

WYTRZYMAŁOŚĆ ZMĘCZENIOWA POLIAMIDU 6  
W FUNKCJI CZASU STARZENIA I ZAWARTOŚCI WŁÓKNA SZKLANEGO

MARIAN NOWAK (WROCLAW)

1. Wstęp

Badania zmęczeniowe tworzyw sztucznych, a zwłaszcza na dużej bazie (np.  $10^7$  cykli) są, nawet przy znacznej częstotliwości — bardzo czasochłonne, a minimalna seria pomiarów trwa z reguły 3÷4 miesiące. Zmiana własności mechanicznych tworzyw sztucznych zależy od czasu i sposobu składowania [1] należy więc uznać za konieczne posiadanie informacji jak zmienia się wytrzymałość zmęczeniowa w funkcji czasu. Miarą zmian

Tablica 1. Własności fizyczne i mechaniczne badanych tworzyw [1, 3, 4]

Wskaźniki	T-27	Itamid	
		I-25	I-35
Zawartość włókna szklanego, %	0	25	35
Gęstość, $\text{kg/m}^3$	$1,13 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$
Wytrzymałość na rozciąganie $\sigma_r$ , MPa (naprężenie zrywające)	1	72	150
	2	52	100
	3	40	51
Wytrzymałość na zginanie $R_g$ , MPa	1	92	200
	2	35	110
	3	30	65
Moduł sprężystości podłużnej E, MPa	1	2450	6830
	2	720	4030
	3	560	2400
Dopuszczalna temp. pracy ciągłej (max), K	353	358	358
Chłonność wilgoci (65,298), %	3,5	2,3	2,1
Granica zmęczenia $Z_{90}$ , MPa	12,9	24	25

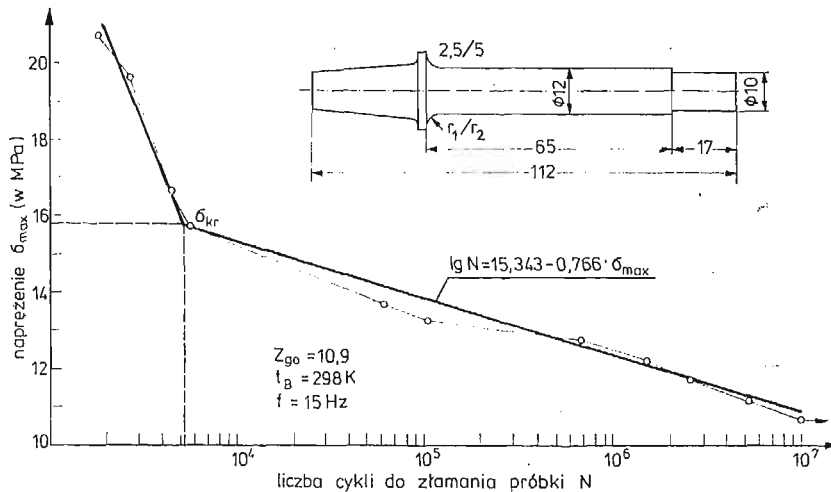
1 — poliamid suchy; 2 — klimatyzowany (65%, 298 K); 3 — mokry (zanurzony w wodzie do nasycenia, 3 mies.); czas starzenia dla  $Z_{90}$  — 10 miesięcy.

własności mechanicznych mogą być różne wskaźniki ( $R_m$ ,  $R_g$ ,  $E$ ), natomiast w zagadnieniach dekohezji zmęczeniowej najbardziej miarodajną będzie granica zmęczenia i wielkości towarzyszące (np. próg czułości  $N_{os}$ , naprężenie krytyczne  $\sigma_{kr}$ ). W literaturze naukowej ocenę własności mechanicznych z uwzględnieniem parametru czasu przeprowadzono dla różnych wskaźników i szerokiej klasy tworzyw. Jednak eksperymenty tego typu dotyczyły obciążeń statycznych [2].

