

ANALIZA ZMIAN TRWAŁOŚCI ZMĘCZENIOWEJ I MIKROSTRUKTURY POLIAMIDU
W FUNKCJI STANU CIEPLNEGO FORMY I OBRÓBKI CIEPLNEJ

MARIAN NOWAK (WROCŁAW), ANDRZEJ WŁOCHOWICZ (BIELSKO-BIAŁA)

1. Wstęp

Wyroby z poliamidu — ze względu na jego specjalne własności w stanie stopionym — wykonuje się najczęściej metodą wtrysku. Parametry przetwórstwa ustala się wstępnie w oparciu o zalecenia producenta a następnie dokładnie w drodze bezpośrednich prób, w zależności od wielkości wyrobu, konstrukcji formy, typu wtryskarki i oprzyrządowania pomocniczego. Celem zapewnienia dobrej homogenizacji stopionej masy poliamidowej, utrzymania kształtki prostej o wysokiej jakości, bez niedolewów i widocznych linii pływień (tekstury) oraz aby przetwarzanie poliamidu odbywało się w warunkach ułatwiających w maksymalnym stopniu pełną rekrytalizację już podczas wtrysku, producenci tego tworzywa zalecają podgrzewanie formy. Według ZN-64/MPCh/SCh-223 [1] wydanej przez Zakłady Azotowe w Tarnowie (ZAT) temperatura powierzchni formy powinna wynosić $313 \div 323$ K. Inne źródła zalecają np. temperaturę około 413 K [2], informując przy tym, że największy wzrost krystaliczności — a więc zrealizowanie zasady pełnego wykrytalizowania poliamidu i związanej z tym większej stabilności wymiarów i własności mechanicznych — daje kilkugodzinna obróbka termiczna w parze wodnej. Na przykład 3-godzinna stabilizacja w tym ośrodku, w temperaturze 413 K (140°C) podnosi gęstość poliamidu do $1,1598 \text{ Mg/m}^3$ [2].

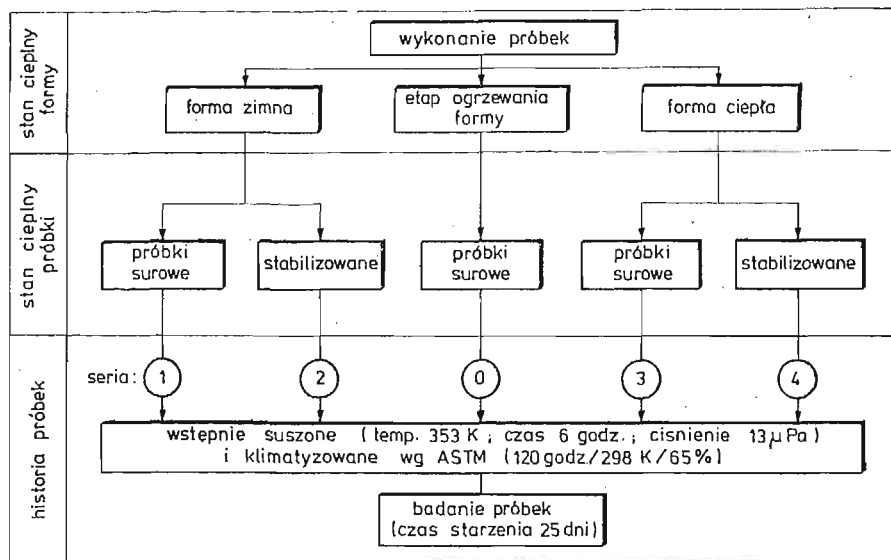
Zasada podgrzewania powierzchni formy opiera się na zjawisku zwiększonej ruchliwości makrocząsteczek w temperaturze wyższej od temperatury mięknięcia fazy bezpostaciowej. Dla czystego polikaprolaktamu w stanie suchym wynosi ona $293 \div 333$ K. Wilgotność, plastyfikator, monomer i podobnie działające substancje obniżają temperaturę mięknięcia [2].

Ponadto — niezależnie od wymaganej jakości kształtki — wtrysk tworzywa do nieogrzonej formy (tzw. zimnej) bardzo utrudnia wyjmowanie kształtki z formy i w konsekwencji sprzyja deformacji wyrobów w trakcie usuwania ich z formy przez automatyczny wyrzutnik.

Celem zbadania jak warunki formowania i obróbka cieplna (stabilizacja termiczna) wpływają na trwałość zmęczeniową i fizyczną mikrostrukturę poliamidu 6 przeprowadzono badania zmęczeniowe i strukturalne próbek wykonanych i przygotowanych do badań według określonego programu (tablica 1). Jego realizacja rozszerza informacje o własnościach poliamidu związanych z warunkami przetwórstwa i prowadzi do lepszego zaprogramowania parametrów wtrysku oraz daje pewne wytyczne co do celowości stosowania ob-

róbki cieplnej próbek nieuspokojonych. Tworzywem nieuspokojonym przyjęto nazywać takie, w którym tego typu zjawiska jak depolimeryzacja, degradacja i destrukcja chemiczna, powstawanie wolnych agresywnych makrorodników, ich rekombinacja itp. przebiegają bardzo intensywnie i prowadzą do równie intensywnego spadku własności mechanicznych — szczególnie trwałości zmęczeniowej [3].

Tablica 1. Schemat przygotowania próbek do badań i formy do wtrysku.



Należy dodać, że wyroby poliamidowe, które nie przeszły obróbki cieplnej, względnie kondycjonowania wykazują tendencję do rekryształizacji (wtórnej krystalizacji w stanie stałym) i podlegają często nakładaniu się dwóch, wzajemnie przeciwstawnych procesów. Procesowi wzrostu twardości — wskutek wzrostu stopnia krystaliczności oraz procesowi mięknienia — wskutek sorpcji wilgoci [2].

