

Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny



ROZPRAWA DOKTORSKA

„Struktura i własności nowo opracowanych materiałów kompozytowych
na formy wtryskowe wytwarzane technologią przyrostową”

mgr inż. Michał Gocki

Dyscyplina: Inżynieria materiałowa

Promotor:

Dr hab. inż. Grzegorz Matula, Prof. PŚ

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Agnieszka J. Nowak

Gliwice, 2025

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania moim Promotorom, Panu dr hab. inż. Grzegorzowi Matuli, Profesorowi Politechniki Śląskiej oraz Pani dr inż. Agnieszce J. Nowak, za nieocenione wsparcie, inspirację oraz liczne wskazówki merytoryczne, które umożliwiły mi przeprowadzenie badań eksperymentalnych oraz przygotowanie niniejszej pracy doktorskiej.

Spis treści

1 Wstęp	7
2 Przegląd piśmiennictwa	12
2.1 Materiały przeznaczone na formy wtryskowe	12
2.2 Wybrane technologie przyrostowe.....	14
2.3 Zastosowanie spiekania w technologiach przyrostowych	35
2.4 Wytwarzanie materiałów kompozytowych metodą infiltracji spieków	37
3 Badania własne.....	40
3.1 Teza i zakres pracy	40
3.2 Materiał do badań i przygotowanie próbek	42
3.2.1 <i>Materiał komercyjny</i>	43
3.2.2 <i>Materiał eksperymentalny</i>	43
3.2.3 <i>Przygotowanie próbek</i>	44
3.3 Metodyka badań.....	46
4 Omówienie wyników badań.....	54
4.1 Wyniki badań własności proszków, składników lepiszczy oraz gotowych filamentów polimerowo - proszkowych eksperymentalnych i komercyjnych	54
<i>Atlas zdjęć, rysunków i tablic do rozdziału 4.2</i>	64
4.2 Wyniki badań wstępnych i analiza doboru parametrów drukowania, degradacji cieplnej, spiekania i infiltracji	77
<i>Atlas zdjęć, rysunków i tablic do rozdziału 4.2</i>	81
4.3 Wyniki badań struktury i własności stali po spiekaniu	88
<i>Atlas zdjęć, rysunków i tablic do rozdziału 4.3</i>	98
4.4 Wyniki badań struktury i własności kompozytów stal - miedź	118
<i>Atlas rysunków, schematów i tabel do rozdziału 4.4</i>	125
4.5 Wyniki badań struktury i własności stali po obróbce cieplnej	155
<i>Atlas rysunków, schematów i tabel do rozdziału 4.5</i>	157
4.6 Analiza właściwości tribologicznych stali	163
5 Podsumowanie.....	168

6 Wnioski	177
Bibliografia	178

WYKAZ OZNACZEŃ, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

ABS - Acrylonitrile–Butadiene–Styrene	<i>Akrylonitryl–butadien–styren,</i>
ATR - Attenuated Total Reflectance	<i>Reflektancja całkowitego tłumienia,</i>
BSE - Backscattered Electron Detector	<i>Detektor elektronów rozproszonych wstecznie,</i>
CAD - Computer–Aided Design	<i>Projektowanie wspomagane komputerowo skumulowana roczna stopa wzrostu,</i>
CAGR - Compound Annual Growth Rate	<i>Mechanizm dostosowania cen na granicach z uwzględnieniem emisji,</i>
CMOS - Complementary Metal–Oxide–Semiconductor	<i>Półprzewodnik metal–tlenek z komplementarną strukturą tranzystorową,</i>
CO₂ - Carbon Dioxide	<i>Dwutlenek węgla,</i>
CVD - Chemical Vapor Deposition	<i>Osadzanie z fazy gazowej,</i>
CT - Computed Tomography	<i>Tomografia komputerowa,</i>
DTG - Derivative Thermogravimetry	<i>Pochodna krzywej termogravimetrycznej,</i>
EBM - Electron Beam Melting	<i>Topienie wiązką elektronów,</i>
EDS - Energy–Dispersive X–ray Spectroscopy	<i>Spektroskopia dyspersji energii,</i>
ESR - Electroslag Remelting	<i>Przetop elektrożuźlowy,</i>
ETS - Emissions Trading System	<i>System handlu emisjami,</i>
FDM - Fused Deposition Modeling	<i>Technologia FDM,</i>
FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy	<i>Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera,</i>
FWO - Flynn–Wall–Ozawa method	<i>Metoda Flynn–Wall–Ozawa,</i>
G' - Storage Modulus	<i>Moduł zachowawczy (reologia),</i>
G'' - Loss Modulus	<i>Moduł stratności (reologia),</i>
HAADF - High–Angle Annular Dark–Field	<i>Obrazowanie w ciemnym polu pod dużym kątem,</i>
HRSEM - High–Resolution Scanning Electron Microscope	<i>Wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy,</i>
ICTAC - International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry	<i>Międzynarodowa Konfederacja Analizy Termicznej i Kalorymetrii,</i>
KAS - Kissinger–Akahira–Sunose method	<i>Metoda Kissinger–Akahira–Sunose</i>
LCA - Life Cycle Assessment	<i>Ocena cyklu życia,</i>
LK - Coordination Number	<i>Liczba koordynacyjna,</i>