W pracy przedstawiono wyniki badań efektów starzenia wytrzymałości zmęczeniowej dla trzech gatunków poliamidu 6: Tarnamidu T-27 oraz Tarnamidu T-27 wzmocnionego włóknem szklanym w ilości 25% i 35% wagowych (tabl. 1). Określono rolę włókien szklanych w procesie zmęczenia w dwóch aspektach — wytrzymałościowym i czasowym, tzn. wpływ wzmocnienia i czasu starzenia (5÷7 lat) na granicę zmęczenia. Badanie zjawisk starzeniowych, z uwzględnieniem aktualnych tendencji rozwojowych, na przykładzie poliamidu 6 ma wielostronne znaczenie. Po pierwsze poliamid 6 jest szczególnie czuły na warunki przechowywania i klimatyzowania, po drugie — jest szeroko stosowany jako tworzywo konstrukcyjne i po trzecie — szczególnych walorów nabiera jako tworzywo wzmocnione włóknem szklanym [3, 4].

## 2. Metoda oznaczania

Oznaczanie granicy zmęczenia  $Z_{go}$  przeprowadzono sposobem analityczno-wykresnym stosując do konstrukcji wykresów zmęczenia zasadę przegrupowania wyników (rys. 1), metodę statystyczną i metodę statystyczną z ograniczoną bazą oraz metodę mieszaną



Rys. 1. Wykres zmęczenia Tarnamidu T-27 zbudowany metodą przegrupowania (czas starzenia  $\tau_s = 78$  miesięcy;  $t_B$  — temperatura badania, otoczenia)

[5, 6, 7]. Użycie w pomiarach czterech metod ma z jednej strony zapewnić dużą dokładność w oznaczaniu  $Z_{go}$ , a z drugiej — ekonomiczne prowadzenie badań, bez nadmiernego zużycia próbek. Na 12 skonstruowanych wykresów zmęczenia w oparciu o równania

prostych regresji (stąd nazwa sposobu analityczno-wykreślony) cztery z nich wykonano metodą statystyczną, pięć — metodą przegrupowania i trzy — metodą mieszaną (dla dużych naprężeń badano pojedyncze próbki, dla mniejszych,  $\sigma_{\max} < \sigma_{kr}$ , po 3÷4 na danym poziomie naprężenia). Ponadto dla sześciu poziomów naprężeń  $\sigma_{\max}$  stosowano do obliczenia średniej arytmetycznej liczby cykli metodę z ograniczoną bazą [7].

W badaniach przyjęto stosunkowo dużą bazę —  $10^7$  cykli. Rozszerzono w ten sposób pogląd na praktyczne aspekty wytrzymałości zmęczeniowej badanych poliamidów. W pomiarach stosowano cykl wahadłowy, scharakteryzowany przez  $\sigma_a = \sigma_{\max}$ ,  $\sigma_m = 0$  i  $\nu = \sigma_m/\sigma_a = 0$ , o częstotliwości nominalnej  $f = 15$  Hz. Obciążenie próbki — wspornikowe, a wykonanie próbek — metodą wtrysku.

### 3. Starzenie się Tarnamidu T-27

Wśród odmian poliamidu 6 wytwarzanych przez Zakłady Azotowe w Tarnowie (ZAT), Tarnamid T-27 należy do najlepszych ze względu na własności mechaniczne doraźne i może konkurować z produktami zagranicznymi tej klasy do Durethan BK, Ultramid BM, Grilon, Silon, Miramid itp. Niemniej badania własności wytrzymałościowych, zwłaszcza długotrwałych nie są w takim stopniu rozwinięte, jak wymagałaby tego produkcja licznych elementów maszyn z Tarnamidu T-27. Dlatego też określenie efektów starzenia, na bazie wytrzymałości zmęczeniowej, stanowi ważną pozycję w katalogowaniu jego własności użytkowych.

Efekty starzenia zbadano w dwóch etapach. Pierwszy etap — zrealizowany w ciągu roku — obejmował określenie trwałości zmęczeniowej próbek surowych, surowych i klimatyzowanych oraz stabilizowanych w oleju. Wyniki tych pomiarów przedstawiono szczegółowo w pracy [1]. Charakterystycznym zjawiskiem tego etapu starzenia się Tarnamidu T-27 jest gwałtowny spadek trwałości zmęczeniowej (rys. 2).

