



Wpływ udziału proszku Al_2O_3 na własności reologiczne gęstwy polimerowo-proszkowej

K. Rębisz^a, J. Krzysteczko^b, G. Matula^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Studenckie Koło Naukowe Metalurgii Proszków
email: katarzyna.rebisz7@gmail.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: grzegorz.matula@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przeanalizowano wpływ udziału proszku Al_2O_3 na własności reologiczne gęstwy polimerowo-proszkowej. Badana gęstwa składała się z proszku tlenku glinu (Al_2O_3), polipropylenu (PP), kwasu stearynowego (SA) oraz parafiny wysokotopliwej (PW). W artykule opisano podstawowe pojęcia reologiczne, niezbędne do zrozumienia zjawisk występujących w gęstwie polimerowo-proszkowej oraz scharakteryzowano metody badań reologicznych. Przedstawiono również metody formowania materiałów ceramicznych z mas plastycznych i lejnych. Opisano podstawowe własności poszczególnych składników gęstwy oraz wyjaśniono ich wpływ na reologię. Badania przeprowadzone w ramach pracy obejmowały wytworzenie materiału przy użyciu wyciączarki dwuślimakowej oraz dalsze badania reologiczne wykonane z wykorzystaniem głowicy reologicznej oraz wiskozymetru obrotowego. Określono naprężenia ścinające, szybkość ścinania oraz lepkość materiału, co umożliwiło wyznaczenie krzywych lepkości i płynięcia gęstwy polimerowo-proszkowej.

Abstract: In this study the effect of the Al_2O_3 powder on the rheological properties of the polymer-powder slurry was analyzed. The slurry test consisted of a powder aluminium oxide (Al_2O_3), polypropylene (PP), stearic acid (SA) and paraffin. In this study the basic concepts of rheology was described and rheological test methods was characterized. The method of forming ceramic materials was also presented. Basic properties of the components of the slurry was described and their impact on the rheology properties was explained. Research carried out in this project involved production material using an extruder and a further test performed with the use of rheological head and a rotational viscometer. Shear stress, shear rate and viscosity of the material was shown and that allow to designate viscosity and flow curves of test slurry.

Słowa kluczowe: formowanie wtryskowe proszku Al_2O_3 , wyciączanie dwuślimakowe, badania własności reologicznych, metalurgia proszków

1. WSTĘP

Wraz z postępowaniem cywilizacyjnym rośnie zapotrzebowanie na nowe, coraz lepsze materiały. Dzięki temu inżynieria materiałowa jest nieustannie rozwijającą się dziedziną nauki, poszukującą rozwiązań spełniających zwiększające się wymagania konsumentów. Naukowcy zajmują się opracowywaniem zarówno całkiem nowych materiałów jak i technologii, umożliwiających ich wytworzenie [1,3,4].

Jednym z najintensywniej rozwijających się obszarów inżynierii materiałowej jest metalurgia proszków, będąca dziedziną techniki zajmującą się wytwarzaniem proszków materiałów metalowych, niemetalowych lub ich mieszanin i otrzymaniem z nich produktów, bez konieczności doprowadzania głównego składnika do stanu ciekłego. Ze względu na duże podobieństwo, wraz z metalurgią proszków rozpatruje się technologie otrzymywania materiałów ceramicznych. Technologie te pozwalają na ograniczenie zużycia materiału oraz otrzymanie wyrobów niemożliwych do wytworzenia innymi powszechnie stosowanymi technikami [1,3,5].

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania wyrobami otrzymanymi poprzez formowanie z gęstwy polimerowo-proszkowej. Jedną z najdynamiczniej rozwijających się technik formowania z gęstwy jest wtryskowe formowanie proszku PIM (ang. *powder injection molding*), która umożliwia formowanie wyrobów „na gotowo”, co znacznie obniża koszty związane z obróbką wykańczającą. Innymi technikami formowania z gęstwy są m.in.: odlewanie ciśnieniowe i bezciśnieniowe, elektroforeza i odlewanie taśm [3,4,5].