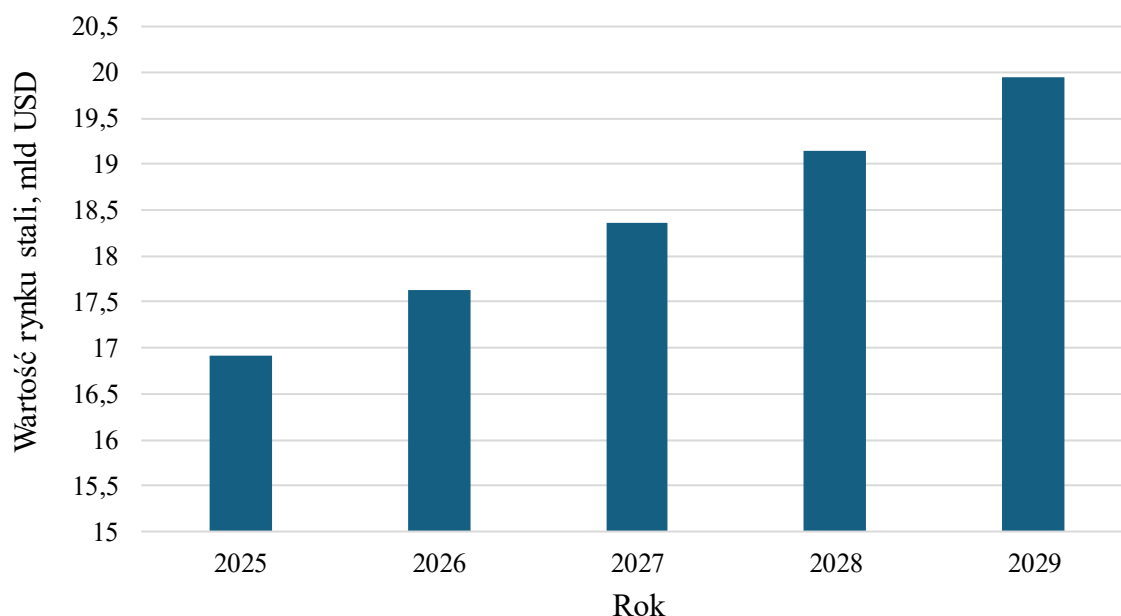
MC - Metal Carbide	<i>Węglik metalu,</i>
MIM - Metal Injection Molding	<i>Formowanie wtryskowe metali,</i>
MFDM - Metal Fused Deposition Modeling	<i>Technologia Metal FDM,</i>
PIM - Powder Injection Molding	<i>Formowanie wtryskowe proszków,</i>
PM - Powder Metallurgy	<i>Metalurgia proszków,</i>
PA 12 - Polyamide 12	<i>Poliamid 12,</i>
PETG - Polyethylene Terephthalate Glycol	<i>Glikolizowany politereftalan etylenu,</i>
PEEK - Polyether Ether Ketone	<i>Polieteroketon,</i>
POM - Polyoxymethylene	<i>Polioksymetylen,</i>
PVD - Physical Vapor Deposition	<i>Fizyczne osadzanie z fazy gazowej,</i>
OP-S - Colloidal Silica Suspension	<i>Koloidalna zawiesina krzemionkowa,</i>
QBSE - Quad Backscattered Electron Detector	<i>Czterosegmentowy detektor elektronów rozproszonych wstecznie,</i>
SAED - Selected Area Electron Diffraction	<i>Dyfrakcja elektronowa z wybranego obszaru,</i>
SE - Secondary Electron Detector	<i>Detektor elektronów wtórnych,</i>
SEM - Scanning Electron Microscopy	<i>Skaningowa mikroskopia elektronowa,</i>
SLA - Stereolithography Apparatus	<i>Stereolitografia,</i>
SLM - Selective Laser Melting	<i>Selektywne topienie laserowe,</i>
SOD - Source of Radiation	<i>Źródło promieniowania,</i>
STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy	<i>Skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa,</i>
TGA - Thermogravimetric Analysis	<i>Analiza termogravimetryczna,</i>
TG - Thermogravimetric Curve	<i>Krzywa zmian masy w analizie termogravimetrycznej,</i>
TPU - Thermoplastic Polyurethane	<i>Termoplastyczny poliuretan,</i>
TPE - Thermoplastic Elastomers	<i>Termoplastyczny elastomer,</i>
Td - Decomposition Temperature	<i>Średnia temperatura rozkładu,</i>
VAR - Vacuum Arc Remelting	<i>Przetop próżniowo-łukowy,</i>
WC - Tungsten Carbide	<i>Węglik wolframu,</i>
XRD - X-ray Diffraction	<i>Dyfrakcja rentgenowska.</i>

1 Wstęp

Własności fizyczne takie jak wysoka przewodność cieplna lub elektryczna jest cechą metali o wysokiej czystości. Nawet niewielka ilość zanieczyszczeń, silnie obniża wymienione własności, które niestety nie idą w parze z równie oczekiwanymi wysokimi własnościami użytkowymi takimi jak wytrzymałość mechaniczna, twardość i odporność na zużycie ścierne. Rozwiązaniem może być zastosowanie kompozytów metalowo-metalowych, gdzie osnowa posiada wysokie własności fizyczne, a zbrojenie mechaniczne. Postęp w projektowaniu i wytwarzaniu materiałów kompozytowych w dużym stopniu wynika z rozwoju nowoczesnych oraz coraz bardziej dostępnych technologii produkcji. Te zaawansowane techniki pozwalają wytworzyć odpowiednie narzędzia, często kompozytowe, które ulepszają proces produkcyjny zwiększając wydajność lub jakość i własności użytkowe gotowego wyrobu. Następuje zatem dodatnie sprzężenie zwrotne wpływające korzystnie na rozwój technologii i materiałów.