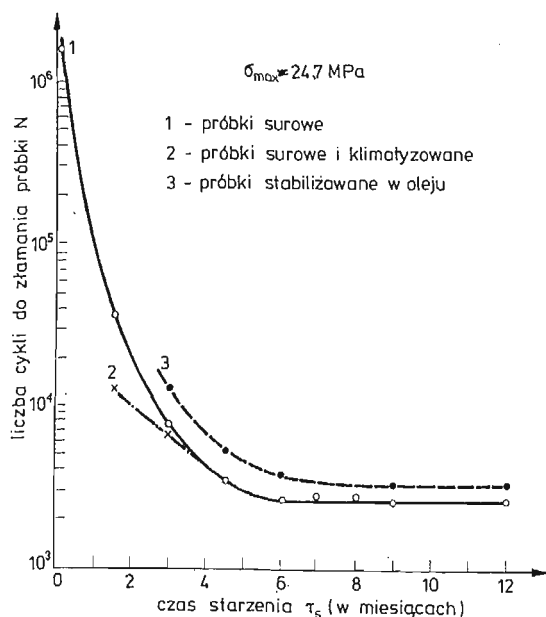
Drugi etap badań realizowano metodą wytrzymałości, tzn. konstruowano wykresy zmęczenia (rys. 1) i w oparciu o założoną bazę ( $10^7$  cykli) określano z równania prostej regresji granicę zmęczenia  $Z_{90}$ . Wyznaczono ją dla czasów starzenia  $\tau_s = 7,48, 78$  i  $84$  miesiące. Z otrzymanych wyników sporządzono wykres „umowna wytrzymałość zmęczeniowa  $Z_{90}$  — czas starzenia  $\tau_s''$  (rys. 3). Wynika z niego że w poliamidzie 6 zachodzą następujące, charakterystyczne zjawiska:

— procesy starzenia Tarnamidu T-27, mierzone wytrzymałością zmęczeniową, nie zatrzymują się po 6 miesiącach, jak to wynika z wykresu trwałości (rys. 2) lecz postępują dalej;

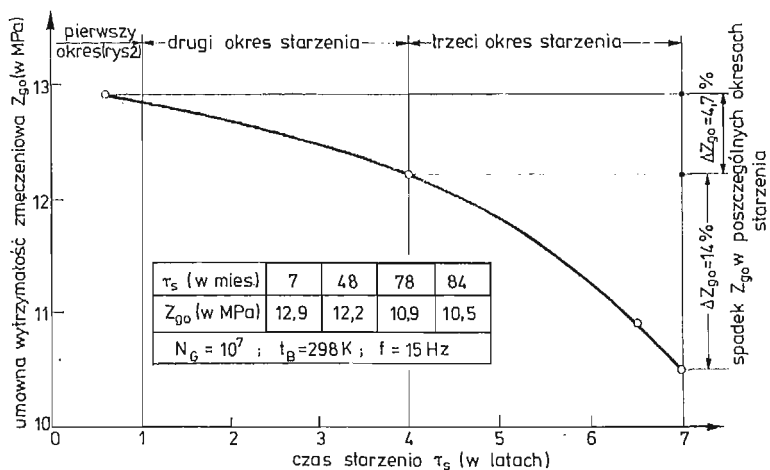
— w okresie 7 lat starzenia Tarnamid T-27 zmniejsza wytrzymałość zmęczeniową  $Z_{90}$  z 12,9 na 10,5 MPa, tj. około 18%;

— starzenie Tarnamidu T-27 przebiega nierównomiernie i zmienia się w trzech okresach:

- a) pierwszy okres — starzenie bardzo intensywne do 6 miesięcy (rys. 2),
- b) drugi okres — starzenie powolne do 4 lat, ze średnią prędkością około 1,6%  $Z_{90}$  rocznie,