2. Wykonanie i przygotowanie próbek

Próbki do badań zmęczeniowych i strukturalnych przygotowano według następującego programu (tablica 1):

1. pierwszą serię wykonano przez wtrysk tworzywa do zimnej formy (nieogrzewanej, o temperaturze około 293 ÷ 303 K) i badano na zmęczenie oraz mierzono parametry strukturalne w stanie surowym;

2. drugą serię wykonano również w formie zimnej lecz badania przeprowadzono po uprzedniej stabilizacji termicznej w oleju;

3. trzecią serię zrealizowano przez wtrysk tworzywa do formy cieplej (o stałej temperaturze powierzchni 343 K) i badano na zmęczenie oraz oznaczano parametry strukturalne w stanie surowym;

4. czwartą serię wykonano w formie cieplej, a próbki badano w stanie stabilizowanym.

Ponadto wykonano 32 próbki (oznaczone w tablicy 1 symbolem „0”) przez wtrysk tworzywa do formy o wzrastającej temperaturze w przedziale 293 ÷ 343 K. Tą serię próbek badano tylko na zmęczenie (oznaczanie trwałości).

Szczegółowe parametry wtrysku, ustalone w oparciu o ogólne wytyczne dla przetwórstwa poliamidu oraz dane eksperymentalne, zawiera praca [3].

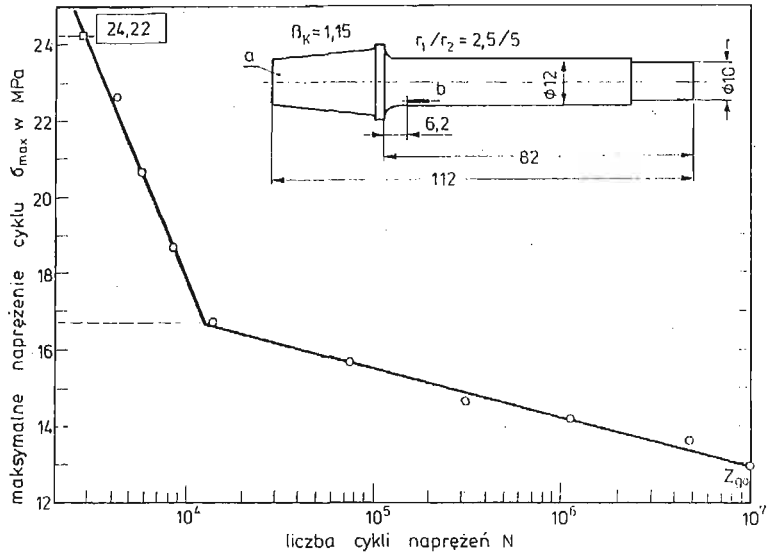
W konstrukcji formy uwzględniono rzadkoplątność poliamidu w stanie stopionym oraz wąski zakres temperatury topnienia. Dlatego też kanały dopływowe wykonano szerokie i bez odsadzenia (progu) w miejscu styku z próbką, poprowadzono je stycznie do osi kształtki oraz do grubszej jej części. Ogrzewanie formy i utrzymanie stałej temperatury na powierzchni zapewniał termostat z wymuszonym obiegiem cieczy.

Stabilizację próbek (obróbkę cieplną) przeprowadzono w oleju, w temperaturze 463 K, w czasie 1 godziny. Wartości te przyjęto w oparciu o liczne badania eksperymentalne własne [4, 5, 6] oraz w oparciu o informację, że krystalizacja wtórna przebiega z największą prędkością w temperaturze 453 ÷ 468 K [8]. Ponadto dla osiągnięcia równomiernego rozkładu fazy krystalicznej, próbki chłodzono bardzo powoli, w kąpeli olejowej, w czasie około 24 godzin. W celu doprowadzenia tworzywa do równowagi z normalnymi warunkami laboratoryjnymi, próbki do badań zmęczeniowych i strukturalnych wstępnie suszono w próżni (temperatura 353 K, czas 6 godz., ciśnienie 13 μ Pa), a następnie klimatyzowano nad roztworem wodnym gliceryny według ASTM D618-61 o współczynniku załamania światła 1,4264. Czas klimatyzowania wynosił 120 godz. w temperaturze 298 K, przy wilgotności względnej powietrza nad roztworem 65%.

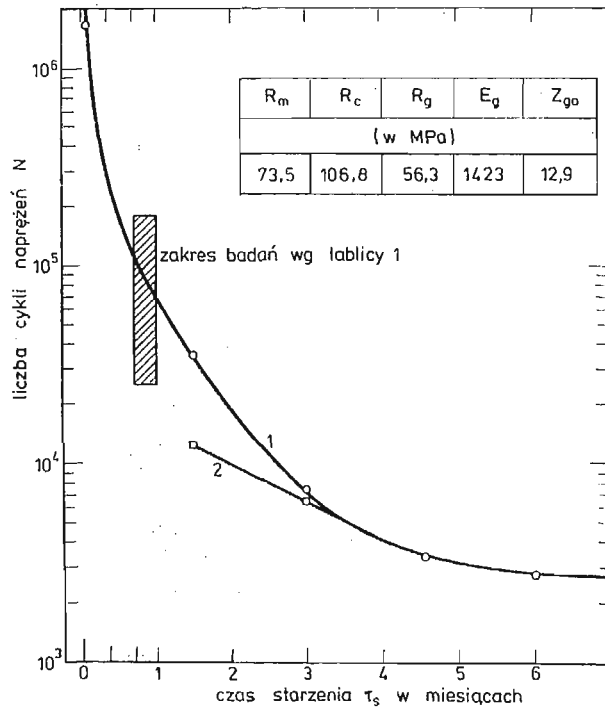
3. Badania zmęczeniowe i obliczenia statystyczne

Badania zmęczeniowe przeprowadzono metodą trwałości, przyjmując do oznaczeń maksymalne naprężenie cyklu $\sigma_{max} = 24,22$ MPa (rys. 1). Przy wyborze takiej wartości wzięto przede wszystkim pod uwagę czas trwania próby zmęczeniowej ($N_G = 10^6$ cykli), częstotliwość zmiany naprężenia, liczbę badanych na zmęczenie próbek ($\Sigma n = 143$) oraz prędkość i czas starzenia się Tarnamidu T-27. Ponadto kierowano się koncepcją, że wyniki pomiarów powinny reprezentować stan strukturalny próbek o minimalnym czasie starzenia, ale praktycznie na tyle dużym, aby wyeliminować wpływ niestabilności struktury. W oparciu o powyższe założenia i ograniczenia oraz wstępne eksperymenty ustalono optymalną wartość naprężenia na $\sigma_{max} = 24,22$ MPa. Pomiary realizowano na zmęczeniówce 12-wrzecionowej, w temperaturze $t_B = 298$ K, z częstotliwością $f = 15$ Hz, przy wilgotności względnej atmosfery $\varphi = 45 \div 50\%$. Zamocowanie próbki — wspornikowe, cykl wahadłowy ($\sigma_m = 0$; $\sigma_a = \sigma_{max}$).