Ze względu na kluczowe znaczenie w procesie formowania gęstwy polimerowo-proszkowa jest obiektem zainteresowania wielu naukowców. Składa się ona z odpowiedniej ilości proszku (np. ceramicznego) oraz lepiszcza, w którego skład wchodzi polimer i substancje pomocnicze. Gęstwa powinna posiadać odpowiednie własności reologiczne i formierskie, umożliwiające kształtowanie wyrobów. Z tego względu tak ważny jest dobór rodzaju i ilości składników gęstwy, z których każdy ma wpływ na jej reologię. Prawidłowo dobrane lepiszcze powinny zapewniać odpowiednią lepkość i plastyczność gęstwy, umożliwiać wyjęcie wyrobu z formy oraz być łatwo usuwane w procesie degradacji [2÷5].

Celem niniejszej pracy było wytworzenie gęstwy polimerowo-proszkowej na bazie tlenku aluminium (Al_2O_3) i polipropylenu (PP) oraz zbadanie jej własności reologicznych, wpływających na proces formowania.

2. MATERIAŁ I METODOLOGIA BADAŃ

2.1. Materiały wykorzystane do badań

W badaniach wykorzystano proszek tlenku glinu (Al_2O_3) o wielkości cząstek d_{85} wynoszącej 20 μm oraz gęstości 3,9 g/cm^3 . Udział proszku w gęstwie wynosił 50%. Zastosowano wieloskładnikowe lepiszcze, utworzone z następujących komponentów: polipropylenu (PP), kwasu stearynowego (SA) oraz parafiny wysokotopliwej (PW).

2.2. Przygotowanie materiału do badań

Pierwszym etapem przygotowania gęstwy polimerowo-proszkowej było odmierzenie odpowiedniej ilości Al_2O_3 oraz SA, zalanie ich metanolem i wymieszanie (tab. 1). Metanol miał za zadanie ułatwić pokrycie proszku Al_2O_3 kwasem stearynowym i spowodować utworzenie na nim warstwy, umożliwiającej mieszanie proszku z innymi składnikami lepiszcza (parafiną i polipropylenem). Mieszanie odbyło się w planetarnym młynie kulowym 1-stanowiskowym. Zastosowano mielniki wykonane z ZrO_2 . Mieszanie odbywało się przez 15 minut przy prędkości obrotowej wynoszącej 300 obrotów/min. Po zakończeniu procesu mieszania, mieszaninę umieszczono w suszarce laboratoryjnej w celu odparowania z niej metanolu. Proces odparowania metanolu przeprowadzono w temperaturze $50^{\circ}C$.

Tablica 1. Udział procentowy składników gęstwy polimerowo-proszkowej
Table 1. The percentage of the components of the polymer-powder slurry

Składnik gęstwy polimerowo-proszkowej	Udział procentowy, %
Tlenek aluminium (Al_2O_3)	50
Polipropylen (PP)	22
Kwas stearynowy (SA)	6
Parafina wysokotopliwa (PW)	22

W kolejnym etapie nastąpiło przygotowanie gęstwy poprzez wymieszanie uprzednio przygotowanej mieszaniny Al_2O_3 i SA z parafiną i umieszczenie jej w suszarce, w temperaturze $140^{\circ}C$. W tej temperaturze doszło do częściowego uplastycznienia mieszaniny, przez rozpuszczenie parafiny. Miało to na celu zminimalizowanie zużycia ściernego ślimaków wyłaczarki powstającego w wyniku bezpośredniego ich kontaktu z powierzchnią proszku ceramicznego.

Po przeprowadzeniu wstępnego uplastycznienia mieszaniny w suszarce, do mikrowyłaczarki dwuślimakowej pracującej w trybie współbieżnym wsypano polipropylen, a następnie stopniowo dodawano uzyskaną gęstwę. Dzięki temu ślimaki zostały wstępnie zwilżone polipropylenem i nie uległy zatarciu. Gęstwę polimerowo-proszkową mieszano przez ok. 30 min w celu uzyskania jak najwyższego stopnia homogenizacji mieszaniny.