Rys. 2. Wpływ starzenia na trwałość zmęczeniową Tarnamidu T-27 [1]



Rys. 3. Umowna wytrzymałość zmęczeniowa Tarnamidu T-27 w funkcji czasu starzenia

c) trzeci okres — starzenie ze zwiększoną prędkością w następnych 3 latach, tj. z prędkością  $4,7\%$   $Z_{gp}$  rocznie,

— optymalnym przedziałem czasu, dla szczegółowych badań wytrzymałości zmęczeniowej Tarnamidu T-27 (np. dotyczących wpływu różnych czynników na  $Z_{go}$ ), z minimalnymi efektami starzenia, jest okres między 6 i 50 miesiącem składowania próbek w warunkach laboratoryjnych.

W literaturze naukowej w zasadzie w sposób wystarczający wyjaśniono mechanizm starzenia się poliamidu 6. Polega on na tym, że w atmosferze otoczenia, zawierającej

agresywne dla poliamidu 6 składniki, tj. wodę i tlen, następuje destrukcja, degradacja i depolimeryzacja makrocząsteczek [8, 9, 10]. Aktywny udział w tych zjawiskach biorą naprężenia wewnętrzne (ich istnienie stwierdzono przez częściowe rozcięcie próbki wzdłuż osi), które mogą bądź osłabić bądź też doprowadzić do zerwania wiązań chemicznych. Pojawienie się wolnych makrorodników sprzyja w większym stopniu rozwojowi procesów utleniania, niż sieciowania. Rola monomeru i frakcji niskocząsteczkowej polegałaby — moim zdaniem — na neutralizacji wolnych, agresywnych makrorodników, a szczególnie intensywnie w okresie indukcyjnym, przypadającym na drugi okres starzenia się Tarnamidu T-27. I dlatego zmiana własności zmęczeniowych w tym okresie przebiega z małą prędkością w porównaniu z okresem trzecim.

Tablica 2. Granica zmęczenia Tarlonu XB i Tarnamidu T-27 na tle zawartości monomeru [1]

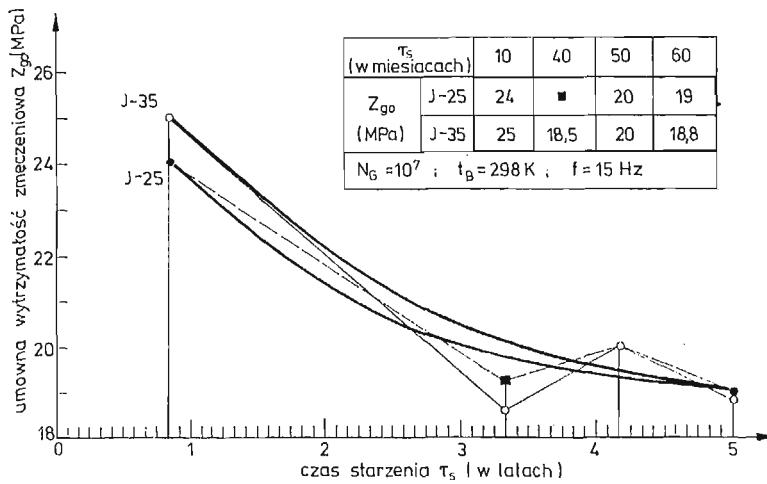
Odmiana poliamidu 6	Zawartość monomeru (%)	Umowna wytrzymałość zmęczeniowa w MPa określona metodą:		
		statystyczną		Probit
		baza $10^6$	$10^7$	$10^6$
Tarlon XB	$\approx 5$	15,6	14,1	15,4
Tarnamid T-27	$\approx 2$	14,2	12,9	14,4
Względna zmiana parametrów, %	-60	-9	-9	-6,5