Czas przygotowania próbek do badań (czas od chwili ich wykonania do momentu badania), obejmujący obróbkę cieplną, wstępne suszenie oraz klimatyzację wynosił 20 ÷ 30 dni. Jak wynika z wykresu trwałości zmęczeniowej w funkcji czasu naturalnego starzenia, próbki w trakcie badań zmęczeniowych znajdowały się w stanie nieuspokojonym (rys. 2). Dlatego też celem przeprowadzonej klimatyzacji było przyspieszenie osiągnięcia przez badane próbki stanu równowagi z warunkami otoczenia, zmniejszenie prędkości starzenia na okres badań zmęczeniowych (trwających 10 dni) oraz otrzymanie powtarzalnych wyników pomiaru bez względu na historię próbki w danej serii.



Rys. 1. Wykres zmęczenia Tarnamidu T-27 oraz próbka do badań zmęczeniowych (a) i rentgenograficznych (b); β_k — współczynnik karbu (czas starzenia $\tau_s = 7$ miesięcy.)



Rys. 2. Obszar badań zmęczeniowych na tle wykresu starzenia $N = f$ (czasu starzenia); 1 — wpływ czasu starzenia się na trwałość zmęczeniową próbek surowych wykonanych w formie ciepłej (seria 3 — tabl. 1); 2 — próbki klimatyzowane

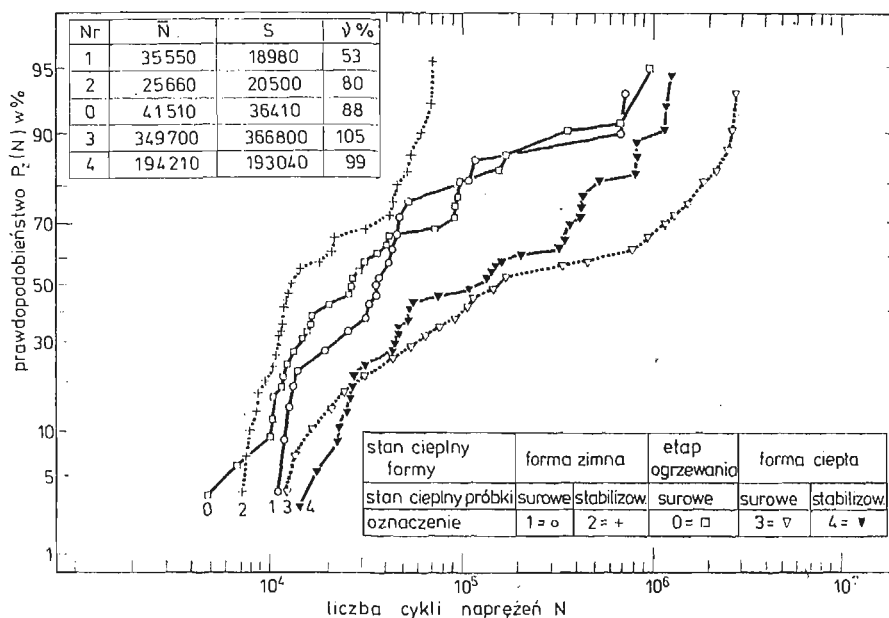
Wyniki pomiarów zmęczeniowych przedstawiono na rysunku 3. Do obliczenia liczb charakterystycznych (\bar{N} , S) zastosowano metodę z ograniczoną bazą [7]. Średnią arytmetyczną liczby cykli do złomu oraz odchylenie standardowe dla próbek złamanych oraz dla całej próby obliczono ze wzorów:

$$(3.1) \quad \bar{N}_r = \frac{1}{r} \sum N_i,$$

$$(3.2) \quad S_r = \sqrt{\frac{1}{r-1} \sum (N_i - \bar{N}_r)^2},$$

$$(3.3) \quad S = S_r k_s,$$

$$(3.4) \quad \bar{N} = \bar{N}_r + S k_N,$$



Rys. 3. Dystrybuanta rozkładu logarytmno-normalnego i rozkład częstości wyników N_i dla różnych stanów cieplnych formy

w których k_s i k_N — współczynniki zależne od stosunku próbek złamanych r do liczebności próby w danej serii n . Wartość bazy dla serii 0-1-2 przyjęto równą $N_G = 10^5$. Natomiast dla serii 3: $N_G = 10^6$, a dla serii 4: $N_G = 8 \cdot 10^5$. Wybór bazy przeprowadzono w oparciu o dystrybucję rozkładu logarytmno-normalnego i rozkład częstości wyników N_i (rys. 3) oraz statystyczną zasadę eliminacji próbek z obliczeń nie należących do badanej zbiorowości.

Ponadto statystyczną analizę wyników pomiarów na zmęczenie przeprowadzono metodą standardową, przyjmując w obliczeniach, że rozkład liczby cykli do złomu N_i jest normalny oraz logarytmno-normalny (tablica 2). Z porównania otrzymanych rezultatów wynika, że jakościowy charakter zjawiska, opisany liczbami charakterystycznymi nie ulega istotniejszym zmianom, a nawet wartości liczbowe współczynnika zmienności są w danej

