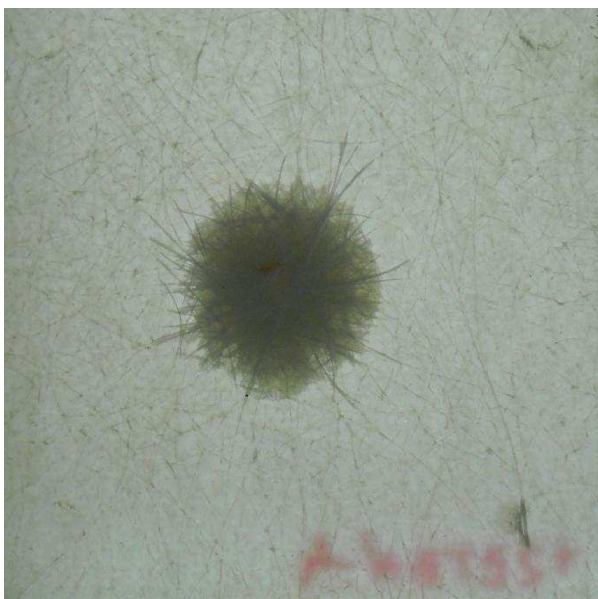
m)



n)



o)



p)



Rys. 108 Przykładowe zdjęcia w świetle przechodzącym tylnej strony kompozytów po udarze: m) +15P150 po udarze 16 J, n) +15P150 po udarze 7 J, o) +2ETBN po udarze 16 J, p) +2ETBN po udarze 7 J

q)



r)



s)



t)



Rys. 108 Przykładowe zdjęcia w świetle przechodzącym tylnej strony kompozytów po udarze: q) +6ETBN po udarze 16 J, r) +6ETBN po udarze 7 J, s) +2VTBN po udarze 16 J, t) +2VTBN po udarze 7 J

u)



v)



Rys. 108 Przykładowe zdjęcia w świetle przechodzącym tylnej strony kompozytów po udarze: u) +6VTBN po udarze 16 J, v) +6VTBN po udarze 7 J

Tabela 12

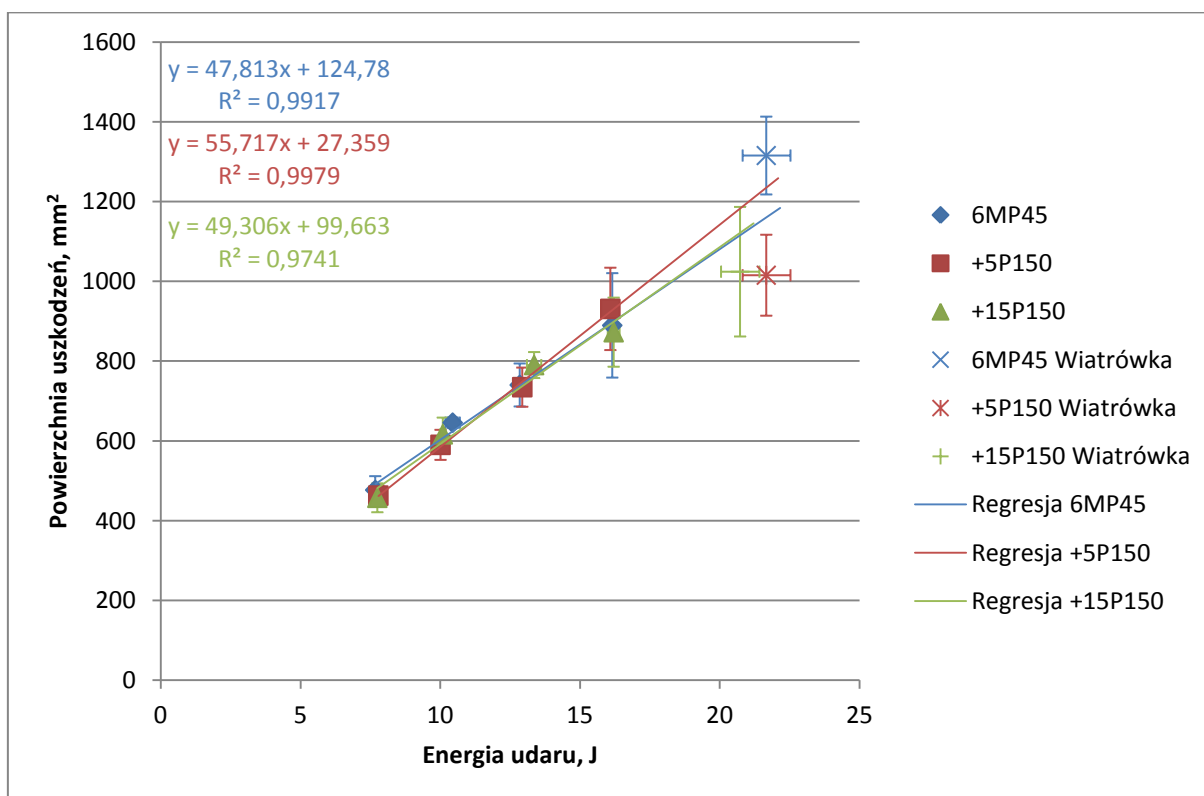
Współczynniki korelacji liniowej dla zależności powierzchnia pola uszkodzeń-energia udaru dla poszczególnych kompozytów

| Kompozyt | Współczynnik korelacji liniowej r |
|----------|-----------------------------------|
| 26TR17 | 0,97729 |
| 22TJ20 | 0,87762 |
| 10PR43 | 0,97426 |
| 6PR43 | 0,93344 |
| 6MP45 | 0,97023 |
| +5P150 | 0,97835 |
| +15P150 | 0,97122 |
| +2ETBN | 0,95863 |
| +6ETBN | 0,97881 |
| +2VTBN | 0,93668 |
| +6VTBN | 0,96375 |

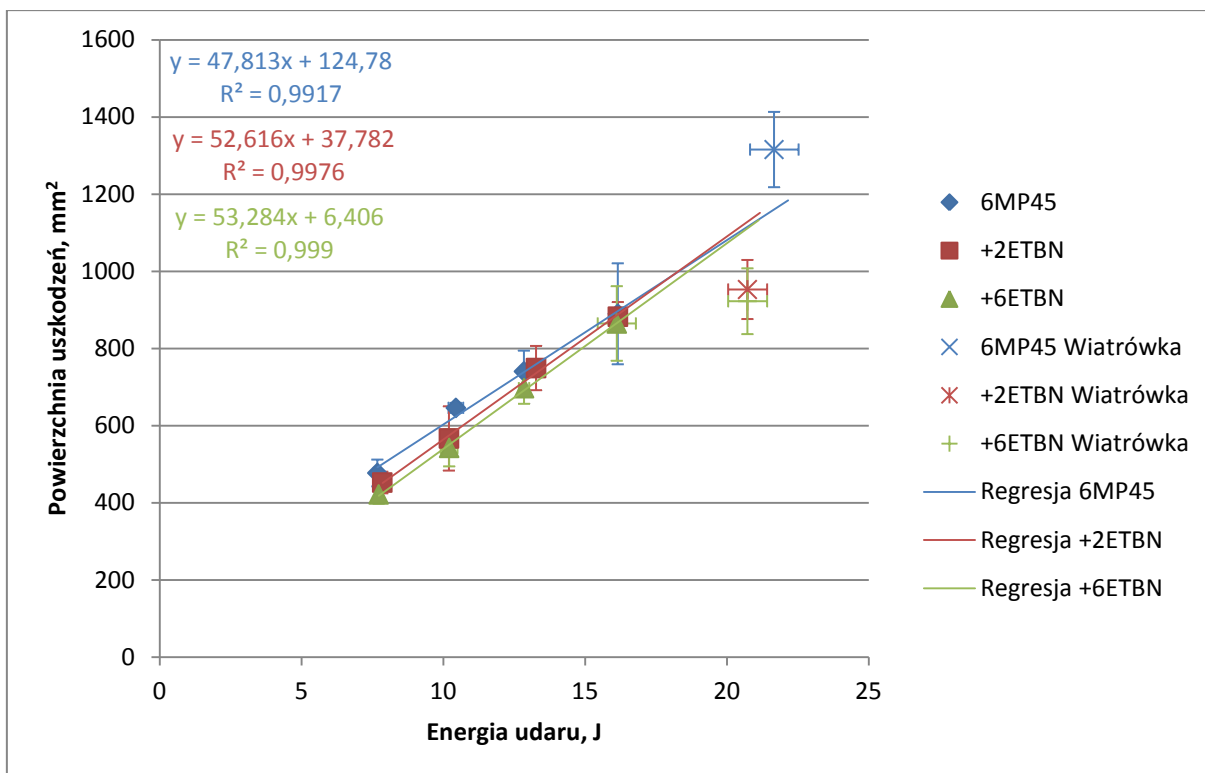
Zależności powierzchni pól uszkodzeń od energii udaru są wyraźnie liniowe (Tabela 12 przedstawia współczynniki korelacji tej zależności dla poszczególnych kompozytów). Rys. 109-113 przedstawiają wykresy uśrednionych powierzchni pól uszkodzeń dla poszczególnych kompozytów przy 4 energiach udaru, wraz z wyznaczonymi zależnościami regresji liniowej. Na wykresy naniesiono również, w celach porównawczych,

powierzchnie pól uszkodzeń powstałych w wyniku uderu z użyciem karabinka pneumatycznego (wiatrówki) – tych wyników nie brano pod uwagę przy obliczaniu zależności regresyjnej z uwagi na odmienność natury i zachowania impaktora w postaci ołowianej śruciny.

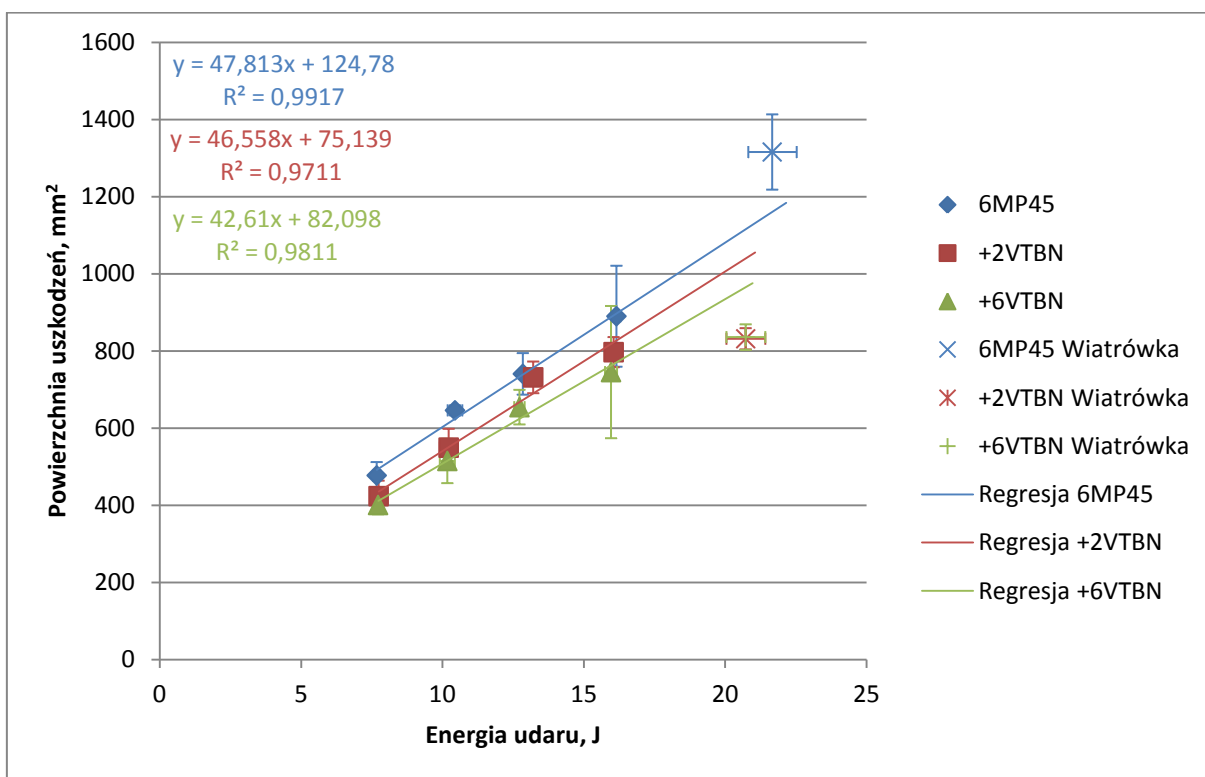
Rys. 109-111 przedstawiają uśrednione powierzchnie pola uszkodzeń przy 4 energiach uderu dla kompozytów wzmocnionych 6 warstwami maty pętlkowej, z żywicą bazową i żywicami modyfikowanymi. Nie ma żadnej widocznej różnicy między kompozytem z żywicą bazową a kompozytami z matrycami modyfikowanymi żywicą elastyczną. Natomiast w przypadku obu modyfikacji ciekłymi kauczukami reaktywnymi różnica jest już widoczna – im większa zawartość kauczuku, tym mniejszą powierzchnię mają pola powstałych uszkodzeń. Wpływ dodatku kauczuku jest większy w przypadku VTBN niż w przypadku ETBN. Możliwe są dwa wyjaśnienia tego wpływu: albo uszkodzenia w kompozytach z matrycą zawierającą kauczuk powstając absorbują więcej energii (mają więc większą wiążkość G_c), albo rozchodząca się od punktu uderu fala naprężeń powoduje mniej uszkodzeń ze względu na wyższą granicę wytrzymałości matrycy.



Rys. 109 Zależność uśrednionej powierzchni pola uszkodzeń od uśrednionej energii uderu dla kompozytów z matrycą modyfikowaną żywicą elastyczną oraz z żywicą bazową. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe wyników. Proste ilustrują przebieg wyznaczonej linii regresji. Równania zależności regresyjnej wraz ze współczynnikiem R^2 na wykresie. Dodatkowo naniesiono punkty uzyskane z użyciem karabinka pneumatycznego (wiatrówki).

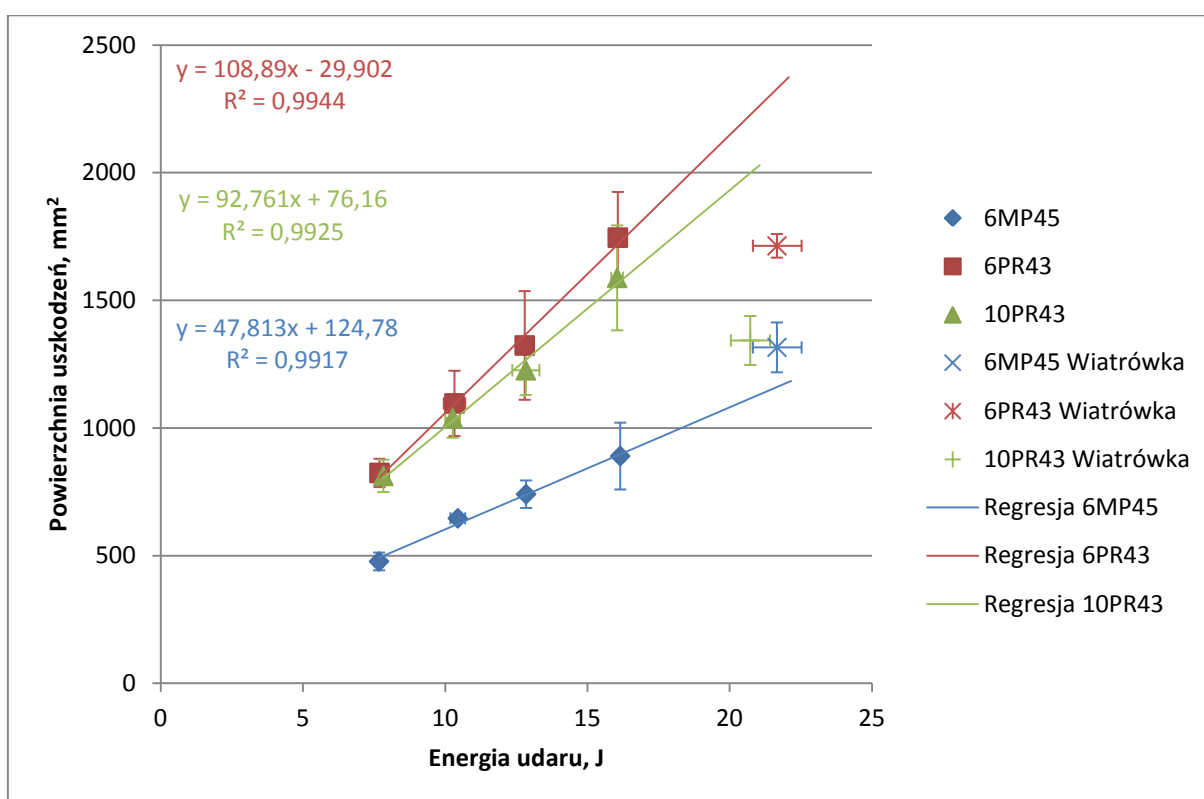


Rys. 110 Zależność uśrednionej powierzchni pola uszkodzeń od uśrednionej energii uderzenia dla kompozytów z matrycą modyfikowaną kauczukiem ETBN oraz z żywicą bazową. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe wyników. Proste ilustrują przebieg wyznaczonej linii regresji. Równania zależności regresyjnej wraz ze współczynnikiem R² na wykresie. Dodatkowo naniesiono punkty uzyskane z użyciem karabinka pneumatycznego (wiatrówki).



Rys. 111 Zależność uśrednionej powierzchni pola uszkodzeń od uśrednionej energii uderzenia dla kompozytów z matrycą modyfikowaną kauczukiem VTBN oraz z żywicą bazową. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe wyników. Proste ilustrują przebieg wyznaczonej linii regresji. Równania zależności regresyjnej wraz ze współczynnikiem R² na wykresie. Dodatkowo naniesiono punkty uzyskane z użyciem karabinka pneumatycznego (wiatrówki).

Rys. 112 przedstawia uśrednione powierzchnie pola uszkodzeń przy 4 energiach udaru dla kompozytów wzmocnionych 6 warstwami maty pętlicowej i 6 warstwami tkaniny rovingowej o zbliżonej gramaturze, przy praktycznie identycznej zawartości całkowitej wzmocnienia. Wyraźnie widoczne jest niemal dwukrotnie mniejsze pole uszkodzeń dla kompozytów wzmocnionych matą. Uszkodzenia w takich kompozytach są wyraźnie mniej rozległe niż w kompozytach wzmocnionych tkaninami przy tej samej energii udaru. Przyczyną może być wielokierunkowość włókien maty, dzięki której fala naprężeń rozchodzi się wolniej od punktu udaru. Możliwe również jest, że w kompozytach wzmocnionych matą powstaje więcej uszkodzeń w jednostce powierzchni, bardziej efektywnie absorbując energię udaru.

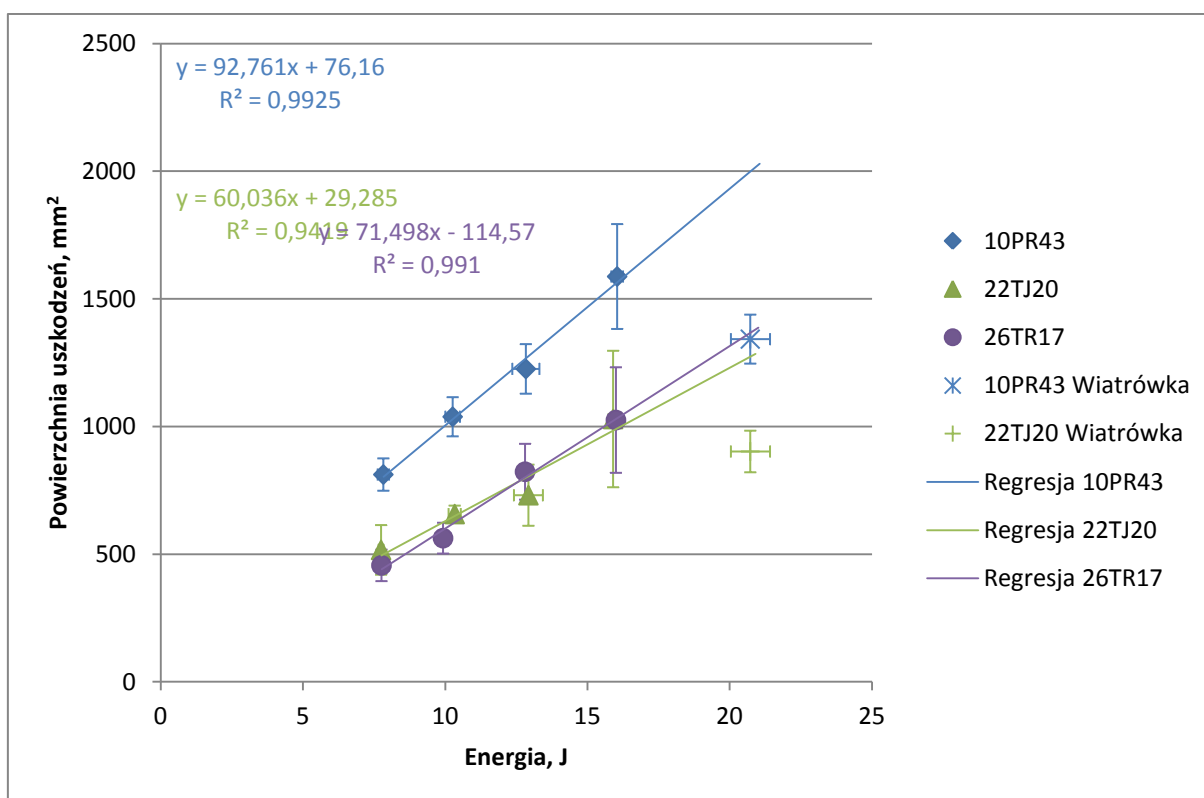


Rys. 112 Zależność uśrednionej powierzchni pola uszkodzeń od uśrednionej energii udaru dla kompozytów ze wzmocnieniem w postaci maty pętlicowej oraz tkaniny rovingowej przy zbliżonej zawartości wzmocnienia i gramaturze pojedynczych warstw oraz ze wzmocnieniem w postaci tej samej tkaniny rovingowej przy różnych zawartościach. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe wyników. Proste ilustrują przebieg wyznaczonej linii regresji. Równania zależności regresyjnej wraz ze współczynnikiem R^2 na wykresie. Dodatkowo naniesiono punkty uzyskane z użyciem karabinka pneumatycznego (wiatrówki).

Rys. 112 przedstawia również uśrednione powierzchnie pola uszkodzeń przy 4 energiach udaru dla kompozytów wzmocnionych 6 i 10 warstwami tej samej tkaniny rovingowej. Zależności są do siebie zbliżone, choć widoczna jest mniejsza powierzchnia uszkodzeń kompozytu o większej zawartości wzmocnienia przy tej samej energii. Kompozyt

o większej zawartości wzmocnienia efektywniej absorbuje energię uderu, być może dzięki większej liczbie granic fazowych i trudniejszemu rozchodzeniu się pęknięć.

Rys. 113 przedstawia uśrednione powierzchnie pola uszkodzeń przy 4 energiach uderu dla kompozytów dwoma tkaninami rovingowymi o różnych gramaturach oraz tkaniną z jedwabiu szklanego. Zawartości wzmocnienia są we wszystkich przypadkach bardzo zbliżone. Wyraźnie widoczne jest większe pole uszkodzeń dla kompozytu wzmocnionego grubą tkaniną rovingową w porównaniu do pozostałych dwóch tkanin. Tkaniny o drobniejszej strukturze najwyraźniej bardziej efektywnie absorbują energię uderu niż gruba tkanina rovingowa PR43. Może to wynikać ze struktury, ewentualnie tkanina PR43 może różnić się od dwóch pozostałych cechą, jakąś cechą, której nie wzięto pod uwagę. Natomiast obie tkaniny o drobnej strukturze nie wykazują między sobą widocznych różnic w zależności powierzchni pola uszkodzeń kompozytu od energii uderu.

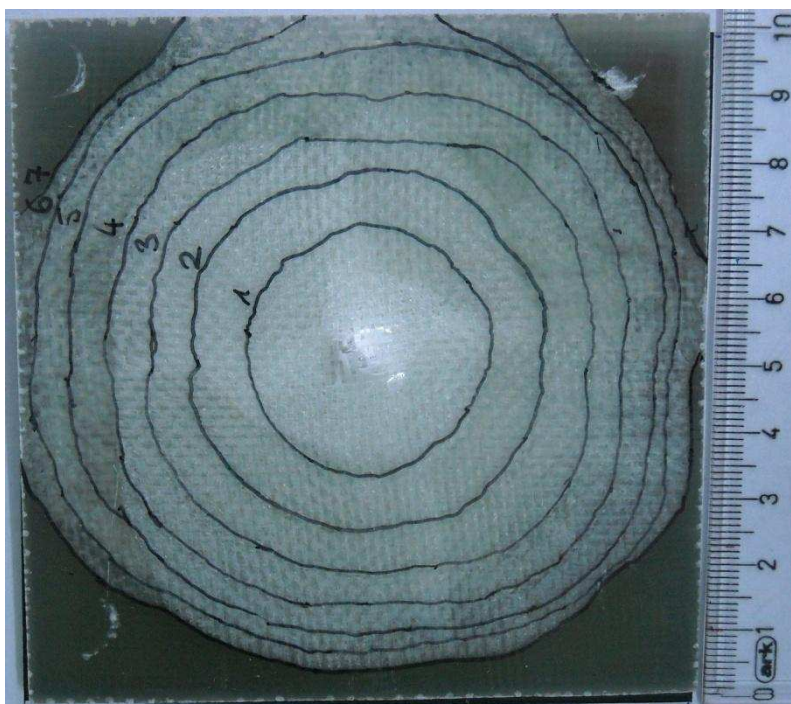


Rys. 113 Zależność uśrednionej powierzchni pola uszkodzeń od uśrednionej energii uderu dla kompozytów ze wzmocnieniem w postaci dwóch tkanin rovingowych o różnych gramaturach oraz tkaniny jedwabnej przy zbliżonych zawartościach. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe wyników. Proste ilustrują przebieg wyznaczonej linii regresji. Równania zależności regresyjnej wraz ze współczynnikiem R^2 na wykresie. Dodatkowo naniesiono punkty uzyskane z użyciem karabinka pneumatycznego (wiatrówek).