$t_B = 298 \text{ K}$ ;  $f = 15 \text{ Hz}$ ;  $\tau_s = 7 \text{ miesięcy}$

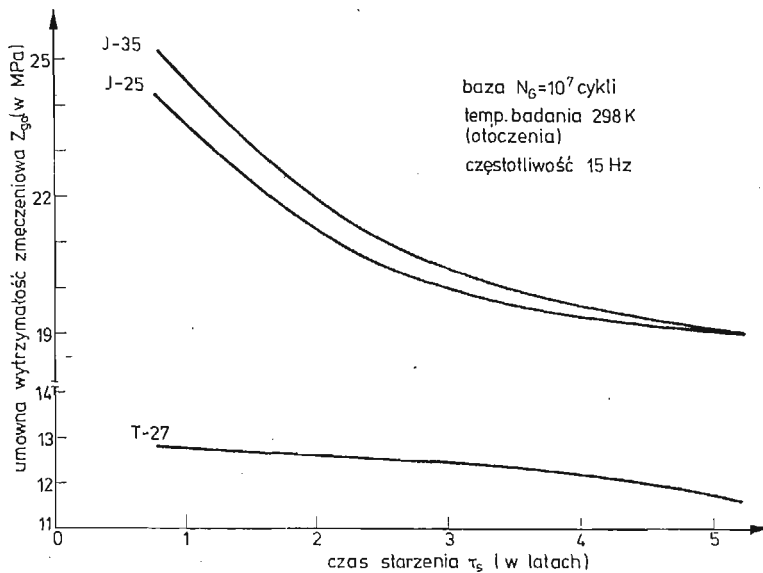
W okresie trzecim zdolności monomeru i frakcji niskocząsteczkowej jako inhibitorów zanikają (wyczerpują się) i wtedy Tarnamid przejawia duże skłonności do przyspieszonego starzenia się. Hipotezę o roli monomeru i frakcji niskocząsteczkowej sformułowano już wcześniej [1], w związku z większą wytrzymałością na zmęczenie Tarlonu XB od Tarnamidu T-27 (tabl. 2), mimo, że Tarlon XB posiada gorsze wskaźniki mechaniczne.

#### 4. Starzenie się Itamidu I-25 oraz I-35

Starzenie Itamidu badano przez 5 lat w następujących okresach — 10, 40, 50 i 60 miesięcy. Próbki, analogicznie jak dla Tarnamidu, przechowywano w warunkach laboratoryjnych (temperatura  $293 \pm 2 \text{ K}$ , wilgotność względna  $30 \div 98\%$ ). W oparciu o wykresy zmęczenia określono  $Z_{g0}$  i zbudowano wykres we współrzędnych „umowna wytrzymałość zmęczeniowa — czas starzenia” (rys. 4). Wynika z niego, że starzenie się Itamidu I-25 i I-35 wyraźnie odbiega od starzenia się Tarnamidu T-27. Różnice te polegają na tym, że po pierwsze — w drugim okresie starzenia (rys. 3 i 4) Itamid I-25 oraz I-35 nie jest jeszcze tworzywem uspokojonym i na ten okres przypada maksimum prędkości starzenia, a więc odwrotnie niż dla Tarnamidu T-27. Prędkość starzenia wynosi  $6\%$   $Z_{g0}$  rocznie



Rys. 4. Umowna wytrzymałość zmęczeniowa Itamidu I-25 oraz I-35 w funkcji czasu starzenia (■ — próba częściowo nieudana — położenie punktu przybliżone)