Niewątpliwie rozwój nowoczesnych technologii jest związany między innymi z różnymi metodami formowania i konsolidacji materiałów proszkowych. Największym odbiorcą elementów wytwarzanych z proszków jest przemysł motoryzacyjny, który wykorzystuje technologie prasowania i spiekania do wytwarzania kół zębatach, koszyków łożysk tocznych, elementów układów zapłonowych i wtrysku paliwa, części pomp paliwowych oraz synchronizatorów [1]. Dodatkowo wykorzystanie metalurgii proszków wiąże się z korzyściami środowiskowymi. Badania przedstawione na konferencji EURO PM 2013 w Göteborgu wykazały, że technologia ta jest przyjazna środowisku [2]. Wykazała to ocena cyklu życia komponentu samochodowego wytworzonego metodą obróbki skrawaniem i kucia oraz technologią metalurgii proszków. Wynika to z mniejszego zużycia energii podczas produkcji oraz redukcji oddziaływania na środowisko, w tym jego zakwaszenia oraz wyczerpywania zasobów naturalnych. Na zwiększenie zastosowania stali spiekanej w branży motoryzacyjnej wskazują następujące dane [3, 4].

Ze względu na coraz szersze zastosowanie stali spiekanej przewiduje się, że wartość tego rynku osiągnie 16,92 mld USD w 2025 roku przy rocznej stopie wzrostu na poziomie 4,2%, a zdaniem ekspertów wzrost ten będzie kontynuowany, dzięki czemu rynek ma osiągnąć wartość 19,94 mld USD w 2029 roku (rysunek 1.1). Prognoza ta wskazuje na redukcję o 0,5% względem wcześniejszych analiz ze względu na wzrost cel między USA a innymi krajami [5].



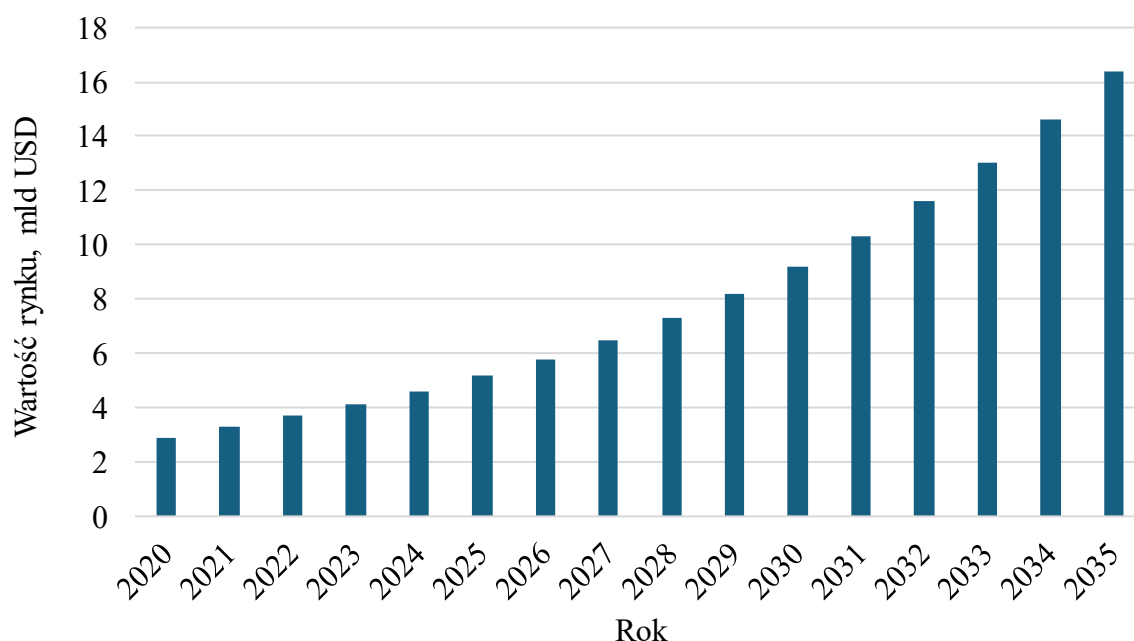
Rysunek 1.1. Prognozowana wartość rynku stali spiekanej na lata 2025-2029 [5].

Istotnym aspektem produkcji materiałów spiekanych jest zarządzanie wpływem procesów technologicznych na środowisko. Zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju przemysł powinien dążyć do redukcji emisji dwutlenku węgla i innych gazów cieplarnianych poprzez wdrażanie nowych technologii, optymalizację procesów oraz stosowanie ekologicznych surowców.

Aby sprostać tym wyzwaniom wprowadzono szereg regulacji środowiskowych, w tym zmiany w Europejskim Systemie Handlu Emisjami (EU ETS) oraz mechanizmie dostosowania emisji (CBAM) na sektor stalowy Unii w latach 2021-2025. W ramach europejskiego systemu handlu emisjami produkty takie jak stal spiekana, koks, stal węglowa i stal wysokostopowa są objęte przydziałami emisji, aby ograniczać wpływ przemysłu stalowego na środowisko. Dla produktów typu spiek ustalono roczną redukcję wskaźnika emisji o 0,5%. W latach 2013-2020 wartość emisji wynosiła 171 kg CO₂ na jednostkę produktu, natomiast od 2021 roku zredukowano ją do 157 kg CO₂ na jednostkę. Zmniejszenie wskaźnika emisji odzwierciedla działania w kierunku stopniowego obniżania emisji gazów cieplarnianych w przemyśle stalowym, zgodnie z unijnymi celami klimatycznymi [6].