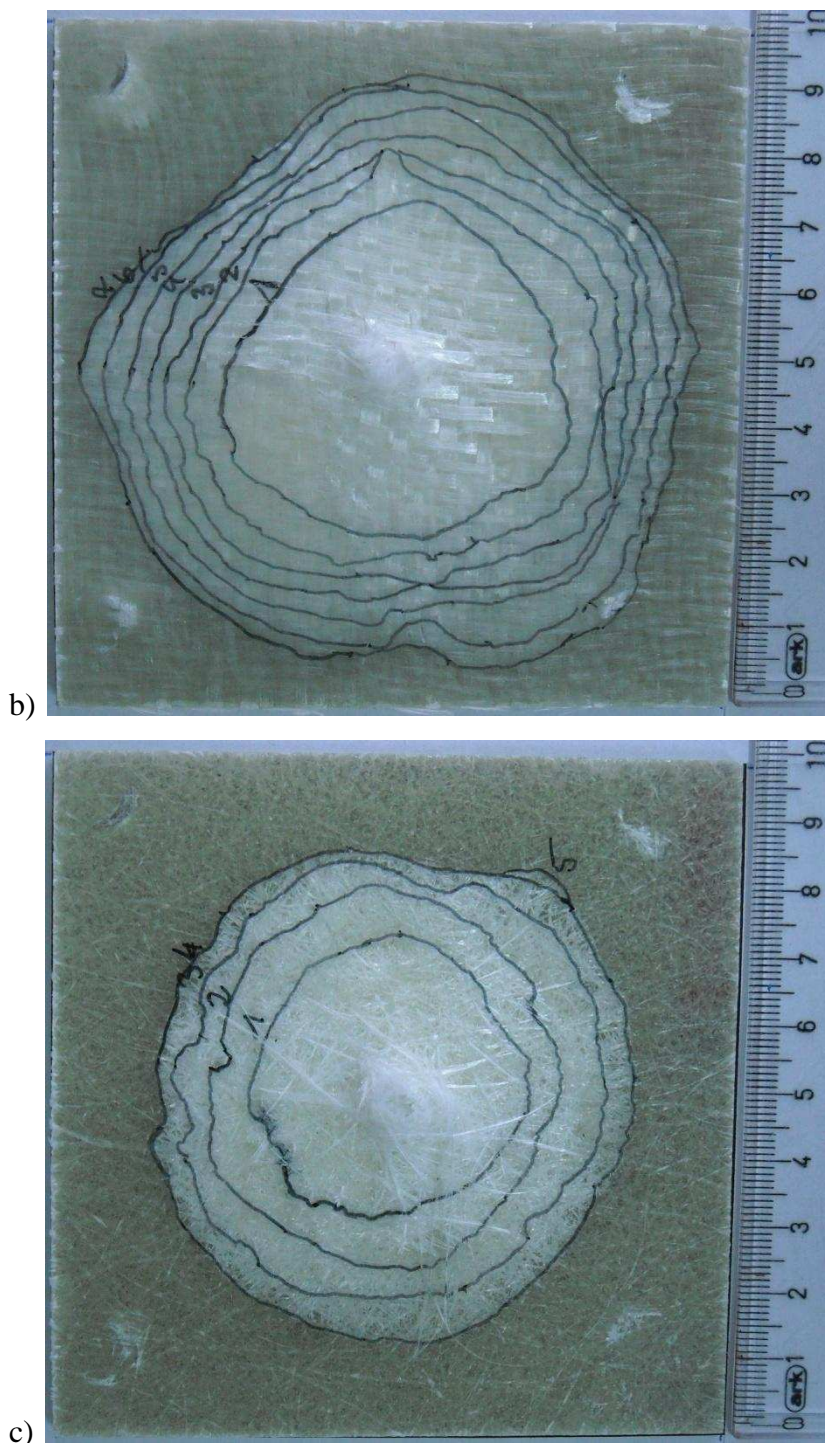
Na rys. 109-113 oprócz wyników uzyskanych z użyciem stanowiska do badań uderowych, naniesiono również porównawczo wyniki uzyskane z użyciem karabinka

pneumatycznego. Karabinek ten pozwalał uzyskać udary o zbliżonej energii przy wyższej prędkości impaktora, ale niższej jego masie. W większości wypadków uder z użyciem karabinka pneumatycznego powodował wyraźnie mniej rozległe uszkodzenia niż należałoby oczekiwać ekstrapolując wyniki uzyskane za pomocą stanowiska podstawowego. Wyjaśnienia należy prawdopodobnie szukać w fakcie, że śruciny, którymi strzelano z karabinka pneumatycznego przy uderzeniu ulegały plastycznej deformacji, której praca nie była pomijalnie mała. W niektórych przypadkach rozplaszczony śruciny pozostawały uwięzione w kompozycie.

Dla wybranych płytek kompozytów przeprowadzono próby udarów wielokrotnych.



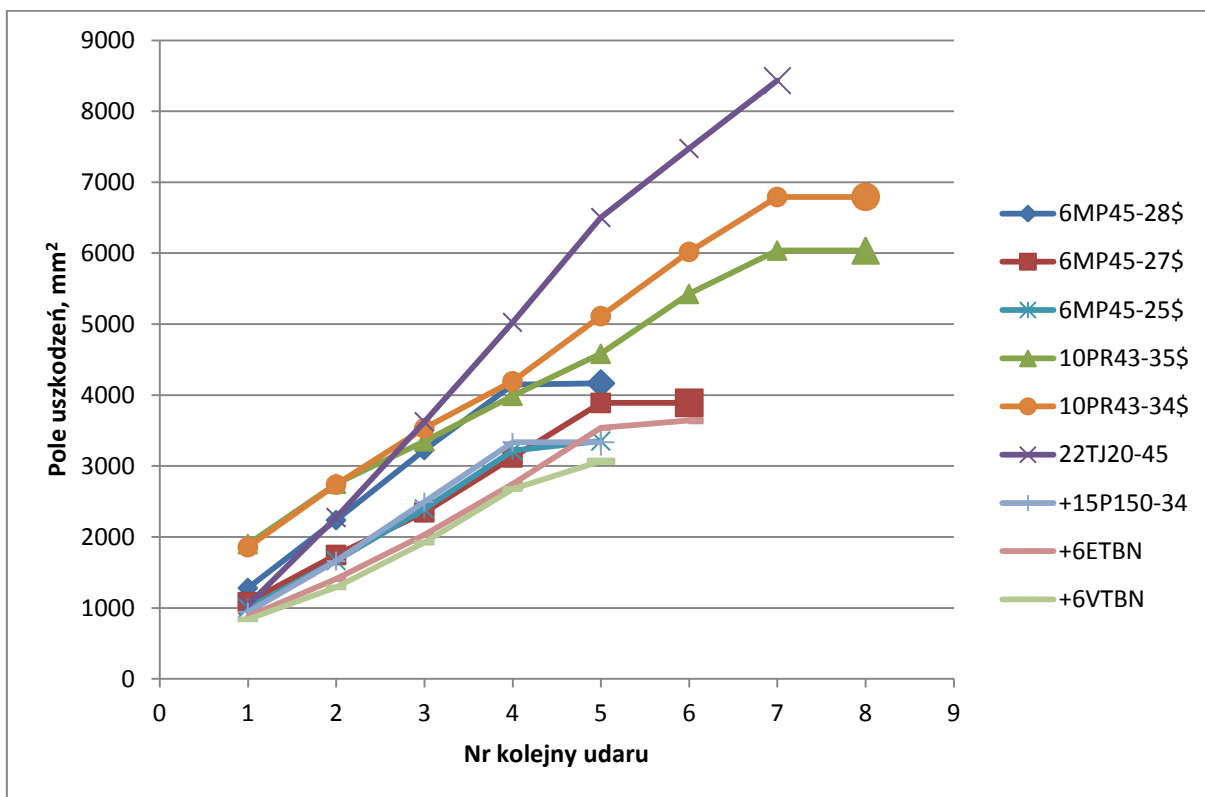
a)



Rys. 114 Przykładowe zdjęcia w świetle przechodzącym tylnej strony kompozytów po udarze wielokrotnym o energii 16 J: a) 22TJ20 po 7 udarach, b) 10PR43 po 8 udarach, c) 6MP45 po 5 udarach. Obrisy pól uszkodzeń po kolejnych udarach zaznaczone ręcznie z użyciem markera.

Rys. 114 przedstawia rozległości pól uszkodzeń po kolejnych udarach dla przykładowych próbek. Wyniki w postaci wykresu przedstawione zostały na rys. 115. Próbki kompozytów wzmocnionych tkaninami wymagały większej ilości udarów do uzyskania penetracji, ale ich pola uszkodzeń rosły szybciej niż kompozytów wzmocnionych matą. W rezultacie ostatniego udaru kompozyt wzmocniony 22 warstwami tkaniny z jedwabiu

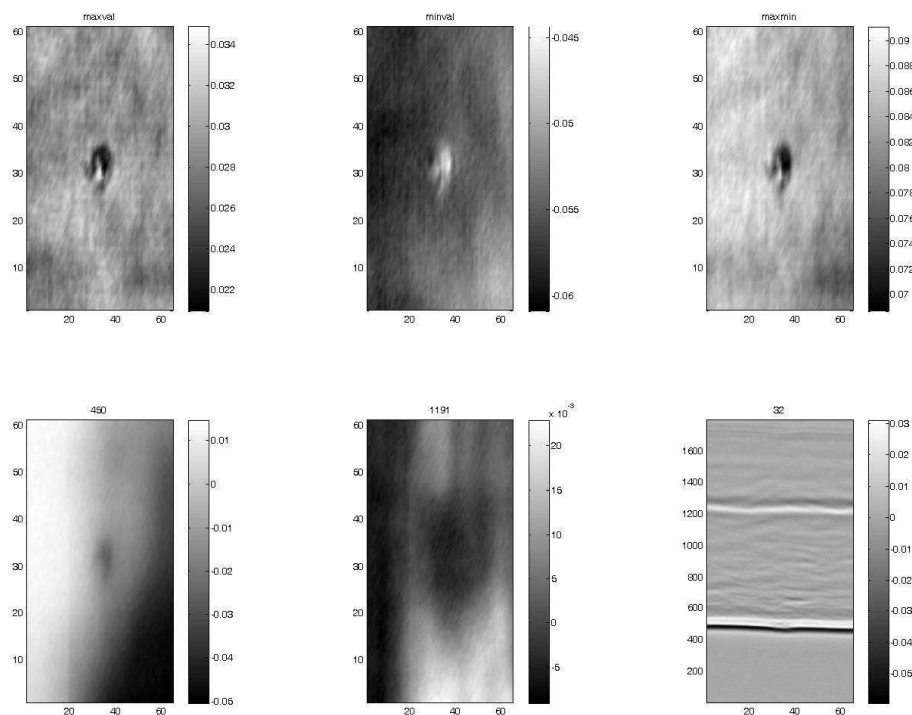
szklanego wykazał perforację, ale nie pełną penetrację – impaktor uwiązał w laminacie. Dodatki modyfikujące nie wpłynęły na zwiększenie ilości uderzeń potrzebnych do uzyskania penetracji.



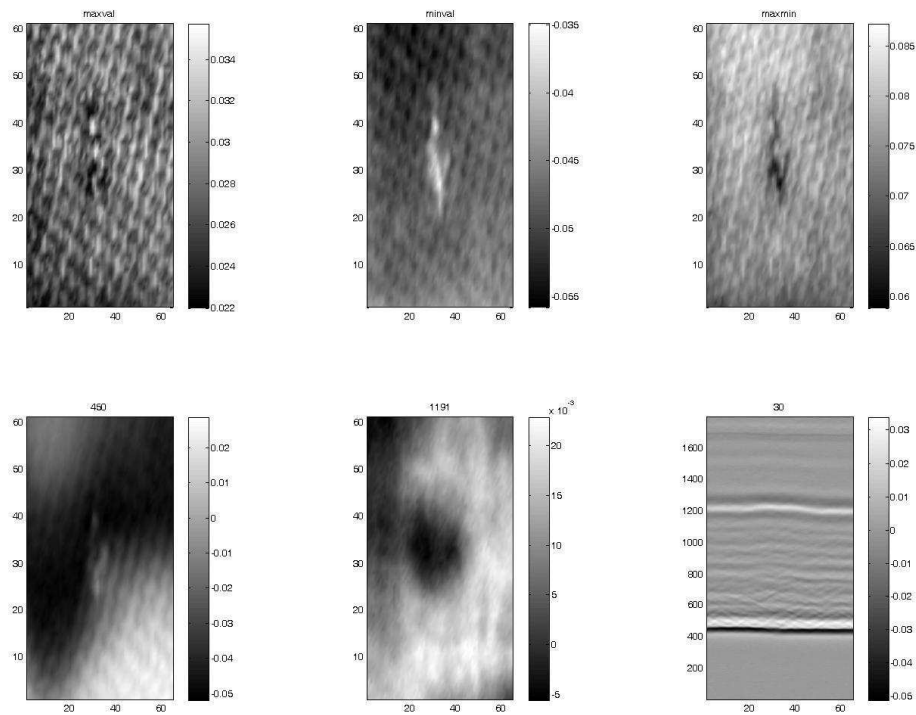
Rys. 115 Wykres wielkości pola uszkodzeń po kolejnych uderzeniach w próbie uderzenia wielokrotnego. W ostatnim punkcie każdej krzywej nastąpiło przebicie. Linie łączące punkty służą wyłącznie poglądowości wykresu.

10.6.1.2. Wyniki badań w paśmie terahercowym

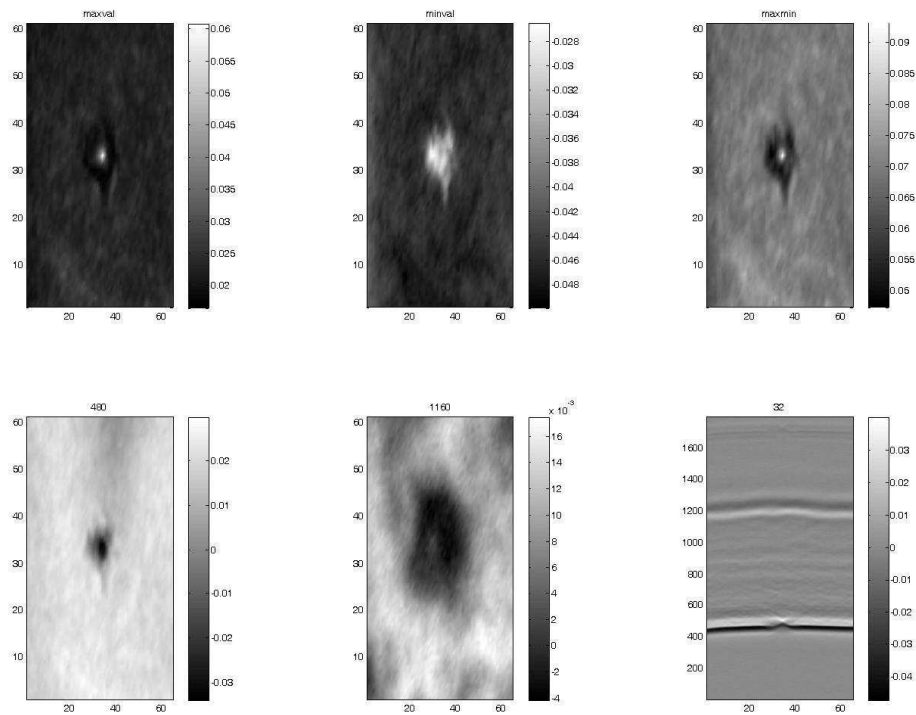
Wybrane próbki kompozytów zostały poddane obrazowaniu uszkodzeń metodą terahercową TDS. Uzyskane obrazy przedstawiają rys. 116-119.



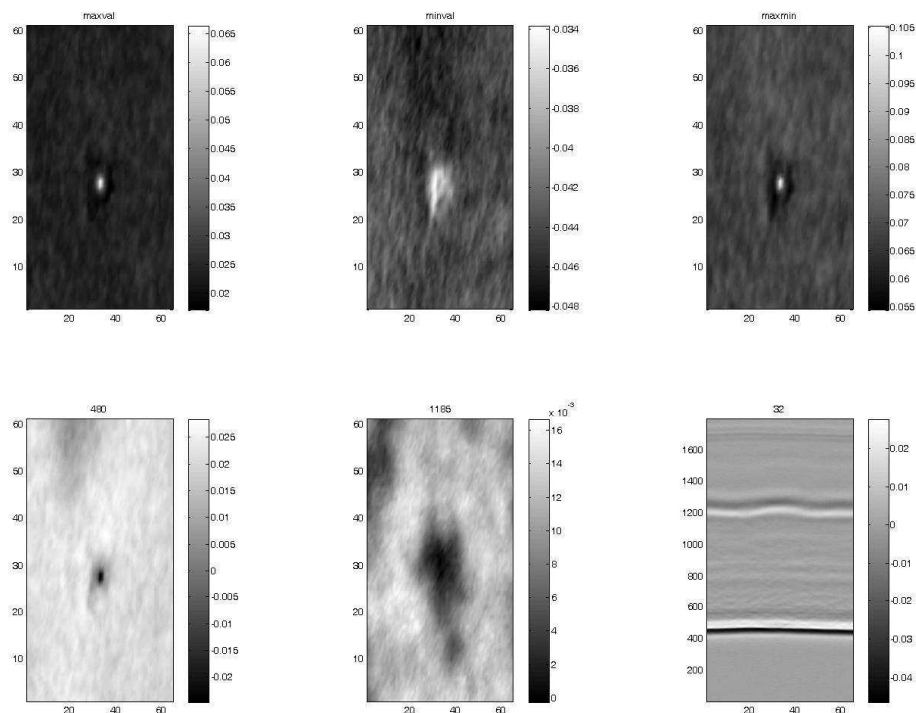
Rys. 116 Obrazy terahercowe próbki kompozytu 26TR17 po uderze o energii 16 J. Obrazy ilustrują, kolejno od lewej do prawej, rzędami z góry na dół: maksymalną wartość intensywności odbitego promieniowania, minimalną wartość intensywności, różnicę między maksymalną a minimalną wartością, C-scan bliski powierzchni uderzonej, C-scan bliski powierzchni przeciwnej do uderzonej, B-scan przez miejsce uderzenia. Na pierwszych 5 obrazach skala pozioma i pionowa to współrzędne położenia (skala pozioma ściśnięta w porównaniu z pionową). Na szóstym obrazie skala pozioma jak poprzednio, skala pionowa jest skalą czasową. Skala odcieni szarości we wszystkich przypadkach przedstawia intensywność odbitego promieniowania



Rys. 117 Obrazy terahercowe próbki kompozytu 10PR43 po udarze o energii 16 J. Obrazy ilustrują, kolejno od lewej do prawej, rzędami z góry na dół: maksymalną wartość intensywności odbitego promieniowania, minimalną wartość intensywności, różnicę między maksymalną a minimalną wartością, C-scan bliski powierzchni uderzonej, C-scan bliski powierzchni przeciwnej do uderzonej, B-scan przez miejsce uderzenia. Na pierwszych 5 obrazach skala pozioma i pionowa to współrzędne położenia (skala pozioma ściśnięta w porównaniu z pionową). Na szóstym obrazie skala pozioma jak poprzednio, skala pionowa jest skalą czasową. Skala odcieni szarości we wszystkich przypadkach przedstawia intensywność odbitego promieniowania



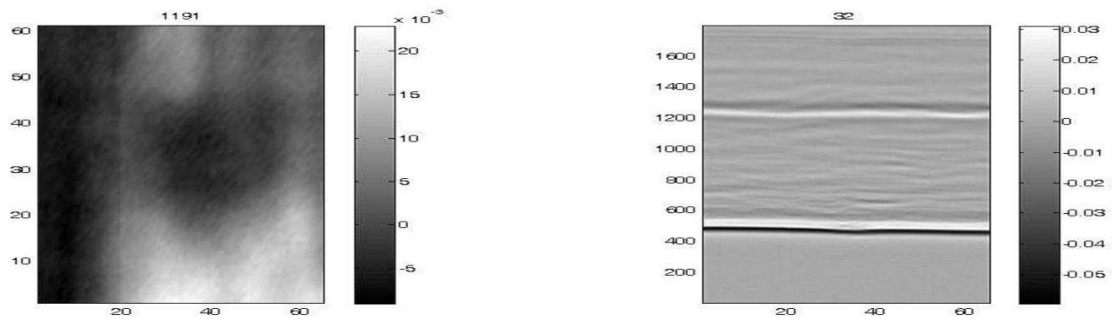
Rys. 118 Obrazy terahercowe próbki kompozytu 6MP45 po udarze o energii 16 J. Obrazy ilustrują, kolejno od lewej do prawej, rzędami z góry na dół: maksymalną wartość intensywności odbitego promieniowania, minimalną wartość intensywności, różnicę między maksymalną a minimalną wartością, C-scan bliski powierzchni uderzonej, C-scan bliski powierzchni przeciwnej do uderzonej, B-scan przez miejsce uderzenia. Na pierwszych 5 obrazach skala pozioma i pionowa to współrzędne położenia (skala pozioma ściśnięta w porównaniu z pionową). Na szóstym obrazie skala pozioma jak poprzednio, skala pionowa jest skalą czasową. Skala odcieni szarości we wszystkich przypadkach przedstawia intensywność odbitego promieniowania



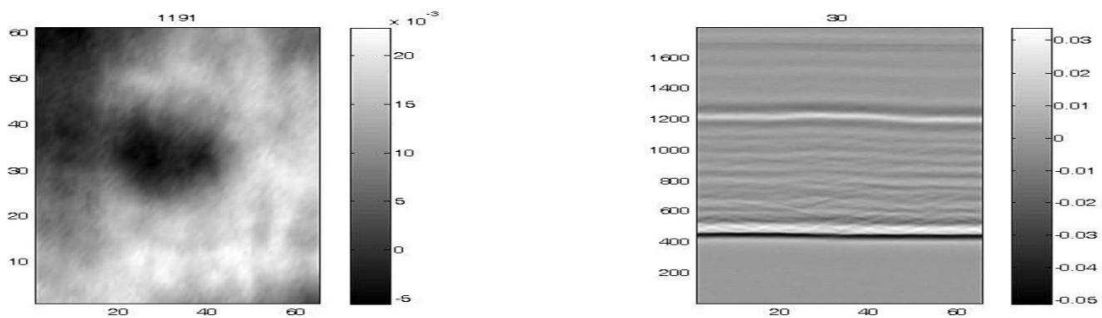
Rys. 119 Obrazy terahercowe próbki kompozytu +6VTBN po udarze o energii 16 J. Obrazy ilustrują, kolejno od lewej do prawej, rzęдами z góry na dół: maksymalną wartość intensywności odbitego promieniowania, minimalną wartość intensywności, różnicę między maksymalną a minimalną wartością, C-scan bliski powierzchni uderzonej, C-scan bliski powierzchni przeciwnej do uderzonej, B-scan przez miejsce uderzenia. Na pierwszych 5 obrazach skala pozioma i pionowa to współrzędne położenia (skala pozioma ściśnięta w porównaniu z pionową). Na szóstym obrazie skala pozioma jak poprzednio, skala pionowa jest skalą czasową. Skala odcieni szarości we wszystkich przypadkach przedstawia intensywność odbitego promieniowania

Porównując 6 możliwych sposobów prezentacji wyników, najbardziej informatywne pod względem oceny uszkodzeń wydają się być C-scany i B-scan. Na B-scanie najsilniejszy sygnał to odbicie od powierzchni górnej próbki. Wyraźne jest również odbicie od tylnej powierzchni. Między tymi odbiciami widoczne słabsze odbicia od poszczególnych warstw oraz od delaminacji. Dopatrzyć się można stożkowatego kształtu uszkodzeń. C-scany wyraźnie wskazują na stożkowy kształt przestrzeni uszkodzeń, z wierzchołkiem stożka w punkcie uderzenia i największą rozległością po stronie przeciwnej. Na podstawie C-scanu bliskiego powierzchni przeciwnej do uderzonej można by pokusić się o ocenę rozległości obszaru uszkodzonego, ale jest on niestety mało wyraźny i trudny do zdefiniowania. Jest to efekt rozpraszania promieniowania terahercowego przy dwukrotnym przejściu przez prawie całą grubość laminatu. Tabela 13 przedstawia porównanie średnic obszarów uszkodzeń na obrazach optycznych i terahercowych.