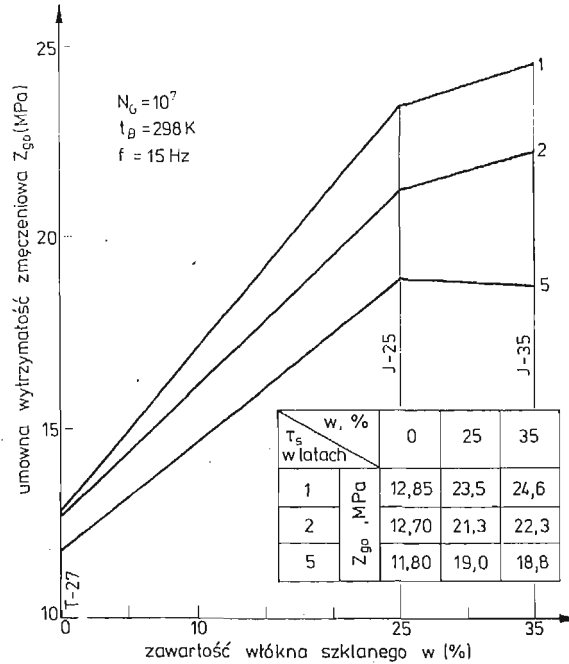


Rys. 5. Umowna wytrzymałość zmęczeniowa Tarnamidu T-27, Itamidu I-25 i I-35 w funkcji czasu starzenia

(w przedziale czasu 1 ÷ 4 lat). I po drugie — podczas gdy po 4 latach Itamid I-25 i I-35 osiąga pewną stabilność pod względem procesów starzenia, to w Tarnamidzie T-27 zjawiska te zachodzą w sposób przyspieszony. Dodatek włókna szklanego bardzo istotnie zmienia kierunek procesów starzenia. Ogólnie wpływa na wzrost prędkości pochłaniania wilgoci z atmosfery, ponieważ włókna szklane działają jak elementy włoskowate. Zbiorcze zestawienie wykresów  $Z_{go} = f(\tau)$  dla badanych poliamidów przedstawiono na rys. 5. Daje on ilościowy i jakościowy pogląd na skalę procesów starzeniowych, zachodzących w ciągu 5 lat, w Tarnamidzie niewzmocnionym i wzmocnionym.

## 5. Wpływ zawartości włókna szklanego na granicę zmęczenia

Technologię produkcji Tarnamidu T-27 wzmocnionego ciętymi, krótkimi włóknami szklanymi opracował Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie [3, 4]. Tam też wykonano próbki do badań zmęczeniowych. W wyniku udanych poszukiwań powstał patent i produkt pod nazwą Itamid I-25 i I-35. Własności mechaniczne wyprodukowanych Itamidów zawiera tablica 1.



Rys. 6. Poglądowe przedstawienie umownej wytrzymałości zmęczeniowej w funkcji zawartości włókna szklanego

Wykres umownej wytrzymałości zmęczeniowej  $Z_{go}$  w funkcji zawartości włókna szklanego (rys. 6) skonstruowano w oparciu o przekroje wykresów  $Z_{go} = f(\tau_s)$  dla  $\tau_s = 1$ ; 2 i 5 lat. Połączenie odpowiednich punktów prostymi ma oczywiście charakter poglądowy. Zasadniczym wnioskiem wynikającym z tego wykresu jest stwierdzenie, że wzmocnianie Tarnamidu T-27 włóknem szklanym jest z punktu widzenia własności zmęczeniowych bardzo korzystne. Powoduje bowiem wzrost granicy zmęczenia  $Z_{go}$ , po pierwszym roku starzenia, o około 80%. Ponadto wykres ten informuje, że dalszy wzrost zawartości włókna szklanego do 35% nie jest już tak korzystny jak w Itamidzie I-25, a po 5 latach starzenia różnice pomiędzy I-25 oraz I-35 zanikają. Biorąc zatem pod uwagę większe zużycie włókien, a częściowo i wtryskarek przy 35% zawartości szkła, należy więc preferować w masowych zastosowaniach Itamid I-25 jako produkt tak samo pełnowartościowy jak Itamid I-35, lecz łatwiejszy w przetwórstwie.

Należy także podkreślić, że wytrzymałość zmęczeniowa Itamidów zależy nie tylko w linii prostej od procentowej zawartości krótkich włókien szklanych, lecz także od zmian

w fizycznej mikrostrukturze tworzywa, wywołanych ich obecnością. Część z ogólnego przyrostu granicy zmęczenia uzyskano w wyniku 12 procentowego wzrostu masowego stopnia krystaliczności  $X_m$  oraz ponad 100 procentowego wzrostu szerokości  $\Delta_{(200)}$  i około 11 procentowego wzrostu grubości  $\Delta_{(020)}$  krystalitu (tabl. 3). Dezintegracja obszaru krystalicznego o wysokiej preferencji szerokości krystalitu nad jego grubością, a więc i dużego udziału w siłach kohezji mostków wodorowych, wymaga doprowadzenia do badanego obiektu większej niż w innych przypadkach ilości energii typu potencjalnego.