Realizacja tych celów wymaga nie tylko zmian organizacyjnych, ale również optymalizacji stosowanych procesów wytwarzania. W przypadku materiałów spiekanych jedną

z najbardziej rozwiniętych technologii wytwarzania jest technologia formowania wtryskowego metali. Przy pomocy tej technologii wytwarza się mnóstwo elementów takich jak implanty dentystyczne, radiatory odprowadzające ciepło, elementy elektroniki lub koła zębate [7]. Wartość światowego rynku technologii wtrysku metali od kilku lat nieustannie wzrasta, w 2020 roku jego wartość była wyceniana na 2,9 miliarda USD, natomiast w roku 2025 szacuje się jego wartość na 5,2 miliarda USD (rysunek 1.2). Prognozy wskazują na wzrost wartości tego rynku w roku 2030 do 9,2 mld USD, a w 2035 roku nawet do 16,4 mld USD, co daje wartość skumulowanej rocznej stopy wzrostu (CAGR) na poziomie 12,2%. Prognoza tak dynamicznego wzrostu wielkości rynku światowego opiera się na analizach rosnącego popytu w sektorze motoryzacyjnym oraz elementów metalowych, które zastąpią wyroby wykonane tradycyjnymi procesami odlewania lub skrawania [8].



Rysunek 1.2. Wartość rynku formowania wtryskowego metali (MIM) w latach 2020-2025 oraz prognozy na lata 2026-2035 [8].

Formowanie wtryskowe proszku jest technologią dedykowaną produkcji masowej lub co najmniej seryjnej, co wynika z konieczności stosowania kosztownych urządzeń i osprzętu, takich jak wtryskarki i formy wtryskowe. W związku z tym, ze względu na znacznie większe możliwości kształtowania i modyfikacji geometrii wytwarzanych elementów, rynek wytwarzania metali w ostatnim czasie zwrócił szczególną uwagę na technologie druku 3D, które zajmują sporą część wycenioną na 12,5 miliarda dolarów. Ekonomisci oczekują wzrostu

udziałów o około 17 procent w najbliższych latach [6]. Raport na temat rynku druku 3D podaje, że w 2022 roku rynek produkcji przyrostowej metali wygenerował 2,85 miliarda dolarów zysku. Rozwój technologii jest odpowiedzialny za ponad połowę przychodów, a za drugą część zysków odpowiadają materiały i usługi związane z tym sektorem [9].

W tym kontekście szczególne znaczenie zyskują technologie przyrostowe, które coraz częściej są wdrażane jako element strategii transformacji przemysłowej zgodnej z ideą zrównoważonego rozwoju. Dzięki tej technologii możliwe jest bardziej efektywne wykorzystanie zasobów w procesach produkcyjnych. Metody te redukują ilość odpadów i zużywają materiały tylko tam gdzie są one niezbędne, przyczyniając się do redukcji ilości materiałów w procesie produkcji [10].

Praktycznym przykładem takiego zastosowania jest wytwarzanie przyrostowe wkładek do form wtryskowych, np. metodą SLM, które otwiera nowe możliwości w zakresie optymalizacji geometrii układów doprowadzających tworzywo do gniazda formującego, a w szczególności kanałów chłodzących formę [11–13]. Możliwość szybkiego i taniego wykonania wielu wariantów wkładek o zróżnicowanej geometrii kanałów dolotowych umożliwia dostosowanie parametrów przepływu do konkretnych właściwości reologicznych mieszanek o wyższej lepkości, co jest niezbędne przy formowaniu wtryskowym recyklatów lub gęstw polimerowo-proszkowych. Zwiększony przekrój kanału, skrócone ścieżki przepływu lub kontrolowany rozkład ciśnienia i temperatury w formie pozwalają na efektywne wypełnianie gniazda, nawet w przypadku materiałów o podwyższonej lepkości wynikającej z degradacji lub niejednorodnej struktury molekularnej. Ponadto gęstwy zawierające proszki metali lub ceramiki powodują nadmierne zużycie elementów formy wtryskowej poprzez ścieranie powierzchni, z tego względu bardzo istotna jest wysoka twardość i odporność na zużycie ściernie zastosowanego materiału. Takie podejście nie tylko poprawia jakość przetworzonych detali, ale również zwiększa elastyczność procesu wtrysku w kontekście rosnącej zmienności właściwości technologicznych surowców pochodzących z recyklingu.

Podczas wytwarzania materiałów z proszków, również technologiami przyrostowymi, dąży się do całkowitego wyeliminowania porów. Poprawia to ich właściwości mechaniczne, lecz jest często związane z koniecznością prasowania izostatycznego na gorąco. W przypadku dużej porowatości, zwłaszcza otwartej, istnieje możliwość wypełnienia porów przez infiltrację metalem o niższej temperaturze topnienia od spieku, co prowadzi do uzyskania kompozytu.

Spieki o wyższej porowatości otwartej można łatwiej infiltrować ciekłym metalem, zatem w niniejszej pracy doktorskiej opracowano metodę produkcji oraz wytworzono kompozyty stal-miedź, dzięki połączeniu technologii przyrostowej umożliwiającej druk stalowych elementów lito-porowatych oraz ich infiltracji ciekłą miedzią, co pozwala otrzymać kompozytowe wkładki do matryc o wysokich własnościach mechanicznych i dobrej przewodności cieplnej przeznaczonych do formowania wtryskowego.