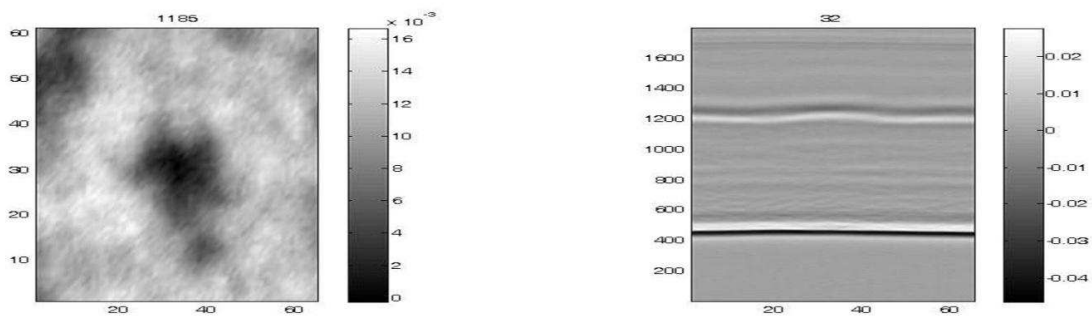
a)



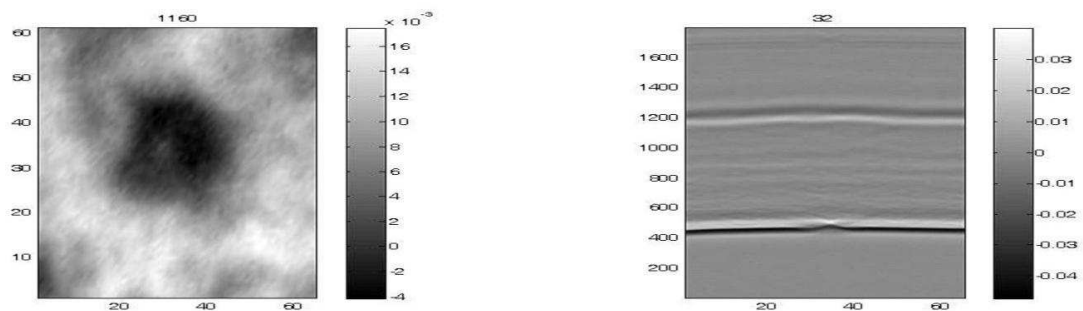
b)



c)



d)



Rys. 120 Obrazy terahercowe próbek kompozytów po udarze o energii 16 J: a) 26TR17, b) 10PR43, c) 6MP45, d) +6VTBN. C-scan bliski powierzchni przeciwnej do uderzonej (po lewej) i B-scan przez miejsce uderzenia (po prawej). Na lewym obrazie skala pozioma i pionowa to współrzędne położenia. Na prawym obrazie skala pozioma jak poprzednio, skala pionowa jest skalą czasową. Skala odcieni szarości w obu przypadkach przedstawia intensywność odbitego promieniowania

Tabela 13

Porównanie średnic pól uszkodzeń zmierzonych optycznie i terahercowo dla 4 kompozytów, w 4 kierunkach (poziomo, pionowo, skośnie lewo góra-prawo dół, skośnie lewo dół-prawo góra) każdy

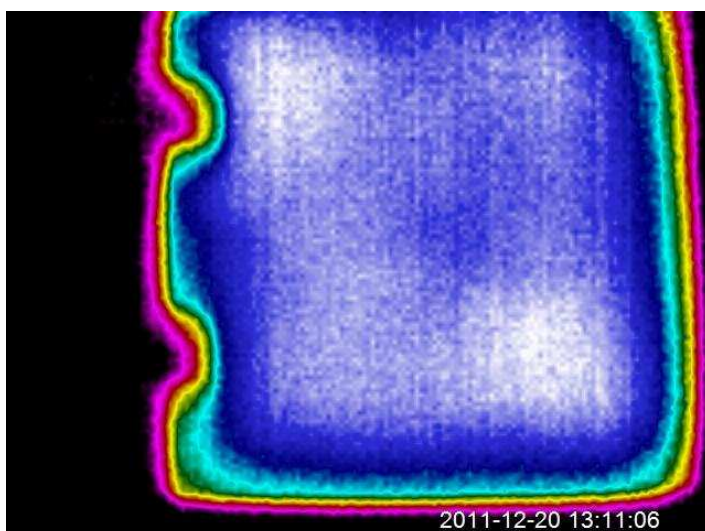
| Kompozyt | Kierunek | Średnica optycznie, mm | Średnica THz, mm | Stosunek średnic THz:optyczna, % | |
|----------|----------|------------------------|------------------|----------------------------------|--------|
| 26TR17 | poziom | 48,8 | 35,8 | 73,39% | 80,23% |
| | pion | 50,3 | 39,5 | 78,50% | |
| | LG-PD | 47,3 | 41,0 | 86,73% | |
| | LD-PG | 49,6 | 40,8 | 82,31% | |
| 10PR43 | poziom | 46,3 | 31,7 | 68,33% | 70,94% |
| | pion | 46,4 | 30,5 | 65,67% | |
| | LG-PD | 42,1 | 34,0 | 80,76% | |
| | LD-PG | 45,3 | 31,2 | 69,00% | |
| 6MP45 | poziom | 34,0 | 26,8 | 78,90% | 81,64% |
| | pion | 36,6 | 26,3 | 71,96% | |
| | LG-PD | 35,9 | 30,9 | 86,05% | |
| | LD-PG | 34,2 | 30,7 | 89,66% | |
| +6VTBN | poziom | 28,5 | 27,5 | 96,35% | 90,98% |
| | pion | 32,0 | 25,7 | 80,15% | |
| | LG-PD | 30,1 | 33,5 | 111,20% | |
| | LD-PG | 30,7 | 23,4 | 76,23% | |

Średnice zmierzone na obrazach terahercowych są w większości przypadków mniejsze niż średnice zmierzone optycznie. Może wynikać to z mniejszej widoczności uszkodzeń w metodzie terahercowej TDS lub ze wspomnianego wyżej rozproszenia promieniowania.

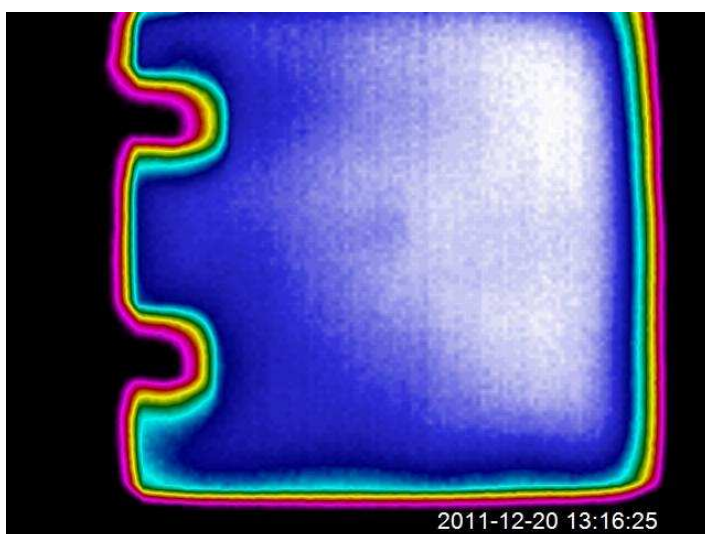
Metoda terahercowa TDS umożliwia wykrywanie uszkodzeń w kompozytach, ale jakość obrazowania jest znacznie lepsza w metodzie optycznej w świetle przechodzącym.

10.6.1.3. Wyniki badań termowizyjnych

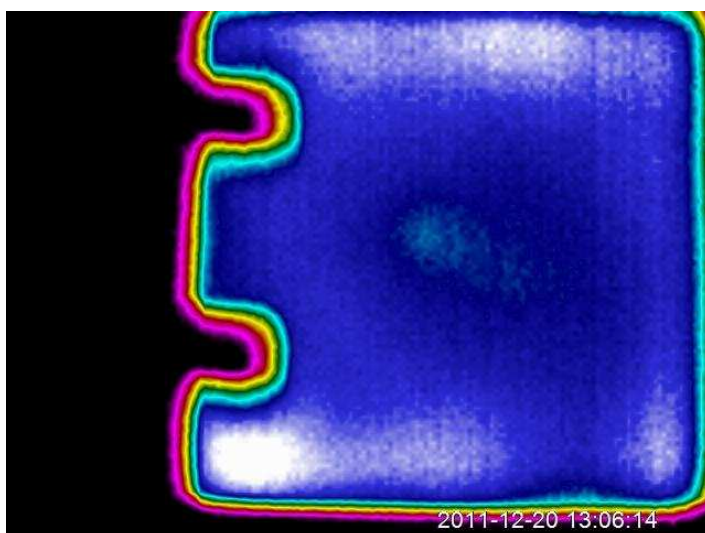
a)



b)



c)



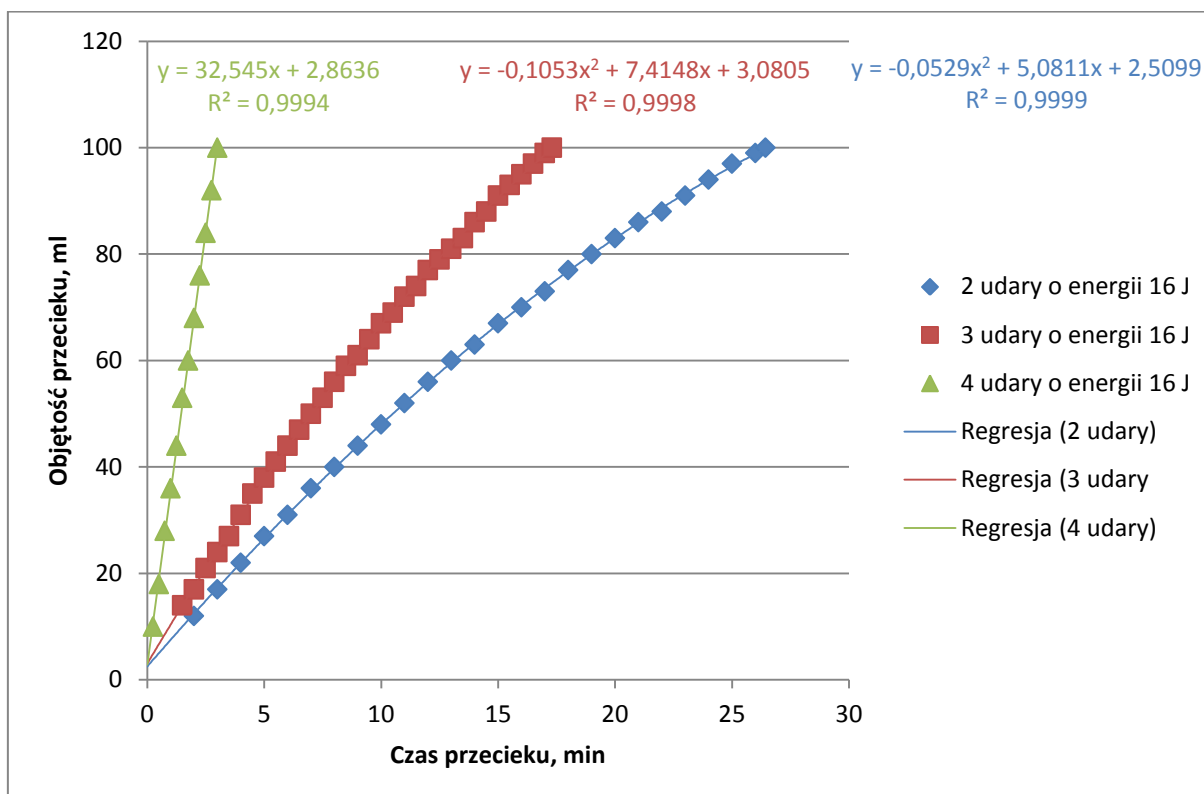
Rys. 121 Obrazy termowizyjne kompozytów uszkodzonych po udarze o energii 16 J: a) 22TJ20, b) 10PR43, c) 6MP45. „Wcięcia” po lewej stronie próbki to cień termiczny uchwytu

Rys. 121 przedstawiają wybrane obrazy termowizyjne uszkodzonych próbek. Słabo widoczna plama korespondująca z uszkodzeniami występuje jedynie na obrazie próbki kompozytu 6MP45. Metoda w takiej postaci nie jest użyteczna w diagnostyce uszkodzeń udarowych kompozytów.

10.6.2. Wyniki próby przecieku wody

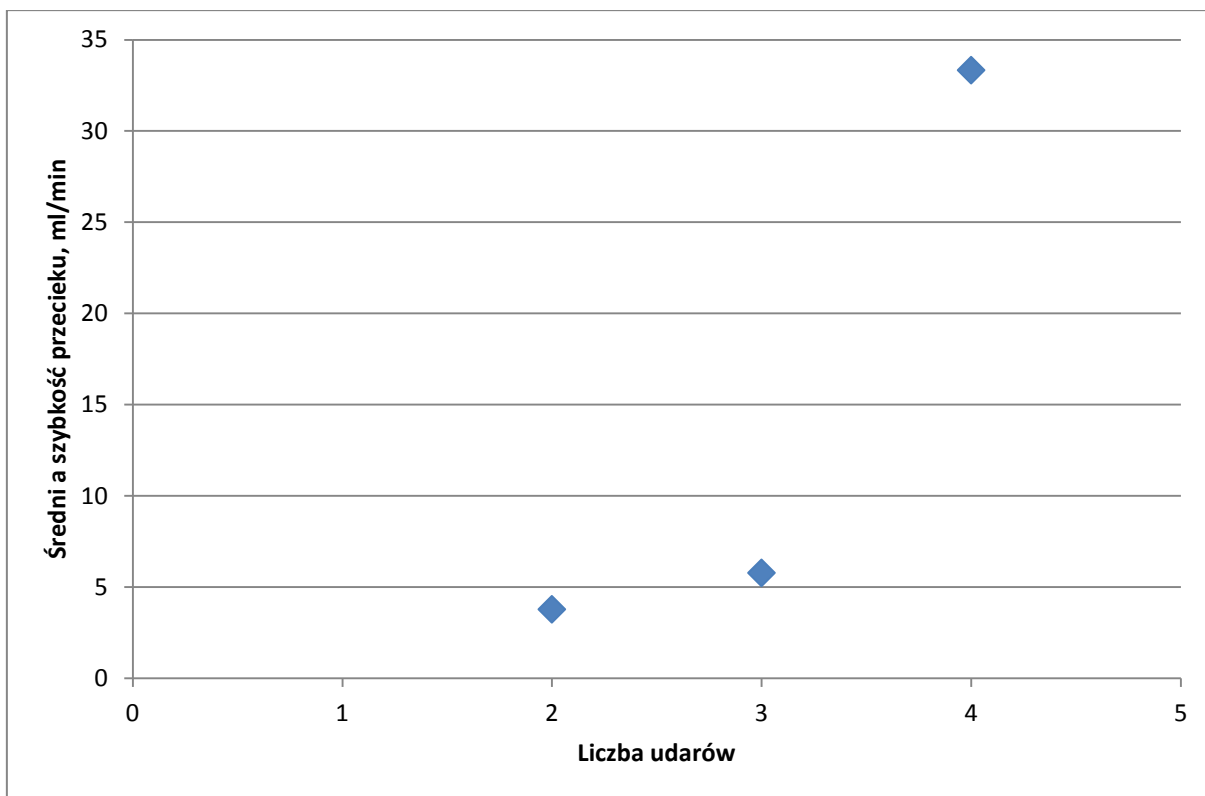
Kompozyty po jednokrotnym udarze nie wykazywały zauważalnego przecieku w próbie krótkoterminowej. Oznacza to, że nawet jeśli w kompozycie powstały skutek udaru szczeliny, to mają one na tyle mały przekrój czynny, że ciśnienie 500 mm H₂O

(milimetrów słupa wody) = 4,905 kPa nie wystarcza do przetłoczenia wody z prędkością, która byłaby zauważalna w krótkim okresie czasu.

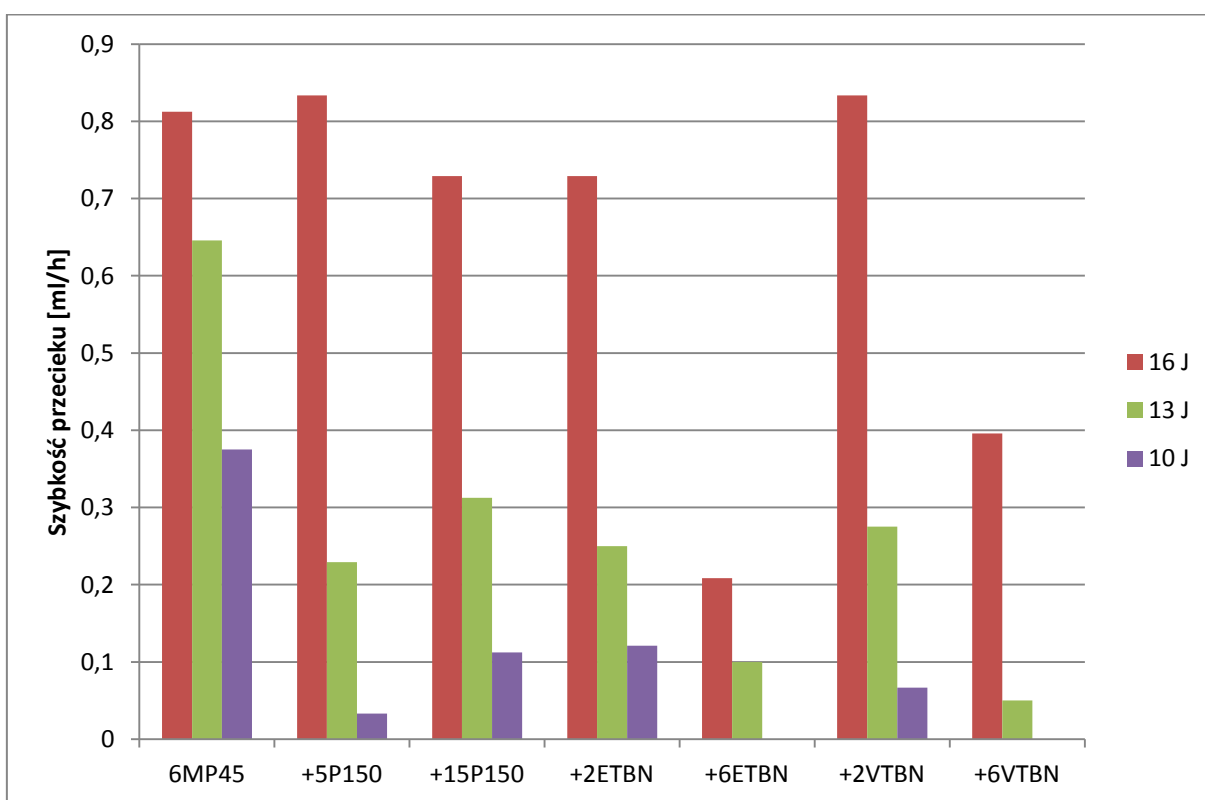


Rys. 122 Wykres objętości przecieku w funkcji czasu dla kompozytu 6MP45 po 2, 3 i 4 uderzeniach

Rys. 122 ilustruje ilość wody, która przeciekła w funkcji czasu dla wzmocnionej maty kompozytu z żywicy bazowej po 2, 3 i 4 uderzeniach. Po jednym uderzeniu brak było przecieku zauważalnego w krótkim okresie czasu. Jak widać, kolejne uderzenia powodują znacznie szybszy przeciek wody. Oznacza to, że uszkodzenia po kolejnych, niepenetrujących uderzeniach są nie tylko bardziej rozległe, ale również poważniejsze. Przyrost ilości wody, która przeciekła przez laminat jest praktycznie liniowa dla kompozytu po 4 uderzeniach. Przy mniejszej liczbie uderzeń zależność ta jest paraboliczna. Rys. 123 ilustruje średnią szybkość przecieku w ml/min dla kompozytu po 2, 3 i 4 uderzeniach. Jak widać, po kolejnych uderzeniach strumień przecieku szybko wzrasta.



Rys. 123 Wykres zależności średniej szybkości przecieku od liczby uderzeń



Rys. 124 Średnia szybkość przecieku wody przez różne kompozyty w próbie długotrwałej, w zależności od energii uderu

Rys. 124 przedstawia średnią szybkość przecieku przez uszkodzone kompozyty w próbie długotrwałej. Urazy o większej energii powodują bardziej poważne uszkodzenia, przez które woda przecieka zdecydowanie szybciej. Poniżej pewnej energii udaru przeciek staje się niezauważalny mimo widocznych uszkodzeń – uszkodzenia te najwyraźniej są „uszczelne”, przynajmniej pod ciśnieniem 500 mm H₂O. Kompozyty wzmocnione tkaninami nie wykazywały zauważalnych przecieków nawet po udarze o energii 16 J. Dodatki modyfikujące zauważalnie wpływają na ograniczenie wielkości przecieku, a co za tym idzie na powagę uszkodzeń. Wpływ ten rośnie wraz z rosnącą zawartością modyfikatora. Wpływ modyfikacji ciekłymi kauczukami reaktywnymi jest większy niż wpływ modyfikacji żywicą elastyczną. Te obserwacje wydają się być interesujące dla budowy, głównie wojskowych, jednostek pływających.

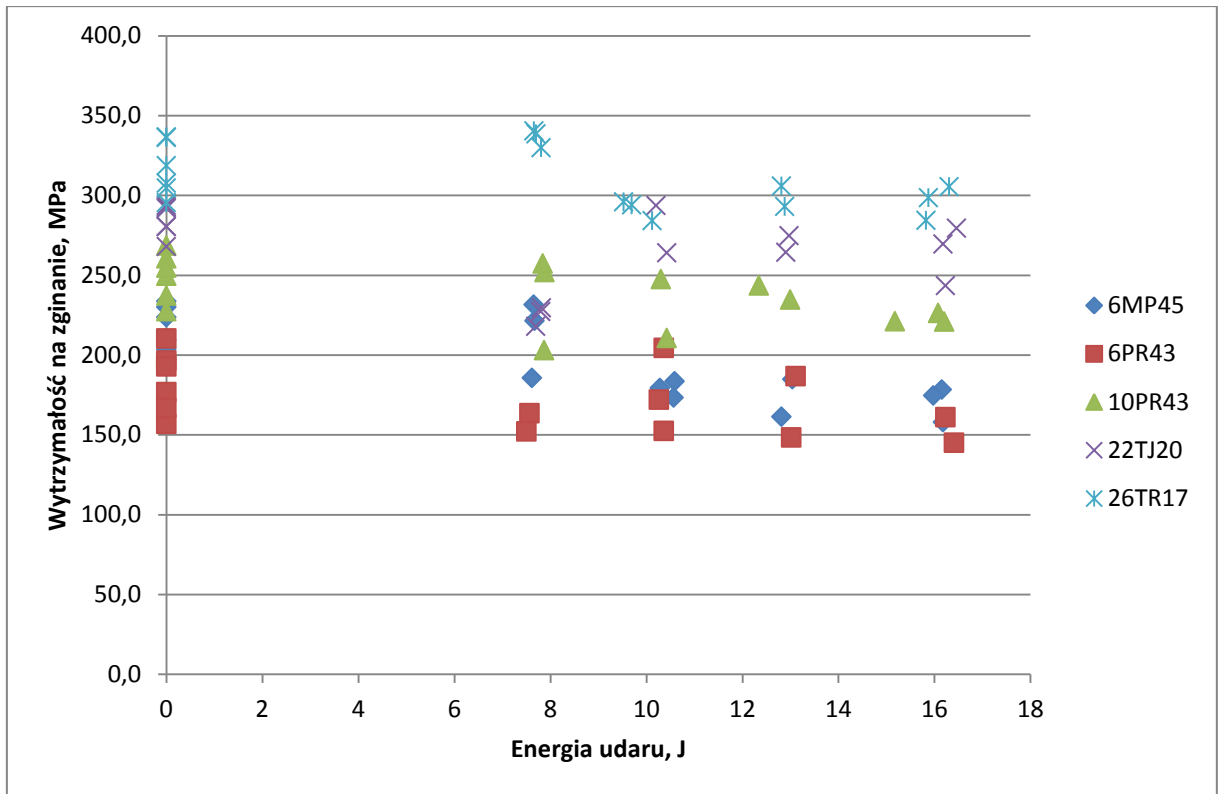
10.6.3. Wytrzymałość pozostała

Można by oczekiwać, że będzie istnieć korelacja między wytrzymałością pozostałą próbek a energią udaru i powierzchnią uszkodzeń. Tabela 14 prezentuje współczynniki korelacji dla takich zależności przy tradycyjnym traktowaniu wytrzymałości pozostałej jako pozornej wytrzymałości całych próbek. Jako statystycznie istotne można traktować współczynniki powyżej 0,5. Zaledwie około połowy zależności jest statystycznie istotna, a żadna nie jest wyraźna (współczynniki korelacji $\ll 0,9$). Generalnie jednak widoczne jest, że wytrzymałości pozostałe są ujemnie skorelowane z energią udaru i powierzchnią obszaru uszkodzonego. Jako ilustracja mogą posłużyć również rys. 125-129.