Tablica 2. Porównanie liczb charakterystycznych określonych według różnych metod

| Metoda obliczeń | | Według rozkładu normalnego | | | | | | | Według rozkładu logarytm-normalnego | | | | | |
|-----------------|--|----------------------------|-------------|---------|--------------|------------------------|-----------|---------|-------------------------------------|-----|-----------------|-------------|-----------|------------------|
| | | standardowa | | | | z ograniczoną bazą [7] | | | standardowa | | | | | |
| | | r | \bar{N}_r | S_r | ν_r % | n | \bar{N} | S | ν % | r | $\lg \bar{N}_r$ | \bar{N}_r | S_{lgN} | ν_{lgN} % |
| Seria | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | 16 | 29 860 | 14 600 | 49 | 20 | 35 550 | 18 980 | 53 | 16 | 4,4160 | 26 000 | 0,25 | 5,6 |
| 2 | | 28 | 25 660 | 20 500 | 80 | 28 | 25 660 | 20 500 | 80 | 28 | 4,2810 | 19 100 | 0,33 | 7,7 |
| 0 | | 27 | 32 770 | 28 900 | 88 | 32 | 41 510 | 36 410 | 88 | 27 | 4,3645 | 23 140 | 0,37 | 8,5 |
| 3 | | 19 | 184 640 | 262 000 | 142 | 27 | 349 700 | 366 800 | 105 | 19 | 4,9116 | 81 600 | 0,57 | 11,6 |
| 4 | | 30 | 145 950 | 152 000 | 104 | 36 | 194 210 | 193 040 | 99 | 30 | 4,9140 | 82 000 | 0,48 | 9,8 |
| 1 | Względna zmiana liczb charakterystycznych [%] | | 100 | | 100 | | 100 | | 100 | | | 100 | | 100 |
| 2 | | | -14 | | +63 | | -28 | | +50 | | | -27 | | +37 |
| 0 | | | +9 | | +80 | | +17 | | +66 | | | -11 | | +52 |
| 3 | | | +518 | | +190 | | +883 | | +98 | | | +214 | | +107 |
| 4 | | | +388 | | +112 | | +446 | | +86 | | | +215 | | +75 |

serii próbek do siebie zbliżone. Ponieważ metoda z ograniczoną bazą uwzględnia wszystkie wyniki pomiarów, oddaje zatem — zdaniem autorów — w sposób bardziej reprezentatywny wpływ ilościowy i jakościowy badanych czynników.

Rozrzut trwałości zmęczeniowej N_f osiągnął w podanych warunkach badań rozmiary typowe dla tworzyw sztucznych i tego typu obciążeń.

4. Zasady wyboru preparatów do badań strukturalnych

Badanie tworzyw sztucznych na zmęczenie metodą trwałości wymaga stosowania odpowiednio dużej liczby oznaczeń, uzasadnionej statystycznie i ekonomicznie. Liczebność próby, w zależności od strefy dokładności i wielkości rozrzutu jest dla polimerów z reguły znaczna. Ponieważ do badań strukturalnych wystarczą najczęściej trzy preparaty, a więc liczba ich jest znacznie mniejsza niż w badaniach zmęczeniowych, dlatego też zbadano wpływ populacji niskowytrzymałościowej, podstawowej i wysokowytrzymałościowej [3] w danej serii pomiarów na parametry strukturalne poliamidu, tj. krystaliczność, gęstość oraz poprzeczne wymiary krystalitów (tablica 3). Preparaty do badań wybrano z serii próbek zużonych, wykonanych w formie cieplej i stabilizowanych (seria 4 — tabl. 1 i rys. 4):

a) o najmniejszej liczbie cykli do złomu, populacja niskowytrzymałościowa — numer pomiaru 1, 2, 3;

Tablica 3. Wyniki pomiarów parametrów fizycznej mikrostruktury próbek zużonych, wykonanych w formie cieplej i stabilizowanych

| Trwałość zmęczeniowa | Nr pomiaru | Liczba cykli do złomu N | Pomiar | X_m (%) | ρ (Mg/m ³) | X_v (%) | $\Delta_{(200)}$ (Å) | $\Delta_{(020)}$ (Å) |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|---------|-----------|-----------------------------|-----------|----------------------|----------------------|
| Minimalna (populacja niskowytrzymałościowa) | 1 | 14 280 | 1 | 49,1 | 1,1458 | 45,6 | 44,9 | 43,1 |
| | 2 | 17 880 | 2 | 50,2 | 1,1458 | 45,6 | 42,8 | 41,1 |
| | 3 | 23 200 | 3 | 49,6 | 1,1458 | 45,6 | 47,3 | 41,1 |
| | $\bar{N}_{1-3} = 18 450$ | | średnia | 49,6 | 1,1458 | 45,6 | 45,0 | 41,8 |
| Średnia (populacja podstawowa) | 19 | 140 650 | 1 | 50,5 | 1,1445 | 44,3 | 49,9 | 41,1 |
| | 20 | 141 470 | 2 | 50,2 | 1,1449 | 44,8 | 47,3 | 41,1 |
| | 21 | 156 630 | 3 | 49,6 | 1,1449 | 44,8 | 49,9 | 45,3 |
| | $\bar{N}_{19-21} = 146250$ | | średnia | 50,1 | 1,1448 | 44,6 | 49,0 | 42,5 |
| Maksymalna (populacja wysokowytrzymałościowa) | 34 | $1,2 \cdot 10^6 \text{ } \ominus$ | 1 | 51,4 | 1,1453 | 45,2 | 52,9 | 50,2 |
| | 35 | $1,2 \cdot 10^6 \text{ } \ominus$ | 2 | 53,4 | 1,1457 | 45,6 | 56,1 | 50,2 |
| | 36 | $1,2 \cdot 10^6 \text{ } \ominus$ | 3 | 51,9 | 1,1462 | 46,0 | 52,9 | 47,6 |
| | $\bar{N}_{34-36} > 1,2 \cdot 10^6$ | | średnia | 52,2 | 1,1457 | 45,6 | 53,9 | 49,3 |

b) o liczbie cykli do złomu zbliżonej do średniej arytmetycznej N , populacja podstawowa — numer pomiaru 19, 20, 21, oraz

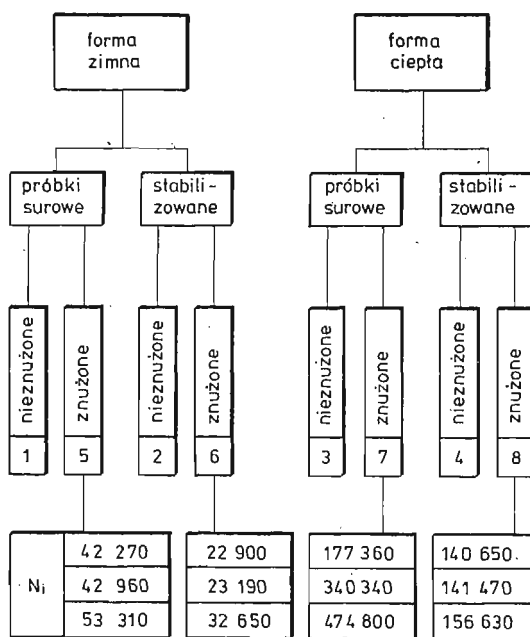
c) o największej liczbie cykli do złomu — populacja wysokowytrzymałościowa, numer pomiaru 34, 35 i 36.