2 Przegląd piśmiennictwa

2.1 Materiały przeznaczone na formy wtryskowe

Technologia formowania wtryskowego to metoda przetwórstwa tworzyw sztucznych pozwalająca na otrzymanie materiałów o złożonej geometrii oraz rozbudowanym kształcie. Proces ten polega na podgrzaniu tworzywa powyżej temperatury topnienia, a następnie wtrysnięciu plastycznego materiału do formy wtryskowej, gdzie pod wpływem niższej temperatury tworzywo zastyga i przyjmuje kształt formy. Chłodzenie to ostatni i ważny etap procesu, zajmujący od 70 do 80% czasu cyklu. Jego poprawne wykonanie skraca diametralnie czas całego cyklu wtrysku, co jest istotne w produkcji wielkoseryjnej [14]. W matrycach wykorzystywanych do klasycznego formowania wtryskowego wierci się kanały chłodzące aby umożliwić szybsze schłodzenie gorącego stopionego tworzywa. Jest to długotrwały proces, aby skrócić czas cyklu należy poprawić charakterystykę chłodzenia formy. Właściwości termiczne materiału oraz wykonanie kanałów chłodzących to dwa kluczowe elementy, które determinują prawidłowy proces chłodzenia materiałów [15]. Z tego względu ważnym elementem są materiały z jakich wykonuje się formy wtryskowe [16]. Obecnie wykorzystuje się wiele rodzajów stali i stopów jako materiały na formy wtryskowe. Wśród nich najczęściej stosuje się stale o symbolach 1.1730, 1.2312 oraz 1.2344 oraz stopy miedzi zawierające nikiel, krzem i chrom [17–19].

Ze względu na swoje właściwości, stal X40CrMoV5-1 o oznaczeniu 1.2344 jest powszechnie stosowana w produkcji wkładek, rdzeni i wnęk form odlewniczych, rękawów wtryskowych, matryc do kucia na gorąco oraz elementów form do przetwórstwa tworzyw sztucznych wymagających wysokiej udurowalności i podatności na obróbkę powierzchniową. Ten typ stali (1.2344), zgodnie z normą PN-EN ISO 4957:2018-09, charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, dobrą udurowalnością oraz odpornością na zmęczenie cieplne. W stanie zahartowanym i odpuszczonym osiąga twardość w zakresie 475-615 HV, co zapewnia odporność na ścieranie i długą żywotność narzędzi. Wytrzymałość na rozciąganie wynosi około 1300-1600 MPa, natomiast granica plastyczności kształtuje się na poziomie około 1000 MPa, co świadczy o dużej odporności na odkształcenia w warunkach pracy na gorąco. Stal ta zachowuje również dobrą plastyczność, o czym świadczy wydłużenie na poziomie 10-15%. Jednym z kluczowych parametrów jest także udurowalność, która w stanie ulepszonym cieplnie wynosi 30-50 J, zapewniając odporność na pękanie podczas intensywnej eksploatacji [20].

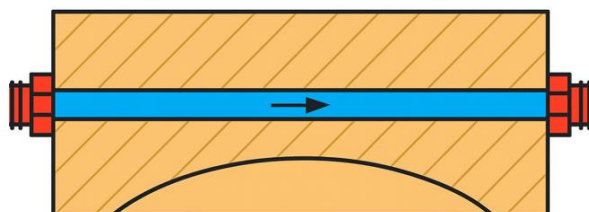
Ponadto starannie dobrany skład chemiczny, zapewnia jej wysoką hartowność, odporność na zmęczenie cieplne oraz dobre właściwości mechaniczne. Węgiel (0,36-0,42%) odpowiada za twardość i odporność na zużycie, a jego zawartość jest tak dobrana, aby zachować odpowiednią plastyczność i udurość. Krzem (0,80-1,20%) poprawia odporność na utlenianie w wysokich temperaturach i zwiększa hartowność. Mangan (0,25-0,50%) wpływa na udurość oraz stabilizuje austenit podczas obróbki cieplnej. Kluczową rolę w strukturze tej stali odgrywa chrom (4,80-5,50%), który odpowiada za wysoką odporność na korozję, zwiększa twardość i wspomaga tworzenie twardych węglików, co przekłada się na lepszą odporność na ścieranie. Molibden (1,10-1,75%) wzmacnia strukturę poprzez zwiększenie odporności na odpuszczanie i poprawia hartowność w dużych przekrojach. Wanad (0,80-1,20%) przyczynia się do drobnoziarnistej struktury, co poprawia odporność na pękanie cieplne i zmniejsza ryzyko kruchości w wysokich temperaturach. Zawartość fosforu ($\leq 0,030\%$) i siarki ($\leq 0,030\%$) jest utrzymywana na minimalnym poziomie, aby uniknąć niepożądanego kruchości i poprawić właściwości plastyczne materiału [20].

Dzięki wysokiej zawartości węgla oraz pierwiastków stopowych, stal X40CrMoV5-1 charakteryzuje się bardzo dobrą stabilnością podczas obróbki cieplnej oraz zwiększoną trwałością w wymagających warunkach eksploatacyjnych. W porównaniu do popularnych stali stopowych, takich jak stal 42CrMo4, zapewnia lepszą hartowność i odporność na zużycie, co sprawia, że znajduje zastosowanie także w niektórych narzędziach do pracy na zimno [21]. Istnieje wiele badań nad optymalizacją składu chemicznego i fazowego tej stali, mających na celu dalszą poprawę jej właściwości użytkowych. Ponadto, w celu zwiększenia jej odporności na zużycie i korozję, wykorzystuje się dodatkowe procesy obróbki powierzchniowej, takie jak azotowanie i borowanie. Stal ta jest również dostępna w wariantach uzyskanych metodami przetopu elektrożużlowego oraz przetopu próżniowo-łukowego, które poprawiają jednorodność chemiczną, rozdrobnienie węglików oraz właściwości mechaniczne, w tym odporność na zmęczenie [22–24].