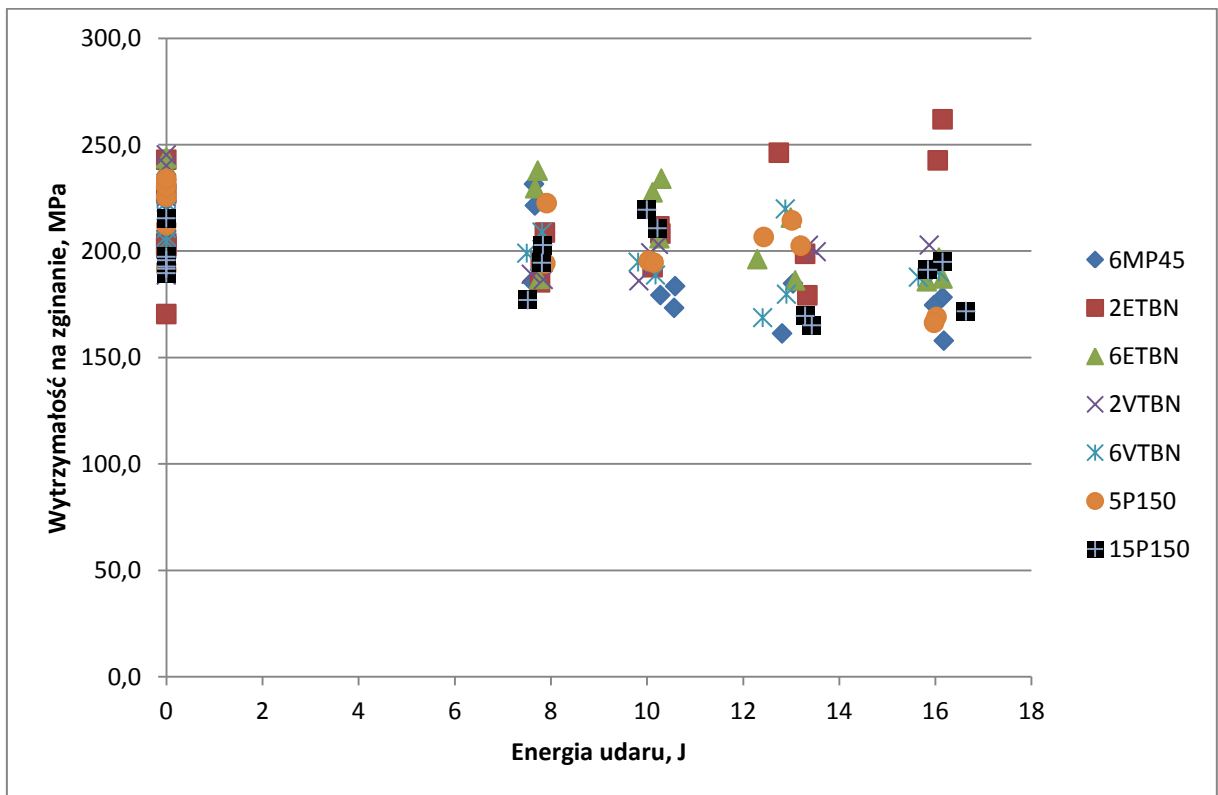
Tabela 14

Współczynniki korelacji dla zależności pozornej wytrzymałości pozostałej całych próbek od energii udaru i powierzchni pola uszkodzeń, dla poszczególnych kompozytów

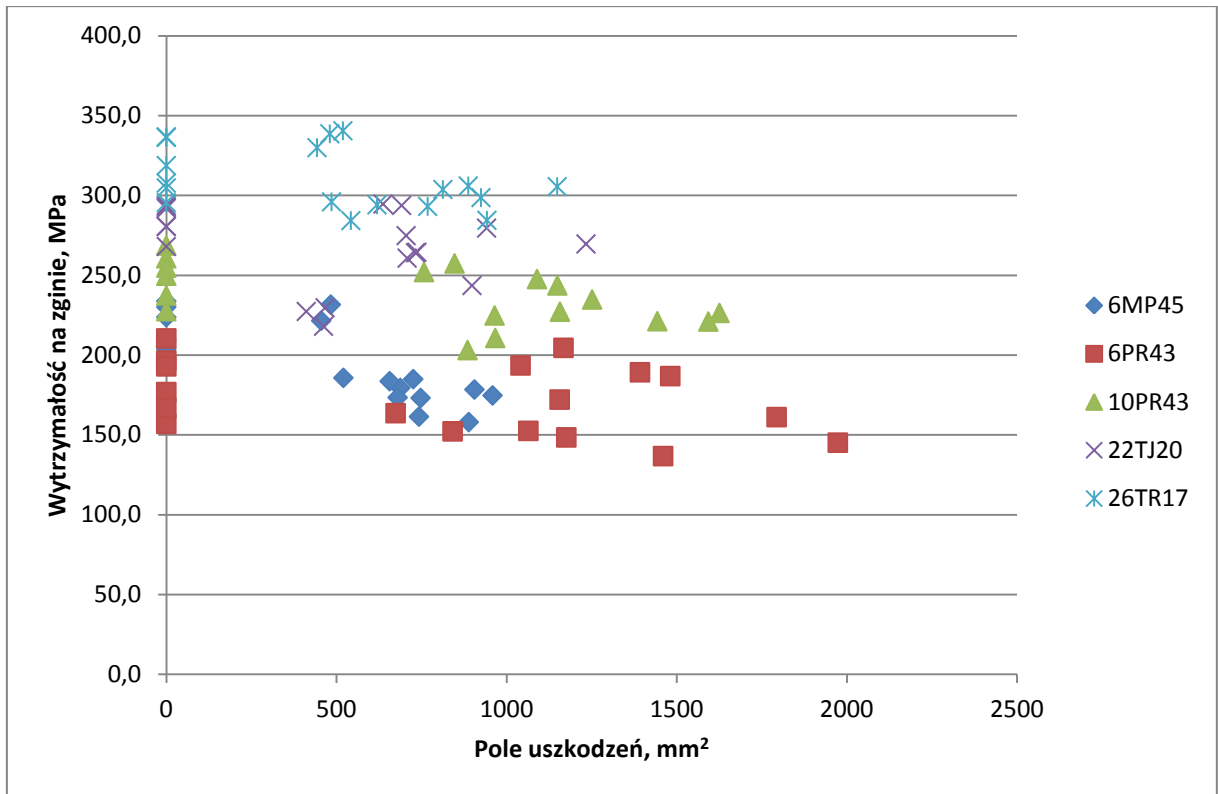
| | Energia | Powierzchnia |
|---------|----------------|---------------------|
| 26TR17 | -0,446074 | -0,395598 |
| 22TJ20 | -0,328852 | -0,277298 |
| 10PR43 | -0,522476 | -0,525648 |
| 6PR43 | -0,449089 | -0,417903 |
| 6MP45 | -0,770865 | -0,770530 |
| +5P150 | -0,698748 | -0,722445 |
| +15P150 | -0,362698 | -0,361656 |
| +2ETBN | 0,279772 | 0,250772 |
| +6ETBN | -0,650438 | -0,639219 |
| +2VTBN | -0,525589 | -0,527848 |
| +6VTBN | -0,687472 | -0,663105 |



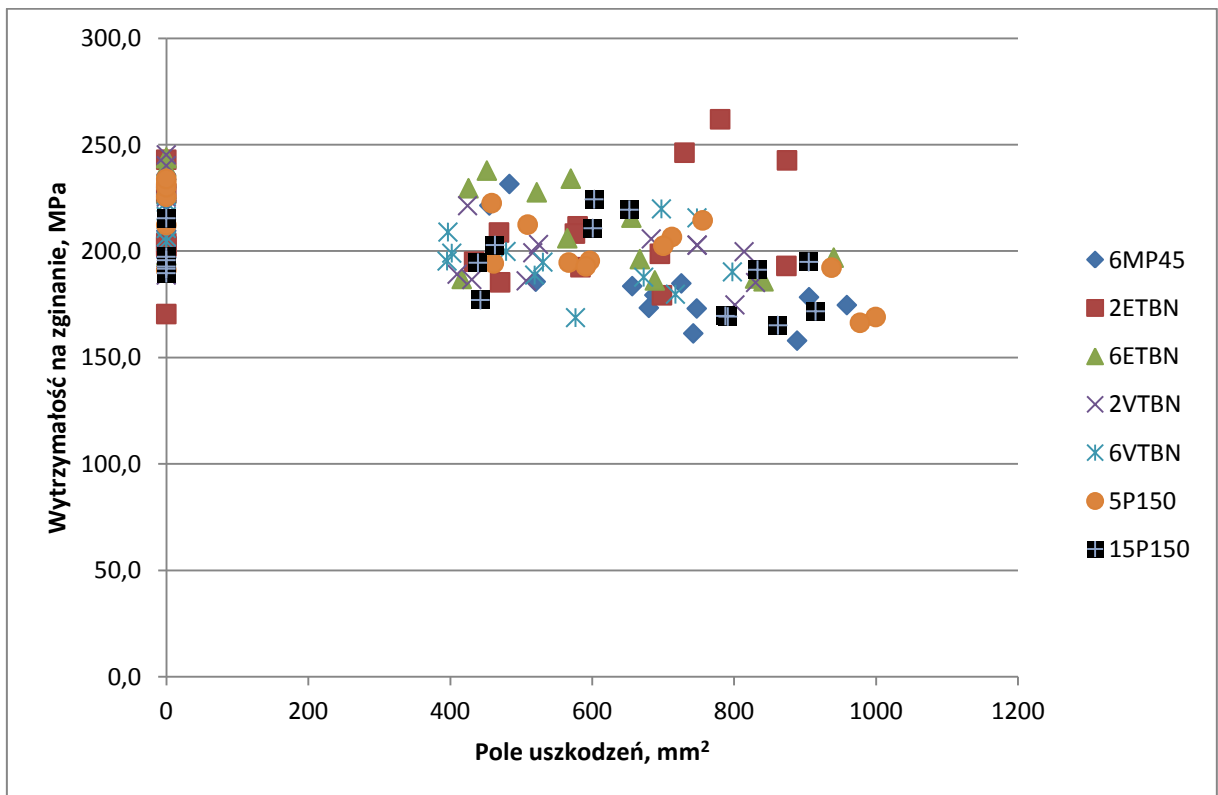
Rys. 125 Wytrzymałości na zginanie całych próbek w funkcji energii udaru kompozytów z różnymi wzmocnieniami



Rys. 126 Wytrzymałości na zginanie całych próbek w funkcji energii udaru kompozytów z różnymi modyfikacjami matrycy

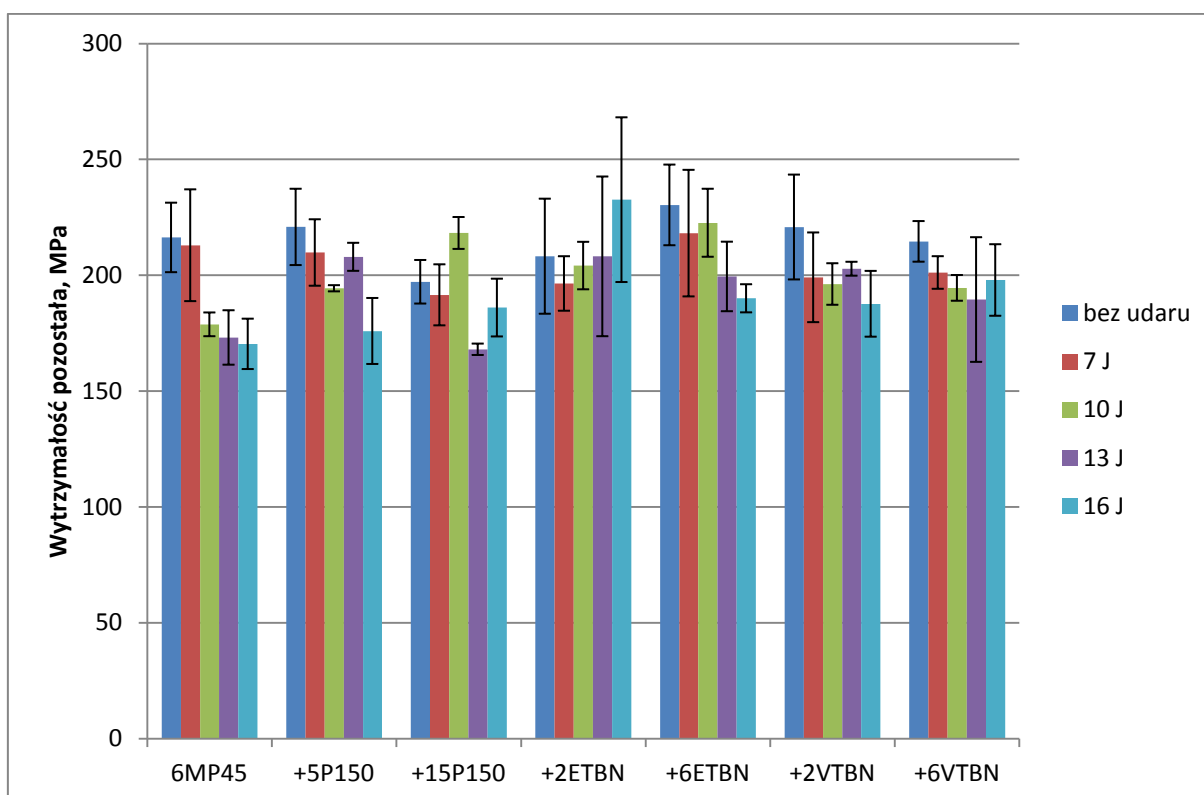


Rys. 127 Wytrzymałości na zginanie całych próbek w funkcji powierzchni pola uszkodzeń kompozytów z różnymi wzmocnieniami

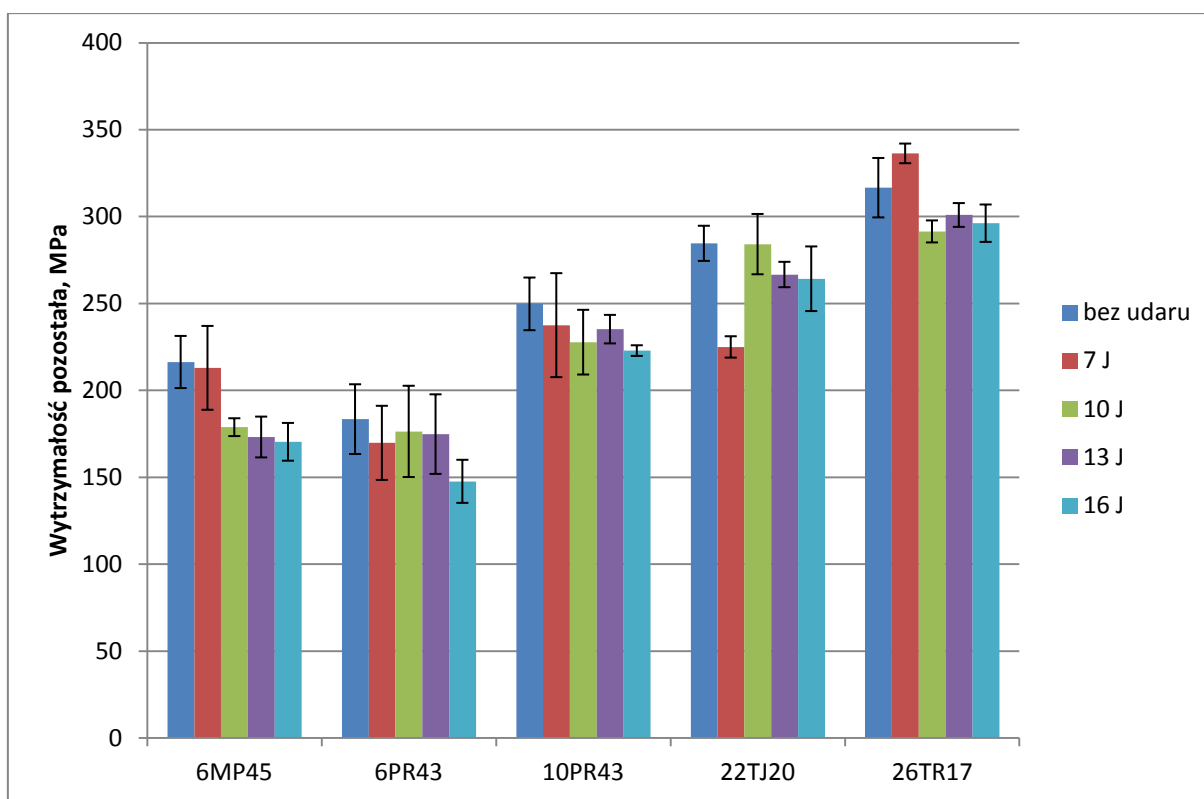


Rys. 128 Wytrzymałości na zginanie całych próbek w funkcji powierzchni pola uszkodzeń kompozytów z różnymi modyfikacjami matrycy

Jedną z przyczyn niedostatków uzyskiwanych zależności jest mała liczebność próby na każdym poziomie energii uderu (3 próbki). Użycie n -razy większej ilości próbek przy każdej energii uderu wymagałoby zwielokrotnienia ilości materiałów do badań niemal n -krotnie. Biorąc pod uwagę, że potrzeby finalnej serii badań wytworzono ok. 100 kg kompozytów, zwielokrotnienie tej liczby prowadziłoby do przekroczenia możliwości finansowo-logistycznych w ramach tej pracy. Mimo to, po przedstawieniu wyników w postaci średnich wytrzymałości pozostałych dla poszczególnych poziomów energii, można uzyskać obraz o pewnej czytelności – rys. 129.



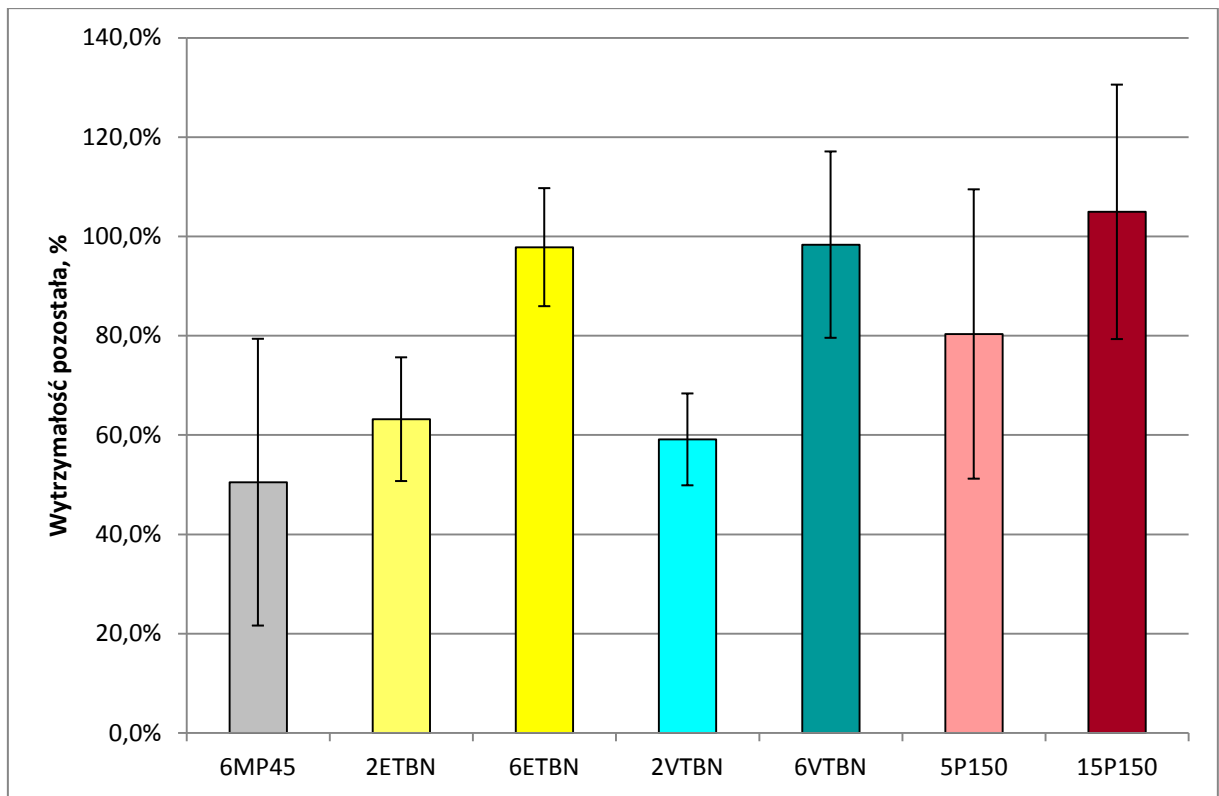
Rys. 129 Wytrzymałości pozostałe całych próbek kompozytów z różnymi modyfikacjami matrycy po uderze o różnych poziomach energii



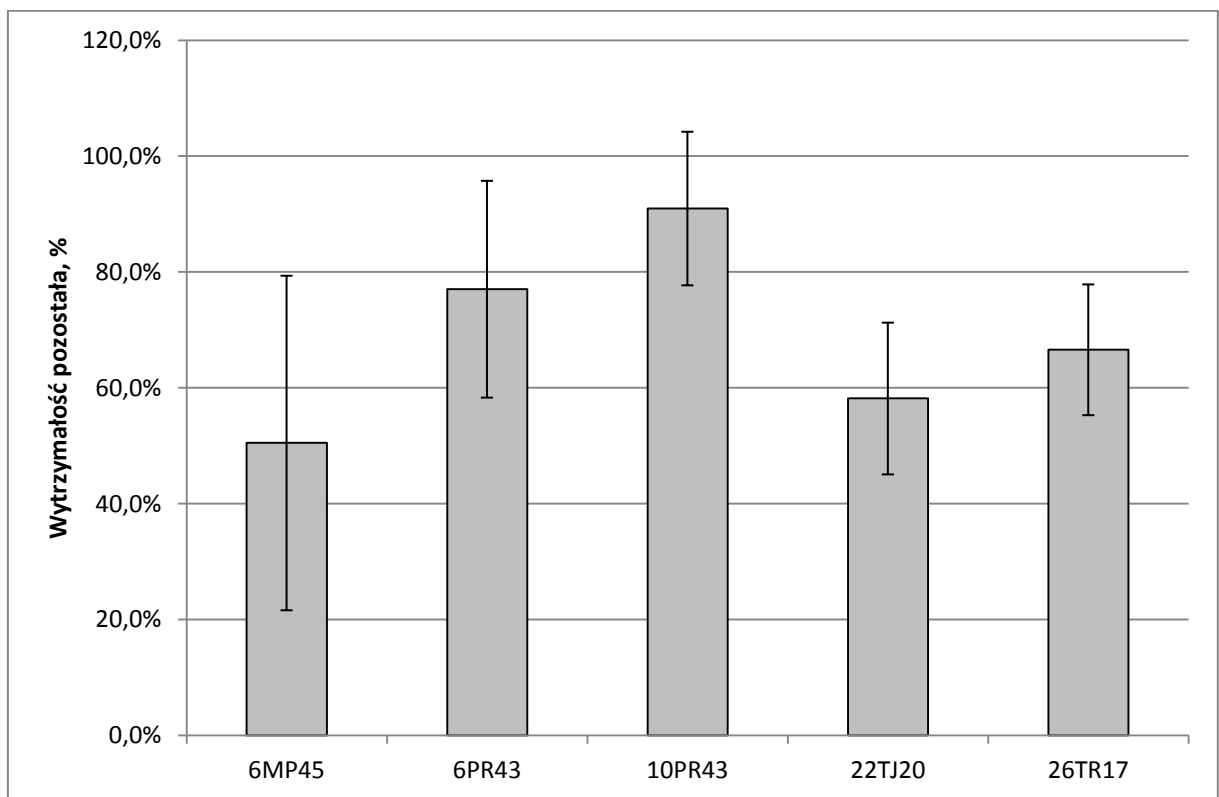
Rys. 130 Wytrzymałości pozostałe całych próbek kompozytów z różnymi wzmocnieniami po udarze o różnych poziomach energii

Na rys. 130 można dostrzec pewne naturalne zależności. Wytrzymałości poudarowe próbek generalnie spadają wraz z rosnącą energią udaru. Spadek ten dla kompozytów z matrycą modyfikowaną wydaje się być mniejszy niż dla kompozytu z żywicą bazową. Widoczne są jednak dość liczne wyniki rozbieżne, a przedziały ufności są porównywalne z różnicami między średnimi. Jest to efekt, jak już wspomniano, niewielkiej liczby próby.

Zaproponowany model obliczania wytrzymałości pozostałej dla samego obszaru uszkodzonego okazuje się być jeszcze bardziej wrażliwy na liczebność próby. Jeśli natomiast zwielokrotnić liczebność próby ograniczając się do jednego poziomu energii udaru i uśrednić wartości, można uzyskać czytelne wyniki – takie, jak na rys. 131-133.