Tablica 3. Parametry fizycznej mikrostruktury Tarnamidu T-27 i Itamidu I-35 [11, 12]

Wskaźniki	$X_m$ (%)	$\Delta_{(200)}$ (Å) (szerokość)	$\Delta_{(020)+(220)}$ (Å) (grubość)
Tarnamid T-27	43,3	36,9	41,6
Itamid I-35	48,4	75,4	46,3
Względna zmiana parametrów (%)	12	104	11

$X_m$  — określono metodą Hermansa i Weidingera;  
 $\Delta_{(hkl)}$  — obliczono według wzoru Ruschera na podstawie rentgenogramów Debye'a-Scherrera.

## 6. Wnioski

1. Wytrzymałość zmęczeniowa  $Z_{g0}$  poliamidu niewzmocnionego (Tarnamidu T-27) i wzmocnionego włóknem szklanym (Itamid I-25 i I-35) zależy od czasu naturalnego starzenia.

2. Starzenie się Tarnamidu T-27 można podzielić, w zależności od prędkości przebiegu zjawiska na trzy okresy: I okres do 1 roku, II okres 1 ÷ 4 lat i III okres — powyżej 4 lat.

3. Dodatek włókna szklanego do poliamidu 6 wyraźnie wpływa na procesy starzenia i zmienia kierunek ich przebiegu. W drugim okresie starzenia (1 ÷ 4 lat) spadek granicy zmęczenia  $Z_{g0}$  Tarnamidu T-27 jest bardzo mały, natomiast Itamid I-25 i I-35 około 4 razy większy. I odwrotnie — w trzecim okresie starzenia (> 4 lat) prędkość starzenia się Tarnamidu wzrasta, a Itamid maleje.

4. Efekty wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej Itamid I-25 i I-35 związane z ich wzmocnieniem włóknem szklanym, zmniejszyły się po 5 latach starzenia o około 20% w stosunku do stanu odniesienia ( $\tau_s = 10$  miesięcy).

5. Stabilność charakterystyki wytrzymałości zmęczeniowej Itamid I-25 i I-35, rozumiana jako niezależność  $Z_{g0}$  od czasu składowania, osiąga się dopiero pod koniec drugiego okresu starzenia, tj. po około 3 latach.

6. Starzenie się poliamidu 6 wzmocnionego i niewzmocnionego, mierzone wytrzymałością zmęczeniową, jest procesem ciągłym w zakresie czasu składowania (Tarnamidu T-27 do 7 lat oraz Itamid I-25 do 5 lat).



7. Włókno szklane, dodane do Tarnamidu T-27 w ilości 25%, spowodowało po pierwszym roku starzenia wzrost granicy zmęczenia  $Z_{go}$  o około 80%, natomiast dodane w ilości 35% — o około 90%. A więc względne efekty wzmocnienia wyraźnie zmalały.

8. Po 5 latach starzenia różnice w wytrzymałości zmęczeniowej  $Z_{go}$  pomiędzy Itamidem I-25 a I-35 są już nieistotne. Zatem ze względu na granicę zmęczenia wyrobów w trakcie starzenia oraz warunki przetwórstwa korzystniej jest stosować Itamid I-25.

9. W badaniach zmęczeniowych poliamidu wzmocnionego i niewzmocnionego, w eksploatacji wyrobów z nich wykonanych oraz w porównywaniu wyników pomiarów należy uwzględnić efekty czasu starzenia i ich rolę w procesie dekohezji zmęczeniowej.