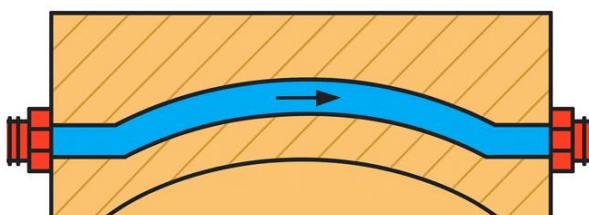
Najnowsze rozwiązania technologiczne to specjalne kanały odprowadzające ciepło wzdłuż geometrii detalu, aby przyspieszyć jego odbiór stosuje się materiały o wysokim przewodnictwie cieplnym takim jak stopy miedzi. Wykorzystuje się również powłoki nanoszone metodami PVD lub CVD, aby zwiększyć odporność na ścieranie powierzchni formy oraz zmniejszyć jej chropowatość [25]. Kanały chłodzące są prowadzone równolegle do osi wtrysku tworzywa

(rysunek 2.1). W zależności od konstrukcji formy mogą mieć układ prostoliniowy lub kształt zbliżony do geometrii komory formującej detal. Pozwala to na optymalizację wymiany ciepła w obszarach o największym obciążeniu termicznym [26, 27].

a)



b)



Rysunek 2.1. Schemat kanałów chłodzących, a) prostoliniowych [26] b) w kształcie zbliżonym do geometrii komory formującej [27].

Decydujący wpływ na wykonanie form wtryskowych oraz jakość wytwarzanych elementów ma zarówno materiał z jakiego wykonana jest forma wtryskowa, jej konstrukcja oraz technologia wykonania. Powierzchnie takich elementów powinny charakteryzować się wysoką twardością oraz odpornością na zużycie ścierne. Ponadto należy mieć na uwadze, że materiał z którego wykonano elementy formy wtryskowej, to czynnik determinujący odpowiedni rozkład temperatury na powierzchni formy.

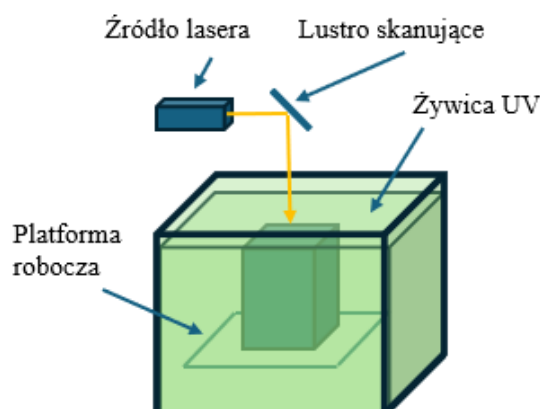
2.2 Wybrane technologie przyrostowe

Chociaż powszechnie uważa się, że koncepcja druku 3D narodziła się wraz z pracami Charles'a Hull'a, który stworzył pierwsze współczesne drukarki wykorzystujące technologię stereolitografii, początki tej technologii sięgają znacznie wcześniejszego okresu. Już w latach 30-tych XX wieku w literaturze technicznej i zgłoszeniach patentowych pojawiły się projekty i maszyny przypominające współczesne urządzenia do wytwarzania elementów w technologiach przyrostowych. W 1930 roku William E. Urschel opracował i opatentował maszynę zdolną do nakładania materiałów plastycznych zdolnych do stwardnienia warstwa po

warstwie, co zostało opisane w patencie nr US2314468A [28]. Urządzenie to służyło do kształtowania, układania i wygładzania ciągłego pasa zestalającego się materiału, a także wykorzystywało innowacyjny mechanizm zagęszczania materiału, który można uznać za prototyp technologii ekstruzji stosowanej w drukarkach 3D. Dodatkowo urządzenie było wyposażone w głowicę zamontowaną na wysięgniku, umożliwiającą poruszanie się po określonym okręgu i warstwowe nakładanie materiału. Kolejny patent Urschela, nr US2339892A [29], wprowadził jeszcze bardziej zaawansowane modyfikacje urządzenia, które pozwoliły na ekstruzję betonu i półautomatyczne wznoszenie ścian. Chociaż urządzenia te nie były w pełni autonomiczne, ich funkcjonalność i sposób działania pozwalają uznać je za pionierskie rozwiązania w dziedzinie wytwarzania addytywnego, będące przedśmionkiem dzisiejszego druku 3D.

Przełom w rozwoju technologii przyrostowych nastąpił w 1986 roku, kiedy Charles "Chuck" Hull złożył wniosek patentowy dotyczący urządzenia do druku w technologii stereolitografii [30]. Drukarka opracowana przez Hulla wykorzystywała zjawisko fotopolimeryzacji żywicy za pomocą światła UV. Technologia SLA wykorzystuje światło UV do utwardzania żywicy polimerowej [31]. Żywice stosowane w tej technologii charakteryzują się specyficznym mechanizmem fotopolimeryzacji. Proces ten polega na przemianie ciekłych monomerów lub oligomerów w stan stały. Kluczową rolę odgrywają fotoinicjatory, które absorbują energię świetlną, przekształcając się w rodniki inicjujące reakcję polimeryzacji (sieciowania) żywicy [32]. Laser lub inne źródło światła UV kieruje fotony na powierzchnię żywicy, lokalnie utwardzając monomery w wyniku reakcji fotopolimeryzacji. Stół roboczy, zgodnie z wcześniej przygotowanym kodem STL, stopniowo obniża model, umożliwiając nakładanie kolejnych warstw materiału. Schemat drukarki w technologii SLA przedstawiono na rysunku 2.2.