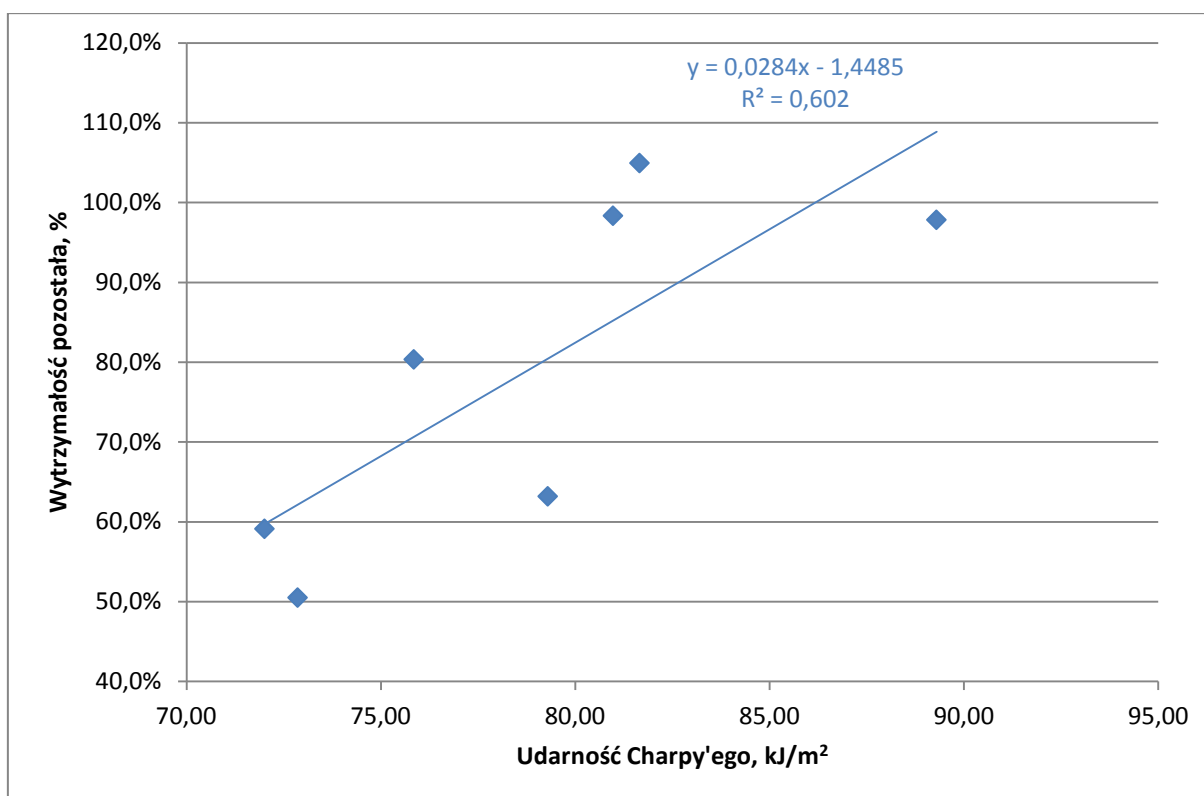
Rys. 131 Uśrednione procentowe wytrzymałości pozostałe obszaru uszkodzonego po udarze o energii średniej 11,5 J kompozytów z różnymi modyfikacjami matrycy



Rys. 132 Uśrednione procentowe wytrzymałości pozostałe obszaru uszkodzonego po udarze o energii średniej 11,5 J kompozytów z różnymi wzmocnieniami

Rys. 131 pokazuje wyraźne zależności wytrzymałości poudarowej uszkodzonego obszaru od rodzaju i ilości dodatków modyfikujących. Im większa zawartość modyfikatora, tym wyższa wytrzymałość pozostała – dotyczy to wszystkich trzech substancji modyfikujących. Przy największych zawartościach dodatków obszar uszkodzony ma praktycznie taką samą wytrzymałość, jak kompozyt nieuszkodzony.

Wytrzymałość pozostała obszaru uszkodzonego zależy również silnie od rodzaju wzmocnienia (rys. 132). Kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową PR43, przy takiej samej zawartości wzmocnienia jak kompozyt wzmocniony matą pętlkową, ma od niego wyraźnie wyższą wytrzymałość pozostałą. Kompozyt wzmocniony tkaniną rovingową PR43 o większej zawartości wzmocnienia wykazuje większą wytrzymałość pozostałą niż kompozyt z mniejszą zawartością wzmocnienia. Kompozyty wzmocnione grubą tkaniną rovingową PR43 wykazują wyższe wytrzymałości pozostałe od kompozytów wzmocnionych cieńszymi tkaninami TR17 i TJ20. Spośród tkanin cienkich, tkanina rovingowa wykazuje wyższą wytrzymałość pozostałą niż tkanina z jedwabiu szklanego.



Rys. 133 Korelacja między procentową wytrzymałością pozostałą kompozytów wzmocnionych matą pętlkową a udarnością Charpy'ego tych kompozytów. Współczynnik korelacji $r = 0,775916$

Rys. 133 ilustruje korelację między procentową wytrzymałością pozostałą kompozytów wzmocnionych matą pętlkową z różnymi modyfikacjami matrycy a udarnością Charpy'ego tych kompozytów (takiej korelacji dla kompozytów wzmocnionych tkaninami nie

można było sporządzić, gdyż nie uległy one złamaniu w próbie Charpy'ego z użyciem młota o energii 5,5 J, którym dysponowano). Wyraźnie widoczne jest nieprzypadkowe ułożenie punktów. Wyznaczyć można równanie liniowej zależności regresyjnej. Współczynnik korelacji wynoszący 0,775916 potwierdza istnienie zauważalnej, choć nie ścisłej korelacji. Pozwala to jednak na szacowanie wpływu modyfikacji matrycy na wytrzymałość pozostałą kompozytów posługując się znormalizowaną metodą badania udarności wg Charpy'ego.

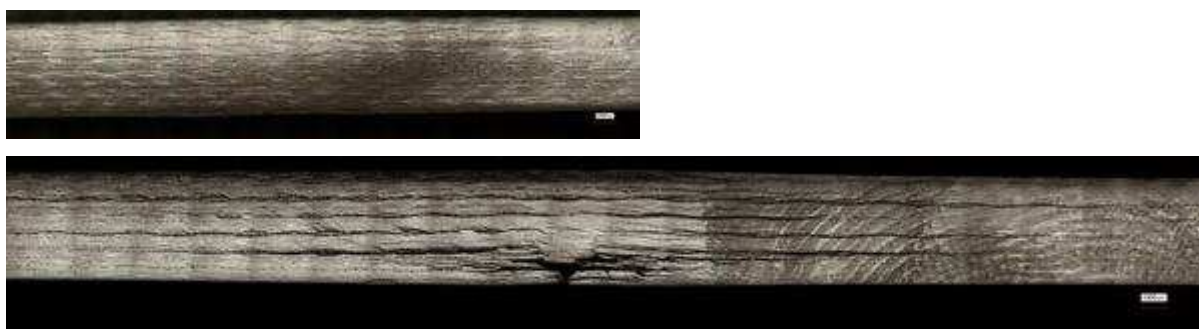
Obszary uszkodzone kompozytów nie są więc eliminowane z przenoszenia obciążeń. Po udarze nadal zachowują istotny ułamek pierwotnej wytrzymałości na zginanie – od 50 do nawet ok. 100% w przypadku badanych kompozytów. Można oczekiwać, że przy większych energiach wartość ta ulega zmniejszeniu.

10.6.4. Mikroobrazy uszkodzeń poudarowych

Rys. 134 Fotografie przekrojów poprzecznych przez obszary uszkodzone poszczególnych kompozytów: a) 26TR17, b) 22TJ20, c) 10PR43, d) 6PR43, e) 6MP45, f) +5P150, g) +15P150, h) +2ETBN, i) +6ETBN, j) +2VTBN, k) +6VTBN. Próbki po uderze o energii 7 J (po lewej) i 16 J (po prawej). Uderzenie od góry rysunku.

Na rys. 134 przedstawiono fotografie przekrojów poprzecznych przez centra obszarów uszkodzonych poszczególnych kompozytów, przy dwóch różnych energiach. Uszkodzenia nasycone zostały barwnymi penetrantami w celu uwidocznienia uszkodzeń. Fotografie potwierdzają, że rozległość uszkodzeń w kompozytach wzmocnionych matą jest mniejsza, niż w kompozytach wzmocnionych tkaninami, zwłaszcza grubą tkaniną PR43. Wyraźnie widoczny jest stożkowy kształt przestrzeni uszkodzeń. Delaminacje widoczne są w postaci poziomych pasów o intensywnym kolorze. Widoczne są one zwłaszcza w kompozytach wzmocnionych tkaninami – współgra to z wynikami wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe. Kompozyty wzmocnione wieloma warstwami cienkich tkanin – 26TR17 i 22TJ20 – wykazują mniej delaminacji niż liczą warstw. Delaminacje występują co n-tą warstwę – współgra to z wcześniejszymi wnioskami o małych naprężeniach ścinających między indywidualnymi warstwami w takich kompozytach.

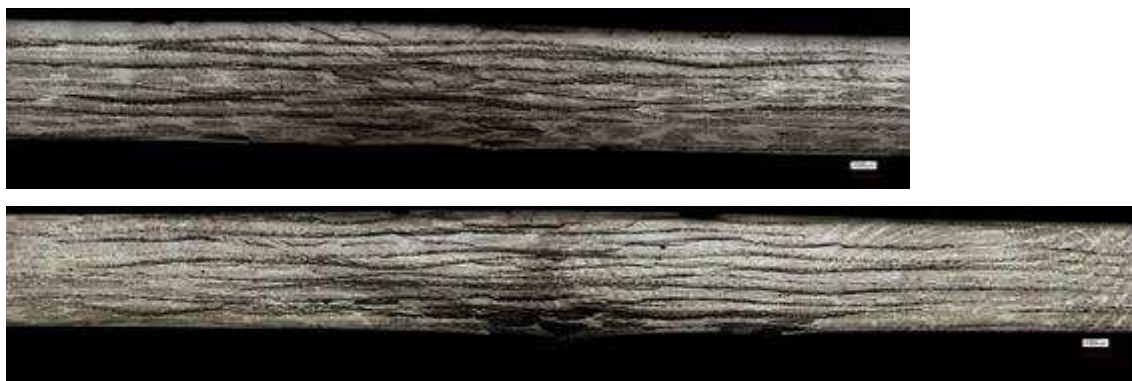
W wielu przypadkach w centralnej części przestrzeni uszkodzeń, blisko strony przeciwnej do uderzenia widoczny jest „czop” mniej uszkodzony niż materiał go otaczający. Wydaje się, że ów czop został w wyniku udaru przemieszczony jako całość.



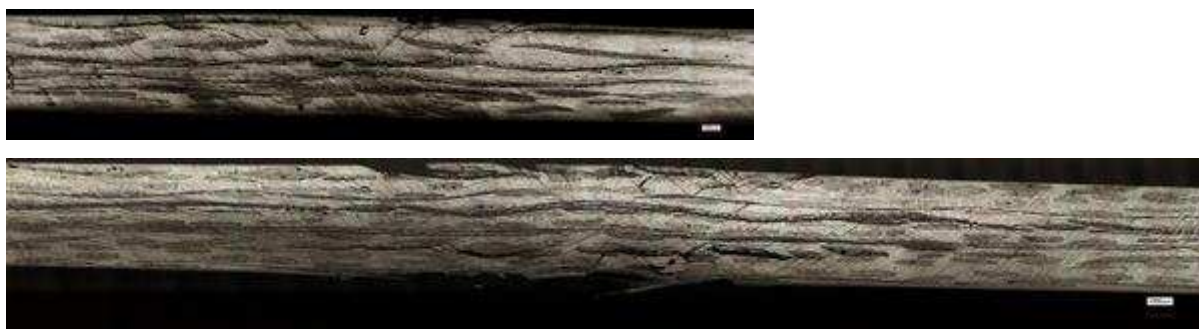
Rys. 135 Mikrografie zglądów kompozytu 26TR17 po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



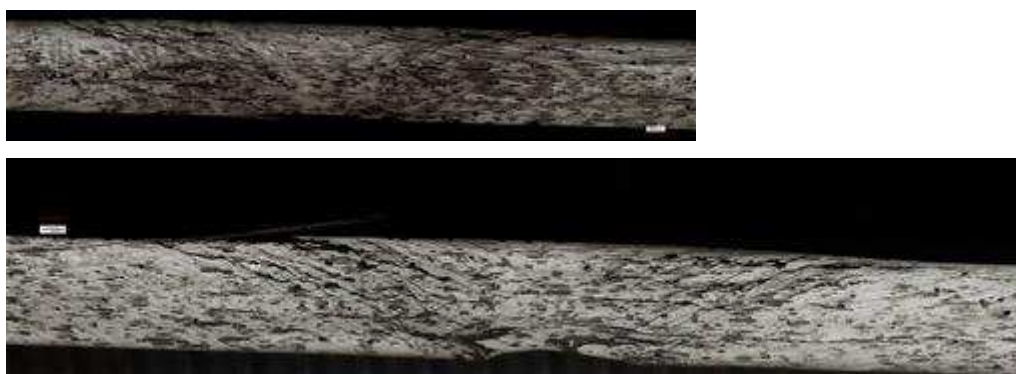
Rys. 136 Mikrografie zglądów kompozytu 22TJ20 po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



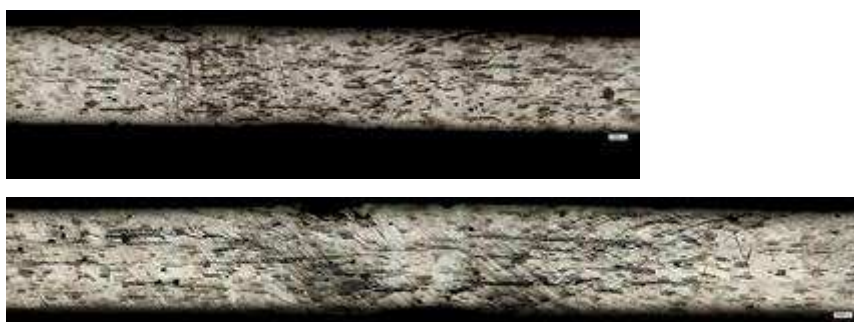
Rys. 137 Mikrografie zglądów kompozytu 10PR43 po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



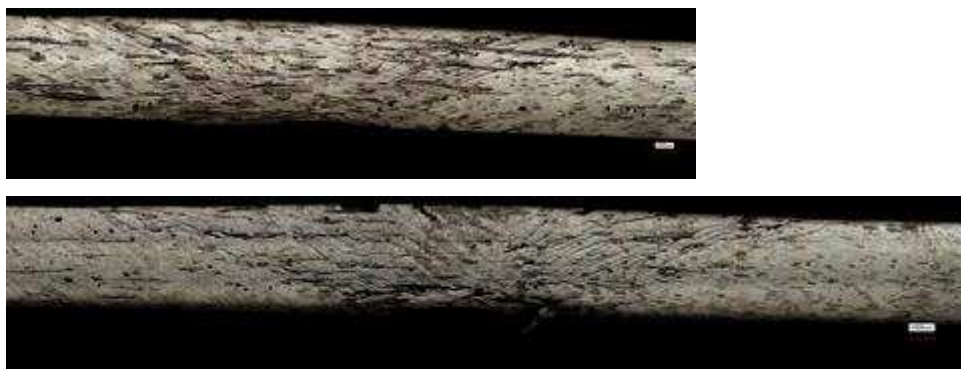
Rys. 138 Mikrografie zglądów kompozytu 6PR43 po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



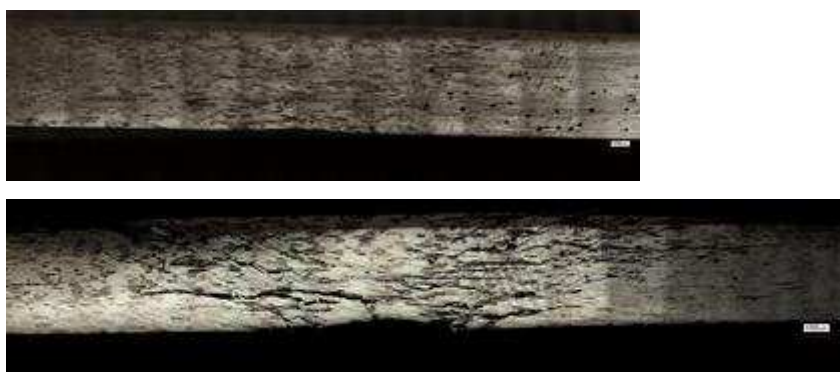
Rys. 139 Mikrografie zglądów kompozytu 6MP45 po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



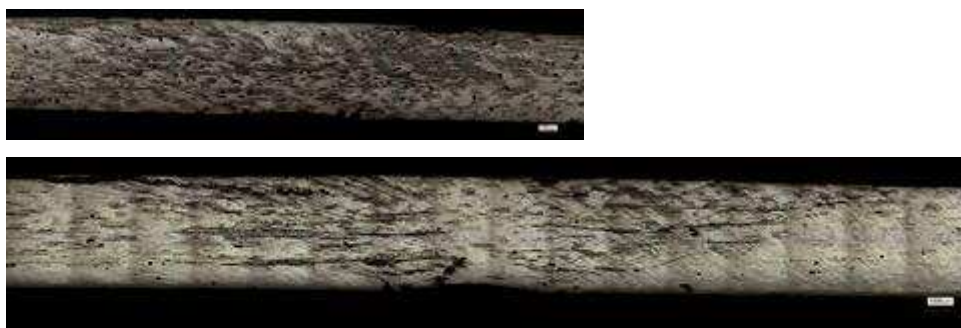
Rys. 140 Mikrografie zglądów kompozytu +5P150 po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



Rys. 141 Mikrografie zglądów kompozytu +15P150 po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



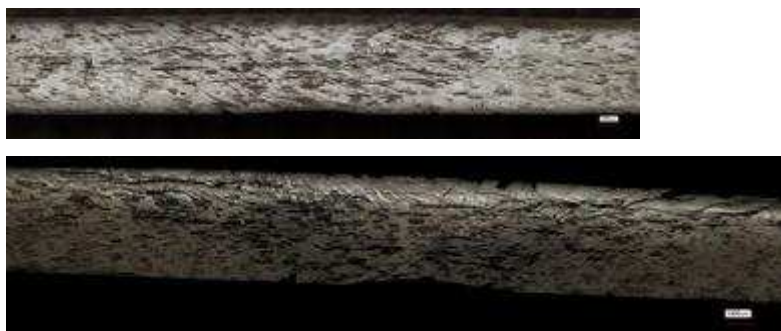
Rys. 142 Mikrografie zglądów kompozytu +2ETBN po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



Rys. 143 Mikrografie zglądów kompozytu +6ETBN po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



Rys. 144 Mikrografie zglądów kompozytu +2VTBN po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)



Rys. 145 Mikrografie zglądów kompozytu +6VTBN po udarze o energii 7 J (u góry) i 16 J (u dołu)

Rys. 135-145 przedstawiają obrazy mikroskopowe zglądów przekrojów obszarów uszkodzonych w wyniku udaru. Wyraźnie widoczne delaminacje i stożkowy kształt uszkodzeń. Zauważyć można, że w kompozytach wzmocnionych tkaninami dominują poziome pęknięcia delaminacyjne. Natomiast w kompozytach wzmocnionych matą, główne pęknięcia idą skośnie do płaszczyzny warstw, równoległe do powierzchni bocznej stożka uszkodzeń. Tłumaczy to, dlaczego kompozyty wzmocnione matą wykazywały przeciek wody podczas gdy kompozyty wzmocnione tkaninami – nie. W miejscu uderzenia impaktora znajduje się wyraźny krater. Pod kraterem w części kompozytów występuje obszar mało uszkodzony, odpowiadający „czopowi” widocznemu, jak wspomniano wyżej, na fotografiach. Wiele wskazuje na to, że część kompozytu bezpośrednio pod miejscem trafienia przemieszczała się w czasie udaru jako całość względem reszty materiału. Na granicy obszaru przemieszczającego się występowały naprężenie ścinające prowadzące do powstawania ukośnych pęknięć.

11. Wnioski i podsumowanie

- Praca objęła bardzo szeroki zakres poliestrowo-szklanych materiałów kompozytowych (różny typ wzmocnienia, różne modyfikacje żywic poliestrowych). Kompozyty te poddano zarówno quasi-statycznym badaniom mechanicznym jak i różnorodnym badaniom udarowym, a także badaniom poudarowych właściwość kompozytów i charakteru uszkodzeń. W literaturze brak tak szerokiego ujęcia badań udarowych kompozytów poliestrowo-szklanych.
- Zaprojektowane i zbudowane we własnym zakresie „działo pneumatyczne” działało w pełni sprawnie i pozwalało na precyzyjne ustalenie prędkości pocisków oraz dokładne trafianie w środek badanych próbek płyt.
- Uzyskane informacje pozwalają na dokonanie oceny wpływu różnych modyfikacji żywicy poliestrowej oraz różnych struktur wzmocnienia szklanego na właściwości kompozytów poliestrowo-szklanych, przede wszystkim właściwości udarowe przy różnych reżimach prędkości udaru, ale również na statyczne właściwości mechaniczne. Wykazano, że wielkość pola uszkodzeń i wytrzymałość pozostała, w zależności od struktury kompozytu i materiałów jego matrycy, mogą być różne i niezależne od siebie.
- Potwierdzona została (w stosunku do literatury) liniowa zależność powierzchni obszaru uszkodzonego pod wpływem udaru od energii udaru we wszystkich rodzajach badanych kompozytów, tak o różnym typie wzmocnienia jak i o różnych modyfikacjach żywicy poliestrowej. Uzyskane współczynniki korelacji liniowej dla tej zależności są bliskie jedności.
- Porównując uszkodzenia po udarze szybkim kompozytów o różnym wzmocnieniu stwierdzono, że występuje wyraźna odwrotna zależność między rozległością uszkodzeń a wytrzymałością pozostałą. Takiej zależności nie odnotowano dotąd w literaturze. Kompozyty wzmocnione matą pętlicową wykazują mniejszy rozmiar pola uszkodzeń, natomiast kompozyty wzmocnione tkaninami rovingowymi wykazują lepszą wytrzymałość pozostałą. Kompozyty wzmocnione cienkimi tkaninami wykazują mniejszą rozległość uszkodzeń, ale również mniejszą wytrzymałość pozostałą niż wzmocnione tkaninami grubymi.
- Dostrzegalne są różnice w charakterze uszkodzeń powstających w kompozycie pod wpływem udaru. Kompozyty wzmocnione tkaninami wykazują skłonność do pęknięć delaminacyjnych pod wpływem udaru, kompozyty wzmocnione matą – do ukośnych pęknięć. Tłumaczy to stwierdzony w tej pracy brak przecieków wody przez kompozyty

wzmocnione tkaninami. Brak jest dostrzegalnej korelacji między tą tendencją a wytrzymałością na ścinanie międzywarstwowe oznaczoną metodą zginania krótkiej belki – kompozyty wzmocnione matą wykazywały wartości wytrzymałości na ścinanie międzywarstwowe pośrednie między wzmocnionymi cienkimi a grubymi tkaninami.

- Dodatek zarówno żywicy elastycznej jak i obu stosowanych ciekłych kauczuków reaktywnych zmniejsza rozmiar pola uszkodzeń oraz podwyższa wytrzymałość pozostałą kompozytów. Poprawa wytrzymałości pozostałej w kompozytach z matrycą modyfikowaną kauczukami ma miejsce pomimo zmniejszenia powierzchni pola uszkodzeń, czyli inaczej niż w przypadku kompozytów z różnym wzmocnieniem. Jest to niezgodne z przewidywaniem. Zmniejszenie powierzchni pola uszkodzeń wskazuje, że energia udaru absorbowana jest w mniejszej objętości materiału, a więc większa jest gęstość absorbowanej energii. Mimo większej gęstości energii, uszkodzenia w matrycach modyfikowanych są mniej drastyczne niż w matrycy bazowej. Obserwuje się również zmniejszenie całkowitych przekrojów powstających pęknięć, co ilustrują próby przecieku wody. Obserwacja ta współgra z wyżej podanym stwierdzeniem. Przeprowadzone badania wskazują również, że już niewielki dodatek środka modyfikującego może znacząco poprawić odporność na kruche pękanie (toughness), jak również udarność materiału. Poprawa ta w przypadku modyfikacji kauczukami zachodzi bez istotnego pogorszenia pozostałych badanych parametrów wytrzymałościowych, zwłaszcza wytrzymałości i sztywności przy zginaniu. Poprawa udarności obserwowana przy modyfikacji kauczukiem ETBN przeczy niektórym doniesieniom literaturowym [210, 227] o braku takowego wpływu ciekłych kauczuków reaktywnych.
- Badania wytrzymałości pozostałej są bardzo czułe na liczebność próby. Aby uzyskać statystycznie znaczące wyniki, potrzebna jest znaczna ilość próbek. Mnożenie niezbędnej liczby próbek razy kilka poziomów energii udaru prowadzi do ogromnego zapotrzebowania na materiały do badań. Czułość na liczebność prób jest jeszcze bardziej zauważalna dla zaproponowanej metody wyznaczania wytrzymałości pozostałej samego obszaru uszkodzonego. Tym niemniej po zapewnieniu minimalnej wystarczającej liczebności próby metoda ta wykazuje wyraźną korelację wyników z udarnością Charpy'ego tych samych kompozytów wzmocnionych matą pętlicową z różnymi modyfikacjami matrycy. Pozwala to na założenie, że znormalizowana próba udarności na młocie Charpy'ego może stanowić informację o wytrzymałości pozostałej obszaru kompozytu uszkodzonego udarowo.