2.3. Przebieg badań

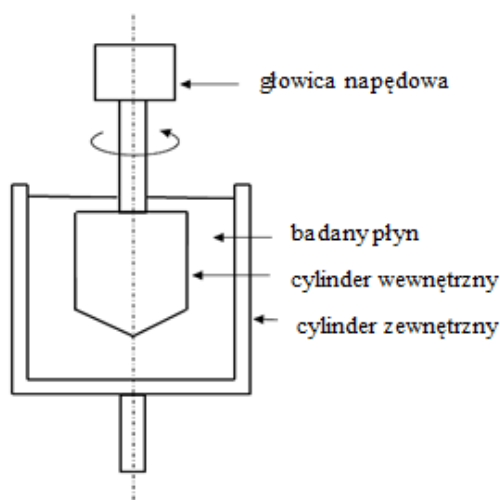
Badania głowicą reologiczną

Po uplastycznieniu i homogenizacji gęstwy polimerowo-proszkowej w mikrowyłaczarce wykonano badania przy użyciu głowicy reologicznej. Materiał w postaci cienkiej strugi został wyłoczony do głowicy reologicznej. Pomimo tego urządzenie nie wskazało na zmianę ciśnienia w kapilarze, wyniki wyświetlane na monitorze wynosiły 0. Podjęto próby zmniejszenia temperatury głowicy (do $155^{\circ}C$) oraz stref grzewczych wyłaczarki (temperatura na wyjściu wynosiła $165^{\circ}C$), w celu zagęszczenia tworzywa i zwiększenia jego lepkości, jednak próby te nie przyniosły żadnych efektów. Wyniki pomiaru ciśnienia nadal wynosiły 0.

Zjawisko to wskazuje, że lepkość gęstwy była na tyle niska, że tensometry nie były w stanie zarejestrować ciśnienia w kapilarze.

Badania wiskozymetrem obrotowym

Ze względu na niezadowalające wyniki uzyskane podczas badań przeprowadzonych za pomocą głowicy reologicznej, wykonano badania na wiskozymetrze obrotowym Thermo Scientific™ HAAKETM Viscotester™ iQ (rys. 1). Do badań wykorzystano gęstwę polimerowo-proszkową wytłoczoną podczas badań przeprowadzonych na mikrowytlaczarce.



Rysunek 1. Schemat wiskozymetru obrotowego Thermo Scientific™ HAAKETM Viscotester™ iQ

Figure 1. Diagram of a rotational viscometer Thermo Scientific™ HAAKETM Viscotester™ iQ

Badanie polegało na wprowadzeniu materiału w przestrzeń między cylindrem zewnętrznym, a walcowym elementem obrotowym i dokonaniu pomiaru lepkości przy różnych parametrach procesu. Wykonano sześć pomiarów, różniących się temperaturą badania oraz prędkością obrotową elementu pomiarowego. Parametry poszczególnych prób przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Wyniki pomiarów uzyskanych na wiskozymetrze obrotowym

Table 2. The measurement results obtained on rotary viscometer

Nr pomiaru	obr/min	temperatura, °C	czas, s
1	50	153	60
2	100	153	60
3	50	155	60
4	100	155	60
5	50	158	60
6	100	158	60

3. WYNIKI

Wynikami uzyskanymi podczas przeprowadzonych badań są szybkość ścinania oraz lepkość dynamiczna, które pozwalają na wyznaczenie krzywych lepkości badanego materiału.

Wszystkie krzywe lepkości uzyskane podczas badań, są charakterystyczne dla płynów rozrzedzanych ścinaniem, co oznacza, że ich lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Na rysunku 2 przedstawiono jedną z otrzymanych krzywych lepkości.

Uzyskane wyniki pozwoliły również na wyznaczenie naprężenia ścinania z następującej zależności:

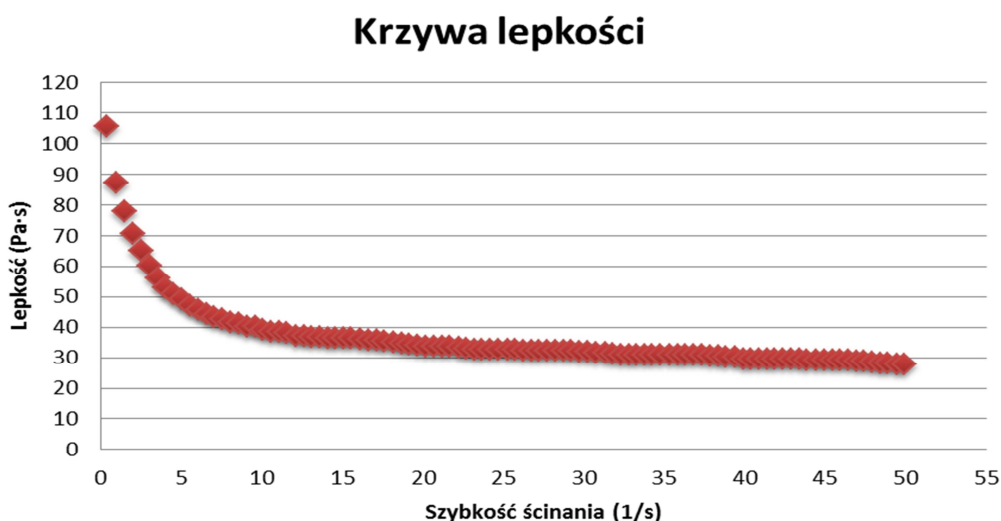
$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}, \text{ Pa}$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinania, Pa