Technologia SLM stosuje materiał w postaci proszków metali i polega na stapianiu przy pomocy wiązki lasera luźno zasypanych cząstek, a następnie ciekłe jeziorko krystalizuje tworząc w przetopionym obszarze lity materiał z satelitami w postaci cząstek częściowo nadtopionych i zgrzanych z tym obszarem [34].



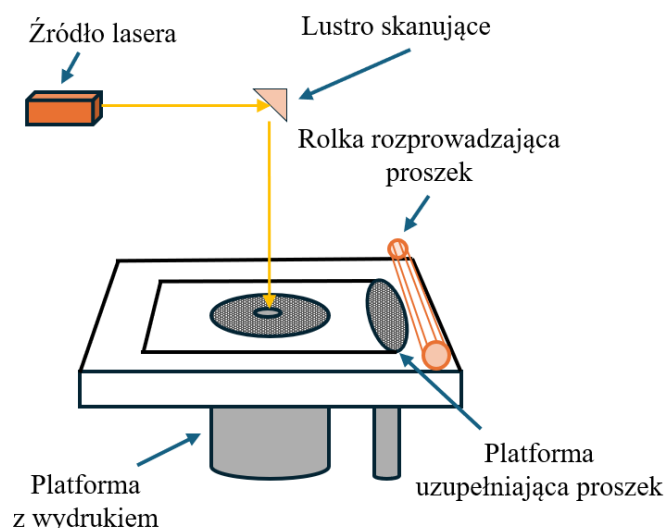
Rysunek 2.2. Schemat drukarki w technologii SLA [33].

Na początku procesu proszek umieszczony w pojemniku drukarki jest podgrzewany, aby nie spowodować zbyt dużego gradientu temperatury podczas pracy wiązki lasera, a następnie specjalnie zaprojektowany wałek rozprowadza go w komorze urządzenia, tworząc równą warstwę (rysunek 2.3). W kolejnym etapie rozpoczyna się topienie proszku wiązką lasera. Podczas druku cząstki proszku są łączone w wyznaczonych miejscach zgodnie z projektem CAD. Po zakończeniu stapiania każdej warstwy platforma drukarki obniża się, a wałek nakłada kolejną porcję proszku, kontynuując proces [34]. Istotnym etapem druku w technologii SLM jest dobór parametrów druku, takich jak moc lasera, prędkość skanowania czy odległość między ścieżkami. Dostępna literatura wskazuje, że odpowiednia moc lasera pozwala na uzyskanie materiałów o gęstości przekraczającej 99% [35].

Prędkość skanowania determinuje ilość energii, która jest absorbowana przez określoną ilość materiału. Zbyt duża prędkość może skutkować wysoką porowatością oraz małą powierzchnią i niską głębokością tzw. jeziorka, natomiast zbyt mała prędkość może powodować lokalne przetopienia materiału oraz wysoką chropowatość powierzchni [36].

Zbyt duża odległość między ścieżkami druku prowadzi do nadmiernej porowatości i obniżenia wytrzymałości, a zbyt mała odległość skutkuje nadmiernym nakładaniem się ścieżek, co prowadzi do deformacji i naprężeń materiału. Ważnym aspektem jest również strategia skanowania powierzchni laserem, która wpływa na mikrostrukturę materiału, jego chropowatość oraz porowatość. Podczas skanowania jednokierunkowego powstają wydłużone ziarna zorientowane równolegle względem siebie, natomiast przy skanowaniu

dwukierunkowym prostopadłym do siebie, pomiędzy kolejnymi warstwami ziarna stają się równoosiowe [38].