- Opracowano i wprowadzono nową metodę określania wytrzymałości pozostałej obszar uszkodzonego wskutek udaru. Takich danych brak w literaturze. Posługując się metodą szacowania wytrzymałości pozostałej samego obszaru uszkodzonego wykazano, że obszar uszkodzony kompozytu może przenosić od 50 nawet do ok. 100% obciążeń mechanicznych materiału wyjściowego. Obszar uszkodzony może być również odporny na kolejne udary w zależności od składu i struktury kompozytu oraz energii udaru, co zostało tu wykazane eksperymentalnie (przeprowadzono 4-8 kolejnych uderzeń).
- Uzyskane dane pozwalają na wybór najlepszych modyfikacji matrycy poliestrowej i struktury wzmocnienia kompozytu pod kątem odporności udarowej bez znaczącego pogorszenia innych właściwości mechanicznych. Za najlepszy modyfikator pod względem właściwości udarowych można uznać ciekły kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy z winylowymi grupami końcowymi (VTBN) w ilości 3 części na 100 części żywicy. Kompozyty wykonane z jego udziałem wykazują najmniejsze pole uszkodzeń oraz udarność i wytrzymałość w grupie najwyższych wartości. Ciekły kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy z epoksydowymi grupami końcowymi (ETBN) niewiele mu ustępuje – wpływ ETBN-u na wielkość pola uszkodzeń kompozytu jest mniejszy, ale kompozyty z jego udziałem wykazują nieco wyższą udarność Charpy'ego oraz statyczne właściwości mechaniczne. Modyfikacje żywicą elastyczną natomiast nie zmniejszały pola uszkodzeń, nieznacznie poprawiały udarność i prowadziły do obniżenia właściwości mechanicznych. Za najlepsze wzmocnienie pod względem zestawu badanych właściwości uznać trzeba cienką (170 g/m^2) tkaninę rovingową.
- Ciekłe kauczuki reaktywne i żywica elastyczna powodowały ok. dwukrotny wzrost lepkości i ok. dwukrotne wydłużenie czasu sieciowania w stosunku do żywicy bazowej. Jednakże oznaczona w pracy zwilżalność wzmocnienia szklanego (mata) nie uległy istotnemu pogorszeniu. Nie wystąpiły również żadne trudności w formowaniu płyt metodą RTM.
- Nie powiodły się próby zastąpienia ciekłych kauczuków reaktywnych ich tańszymi odpowiednikami. Kauczuki stałe produkcji krajowej, stosowane w przetwórstwie gumy, w dostępnej handlowo postaci nie nadają się do modyfikacji żywic poliestrowych ze względu na brak mieszalności z poliestrem. Nie jest również możliwa ich degradacja termiczna w celu poprawy kompatybilności ze względu na wulkanizację, jakiej ulegają, prawdopodobnie ze względu na zawarte zanieczyszczenia. Wydaje się, że w procesie

produkcji możliwe byłoby prawdopodobnie zsyntezowanie kauczuków stałych o odpowiedniej kompatybilności z żywicami poliestrowymi.

- Pole uszkodzeń wyznaczone metodą terahercową było o ok. 20% mniejsze niż określone metodą optyczną (przeświecania). Metoda optyczna wydaje się więc być bardziej przydatną do celów badawczych. Metoda terahercowa może jednak być stosowana w przypadku kompozytów nieprzepuszczających światła oraz ewentualnie, przy odpowiednio przenośnej konstrukcji urządzenia, do badań nieniszczących istniejących konstrukcji. Metoda terahercowa pozwala na wglębne badanie stanu materiału kompozytowego.
- Wykonane obserwacje mikroskopowe wykazały interesujące zjawiska w morfologii żywic poliestrowych modyfikowanych ciekłymi kauczukami reaktywnymi. Kauczuki, wytrącając się w czasie sieciowania, wchłaniają najprawdopodobniej styren z otaczającej matrycy. Objętości powstałych wydzielen są kilkukrotnie większe niż objętości wprowadzonego kauczuku. Przy zaledwie 5 cz. nst. kauczuku objętość fazy wydzielonej przekracza 20% objętości matrycy żywicznej w kompozycie. Dalsze zwiększanie dodatku kauczuku może prowadzić do struktury o pogorszonych właściwościach mechanicznych. Przy dużym dodatku kauczuku można wręcz spodziewać się inwersji faz. Powstałe wydzielania są niejednorodne i składają się z dwóch faz. W obu fazach należy spodziewać się mieszaniny produktów sieciowania kauczuku i styrenu. Stwierdzono, że stopień dyspersji wydzielen kauczuku zależy od jego rodzaju, a także od jego udziału w żywicy. Wydzielania kauczuku VTBN były większe niż ETBN. Rozmiar wydzielen rośnie wraz ze wzrostem zawartości kauczuku w żywicy. W odróżnieniu od publikacji [221] wykazano dobrą adhezję wydzielen kauczuku ETBN do żywicy. Interesujące poznawczo byłoby zbadanie składu wydzielen, co wymagałoby jednak albo długotrwałych prób ekstrakcji substancji wydzielonych, albo mikroskopowych badań spektrofotometrycznych. Próby te wykraczały niestety poza zakres tej pracy.

Literatura

- [1] Avila A.F., Soares M.I., Neto A.S., A study on nanostructured laminated plates behavior under low-velocity impact loading. *International Journal of Impact Engineering* 2007, **34**, 28-41.
- [2] Encyklopedia Powszechna PWN, 1988 tom 5, s. 187.
- [3] Mines R.A.W., Roach A.M., Jones N., High velocity perforation behaviour of polymer composite laminates. *International Journal of Impact Engineering* 1999, **22**, 561-588.
- [4] Abrate S., *Impact on composite structures*. Cambridge University Press, Cambridge 1998.
- [5] Roach A.M., Evans K.E., Jones N., The penetration energy of sandwich panel elements under static and dynamic loading. Part I., *Composite Structures* 1998, **42**, 119-134.
- [6] Wang B., Chou S.M., The behavior of laminated composite plates as armour. *Journal of Materials Processing Technology* 1997, **68**, 279-287.
- [7] Nemes J.A., Eskandari H., Rakitch L., Effect of laminate parameters on penetration of graphite/epoxy composites. *International Journal of Impact Engineering* 1998, **21**, 97-112.
- [8] Kusaka T., Hojo M., Mai Y.-W., Kurokawa T., Nojima T., Ochiai S., Rate dependence of mode I fracture behaviour in carbon-fibre/epoxy composite laminates. *Composites Science and Technology* 1998, **58**, 591-602.
- [9] Naik N.K., Shirao. P., Composite structures under ballistic impact. *Composite Structures* 2004, **66**, 579-590.
- [10] Cheeseman B.A., Bogetti T.A., Ballistic impact into fabric and compliant composite materials. *Composite Structures* 2003, **61**, 161-173.
- [11] Olsson R., Mass criterion for wave controlled impact response of composite plates. *Composites: Part A* 2000, **31**, 879-887.
- [12] Bland P.W., Dear J.P., Observations on the impact behaviour of carbon-fibre reinforced polymers for the qualitative validation of models. *Composites: Part A* 2001, **32**, 1217-1227.
- [13] Kim H., Welch D.A., Kedward K.T., Experimental investigation of high velocity ice impacts on woven carbon/epoxy composite panels. *Composites: Part A* 2003, **34**, 25-41.
- [14] Cantwell WJ, Morton J. The impact resistance of composite materials – a review. *Composites* 1991, **22**, 347–362.
- [15] Davies GAO, Zhang X, Zhou G, Watson S. Numerical modeling of impact damage. *Composites* 1994, **25**, 342–350.
- [16] Bernhard R.P., Christiansen E.L., Hyde J., Crews J.L., Hypervelocity impact damage into space shuttle surfaces. *International Journal of Impact Engineering* 1995, **17**, 57-68.
- [17] Hetherington J.G. Energy and momentum changes during ballistic perforation. *International Journal of Impact Engineering* 1996, **18**, 319-337.

- [18] Naik N.K., Shirao P., Reddy B.C.K., Ballistic impact behaviour of woven fabric composites: Formulation. *International Journal of Impact Engineering* 2006, **32**, 1521-1552.
- [19] Kang T.J., Kim C. Energy-absorption mechanisms in Kevlar multi-axial warp-knit fabric composites under impact loading. *Composites Science and Technology* 2000, **60**, 773-784.
- [20] Morye S.S., Hine P.J., Duckett R.A., Carr D.J., Ward I.M., A comparison of the properties of hot compacted gel-spun polyethylene fibre composites with conventional gel-spun polyethylene fibre composites. *Composites: Part A* 1999, **30**, 649-660.
- [21] Morye S.S., P.J.Hine, R.A. Duckett, D.J. Carr, I.M. Ward. Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. *Composites Science and Technology* 2000, **60**, 2631-2642.
- [22] Liu D., Raju B.B., Dang X., Size effects on impact response of composite laminates. *International Journal of Impact Engineering* 1998, **21**, 837-854.
- [23] López-Puente J., Zaera R., Navarro C., The effect of low temperatures on the intermediate and high velocity impact response of CFRPs. *Composites: Part B* 2002, **33**, 559-566.
- [24] Aktaş M., Atas C., İçten B.M., Karakuzu R., An experimental investigation of the impact response of composite laminates. *Composite Structures* 2009, **87**, 307-313.
- [25] Gama B.A., Gillespie Jr. J.W., Punch shear based penetration model of ballistic impact of thick-section composites. *Composite Structures* 2008, **86**, 356-369.
- [26] Iannucci L., Dechaene R., Willows M., Degrieck J., A failure model for the analysis of thin woven glass composite structures under impact loadings. *Computers and Structures* 2001, **79**, 785-799.
- [27] Franz T., Nurick G.N., Perry M.J., Experimental investigation into the response of chopped-strand mat glassfibre laminates to blast loading. *International Journal of Impact Engineering* 2002, **27**, 639-667.
- [28] Walter T.R., Subhash G., Sankar B.V., Yen C.F., Damage modes in 3D glass fiber epoxy woven composites under high rate of impact loading. *Composites: Part B* 2009, **40**, 584-589.
- [29] Zee R.H., Hsieh C.Y., Energy Loss Partitioning During Ballistic Impact of Polymer Composites. *Polymer Composites* 1993, **14**, 265-271.
- [30] Woodward R.L., Egglestone G.T., Baxter B.J., Challis K., Resistance to penetration and compression of fibre-reinforced composite materials. *Composites Engineering* 1994, **4**, 329-341.
- [31] Bourke P., Ballistic impact on composite armour. Cranfield University. Submitted for the award of PhD, 2007.
- [32] Zhou G., The use of experimentally-determined impact force as a damage measure impact damage resistance and tolerance of composite structures. *Composite Structures*, 1998, **42**, 375-382.

- [33] Reis L., de Freitas M., Damage growth analysis of low velocity impacted composite panels. *Composite Structures* 1997, **38**, 509-515.
- [34] Hosur M.V., Karim M.R., Jeelani S., Experimental investigation on the response of stitched/unstitched woven S2-glass/SC15 epoxy composites under single and repeated low velocity impact loading. *Composite Structures* 2003, **61**, 89-102.
- [35] Mouritz A.P., Gallagher J., Goodwin A.A., Flexural strength and interlaminar shear strength of stitched GRP laminates following repeated impacts. *Composite Science and Technology* 1997, **57**, 509-522.
- [36] da Silva Junior J.E.L., S. Paciornik, J.R.M. d'Almeida. Evaluation of the effect of the ballistic damaged area on the residual impact strength and tensile stiffness of glass-fabric composite materials. *Composite Structures* 2004, **64**, 123-127.
- [37] Zhu G., Goldsmith W., Dharan C.K.H., Penetration of laminated Kevlar by projectiles – I. Experimental investigation. *International Journal of Solids and Structures* 1992, **29**, 399-420.
- [38] Liou W.J., Impact analysis of laminated composite plates with statical indentation laws. *Computers & Structures* 1997, **62**, 817-829.
- [39] Zee R.H., Hsieh C.Y., Energy absorption processes in fibrous composites. *Materials Science and Engineering* 1998, **A246**, 161-168.
- [40] Jin L., Hu H., Sun B., Gu B., A simplified microstructure model of bi-axial warp-knitted composite for ballistic impact simulation. *Composites: Part B* 2010, **41**, 337–353.
- [41] Li Z., Sun B., Gu B., FEM simulation of 3D angle-interlock woven composite under ballistic impact from unit cell approach. *Computational Materials Science* 2010, **49**, 171–183.
- [42] Smith J.C., McCrackin F.L., Schiefer H.F. Stress-strain relationships in yarn subjected to rapid impact loading. Part V: Wave propagation in long textile yarns impacted transversely. *Textile Research Journal* 1958, **28**, 288-302.
- [43] Roylance D., Wilde A., Tocci G., Ballistic impact of textile structures. *Textile Research Journal* 1973, **43**, 34-41.
- [44] Parga-Landa B., Hernandez-Olivares F., Analytical model to predict behavior of soft armours. *International Journal of Impact Engineering* 1995, **16**, 455-466.
- [45] Carr D.J., Failure mechanisms of yarns subjected to ballistic impact. *Journal of Materials Science Letters* 1999, **18**, 585-588.
- [46] Sutherland L.S., Guedes Soares C., Impact on low fibre-volume, glass/polyester rectangular plates. *Composite Structures* 2005, **68**, 13-22.
- [47] Piggot M.R., *Load Bearing Fibre Composites*. Kluwer Academic Publishers, Hingham 2002, str. 259.

- [48] Lim C.T., V.B.C. Tan, C.H. Cheong. Perforation of high-strength double-ply fabric system by varying shaped projectiles. *International Journal of Impact Engineering* 2002, **27**, 577-591.
- [49] Sjögren A., Krasnikovs A., Varna J., Experimental determination of elastic properties of impact damage in carbon fibre/epoxy laminates. *Composites: Part A* 2001, **32**, 1237-1242.
- [50] Cantwell W.J., Morton J. Impact perforation of carbon fibre reinforced plastic. *Composites Science and Technology* 1990, **38**, 119-141.
- [51] Lee S.-W.R., Sun C.T., A quasistatic penetration model for composite laminates. *Journal of Composite Materials* 1993, **27**, 251-271.
- [52] Ellis RL. Ballistic impact resistance of graphite epoxy composites with shape memory alloy and extended chain polyethylene spectra hybrid components. Master of Science Thesis, Mechanical Engineering Department, Virginia Polytechnic Institute and State University, December 1996.
- [53] Will M.A., Franz T., Nurick G.N., The effect of laminate stacking sequence of CFRP filament wound tubes subjected to projectile impact. *Composite Structures* 2002, **58**, 259–270.
- [54] Schrauwen B., Peijs T., Influence of Matrix Ductility and Fibre Architecture on the Repeated Impact Response of Glass-Fibre-Reinforced Laminated Composites. *Applied Composite Materials* 2002, **9**, 331-352.
- [55] Kang T.-J., Kim C., Impact energy absorption mechanism of largely deformable composites with different reinforcing structures. *Fibers and Polymers* 2000, **1**, 45-54.
- [56] Sabet A.R., Beheshty M.H., Rahimi H., High velocity impact behavior of GRP panels containing coarse-sized sand filler. *Polymer Composites* 2008, **29**, 932-938.
- [57] Karbhari V.M., Rydin R.W., Impact characterization of RTM composites. Part I Damage mechanisms and damage evolution in plain weaves. *Journal of Materials Science* 1999, **34**, 5641-5648.
- [58] Kessler A., Bledzki A., Correlation between interphases-relevant tests and the impact-damage resistance of glass/epoxy laminates with different fibre surface treatments. *Composites Science and Technology* 2000, **60**, 125-130.
- [59] Jih CJ, Sun CT. Prediction of delamination in composite laminates subjected to low velocity impact. *Journal of Composite Materials* 1993, **27**, 684-701.
- [60] Choi HY, Downs RJ, Chang F-K. A new approach toward understanding damage mechanisms and mechanics of laminated composites due to low-velocity impact: Part I-Experiments. *Journal of Composite Materials* 1991, **25**, 992-1011.
- [61] Hull D, Shi YB. Damage mechanism characterization in composite damage tolerance investigations. *Composite Structures* 1993, **23**, 99-120.
- [62] Hirai Y., Hamada H., Kim J.-K., Impact response of woven glass-fabric composites – I. Effect of fibre surface treatment. *Composites Science and Technology* 1998, **58**, 91-104.

- [63] Salpekar S.A., Analysis of delamination in cross-ply laminates initiating from impact induced matrix cracking. *Journal of Composites Technology and Research* 1993, **15**, 88-94.
- [64] Shi Y.B., Lee A.F., Intraply crack and delamination interaction in laminate beams under transverse loading. *Composite Structures* 1994, **29**, 287-297.
- [65] de Freitas M., Silva A., Reis L., Numerical evaluation of failure mechanisms on composite specimens subjected to impact loading. *Composites: Part B* 2000, **31**, 199-207.
- [66] Gellert E.P., Cimpoeru S.J., Woodward R.L., A study of the effect of target thickness on the ballistic perforation of glass-fibre-reinforced plastic composites. *International Journal of Impact Engineering* 2000, **24**, 445-456.
- [67] Mouritz A.P., Ballistic impact and explosive blast resistance of stitched composites. *Composites: Part B* 2001, **32**, 431-439.
- [68] Wu E., Chang L.-C., Woven glass/epoxy laminates subject to projectile impact, *International Journal of Impact Engineering* 1995, **16**, 607-619.
- [69] Naik N.K., Satyanarayana Reddy K., Delaminated woven fabric composite plates under transverse quasi-static loading: experimental studies. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2002, **21**, 869-877.
- [70] Schoeppner G.A., Abrate S., Delamination threshold loads for low velocity impact on composite laminates. *Composites: Part A* 2000, **31**, 903-915.
- [71] Mitrevski T., Marshall I.H., Thomson R., Jones R., Whittingham B., The effect of impactor shape on the impact response of composite laminates. *Composite Structures* 2005, **67**, 139-148.
- [72] Imielińska K., Guillaumat L., The effect of water immersion ageing on low-velocity impact behavior of woven aramid-glass fibre/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 2004, **64**, 2271-2278.
- [73] Davies G.A.O., Hitchings D., Wang J., Prediction of threshold impact energy for onset of delamination in quasi-isotropic carbon/epoxy composite laminates under low velocity impact. *Composite Science and Technology* 2000, **60**, 1-7.
- [74] Davies G.A.O., Zhang X., Impact damage prediction in carbon composite structures. *International Journal of Impact Engineering* 1995, **16**, 149-170.
- [75] Choi H.Y., Chang R.-K., A model for prediction damage in graphite/epoxy laminated composites resulting from low-velocity point impact. *Journal of Composite Materials* 1992, **26**, 2134-2169.
- [76] Imielińska K., Castaings M., Wojtyra R., Haras J., Le Clezio E., Hosten B., Air-coupled ultrasonic C-scan technique in impact response testing of carbon fibre and hybrid: glass, carbon and Kevlar/epoxy composites. *Journal of Materials Processing Technology* 2004, **157–158**, 513–522.

- [77] Sierakowski R., Towards a damage tolerance philosophy for composite materials. W: Miravette A. (red.) ICCM/9 Composites Properties and Applications Volume VI. University of Zaragoza, Woodhead Publishing Limited, Zaragoza (Hiszpania) – Abington (Anglia) 1993, 15-21.
- [78] Morii T., Hamada H., Desaegeer M., Gotoh A., Yokoyama A., Verpoest I., Maekawa Z.-i., Damage tolerance of glass mat/epoxy laminates hybridized with flexible resin under static and impact loading. *Composite Structures* 1995, **32**, 133-139.
- [79] Karbhari V.M., Impact characterization of RTM composites. Part I Metrics. *Journal of Materials Science* 1997, **32**, 4159-4166.
- [80] da Silva Jr J.E.L., Paciornik S., Almeida J.R.M., Determination of the post-ballistic impact mechanical behavior of a $\pm 45^\circ$ glass-fabric composite. *Polymer Testing* 2004, **23**, 599-604.
- [81] Kim J.-K., Sham M.-L., Impact and delamination failure of woven-fabric composites. *Composites Science and Technology* 2000, **60**, 745-761.
- [82] Zhang Z.Y., Richardson M.O.W., Low velocity impact induced damage evaluation and its effect on the residual flexural properties of pultruded GRP composites. *Composite Structures* 2007, **81**, 195-201.
- [83] Komorowski J.P., Gould R.W., Simpson D.L., Synergy between Advanced Composites and New NDI Methods. *Advanced Performance Materials* 1998, **5**, 137-151.
- [84] Shim V.P.W., Yang L.M. Characterization of the residual mechanical properties of woven fabric reinforced composites after low-velocity impact. *International Journal of Mechanical Sciences* 2005, **47**, 647–665.
- [85] Prichard J.C., Hogg P.J., The role of impact damage in post-impact compression testing. *Composites* 1990, **21**, 503-511.
- [86] Cartié D.D.R., Irving P.E., Effect of resin and fibre properties on impact and compression after impact performance of CFRP. *Composites: Part A* 2002, **33**, 483-493.
- [87] Larsson F., Svensson L., Carbon, polyethylene and PBO hybrid fibre composites for structural lightweight armour. *Composites: Part A* 2002, **33**, 221-231.
- [88] Prevorsek D.C., Chin H.B., Origins of damage tolerance in polyethylene fiber composites. W: Miravette A. (red.) ICCM/9 Composites Properties and Applications Volume VI. University of Zaragoza, Woodhead Publishing Limited, Zaragoza (Hiszpania) – Abington (Anglia) 1993, 22-27.
- [89] Sevkat E., Hybrid carbon-glass fiber/toughened epoxy thick composites subject to drop-weight and ballistic impacts. A dissertation submitted to the Graduate Faculty in Mechanical Engineering in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, The City University of New York, 2009.

- [90] Borchardt J.K., Nanotechnology providing new composites. *REINFORCEDplastics* 2003, **47**, nr 10, 36-39.
- [91] Grujicic M., Pandurangan B., Anstadt D.C., Koudela K.L., Cheeseman B.A., Ballistic-performance optimization of a hybrid carbon-nanotube/E-glass reinforced poly-vinyl-ester-epoxy-matrix composite armor. *Journal of Materials Science* 2007, **42**, 5347-5359.
- [92] Shyr T.-W., Pan Y.-H., Impact resistance and damage characteristics of composite laminates. *Composite Structures* 2003, **62**, 193-203.
- [93] Jovicic J.M., Numerical Modeling and Analysis of Static and Ballistic Behavior of Multi-layered/Multiphase Composite Materials Using Detailed Microstructural Discretization. A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University by Jovan M. Jovicic in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. April 2003.
- [94] Hosur M.V., U.K. Vaidya, C. Ulven, S. Jeelani. Performance of stitched/unstitched woven carbon/epoxy composites under high velocity impact loading. *Composite Structures* 2004, **64**, 455-466.
- [95] Faur-Csukat G., A Study on the Ballistic Performance of Composites. *Macromolecular Symposia* 2006, **239**, 217–226.
- [96] First Defense, The Miracle Fiber
http://www.firstdefense.com/html/vest_the_miracle_fiber.htm
- [97] Tan V.B.C., V.P.W. Shim, T.E. Tay. Experimental and numerical study of the response of flexible laminates to impact loading. *International Journal of Solids and Structures* 2003, **40**, 6245-6266.
- [98] Walker L., Sohn M.S., Hu X.-Z., Improving impact resistance of carbon-fibre composites through interlaminar reinforcement. *Composites: Part A* 2002, **33**, 893-902.
- [99] Gu B., Xu J., Finite element calculation of 4-step 3-dimensional braided composite under ballistic perforation. *Composites: Part B* 2004, **35**, 291-297.
- [100] Mouritz A.P., Leong K.H., Herszberg I., A review of the effect of stitching on the in-plane mechanical properties of fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A* 1997, **28A**, 979-991.
- [101] Lopresto V., Melito V., Leone C., Caprino G., Effect of stitches on the impact behavior of graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 2006, **66**, 206–214.
- [102] Tanoğlu M., Tuğrul Seyhan A., Investigating the effects of a polyester preforming binder on the mechanical and ballistic performance of E-glass fiber reinforced polyester composites. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2003, **23**, 1–8.
- [103] Kuboki T., Jar P.-Y.B., Forest T.W., Influence of interlaminar fracture toughness on impact resistance of glass fibre reinforced polymers. *Composites Science and Technology* 2003, **63**, 943-953.