μ – lepkość dynamiczna, Pa·s

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, s^{-1}



Rysunek 2. Krzywa lepkości gęstwy polimerowo-proszkowej, wyznaczona podczas badania w temperaturze $153^{\circ}C$, przy 50 obr/min

Figure 2. Viscosity curve of the polymer-powder slurry, tested in $153^{\circ}C$ and 50 rpm

W tabelicy 3 dokonano zestawienia najważniejszych wyników otrzymanych podczas pomiarów.

Najniższą lepkość, równą 19,12 Pa·s, uzyskano podczas pomiaru 2, realizowanego w temperaturze $153^{\circ}C$ przy 100 obr/min, natomiast największe naprężenia ścinania wystąpiły w próbach 4 i 6, w których prędkość obrotowa wynosiła 100 obr/min, a temperatura odpowiednio: $155^{\circ}C$ i $158^{\circ}C$.

Przeanalizowano wpływ prędkości obrotowej elementu pomiarowego na naprężenie ścinania oraz spadek lepkości gęstwy. Zauważono, że większy spadek lepkości rejestrowany

jest podczas badania z mniejszą prędkością obrotową (50 obr/min). Największą różnicę lepkości początkowej i końcowej zarejestrowano podczas pomiaru 3, w którym prędkość obrotowa wynosiła 50 obr/min, a temperatura 155°C. Najmniejszy spadek lepkości wystąpił w próbie 4, przeprowadzanej w tej samej temperaturze, jednak przy 100 obr/min.

Tablica 3. Zestawienie wyników, szybkość ścinania, naprężenie ścinania oraz lepkość, uzyskanych przy użyciu wiskozymetru obrotowego

Table 3. Summary of results, shear rate, shear stress and viscosity, obtained using a rotational viscometer

Nr pomiaru	Szybkość ścinania, 1/s		Naprężenie ścinania, Pa		Lepkość, Pa·s		
	min	max	min	max	min	max	Δ
1	0,368	49,93	38,824	1389,0526	27,82	105,5	77,7
2	0,7796	100,1	68,706148	1913,912	19,12	88,1	69,0
3	0,3521	49,94	41,58301	1210,0462	24,23	118,1	93,9
4	0,8102	93,61	59,38766	2265,362	24,2	73,3	49,1
5	0,3573	93,61	39,19581	1506,5955	30,15	109,7	79,6
6	0,7755	92,61	60,341655	2265,2406	24,46	77,8	53,4

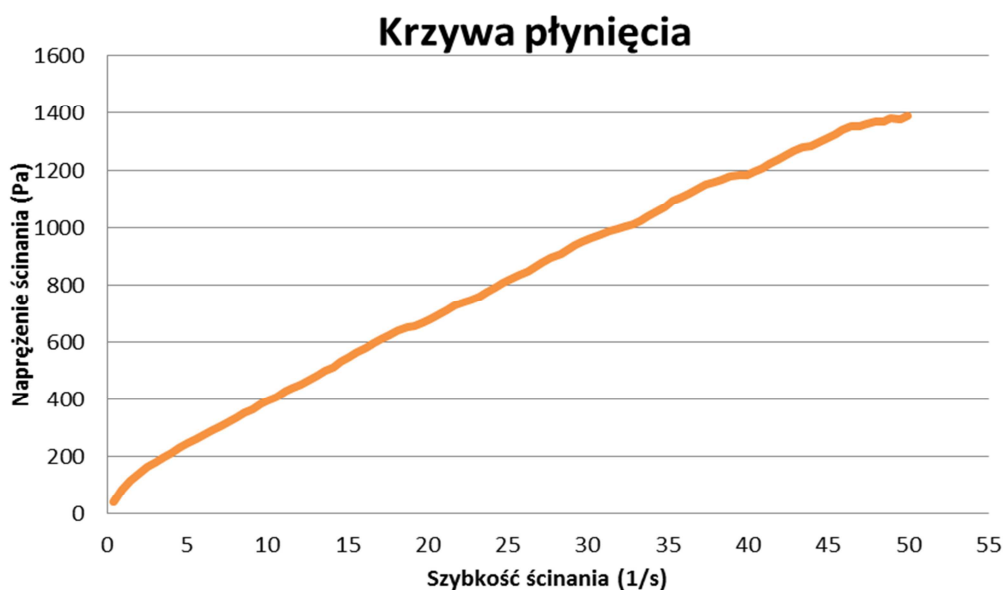
Kolejnym aspektem wziętym pod uwagę podczas analizy wyników, był wpływ temperatury na lepkość gęstwy. Najmniejszą lepkość udało się uzyskać podczas próby w temperaturze 155°C, jednak różnice między wynikami uzyskanymi w poszczególnych pomiarach nie były znaczące i nie można jednoznacznie stwierdzić zależności lepkości badanego materiału od temperatury.