Otrzymane wyniki badań zestawiono w tablicy 3. Wynika z nich, że masowy stopień krystaliczności X_m i gęstość ρ dla próbek z populacji nisko — i wysokowytrzymałościowej są prawie takie same jak dla populacji podstawowej (różnica $+4\%$ i -1%), natomiast wymiary poprzeczne krystalitów wykazują różnice rzędu -8% i $+16\%$ i nie można ich zatem uznać za jednakowe. A zatem wyboru preparatów do badań strukturalnych z serii o znacznej liczebności i rozrzucie należy dokonać w oparciu o populację reprezentatywną. W tym przypadku jest to seria o średniej trwałości zmęczeniowej (nr pomiaru 19, 20 i 21 — tablica 3).

5. Badania strukturalne

Zmiany strukturalne poliamidu spowodowane stanem cieplnym formy, stabilizacją termiczną oraz naprężeniem cyklicznym (rys. 4) scharakteryzowano za pomocą trzech wielkości:

- masowego i objętościowego stopnia krystaliczności X_m i X_v w %;
- poprzecznych wymiarów krystalitów $\Delta_{(200)}$ i $\Delta_{(020)}$ w Å;
- gęstości ρ w Mg/m^3 .



Rys. 4. Program badań strukturalnych i oznaczenie preparatów do badań z podaniem wartości poszczególnych spostrzeżeń N_i .

5.1. Stopień krystaliczności. Masowy stopień krystaliczności poliamidu określono metodą Hermansa i Weidingera [9] na preparatach cylindrycznych o średnicy \varnothing 1 mm i długości 5 mm, pobranych z kształtki na głębokości 1 mm, w odległości 10 mm od kołnierza próbki [1, 10] i wykonanych przez skrawanie. Analiza wieloboków częstości złomów wykazała [3], że odległość ta może być zachowana dla większości próbek zużytych, ponieważ średnia arytmetyczna miejsca typowych złomów zmęczeniowych wynosi $L_{TZ} = 6,2$ mm.

Zawartość fazy krystalicznej określono według wzoru:

$$(5.1) \quad X = \frac{100}{1 + \frac{h_{zr}}{kF_{zr}}} s$$

w którym: $k = 0,5$ mm/cm² stała równoważności; h_{zr} — zredukowana wysokość tła amorficznego, proporcjonalna do natężenia promieniowania rentgenowskiego rozproszonego na części bezpostaciowej; F_{zr} — zredukowana powierzchnia wykresu proporcjonalna do natężenia promieniowania rentgenowskiego ugiętego na obszarach krystalicznych.

Dla każdej serii pomiarów przeprowadzono trzy równoległe oznaczenia. Wartości pojedynczych spostrzeżeń zmierzone na rentgenogramie prostokątowym (F w cm²) oraz wielkości obliczone (X_m w %) są położone blisko średniej arytmetycznej. Dyspersja wyników pomiarów jest mała i świadczy o dobrej powtarzalności i reprodukowalności metody oraz badanych obiektów.

5.2. Średnia wielkość obszaru krystalicznego. Określono ją z poszerzenia prążka interferencyjnego, metodą Debye'a — Scherrer'a, stosując do obliczeń wzór Kochebdörfera-Dehlingera uproszczony przez Ruschera [9]:

$$(5.2) \quad \Delta_{(hkl)} = \frac{R \cdot \lambda}{B_{h(hkl)} \cdot \cos \Theta_{(hkl)}}$$

w którym: $R = 114,7$ mm promień kasety rentgenowskiej; $\lambda = 1,53831$ długość fali użytego promieniowania; Θ — kąt odbłyску dla płaszczyzny (hkl) ; $B_{h(hkl)}$ — szerokość połówkowa prążka interferencyjnego.

Ponieważ preparaty nie wykazywały orientacji krystalitów, stosowano w badaniach preparat pełny, walcowy $\varnothing 1 \times 5$ mm, zamiast — jak tego wymaga metoda — sproszkowany.

Poprzeczne wymiary krystalitów są średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń, bez korekcy, ponieważ niektóre szerokości połówkowe prążków interferencyjnych są mniejsze od 1,98 mm (wartość wymagana ze względu na korekcję grubości preparatu [3]).

Wprowadzając tzw. współczynnik równoległości makrocząsteczek jako stosunek szerokości od grubości krystalitu:

$$(5.3) \quad A = \frac{\Delta_{(200)}}{\Delta_{(020)}}$$

można ocenić stopień preferencji grubości nad jego szerokością. Współczynnik równoległości makrocząsteczek zmienia się od $A = 0,72$ dla serii próbek wykonanych w formie zimnej i surowych do $A = 1,03$ dla próbek wykonanych w formie ciepłej i stabilizowanych i wyraża układ sił międzycząsteczkowych typu Van der Waalsa oraz wodorowych. Otrzy-

mane wyniki pomiarów wskazują na większe znaczenie wiązań pobocznych typu Van der Waalsa w procesie dekohezji zmęczeniowej, określanej metodą trwałości na próbkach o krótkim czasie starzenia.