- [104] Kinsey A., Saunders D.E.J., Soutis C., Post-impact compressive behavior of low temperature curing woven CFRP laminates. *Composites* 1995, **26**, 661-667.
- [105] Park R., Jang J., A study of the impact properties of composites consisting of surface modified glass fibers in vinyl ester resin. *Composites Science and Technology* 1998, **58**, 979-985.
- [106] Ulven C., Vaidya U.K., Hosur M.V., Effect of projectile shape during ballistic perforation of VARTM carbon/epoxy composite panels. *Composite Structures* 2003, **61**, 143–150.
- [107] Tai N.H., Ma C.C.M., Lin J.M., Wu G.Y., Effects of thickness on the fatigue behavior of quasi-isotropic carbon/epoxy composites before and after low energy impacts, *Composite Science and Technology* 1999, **59**, 1753-1762.
- [108] Mili F., Necib B., Impact behavior of cross ply laminated composite plates under low velocities, *Composite Structures* 2001, **51**, 237-244.
- [109] Found M.S., Howard I.C., Single and multiple impact behavior of a CFRP laminate. *Composite Structures* 1995, **32**, 159-163.
- [110] Chambers A.R., Mowlem M.C., Dokos L., Evaluating impact damage in CFRP using fibre optic sensors. *Composites Science and Technology* 2007, **67**, 1235–1242.
- [111] Corum J.M., Battiste R.L., Ruggles-Wrenn M.B., Low-energy impact effects on candidate automotive structural composites. *Composites Science and Technology* 2003, **63**, 755–769.
- [112] Park R., Jang J., Effect of laminate thickness on impact behavior of aramid fiber/vinylester composites, *Polymer Testing* 2003, **22**, 939-946.
- [113] Kang K.-W., Kim J.-K., Fatigue life prediction of impacted carbon/epoxy laminates under constant amplitude loading. *Composites: Part A* 2004, **35**, 529–535.
- [114] Okafor A.C., Otieno A.W., Dutta A., Rao V.S., Detection and characterization of high-velocity impact damage in advanced composite plates using multi-sensing techniques. *Composite Structures* 2001, **54**, 289-297.
- [115] Reyes Villanueva G., Cantwell W.J., The high velocity impact response of composite and FML-reinforced sandwich structures. *Composites Science and Technology* 2004, **64**, 35–54.
- [116] Goldsmith W., Wang G.-T., Li K., Crane D., Perforation of cellular sandwich plates. *International Journal of Impact Engineering* 1997, **19**, 361-379.
- [117] Tanabe Y., Aoki M., Fujii K., Kasano H., Yasuda E., Fracture behavior of CFRPs impacted by relatively high-velocity steel sphere. *International Journal of Impact Engineering* 2003, **28**, 627-642.
- [118] Bartus S.D., Vaidya U.K., Performance of long fiber reinforced thermoplastics subjected to transverse intermediate velocity blunt object impact. *Composite Structures* 2005, **67**, 263–277.
- [119] Chan S., Fawaz Z., Behdinan K., Amid R., Ballistic limit prediction using a numerical model with progressive damage capability. *Composite Structures* 2007, **77**, 466–474.

- [120] Tan V.B.C., Tay T.E., Teo W.K., Strengthening fabric armour with silica colloidal suspensions. *International Journal of Solids and Structures* 2005, **42**, 1561–1576.
- [121] Hammond R.I., Proud W.G., Goldrein H.T., Field J.E., High-resolution optical study of the impact of carbon-fibre reinforced polymers with different lay-ups. *International Journal of Impact Engineering* 2004, **30**, 69–86.
- [122] Hoo Fatt M.S., Lin C., Revilock Jr. D.M., Hopkins D.A., Ballistic impact of GLARE™ fiber–metal laminates. *Composite Structures* 2003, **61**, 73–88.
- [123] Hosur M.V., Vaidya U.K., Myers D., Jeelani S., Studies on the repair of ballistic impact damaged S2-glass/vinyl ester laminates. *Composite Structures* 2003, **61**, 281–290.
- [124] Billon H.H., Robinson D.J., Models for the ballistic impact of fabric armour. *International Journal of Impact Engineering* 2001, **25**, 411-422.
- [125] Christopherson J., Mahinfalah M., Nakhaie Jazar G., Rastgaar Aagaah M., An investigation on the effect of a small mass impact on sandwich composite plates. *Composite Structures* 2005, **67**, 299–306.
- [126] Gower H.L., Cronin D.S., Plumtree A., Ballistic impact response of laminated composite panels. *International Journal of Impact Engineering* 2008, **35**, 1000–1008.
- [127] Asp L.E., Juntikka R., High velocity impact on NCF reinforced composites. *Composites Science and Technology* 2009, **69**, 1478–1482.
- [128] Mahfuz H., Zhu Y., Haque A., Abutalib A., Vaidya U., Jeelani S., Gama B., Gillespie J., Fink B., Investigation of high-velocity impact on integral armor using finite element method. *International Journal of Impact Engineering* 2000, **24**, 203-217.
- [129] Kammerer C., Neme A., Plane behavior at high strain rates of a quasi-unidirectional E-glass/polyester composite: application to ballistic impacts. *European Journal of Mechanics – A/Solids* 1998, **17**, 461-477.
- [130] Sheikh A.H., Bull P.H., Kepler J.A., Behaviour of multiple composite plates subjected to ballistic impact. *Composites Science and Technology* 2009, **69**, 704–710.
- [131] Yong M., Ianucci L., Falzon B.G., Efficient modelling and optimisation of hybrid multilayered plates subject to ballistic impact. *International Journal of Impact Engineering* 2010, **37**, 605–624.
- [132] Tham C.Y., Tan V.B.C., Lee H.P., Ballistic impact of a KEVLAR® helmet: Experiment and simulations. *International Journal of Impact Engineering* 2008, **35**, 304–318.
- [133] Pilyugin N.N., Destruction of Filled Polymer Targets by High-Velocity Impact. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 2008, **44**, 239–247.
- [134] Christiansen E.L., Kerr J.H., Projectile shape effects on shielding performance at 7 km/s and 11 km/s. *International Journal of Impact Engineering* 1997, **20**, 165-172.

- [135] Centre for Astrophysics and Planetary Science, University of Kent at Canterbury
<http://astro.kent.ac.uk/facilities/lgg.htm>
- [136] Johnson Space Center Hypervelocity Impact Technology Facility; Gas Guns
<http://ares.jsc.nasa.gov/ares/exploration/HITF/gasguns.cfm>
- [137] SwRI: Spacecraft impact testing simulates orbital debris impact
<http://www.swri.edu/4org/d18/engdyn/spacimp/default.htm>
- [138] Wambua P., Vangrimde B., Lomov S., Verpoest I., The response of natural fibre composites to ballistic impact by fragment simulating projectiles. *Composite Structures* 2007, **77**, 232–240.
- [139] Iremonger M.J., Went A.C., Ballistic impact of fibre composite armours by fragment-simulating projectiles. *Composites: Part A* 1996, **27A**, 575-581.
- [140] Gu B., Analytical modeling for the ballistic perforation of planar plain-woven fabric target by projectile. *Composites: Part B* 2003, **34**, 361–371.
- [141] Almohandes A.A., Abdel-Kader M.S., Elaice A.M., Experimental investigation of the ballistic resistance of steel-fiberglass reinforced polyester laminated plates. *Composites: Part B* 1996, **27B**, 447-458.
- [142] Yadav S., Ravichandran G., Penetration resistance of laminated ceramic/polymer structures. *International Journal of Impact Engineering* 2003, **28**, 557–574.
- [143] Horsfall I., Buckley D., The effect of through-thickness cracks on the ballistic performance of ceramic armour systems. *International Journal of Impact Engineering* 1996, **18**, 309-318.
- [144] Findik F., Tarim N., Ballistic impact efficiency of polymer composites. *Composite Structures* 2003, **61**, 187–192.
- [145] Tarim N., Findik F., Uzun H., Ballistic impact performance of composite structures. *Composite Structures* 2002, **56**, 13–20.
- [146] Harel H., Marom G., Kenig S., Delamination controlled ballistic resistance of polyethylene/polyethylene composite materials. *Applied Composite Materials* 2002, **9**, 33-42.
- [147] Wang J., Bartholomeusz R., Ballistic damage in carbon/epoxy composite panels. *Journal of Battlefield Technology* 2004, **7**, nr 1, 7-14.
- [148] Nunes L.M., Paciornik S., d'Almeida J.R.M., Evaluation of the damaged area of glass-fiber-reinforced epoxy-matrix composite materials submitted to ballistic impacts. *Composites Science and Technology* 2004, **64**, 945–954.
- [149] Sun B., Hu H., Gu B., Compressive behavior of multi-axial multi-layer warp knitted (MMWK) fabric composite at various strain rates. *Composite Structures* 2007, **78**, 84–90.
- [150] Gray G.T., *Classic Split Hopkinson Pressure Bar Technique*, ASM METAL HDBK V8 Mechanical Testing, 1999, 17-20.

- [151] Ogawa K., Impact-tension Compression Test by Using a Split-Hopkinson Bar. *Experimental Mechanics* 1984, **24**, 81–86.
- [152] Cipparone G., Bourne B., Orphal D., Goldsmith W., Momentum exchange alteration in projectile/target impact. *International Journal of Impact Engineering* 2002, **27**, 691-707.
- [153] Starrat D., Sanders T., Cepus E., Poursartip A., Vaziri R., An efficient method for continuous measurement of projectile motion in ballistic impact experiments. *International Journal of Impact Engineering* 2000, **24**, 155-170.
- [154] Cork C.R., Foster P.W., The ballistic performance of narrow fabrics. *International Journal of Impact Engineering* 2007, **34**, 495–508.
- [155] Taylor S.A., Carr D.J., Post failure analysis of ultra high molecular weight polyethylene composite after ballistic testing. *Journal of Microscopy* 1999, **196**, 249–256.
- [156] Jenq S.T., Wang S.B., Sheu L.T., A model for predicting the residual strength of GFRP laminates subject to ballistic impact. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1992, **11**, 1127-1141.
- [157] Parameswaran V., Bentley W., Shukla A., Prosser R.A., A new approach for improving ballistic performance of composite armour. *Experimental Mechanics* 1999, **39**, 103-110.
- [158] Sohn M.S., Hu X.Z., Kim J.K., Walker L., Impact damage characterization of carbon fibre/epoxy composites with multi-layer reinforcement. *Composites: Part B* 2000, **31**, 681-691.
- [159] Santulli C., Post-impact damage characterization on natural fibre reinforced composites using acoustic emission. *NDT&E International* 2001, **34**, 531-536.
- [160] Luo R.K., Green E.R., Morrison C.J., An approach to evaluate the impact damage initiation and propagation in composite plates. *Composites: Part B* 2001, **32**, 513-520.
- [161] Zhou G., Effect of impact damage on residual compressive strength of glass-fibre reinforced polyester (GFRP) laminates. *Composite Structures* 1996, **35**, 171-181.
- [162] Hosur M.V., Mohammed A.A., Zainuddin S., Jeelani S., Processing of nanoclay filled sandwich composites and their response to low-velocity impact loading. *Composite Structures* 2008, **82**, 101–116.
- [163] Culnane A.H., Woodward R.L., Egglestone G.T., Failure examination of composite materials using standard metallographic techniques. *Journal of Materials Science Letters* 1991, **10**, 333-334.
- [164] DeLuca E., Prifti J., Betheney W., Chou S.C., Ballistic impact damage of S 2-glass-reinforced plastic structural armour. *Composites Science and Technology* 1998, **58**, 1453-1461.
- [165] Kim J.-K., Sham M.-L., Sohn M.-S., Hamada H., Effect of hybrid layers with different silane coupling agents on impact response of glass fabric reinforced vinylester matrix composites. *Polymer* 2001, **42**, 7455-7560.
- [166] Tai N.H., Yip. M.C., Lin J.L., Effects of low-energy impact on the fatigue behavior of carbon/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 1998, **58**, 1-8.

- [167] de Freitas M., Reis L., Failure mechanisms on composite specimens subjected to compression after impact. *Composite Structures* 1998, **42**, 365-373.
- [168] Bibo G.A., Hogg P.J., Kemp M., High-temperature damage tolerance of carbon fibre-reinforced plastics: 2. Post-impact compression characteristics. *Composites* 1995, **26**, 91-102.
- [169] Zhang Z.Y., Richardson M.O.W., Visualisation of barely visible impact damage in polymer matrix composites using an optical deformation and strain measurement system (ODSMS). *Composites: Part A* 2005, **36**, 1073-1078.
- [170] Gao S.-L., Kim J.-K., Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part III: impact damage performance. *Composites: Part A* 2001, **32**, 775-785.
- [171] Meo M., Polimeno U., Zumpano G., Detecting damage in composite material using nonlinear elastic wave spectroscopy methods. *Applied Composite Materials* 2008, **15**, 115-126.
- [172] Luo R.K., The evaluation of impact damage in a composite plate with a hole. *Composites Science and Technology* 2000, **60**, 49-58.
- [173] de Morais W.A., Monteiro S.N., d'Almeida J.R.M., Evaluation of repeated low energy impact damage in carbon-epoxy composite materials. *Composite Structures* 2005, **67**, 307-315.
- [174] Short G.J., Guild F.J., Pavier M.J., Post-impact compressive strength of curved GFRP laminates. *Composites: Part A* 2002, **33**, 1487-1495.
- [175] Wang S.-X., Wu L.-Z., Ma L., Low-velocity impact and residual tensile strength analysis to carbon fiber composite laminates. *Materials and Design* 2010, **31**, 118-125.
- [176] Bełzowski A., Rechul Z., Stasiński J., Uszkodzenia udarowe w laminacie wzmocnionym tkaniną szklaną. *Kompozyty (Composites)* 2002, **5**, 394-399.
- [177] Imielińska K., Wojtyra R., Castaigns M., Impact resistance and damage tolerance of hybrid: carbon, Glass, Kevlar/epoxy laminates. *Inżynieria Materiałowa* 2001, **22**, 388-391.
- [178] Short G.J., Guild F.J., Pavier M.J., Delaminations in flat and curved composite laminates subjected to compressive load. *Composite Structures* 2002, **58**, 249-258.
- [179] Horsfall I., Austin S.J., Bishop W., Structural ballistic armour for transport aircraft. *Materials and Design* 2000, **21**, 19-25.
- [180] Hou J.P., Jerominidis G., Bending stiffness of composite plates with delamination. *Composites: Part A* 2000, **31**, 121-132.
- [181] Stoik C.D., Bohn M.J., Blackshire J.L., Nondestructive evaluation of aircraft composites using transmissive terahertz time domain spectroscopy. *Optics Express* 2008, **16**, 17039-17051.
- [182] Sherwin M.S., Schmuttenmaer C.A., Bucksbaum P.H. (red.), Opportunities in THz Science. Report of a DOE-NSF-NIH Workshop held February 12 – 14, 2004, Arlington, VA.
- [183] Redo-Sanchez A., Karpowicz N., Xu J., Zhang X.-C., Damage and defect inspection with terahertz waves. The 4th International Workshop on Ultrasonic and Advanced Methods for Nondestructive

- Testing and Material Characterization, June 19, 2006 at UMass Dartmouth, N. Dartmouth, MA – Proceedings published in www.ndt.net.
- [184] Rutz F., Wietzke F., Koch M., Richter H., Hickmann S., Trappe V., Ewert U., Non-destructive testing of glass-fibre reinforced polymers using terahertz spectroscopy. ECNDT 2006 - We.2.8.2.
- [185] Lopato P., Chady T., Goracy K., Image and signal processing algorithms for THz imaging of composite materials. 36th Annual Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation (QNDE) Conference, 26-31 czerwca 2009, University of Rhode Island– Kingston.
- [186] Alexandrov B.S., Gelev V., Bishop A.R., Usheva A., Rasmussen K.Ø., DNA Breathing Dynamics in the Presence of a Terahertz Field. arXiv: 0910.5294v1 [physics.bio-ph] 28 Oct 2009.
- [187] Praca zbiorowa „Nienasycone żywice poliestrowe”, WNT, Warszawa 2010.
- [188] Królikowski W., Maślanka T.: II Ogólnopolska Konferencja Laminaty Poliestrowo-Szklane w Budownictwie okrętowym, Gdynia-Oksywie 1967, s. 178-199.
- [189] Zasko O.C., Goodman S.H.: Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins; in: Goodman, S.H. Handbook of Thermoset Plastics (2nd Edition).. William Andrew Publishing/Noyes 1998.
Online version available at:
http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=105&VerticalID=0
- [190] Sultan J.N., McGarry F.J., Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy. *Journal of Polymer Science* 1973, **13**, 29-35.
- [191] Ozturk A., Kaynak C., Tincer T., Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. *European Polymer Journal* 2001, **37**, 2356-2363.
- [192] Chikhi N., Fellahi S., Bakar M., Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal* 2002, **38**, 251-264.
- [193] Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A., Hunston D.L., Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies. *Polymer* 1983, **24**, 1341-1354.
- [194] Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A., Hunston D.L., Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria. *Polymer* 1983, **24**, 1355-1363.
- [195] Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., Eger C., Sprenger S., Egan D., The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers. *Journal of Materials Science* 2005, **40**, 5083-5086.
- [196] Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., Sprenger S., Egan D., The interlaminar toughness of carbon-fibre reinforced plastic composites using 'hybrid-toughened' matrices. *Journal of Materials Science* 2006, **41**, 5043–5046.

- [197] Kinloch A.J., Masania K., Taylor A.C., Sprenger S., Egan D., The fracture of glass-fibre-reinforced epoxy composites using nanoparticle-modified matrices. *Journal of Materials Science* 2008, **43**, 1151–1154.
- [198] Abadyan M., Bagheri R., Kouchakzadeh M.A., Hosseini Kordkheili S.A., Exploring the tensile strain energy absorption of hybrid modified epoxies containing soft particles. *Materials & Design* 2011, **32**, 2900-2908.
- [199] Varley R.J., Toughening of epoxy resin systems using low-viscosity additives. *Polymer International* 2004, **53**, 78–84.
- [200] Bascom W.D., Ting R.Y., Moulton R.J., Riew C.K., Siebert A.R., The fracture of an epoxy polymer containing elastomeric modifiers. *Journal of Materials Science* 1981, **16**, 2657-2664.
- [201] Yee A.F., Pearson R.A., Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part 1 Mechanical studies. *Journal of Materials Science* 1986, **21**, 2462-2474.
- [202] Pearson R.A., Yee A.F., Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. Part 2 Microscopy studies. *Journal of Materials Science* 1986, **21**, 2475-2488.
- [203] Huang Y., Kinloch A.J., Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers. Part I Finite element analysis studies. *Journal of Materials Science* 1992, **27**, 2753-2762.
- [204] Huang Y., Kinloch A.J., Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers. Part II A quantitative description of the microstructure-fracture property relationships. *Journal of Materials Science* 1992, **27**, 2763-2769.
- [205] Scott J.M., Phillips D.C., Carbon fibre composites with rubber toughened matrices. *Journal of Materials Science* 1975, **10**, 551-562.
- [206] Bascom W.D., Cottingham R.L., Jones R.L., Peyser P., The fracture of epoxy- and elastomer-modified epoxy polymers in bulk and as adhesives. *Journal of Applied Polymer Science* 1975, **19**, 2545-2562.
- [207] Imanaka M., Motohashi S., Nishi K., Nakamura Y., Kimoto M., Crack-growth behavior of epoxy adhesives modified with liquid rubber and cross-linked rubber particles under mode I loading. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2009, **29**, 45–55.
- [208] Kaynak C., Cagatay O., Rubber toughening of phenolic resin by using nitrile rubber and amino silane. *Polymer Testing* 2006, **25**, 296-305.
- [209] Kostański L.K., Królikowski W., Elastomer-Modified Polyester Resins. *International Polymer Science and Technology* 1985, **12**, T/131-T/136.
- [210] Crosbie G.A., Phillips M.G., Toughening of polyester resins by rubber modification. Part 1 Mechanical Properties. *Journal of Materials Science* 1985, **20**, 182-192.
- [211] Crosbie G.A., Phillips M.G., Toughening of polyester resins by rubber modification. Part 2 Microstructures. *Journal of Materials Science* 1985, **20**, 563-577.

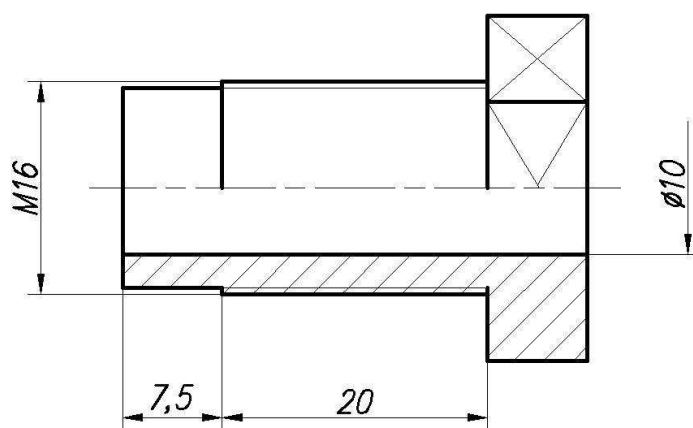
- [212] Verrey J., Winkler Y., Michad V., Månson J.-A.E., Interlaminar fracture toughness improvement in composites with hyperbranched polymer modified resin. *Composites Science and Technology* 2005, **65**, 1527–1536.
- [213] Ratna D., Toughened FRP composites reinforced with glass and carbon fiber. *Composites: Part A* 2008, **39**, 462–469.
- [214] Cherian A.B., Varghese L.A., Thachil E.T., Epoxy-modified, unsaturated polyester hybrid networks. *European Polymer Journal* 2007, **43**, 1460–1469.
- [215] Shaker Z.G., Browne R.M., Stretz H.A., Cassidy P.E., Blanda M.T., Epoxy-Toughened, Unsaturated Polyester Interpenetrating Networks. *Journal of Applied Polymer Science* 2002, **84**, 2283–2286.
- [216] Cherian A.B., Thachil E.T., Block Copolymers of Unsaturated Polyesters and Functional Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, **94**, 1956–1964.
- [217] Wang C., Pan Z., Zhang L., Yang D., Li W., Synergistically modified unsaturated polyester resin with polyester urethane and montmorillonite: microstructure and properties. *Polymers for Advanced Technologies* 2006, **17**, 528–533.
- [218] Duan H., Zhang L., Wang J., Yang X., Morphologies and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin Modified with TDI. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* 2008, **23**, 460-462.
- [219] McBain D.S.: *Unsaturated Polyester Resins (Toughening with Elastomers)*; w: Salamone J.C. (ed.), *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press 1996, 8486-8488.
- [220] Ullet J.S., Chartoff R.P.: *Unsaturated Polyester Resins (Toughening with Liquid Rubber)*; w: Salamone J.C. (red.) *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press 1996, s. 8489-8496.
- [221] Robinette E.J., Ziaee S., Palmese G.R., Toughening of vinyl ester resin using butadiene-acrylonitrile rubber modifiers. *Polymer* 2004, **45**, 6143-6154.
- [222] Ullet J.S., Chartoff R.P., Toughening of unsaturated polyester and vinyl ester resins with liquid rubbers. *Polymer Engineering and Science* 1995, **35**, 1086-1097.
- [223] Tong S.-N., Wu P.T.K., Supertough Unsaturated Polyester and Its SMC. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 1990, **9**, 299-311.
- [224] Park C.-E., Rubber Toughening of Unsaturated Polyester Resins. *Polymer (Korea)* 1990, **14**, 266-272.
- [225] Pham S., Burchill P.J., Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes. *Polymer* 1995, **36**, 3279-3285.
- [226] Tong S.-N., Chen C.-C., Wu P.T.K.: *Toughened Unsaturated Polyester Block Copolymers*; w: Riew C.K. (red.) *Rubber-Toughened Plastics. Advances in Chemistry Vol. 222*, 1989 American Chemical Society, 375-388.