#### Literatura cytowana w tekście

1. M. NOWAK, *Wybrane zagadnienia wytrzymałości zmęczeniowej poliamidu stabilizowanego*, Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Nr 11 seria — Monografie, 3 (1972), s. 112 - 135.
2. H. HAERKAMP, *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1970.
3. W. ZIELIŃSKI, *Itamid — nowe tworzywo konstrukcyjne*, Przegląd Mechaniczny, 4, 32 (1973), s. 114.
4. W. ZIELIŃSKI, *Poliamid 6 wzmocniony włóknem szklanym*, Polimery — Tworzywa Wielkocząsteczkowe 8, 16 (1971) s. 386.
5. M. NOWAK, J. ZAWADZKI, *Wybrane zagadnienia metodyki badań na zmęczenie poliamidów*, VII Sympozjum doświadczalnych badań w mechanice ciała stałego, Warszawa 28 - 29.IX (1976), s. 368.
6. F. GATTO, *L'interpretazione statistica delle prove di fatica*, Alluminio, 6, 24 (1955), s. 543.
7. В. Я. СЕНЦК, *Статистическая обработка результатов усталостных испытаний при ограниченной базе*, Заводская Лаборатория, 3, 33 (1967), стр. 336.
8. W. ALBRECHT, S. CHRZCZONOWICZ, W. CZTERNASTEK, M. WŁODARCZYK, A. ZIABICKI, *Poliamidy*, WNT, Warszawa 1964.
9. M. B. NEJMAN, *Starzenie i stabilizacja polimerów* (tłum. z ros.), WNT, Warszawa 1966.
10. D. EBNETH, *Die Feuchtigkeitsaufnahme von Polyamid*, Der Plastverarbeiter, 3, 15 (1964), s. 149.
11. A. WŁOCHOWICZ, M. NOWAK, J. ZAWADZKI, *Badania strukturalne poliamidu zbrojonego włóknem szklanym*, VI Konferencja NT — Rentgenowska analiza strukturalna w metalurgii i metaloznawstwie Gliwice 1972, s. 132.
12. M. NOWAK, A. WŁOCHOWICZ, *Wpływ stanu cieplnego formy i próbki na trwałość zmęczeniową i strukturę submikroskopową poliamidu — Tarnamidu T-27*, Raport Nr 43. Inst. Materiałoznawstwa i Mech. Technicznej Politechniki Wrocławskiej, 1975.

#### Резюме

#### УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИАМИДА 6 В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ СТАРЕНИЯ И ДОБАВКИ СТЕКЛЯННОГО ВОЛОКНА

Представлены результаты испытания на механическую усталость трёх сортов полиамида 6 — тарнамид Т-27 и тарнамид Т-27, армированный стеклянным волокном в количестве 25% и 35% (итаמיד I-25 и итаמיד I-35). Характерной чертой проведенных экспериментов является определение эффектов старения итамидов в течение пятилетнего периода и тарнамид Т-27 в течение семилетнего периода.

Кроме того, было исследовано влияние содержания стеклянного волокна на усталостную прочность при базе  $10^7$  циклов. Произведён анализ полученных результатов с учётом физической микроструктуры, а также с учётом влияния мономера и макрорадикалов на старение полиамидов.

## Summary

AGEING TIME AND GLASS FIBER CONTENT IN FATIGUE STRENGTH TESTS  
ON POLYAMID 6

In the paper are presented results of fatigue tests performed on three kinds of polyamid 6 ie: Tarnamid T-27, glass reinforced Tarnamid T-27 with 25 and 35 per cent of glass content (Itamid I-25 and Itamid I-35). The determination of ageing effects of Itamids in the period of five years, and Tarnamid T-27 in seven years is the characteristic feature of performed experiments. Besides, the influence of glass content on fatigue limits at  $10^7$  cycles was investigated. The analysis of results taking into account the physical microstructure, and the role of monomer and macroradicals in the process of ageing and fatigue decohesion was carried out.

POLITECHNIKA WROCLAWSKA  
INSTYTUT MATERIAŁOZNAWSTWA  
I MECHANIKI TECHNICZNEJ

*Praca została złożona w Redakcji dnia 29 maja 1978 r.*

---