5.3. Oznaczanie gęstości – przeprowadzono metodą wypornościową w kolumnie gradientowej. Jako ciecz immersyjną zastosowano mieszaninę czterochloru węgla (CCl₄) i toluenu. Wartość średnią obliczono z trzech równoległych oznaczeń. Ponadto według wzoru:

$$(5.4) \quad X_m = \frac{d_{kr}(d_x - d_{am})}{d_x(d_{kr} - d_{am})}$$

określono stopień krystaliczności. W równaniu (5.4) oznaczają $d_{am} = 1,0973$ gęstość fazy bezpostaciowej; $d_{kr} = 1,2100$ gęstość fazy krystalicznej [2], d_x – gęstość badanej próbki. Po podstawieniu tych danych otrzymuje się:

$$(5.5) \quad X_m = \frac{1}{d_x}(9,46d_x - 10,4)$$

Zmiana gęstości o 0,01 Mg/m³ odpowiada zmianie stopnia krystaliczności o około 8 ÷ 10%

Tablica 4. Zestawienie wyników pomiarów stopnia krystaliczności, wielkości krystalitów i gęstości próbek dziewiczych i zużonych

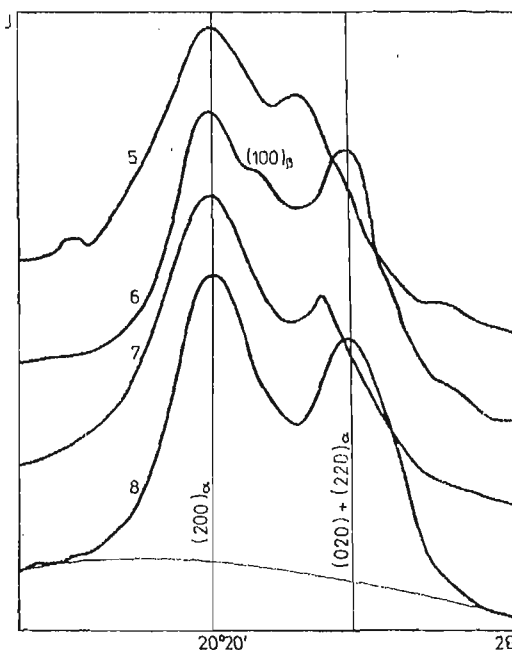
| SERIA dziewicza | | | 1 | 2 | 3 | 4 | | | |
|--------------------------|--------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------|---------|--------|------|
| STAN CIEPLNY FORMY | | | forma zimna | | forma ciepła | | | | |
| STAN CIEPLNY PRÓBKII | | | surowe | stabilizowane | surowe | stabilizowane | | | |
| Stan mechaniczny próbek: | DZIEWICZY | Parametry fizycznej mikrostruktury | 1 | \bar{X}_m (%) | 41,8 | 46,8 | 43,3 | 48,7 | |
| | | | 2 | \bar{X}_v (%) | 38,6 | 43,6 | 39,4 | 43,6 | |
| | | | 3 | $\bar{\rho}$ (Mg/m ³) | 1,1381 | 1,1436 | 1,1389 | 1,1437 | |
| | | | 4 | $\Delta_{(200)}$ (Å) | 25,7 | 41,9 | 36,9 | 44,2 | |
| | | | 5 | $\Delta_{(020)}$ (Å) | 35,8 | 45,3 | 41,6 | 41,8 | |
| | | Liczby charakterystyczne | \bar{N} (cykle) | 35 550 | 25 660 | 349 700 | 194 210 | | |
| | | | S (cykle) | 18 980 | 20 500 | 366 800 | 193 040 | | |
| | | | ν (%) | 53 | 80 | 105 | 99 | | |
| | | ZNUŻONY | Parametry fizycznej mikrostruktury | 1 | \bar{X}_m (%) | 39,5 | 50,9 | 42,1 | 50,1 |
| | | | | 2 | \bar{X}_v (%) | 36,7 | 45,3 | 38,4 | 44,6 |
| | 3 | | | $\bar{\rho}$ (Mg/m ³) | 1,1360 | 1,1455 | 1,1377 | 1,1448 | |
| | 4 | | | $\Delta_{(200)}$ (Å) | 29,3 | 38,6 | 31,7 | 49,0 | |
| | 5 | | | $\Delta_{(020)}$ (Å) | 37,2 | 42,5 | 39,4 | 42,5 | |
| | SERIA zużona | | | 5 | 6 | 7 | 8 | | |

Wyniki obliczeń stopnia krystaliczności w oparciu o pomiary gęstości i wzór (5.5) dobrze korespondują z wynikami oznaczeń metodą Hermansa i Weidingera.

Zbiorcze zestawienie wyników badań zmęczeniowych i strukturalnych zawiera tablica 4.

6. Analiza wykresów fotometrycznych

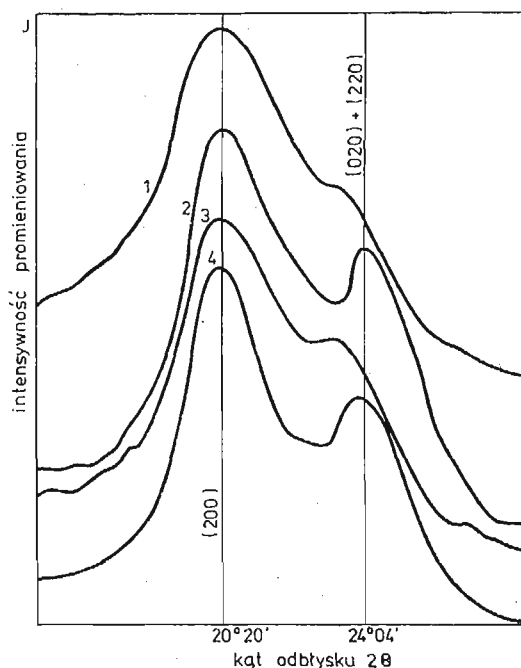
Typowe wykresy fotometryczne rentgenogramów Debye'a — Scherrera przedstawiono dla próbek dziewiczych (nieznużonych) na rysunku 5, a dla próbek znużonych na rysunku 6. Cechą charakterystyczną tych wykresów jest to, że wyraźnie oddzielenie się prążka



Rys. 5. Wykresy fotometryczne rentgenogramów Debye'a — Scherrera próbek dziewiczych (nieznużonych — oznaczenie wg rys. 4)

interferencyjnego płaszczyzny sieciowej (020) + (220) od prążka interferencyjnego płaszczyzny (200) jest dopiero widoczne po obróbce cieplnej, a nie jak można by przypuszczać już przez wtrysk tworzywa do formy ogrzewanej. Z wykresów fotometrycznych wynika dalej, że technologia wykonania próbek sprzyja krystalizacji poliamidu w układzie jednoskośnym (forma α). Tylko w jednym przypadku (rys. 6) widoczne są słabe ślady występowania dwóch układów w poliamidzie — układu jednoskośnego (forma α) i heksagonalnego (forma β). A więc wytworzenie w próbkach trwałego energetycznie układu jednoskośnego oraz dobrze wykształconej sieci przestrzennej następuje w wyniku dodatkowego zabiegu cieplnego — tj. stabilizacji termicznej w temperaturze, w której prędkość krystalizacji jest największa [8, 11]. Za taką — jak już nadmieniono — uważa się dla poliamidu temperaturę $453 \div 468$ K.