- [227] Dreer E., Narkis M., Siegmann A., Joseph R., Dodiuk H., Dibenedetto A.T., Mechanical behavior and structure of rubber modified vinyl ester resins. *Journal of Applied Polymer Science* 1999, **72**, 647-657.
- [228] Geels K.: Metallographic and materialographic specimen preparation, light microscopy, image analysis, and hardness testing, ASTM International 2007.
- [229] Rude T.J., Strait L.H. Jr., Ruhala L.A., Measurement of fiber density by helium pycnometry. *Journal of Composite Materials* 2000, **34**, 1948-1958.
- [230] Throckmorton P.E., Brown M.W., 20. ATC SPI, 1965, 15-A.
- [231] Królikowski W., Izbicka J., Einfluss der Haftvermittler in der Glasrovingschlichte auf die Eigenschaften der Polyesterverbundstoffe. Vorträge zum Problemseminar "Konstruieren mit verstärkten Hochpolymeren" TU-Dresden, Weiterbildungszentrum 1979, Heft 3/79, 95-105.
- [232] Królikowski W., Izbicka J., Mikłaszewicz J., Einige Methoden der Einschätzung der Oberflächeneigenschaften des Glasseidenrovings für die Anwendung bei der Harzverstärkung. *Materiały konferencji „Vystužene Plasty – 72”*, Karlovy Vary 1972, 24-49.
- [233] Królikowski W., Izbicka J., Benecki W., Nowaczek W., Badania adhezji między włóknem szklanym a żywicą. *Przegląd Włókienniczy* 1972, **26**, 297-300.
- [234] Willax H.O., Ehrenstein G.W., Der Einfluß von Tränkungs- und Benetzungseigenschaften auf mechanische Kenngrößen glasfaserverstärkter Kunststoffe. *Kunststoffe* 1972, **62**, 887.
- [235] Krolkowski, W.; Czech, Z. *Kunststoffe-German Plastics* 1981, **71**, 442-448
- [236] J. Izbicka. „Badanie zjawisk na granicy faz włókno szklane-żywica w poliestrowych tworzywach wzmocnionych“. Praca doktorska w rękopisie, Szczecin, wrzesień 1979 r.
- [237] Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P., Żwyice i laminaty poliestrowe, WNT Warszawa 1986.
- [238] Hess M., Kosfeld R. Epoxy Resin-Glass Interfaces (Optical Properties) w: Salamone J.C. (red.) *Polymeric materials encyclopedia, D-E, Tom 3*, CRC Press, Inc., 1996, 2218-2232.
- [239] Gibbs & Cox, Inc. Naval Architects and Marine Engineers, *Marine Design Manual For Fiberglass Reinforced Plastics*. McGraw-Hill Book Company, Inc., Nowy Jork-Toronto-Londyn 1960.
- [240] Krolkowski W., Einige Eigenschaften der mischverstärkten Polyester-Konstruktionsplatten, besonders bei Zug- und Kugelschlag-Beanspruchung. I. Internationale Tagung über Glasfaserverstärkte Kunststoffe und Epoxydharze, 22-27.03.1965 Berlin-Adlershof, E 4/1-E 4/12.
- [241] Barcikowski M., Semczyszyn B., Impact damage in polyester-matrix glass fibre-reinforced composites. Part II. Residual load bearing abilities. *Kompozyty* 2011, **11**, 235-239.
- [242] Govindan P.P.K., Nageswara R.B., Srivastava V.K., Tensile fracture strength of cracked composite laminates. *Zeitschrift für Metallkunde* 1999, **90**, 376-383.

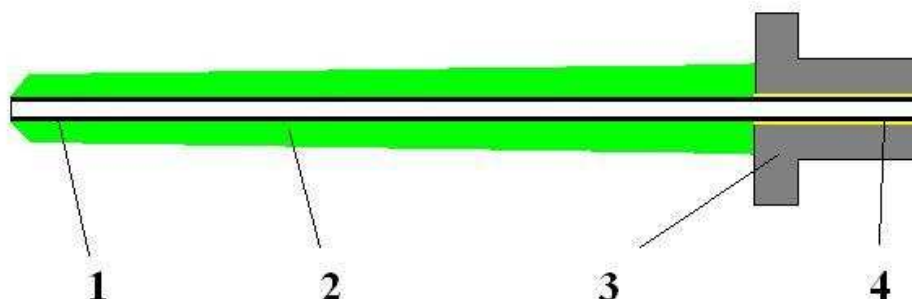
- [243] Aljibori H.S.S., Chong W.P., Mahlia T.M.I., Chong W.T., Edi P., Al-qrimli H., Anjum I., Zahari R., Load-displacement behavior of glass fiber/epoxy composite plates with circular cut-outs subjected to compressive load. *Materials & Design* 2010, **31**, 466-474.
- [244] Walker M., Optimal design of symmetric laminates with cut-outs for maximum buckling load. *Computers & Structures* 1999, **70**, 337-343.
- [245] Hilburger M.W., Britt V.O., Nemeth M.P., Buckling behavior of compression-loaded quasi-isotropic curved panels with a circular cutout. *International Journal of Solids and Structures* 2001, **38**, 1495-1522.
- [246] Ghannadpour S.A.M., Najafi A., Mohammadi B., On the buckling behavior of cross-ply laminated composite plates due to circular/elliptical cutouts. *Composite Structures* 2006, **75**, 3-6.
- [247] Ashby M.F., Johnson K., *Materials and design: the art and science of material selection in product design*. Butterworth–Heinemann, Oxford 2009.

ZAŁĄCZNIK 1 – Konstrukcja działka gazowego

Lufa stanowi jeden z modułów wymiennych, możliwe jest zastosowanie luf różnej długości i kalibru – dla tego ostatniego górnym ograniczeniem jest kaliber 10 mm. W niniejszej pracy wykorzystano lufę o kalibrze 8 mm i długości 500 mm. Lufa składa się z rurki stalowej 10x1 mm, połączonej w sposób trwały (poprzez klejenie klejem epoksydowym) z obsadą lufy (rys.) i wzmocnionej od zewnątrz kompozytem poliestrowo-szklanym wykonanym metodą nawijania. Schemat zespołu lufy prezentuje rys.. Całość zespołu lufy jest łączona z zespołem komory zamkowej przy pomocy połączenia gwintowego, co umożliwia szybkie do- i odłączanie oraz wymianę lufy.

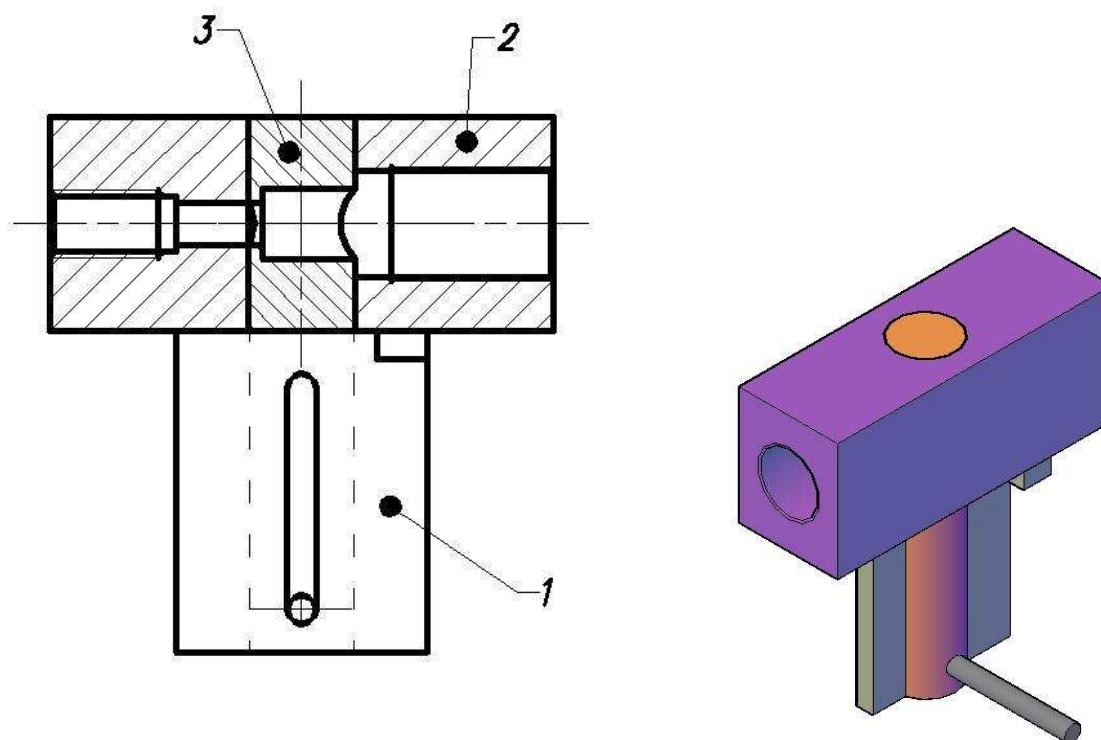


Rys. A1 Obsada lufy

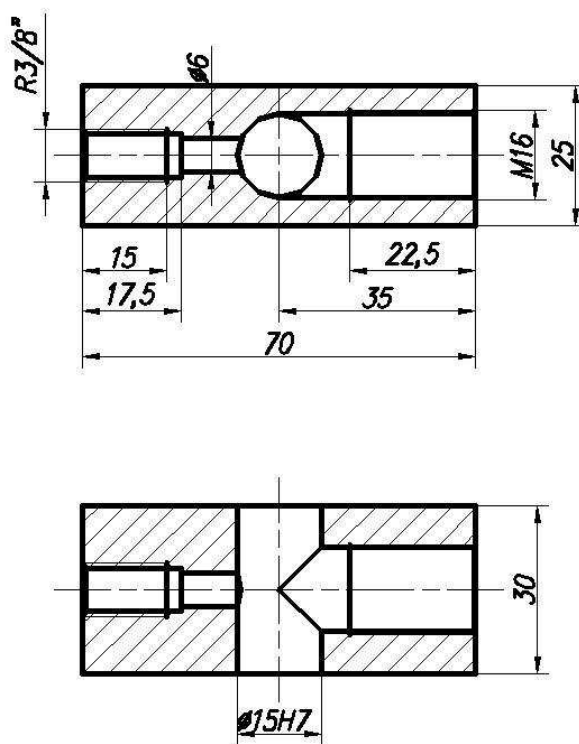


Rys. A2 Schemat zespołu lufy: 1 - rurka metalowa, 2 - kompozyt poliestrowo-szklany, 3 - obsada lufy, 4 - klej epoksydowy

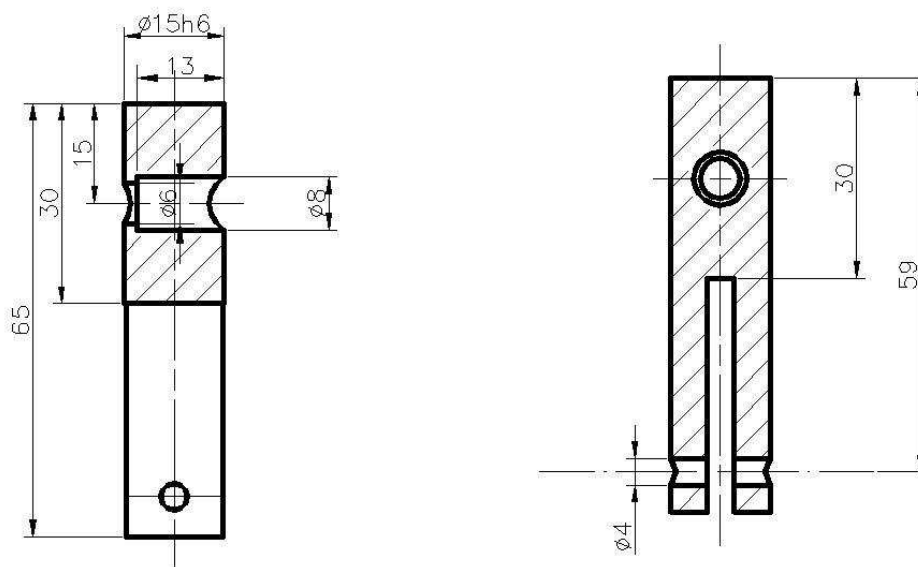
Zespół komory zamkowej (rys.) składa się z właściwej komory zamkowej (rys.), wymiennego (dostosowanego do kalibru lufy) zamka (rys.) i ustalacza (rys.). Zamek wykonuje ruch wzdluzny w otworze komory zamkowej, wzdluz osi prostopadlej do osi lufy, przyjmujac dwie pozycje: do ladowania – otwartą (rys.) i do udaru – zamkniętą (rys.). Zamek posiada nie w pełni przelotowy otwór, w którym umieszcza się typowy impaktor. W pozycji zamkniętej otwór ten jest współosiowy z lufą. Drugi, mniejszy otwór służy do mocowania rączki zamka. Ustalacz zapobiega obrotowi trzpienia zamka w otworze i określa położenie pozycji otwartej i zamkniętej.



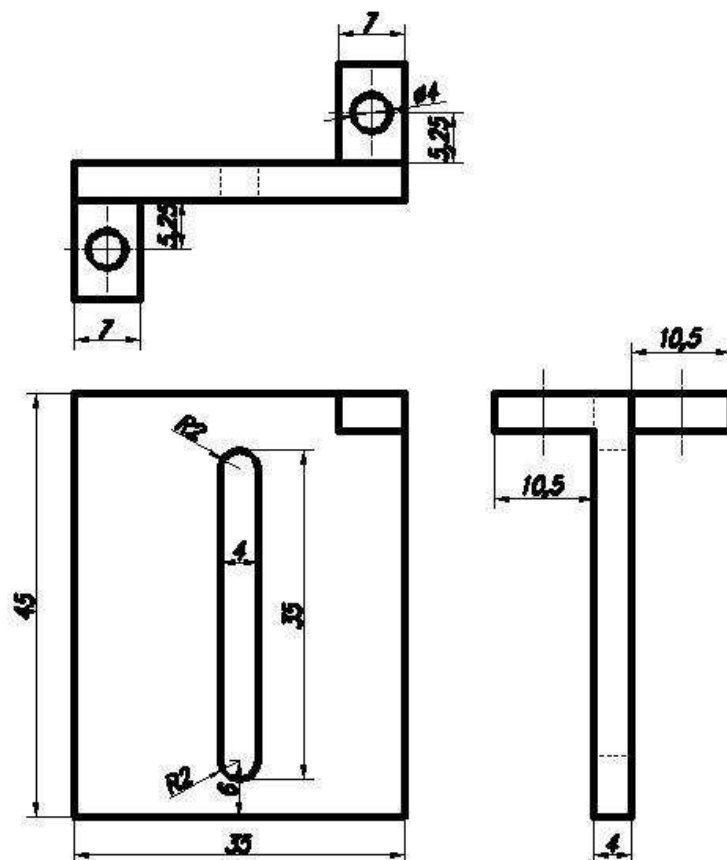
Rys. A3 Zespół komory zamkowej: 1 - ustalacz, 2 - komora zamkowa, 3 - zamek



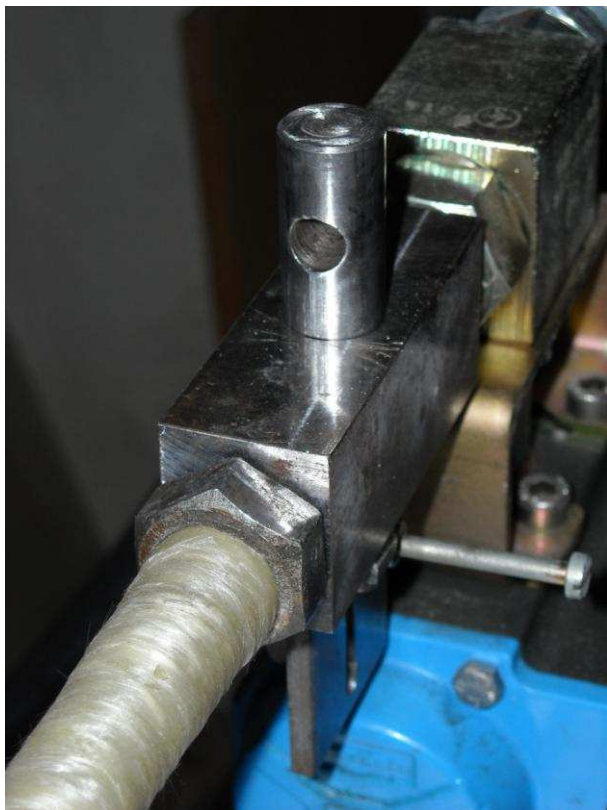
Rys. A4 Komora zamkowa



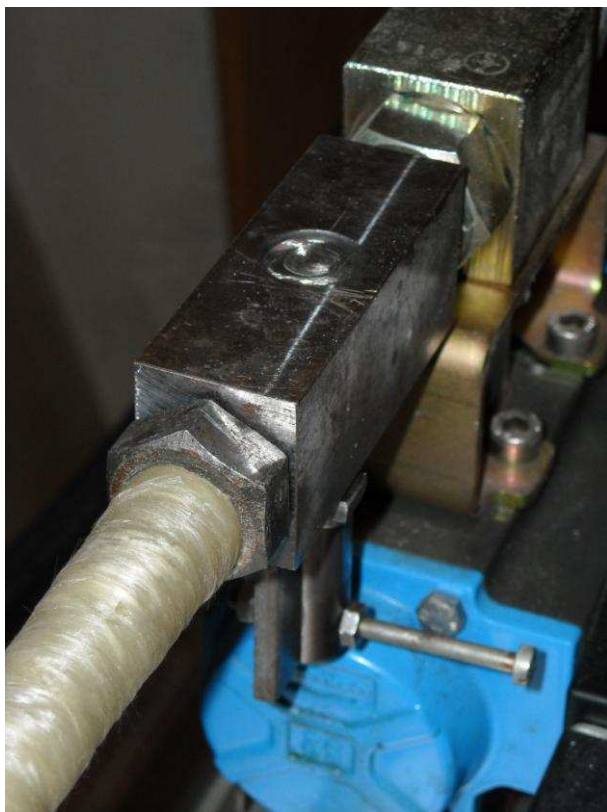
Rys. A5 Zamek



Rys. A6 Ustalacz



Rys. A7 Zespół komory zamkowej z zamkiem w pozycji otwartej

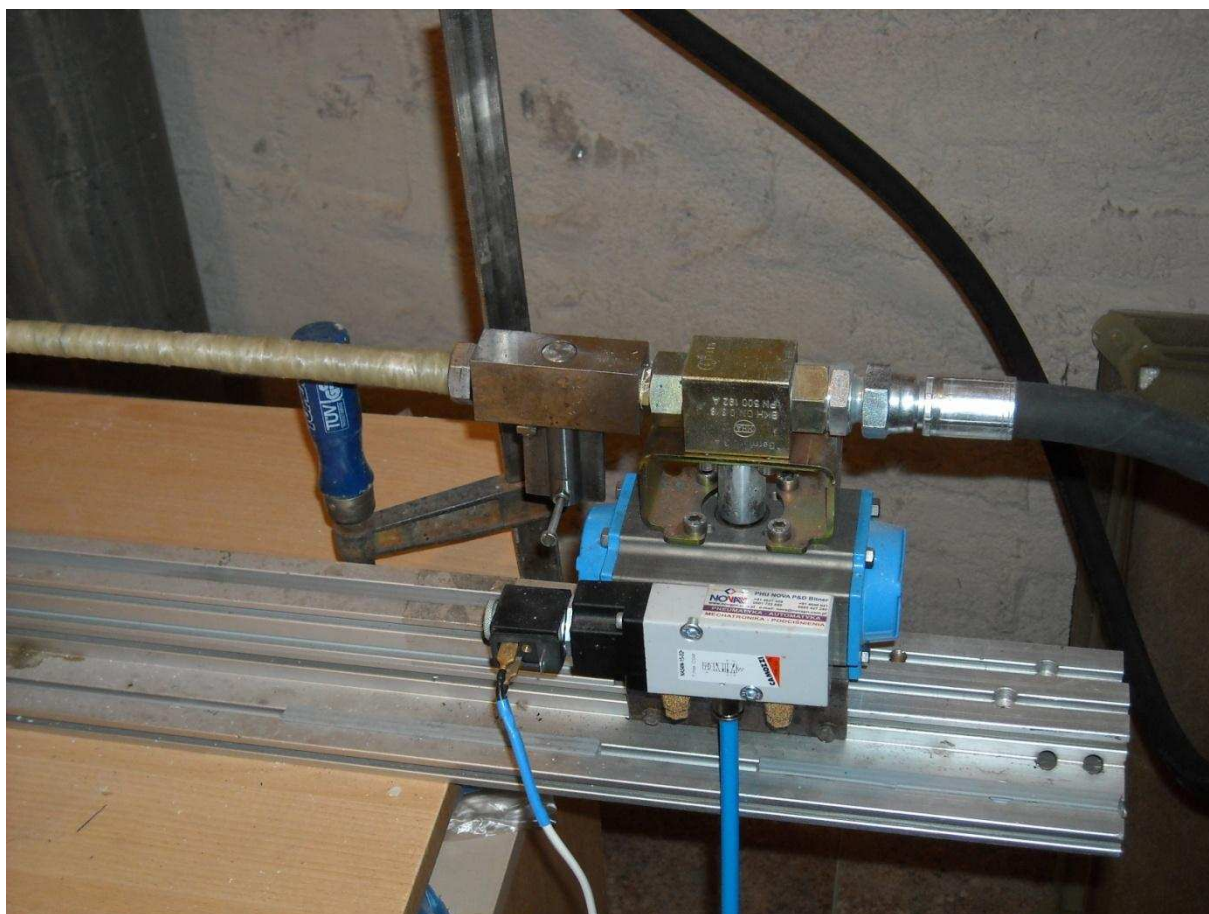


Rys. A8 Zamek w pozycji zamkniętej

Komora zamkowa zaopatrzona jest w gwinty wewnętrzne, umożliwiające podłączenie zespołu lufy z jednej strony i zespołu spustowego z drugiej.

Zespół spustowy (rys.) składa się z zaworu elektropneumatycznego służącego jako urządzenie spustowe, wraz z podstawą do mocowania na szynie głównej oraz wypośnej konsoli sterującej. Zawór elektropneumatyczny sterowany jest elektrycznie (prądem stałym) z konsoli wypośnej, a napędzany powietrzem sprężonym z sieci o ciśnieniu 10 bar. Zespół jest zaopatrzony z jednej strony w gwint zewnętrzny do podłączenia do zespołu komory zamkowej, a z drugiej w złącze do przewodu doprowadzającego sprężony gaz z butli.

Konsola wypośna połączona jest z pozostałą częścią zespołu spustowego przewodem elektrycznym dostarczającym do zaworu elektropneumatycznego napięcie sterujące. Konsola zasilana jest prądem przemiennym z sieci. Przedni pulpit zawiera przełącznik zabezpieczający, dwa przyciski spustowe i dwie diody kontrolne (wskazują stan zasilania i odbezpieczenia). Wyzwolenie spustu wymaga przestawienia przełącznika zabezpieczającego w pozycję ‘Odbezpieczony’ i jednoczesnego wciśnięcia obydwu monostabilnych przycisków spustowych. Jak długo obydwu przyciski spustowe pozostają wciśnięte, tak długo zawór elektropneumatyczny jest w pozycji otwartej.



Rys. A9 Zespół spustowy wraz z zespołem komory zamkowej

Połączone zespoły: lufy, komory zamkowej i spustowy połączone są z szyną główną poprzez podstawę zespołu spustowego. Ponadto, położenie wylotu lufy jest utwierdzone przy pomocy bączka składającego się z obejm i dwóch szyn zapewniających konfigurowalność.

ZAŁĄCZNIK 2 – Publikacje autora

1. Barcikowski M. Glass fibre/polyester composites under ballistic impact. *Kompozyty* 8: 1 (2008) 70-76
2. Barcikowski M. Remaining strength in glass/polyester laminated composites subjected to ballistic impact. *Kompozyty* 9: 3 (2009) 271-275
3. Barcikowski M., Semczyszyn B., Impact damage in polyester-matrix glass fibre-reinforced composites. Part I. Impact damage extent. *Kompozyty* 11: 3 (2011) 230-234
4. Barcikowski M., Semczyszyn B., Impact damage in polyester-matrix glass fibre-reinforced composites. Part II. Residual load bearing abilities. *Kompozyty* 11: 3 (2011) 235-239
5. Barcikowski M. Modyfikacja udarności konstrukcyjne żywicy poliestrowej; w: T. Spychaj, S. Spychaj (red.) *Materiały Polimerowe '2010. Szczecin 2010*, str. 101-104
6. Barcikowski M. Kompozycje żywicy poliestrowej z ciekłymi kauczukami reaktywnymi – badania reologiczno-przetwórcze; w: T. Spychaj, S. Spychaj (red.) *Materiały Polimerowe '2010. Szczecin 2010*, str. 105-110
7. Barcikowski M. Modyfikacja żywic poliestrowych dla polepszenia odporności udarowej; w: R. Błasiak-Grudzień (red.) *Inwestycja w wiedzę. Szczecin 2010*, str. 357-362
8. Barcikowski M., Wpływ modyfikacji żywicy na statyczne i udarowe właściwości kompozytu poliestrowo-szklanego; w: G. Wróbel (red.) *Polimery i kompozyty konstrukcyjne. Monografia, Gliwice 2011*, str. 15-23
9. Barcikowski M., Modyfikacja udarności laminatów poliestrowo-szklanych. W: *Aktualne trendy w rozwoju technologii materiałów polimerowych. Seminarium naukowe. Szczecin-Międzyzdroje 2011*, str. 25
10. Barcikowski M., Żwir M. Remaining strength in glass-polyester laminates subjected to ballistic impact. w: A.H. Clausen, M. Langseth (red.) *International Conference Impact Loading of Lightweight Structures. Structural Impact Laboratory (SIMLab), Centre for Research-based Innovation, Department of Structural Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim 2008*; str. 117-118
11. Żwir M., Barcikowski M. Ballistic pendulum-based impact measurement assembly. w: A.H. Clausen, M. Langseth (red.) *International Conference Impact Loading of Lightweight Structures. Structural Impact Laboratory (SIMLab), Centre for Research-based Innovation, Department of Structural Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim 2008*, str. 175-176
12. Barcikowski M. Residual strength of an area of FRP damaged by high-velocity impact. w: Luboš Náhlík et al. (red.) *13th Conference Applied Mechanics 2011, Brno 2011*, str. 15-18
13. Barcikowski M., Ograniczenia w stosowaniu kauczuków stałych do modyfikacji żywic poliestrowych. <http://www.rsi.org.pl/index.php/pl/Nowosci/8,353>
14. Barcikowski M., Kompozyty polimerowe jako osłony balistyczne. <http://www.rsi.org.pl/index.php/pl/Nowosci-1,380.html>