Dzięki wyznaczeniu zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania utworzono krzywe płynięcia dla poszczególnych próbek. Na rysunku 3. przedstawiono krzywą płynięcia otrzymaną dla gęstwy polimerowo-proszkowej, badanej w temperaturze 153°C, przy 50 obr/min.

Najmniejsze naprężenie ścinające wystąpiło w próbie 3 i wynosiło 1210,0462 Pa, natomiast największe, równe około 2265 Pa odnotowano w próbach 4 i 6. We wszystkich pomiarach naprężenie ścinania rosło wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co oznacza, że badany materiał jest płynem rozrzedzanym ścinaniem.

4. WNIOSKI

Zastosowanie mikrowytlaczarki dwuślimakowej umożliwiło wytworzenie gęstwy o niskiej lepkości (poniżej 10^3 Pa·s), która zapewnia możliwość formowania wtryskowego. Lepkość wytworzonej gęstwy polimerowo-proszkowej spadała wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co wskazuje na to, że jest ona płynem pseudoplastycznym (rozrzedzanym ścinaniem). Zbyt mała lepkość gęstwy uniemożliwiła jej badanie za pomocą głowicy reologicznej, która nie rejestrowała przepływu materiału. Z tego względu badania reologiczne wykonano za pomocą wiskozymetru obrotowego.



Rysunek 3. Krzywa płynięcia gęstwy polimerowo-proszkowej, wyznaczona podczas badania w temperaturze $153^{\circ}C$, przy 50 obr/min

Figure 3. The flow curve of the polymer-powder slurry, tested $153^{\circ}C$ and 50 rpm

5. PODSUMOWANIE

Rosnące zapotrzebowanie na coraz lepsze materiały inżynierskie, przyczynia się do rozwoju nowych technologii. Metalurgia proszków jest jedną z tych dziedzin, które są obecnie najintensywniej doskonalone. Szczególnie metoda PIM znajduje szerokie zastosowanie w produkcji nowych materiałów. Umożliwia ona formowanie zarówno proszków metali jak i proszków ceramicznych i pozwala na otrzymanie wyrobów o wysokich, niespotykanych własnościach. Proszki ceramiczne znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, jednak dzięki formowaniu wtryskowemu unikalne własności ceramiki mogą być wykorzystane w kolejnych, nowych produktach.

W celu otrzymania wyrobu o wymaganych własnościach, niezbędne jest dobranie odpowiedniego składu formowanej gęstwy. Ważne jest by gęstwa posiadała odpowiednie własności reologiczne, które umożliwią jej wtrysk. Kluczowe znaczenie ma jej lepkość, którą wyznacza się w różnych metodach badań reologicznych. Odpowiedni dobór proszku oraz lepiszcza umożliwi otrzymanie wyrobów o wysokich własnościach użytkowych.

LITERATURA

1. J. González-Gutiérrez, G. Beulke Stringari, I. Emri, Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts, Center for Experimental Mechanics, University of Ljubljana, Ljubljana, Slovenia.
2. R.M. German, A. Bose, Injection Molding of Metals and Ceramics, MPIF, Princeton, 1997.

3. R.M. German, Powder injection moulding - design and application, PA 16803 USA, 2003.
4. B. Hausnerova, Powder Injection Moulding – An Alternative Processing Method for Automotive Items, New Trends and Developments in Automotive System Engineering, January, 2011.
5. Z.S. Rak, Mechaniczne i fizykochemiczne podstawy formowania tworzyw ceramicznych, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa, 1998.