Przejście formy β w α ułatwiają i przyspieszają ślady wody i kaprolaktamu [12] oraz naprężenie σ_{max} , czas jego działania wyrażony liczbą cykli N oraz temperatura samowzbudna.



Rys. 6. Wykresy fotometryczne rentgenogramów Debye'a — Scherrer'a próbek zużytych

Układ heksagonalny jest typową formą stanu przechłodzonego i termodynamicznie nierównowagowego. W oparciu o tę zasadę Riddel, Koo i O'Tode [13] przeprowadzili badania zmęczeniowe policzterofluoroetyleny (tablica 5) o różnym stopniu krystaliczności. Trzy typy próbek — o dużej, średniej i małej krystaliczności otrzymano przez różną prędkość chłodzenia. Uzyskane rezultaty potwierdzają pogląd, że wzrost stopnia krystaliczności powoduje zmniejszenie tarcia wewnętrznego polimeru, wzrost sztywności oraz wzrost wytrzymałości Z_G .

Tablica 5. Wpływ krystaliczności na wytrzymałość zmęczeniową policzterofluoroetyleny [13]

| Lp. | Prędkość chłodzenia preparatów | Stopień krystaliczności | Z_G (MPa) | Przyrost ΔZ_G w % |
|-----|--------------------------------|-------------------------|-------------|---------------------------|
| 1 | Chłodzenie wolne | duży | 6,29 | 0 |
| 2 | Chłodzenie szybkie | średni | 6,10 | -3 |
| 3 | Chłodzenie powietrzem | mały | 5,63 | -10,5 |

Nazwa tworzywa: TFE-Halon; maszyna „Sonntag”, model SF-2U o stałej sile wymuszającej ugięcie próbki wspornikowej; $N_0 = 10^7$; $f = 30$ Hz

Na ścisły związek krystaliczności poliamidu z prędkością chłodzenia wskazują wyniki badań przeprowadzonych na preparatach pobranych z różnej głębokości próbki [10]. Warstwy zewnętrzne, które są szybciej chłodzone przez formę nieogrzewaną zawierają około 40%, wewnętrzne — chłodzenie wolniej — około 50% fazy uporządkowanej.

W procesie zmęczenia przy stałym naprężeniu $\sigma_{\max} = 24, 22$ MPa próbek o różnej historii cieplnej zachodzi zjawisko rozdzielania się prążków interferencyjnych, podobnie jak w trakcie obróbki cieplnej. Mogą więc na to wpływać — zmiana modułu i kierunku naprężenia oraz temperatura samowzbudna.

W prognozowaniu trwałości zmęczeniowej nie wystarczy tylko analiza wykresów fotometrycznych. Niezbędne są tu jeszcze dodatkowe badania, na przykład takie, jak oznaczenie ciężaru cząsteczkowego, stopnia polimeryzacji, badania elektronomikroskopowe [14, 15] itp.

Uwzględniając rolę polimorfizmu krystalograficznego (rys. 6) należy podkreślić, że zmniejszała on szerokość prążków interferencyjnych i obliczone wymiary poprzeczne krystalitów, a przede wszystkim grubość, obarczone są nieokreślonym bliżej błędem.

7. Wnioski

Ogrzewanie formy w procesie przetwórstwa poliamidu jest zabiegiem koniecznym przede wszystkim ze względu na zapewnienie łatwego wyjmowania kształtki z formy oraz związanego z tym zachowania jej kształtu. Zalety i korzyści wtórne, które wynikają z przedstawionych wyników badań zmęczeniowych i strukturalnych oraz ich analizy są następujące.

1. Trwałość zmęczeniowa próbek, wykonanych przez wtrysk tworzywa do formy ciepłej, jest wyższa od trwałości próbek przygotowanych według innej technologii.

2. Stabilizacja próbek z małą zawartością wilgoci i nieuspokojonych nie podwyższa ich trwałości zmęczeniowej lecz tylko może zmniejszać dyspersję wyników pomiaru.

3. Ze względu na zawartość fazy krystalicznej i wielkość krystalitów ogrzewanie formy poprawia, ale jeszcze nie zapewnia optymalnych warunków do krystalizacji. Stwarza je dopiero obróbka cieplna w oleju.

4. Odporność na dekohezję zmęczeniową próbek z poliamidu nie zależy w linii prostej od zawartości fazy krystalicznej. Działa tu zespół czynników związanych m.in. z historią próbki.

5. Wymiary poprzeczne krystalitów są największe dla próbek stabilizowanych, wykonanych w formie zimnej, jednak nie odbiegają one wyraźnie od wymiarów dla pozostałych serii.

6. W procesie dekohezji zmęczeniowej Ternamidu T-27 (będącego w trakcie badań w stanie intensywnego naturalnego starzenia) obserwuje się wzrost stopnia krystaliczności w próbkach stabilizowanych oraz spadek w próbkach surowych wykonanych zarówno w formie zimnej, jak i ciepłej. Zjawisko takie może mieć związek ze zmniejszeniem liczby przypadkowych wiązań i poziomu naprężeń wewnętrznych wskutek stabilizacji. Ich istnienie w próbkach surowych może działać hamująco na proces rekrytalizacji, zachodzący pod wpływem zmiennego pola naprężeń i temperatury samowzbudnej.

7. W wyniku takich zabiegów jak obróbka termiczna i podgrzewanie formy oraz w wyniku obciążeń zmiennych zachodzą wyraźne zmiany w strukturze submikroskopowej poliamidu (Tarnamidu T-27).

Literatura cytowana w tekście

1. Zakładowa Norma: ZN-64-MPCh/Sch-223. Tworzywa poliamidowe. Tarnamid T-27.
2. A. MÜLLER, R. PFLÜGER, *Eigenschaften, chemischer Aufbau und Kristallinität von Polyamidkunststoffen*, Kunststoffe, Heft 4, Bd. 50 (1960), s. 203.
3. M. NOWAK, *Wybrane zagadnienia wytrzymałości zmęczeniowej poliamidu stabilizowanego*, Prace Nauk. Inst. Materiałoznawstwa i Mech. Techn. Pol. Wrocławskiej Nr 11, Seria 3 (1972).
4. M. NOWAK, *Wytrzymałość zmęczeniowa poliamidu stabilizowanego w wodzie i w powietrzu*, Prace Nauk. Inst. Materiałoznawstwa i Mech. Techn. Pol. Wrocławskiej Nr 1, seria 1 (1969), s. 5.
5. M. NOWAK, *Wytrzymałość zmęczeniowa poliamidu stabilizowanego w oleju*, IV Symposium poświęcony reologii, Tom. I, PTMTS Wrocław 1969, s. 109.
6. M. NOWAK, *Badanie efektów starzenia i obróbki poliamidu 6 na bazie wytrzymałości zmęczeniowej*, Inst. Materiałoznawstwa i Mech. Techn. Pol. Wrocławskiej, Raport Nr 7, Wrocław 1973.
7. В. Я. СЕНИК, *Статистическая обработка результатов усталостных испытаний при органической базе*, Заводская Лаборатория, № 3, 33 (1967), с. 336.
8. М. И. ГАРБАРА, М. С. АКУТИНА, Н. М. ЕГОРОВА, *Справочник по пластическим массам*, Изд. „Химия” 1967, с. 241.
9. G. W. URBAŃCZYK, *Fizyka włókna, molekularna i nadmolekularna struktura włókna*, WNT Warszawa 1970.
10. A. WŁOCHOWICZ, M. NOWAK, *Badanie struktury submikroskopowej poliamidu znużonego*, Zesz. Nauk. Pol. Łódzkiej Nr 132, Włókiennictwo z. 22 (1971), s. 107.
11. W. ALBRECHT, S. CHRZCZONOWICZ, W. CZTERNASTEK, M. WŁODARCZYK, A. ZIABICKI, *Poliamidy*, WNT Warszawa 1964.
12. A. ZIABICKI, *Über die mesomorphe β — Form von Polycapramid und ihre Umwandlung in die kristalline Form α* , Kolloid — Zeitschrift, H. 2, Bd. 167 (1959), s. 132.
13. M. N. RIDDEL, G. P. KOO, J. L. O'TOOLE, *Fatigue Mechanisms of Thermoplastics*, Polymer Eng. Sci., No. 4, 6 (1966), s. 363.
14. A. WŁOCHOWICZ, Z. KUBACKI, *Przyczynek do mechanizmu zniszczenia zmęczeniowego żyłek poliamidowych*, Mech. Teor. i Stos., 2, 9 (1971), s. 285.
15. A. WŁOCHOWICZ, *Zmiany fizycznej mikrostruktury włókna poliamidowego wywołane dokohezją zmęczeniową w miejscu zerwania*, Zesz. Nauk. Pol. Łódzkiej, Włókiennictwo z. 19, 1969.

Резюме

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ УСТАЛОСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДА В ФУНКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ФОРМЫ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В работе представлен анализ влияния температуры поверхности формы и термической обработки неуспокоенных образцов на усталостную прочность и физическую микроструктуру полиамида 6 (Тарнамида Т-27). Мерой процессов, происходящих в образцах, вызванных действием названных факторов, приняты количество циклов до излома образца (нагруженного консольно постоянным начальным напряжением $\sigma_0 = \text{конст}$), а также три структурных параметра — степень кристалличности, поперечные размеры кристаллитов и плотность.

Для статических расчётов результатов усталостных исследований был применён метод с ограниченной базой, а для определения значений структурных параметров — рентгенографический

метод (определение X , $A_{(200)}$ и $A_{(020)}$) и метод взвешивания (определение ρ). Кроме того, были определены принципы подбора препаратов для рентгенографических исследований из усталостных образцов со значительным разбросом устойчивости.

Проведен был анализ фотометрических диаграмм рентгенограмм Дебая-Шерера.

Установлено, что нагревание поверхности формы в процессе переработки полиамида является необходимым приёмом не только ввиду сохранения постоянной формы образца, но и желательным в связи с увеличением механической надёжности образцов — измеряемой усталостной устойчивостью.

Summary

ANALYSIS OF CHANGES IN FATIGUE LIFE AND PHYSICAL MICROSTRUCTURE OF POLYAMID AS A FUNCTION OF THERMAL CONDITIONS OF MOULD AND THERMAL TREATMENT

Experimental and physical analysis of influence of surface mould temperature and thermal treatment of unstabilised specimens on fatigue strength and physical microstructure of polyamid 6 (Tarnamid T-27) is presented.

The number of cycles to failure of specimen and three structural parameters (namely, degree of crystallinity, cross dimensions of crystallites and density) were taken as a measure of processes occurring in a specimen.

The method of limited base was employed in statistical calculations. In determining structural parameters the method of X-ray radiography and the method of displacement were used.

The principles of choice of preparations for X-ray measurements from the specimens showing large dispersion of fatigue life were specified.

Photometric diagrams of Debye-Scherrer X-ray photographs were analysed.

It was found that heating of the mould surface is not only indispensable manipulation in moulding process of polyamid to preserve its dimension stability but is also desired to improve the fatigue properties.

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT MATERIAŁOZNAWSTWA I MECHANIKI TECHNICZNEJ
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, FILIA W BIELSKU-BIAŁEJ
INSTYTUT WŁÓKIENNICZY

Praca została złożona w Redakcji dnia 5 lipca 1978 r.