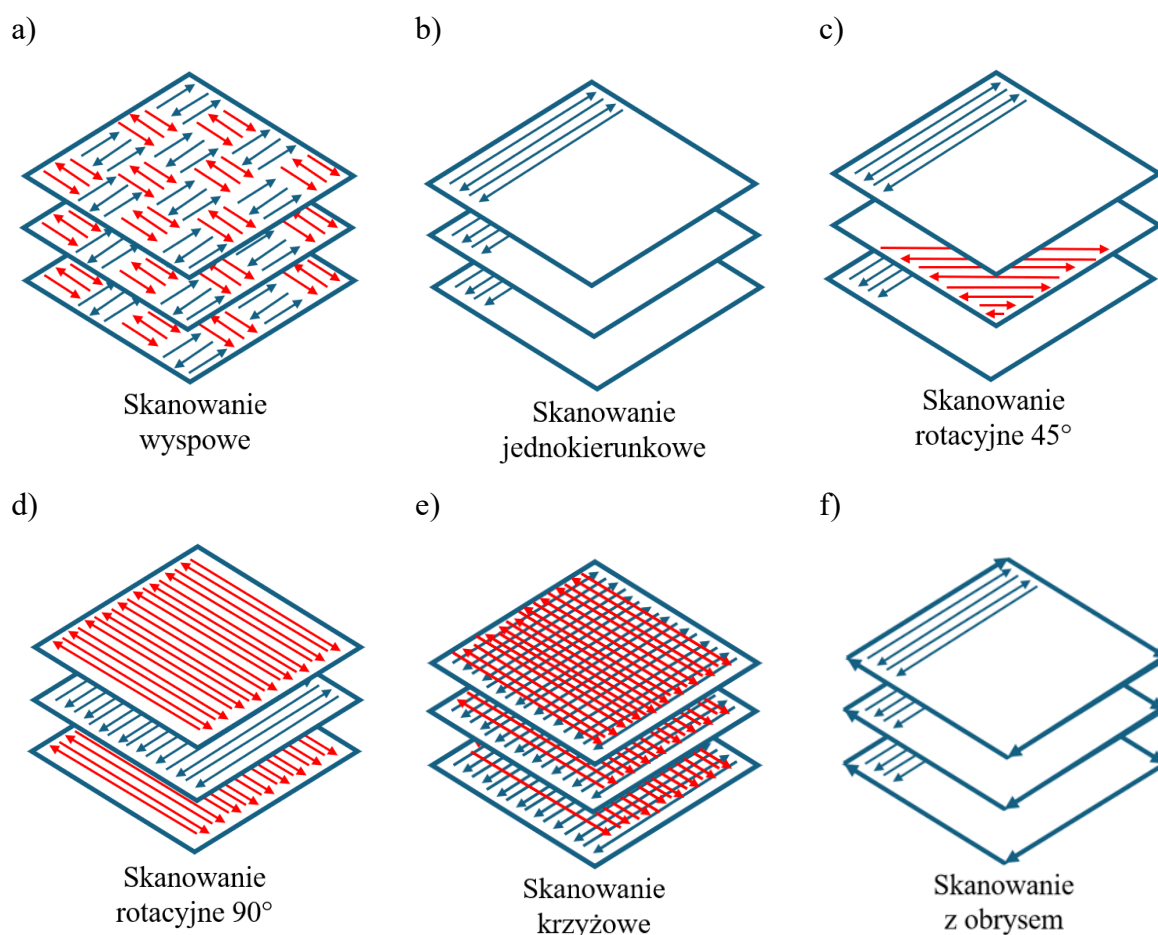


Rysunek 2.3. Schemat drukarki w technologii SLM [37].

Zbyt duża odległość między ścieżkami druku prowadzi do nadmiernej porowatości i obniżenia wytrzymałości, a zbyt mała odległość skutkuje nadmiernym nakładaniem się ścieżek, co prowadzi do deformacji i naprężeń materiału. Ważnym aspektem jest również strategia skanowania powierzchnią laserem, która wpływa na mikrostrukturę materiału, jego chropowatość oraz porowatość. Podczas skanowania jednokierunkowego powstają wydłużone ziarna zorientowane równolegle względem siebie, natomiast przy skanowaniu dwukierunkowym prostopadłym do siebie, pomiędzy kolejnymi warstwami ziarna stają się równoosiowe [38]. Literatura wskazuje również, że taka rotacja między warstwami druku może zmniejszyć stopień porowatości, co przyczyni się do bardziej zagęszczonej mikrostruktury [39]. Istotnym elementem jest również zastosowanie obrysu w strategii drukowania. Badania dowiodły, że elementy ze stali nierdzewnej 316L wytwarzane z uwzględnieniem obrysu charakteryzowały niską porowatością [40]. Dodatkowo wykazano, że elementy zawierające obrys wykazują mniejszą nieregularność na krawędziach [41]. Podstawowe strategie drukowania przedstawiono na rysunku 2.4.

W wielu publikacjach porównano technologię druku SLM z tradycyjnymi technologiami pod względem mikrostruktury materiału oraz własności wytrzymałościowych [42–44], W jednej z nich opisano wytwarzanie spieków na bazie kobaltu technologią SLM oraz PIM.

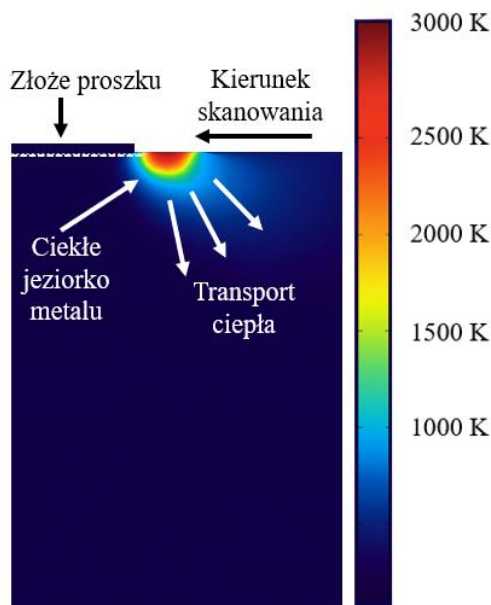
Struktura materiałów wykonanych obiema technologiami nie zawierała porów, jednak dzięki technologii SLM możliwe jest wytwarzanie elementów o bardziej złożonej geometrii. Ponadto dzięki obecności twardej fazy międzymetalicznej występującej w postaci wydzielen rozrzeszczonych w osnowie kobaltowej technologia przyrostowa zyskuje dodatkową przewagę jaką jest wysoka odporność na zużycie ścierne. W technologii PIM również można byłoby uzyskać podobną odporność w tym zakresie, jednak należy monitorować zawartość węgla w spieku pozostałą po niepełnej degradacji lepiszcza polimerowego [44].



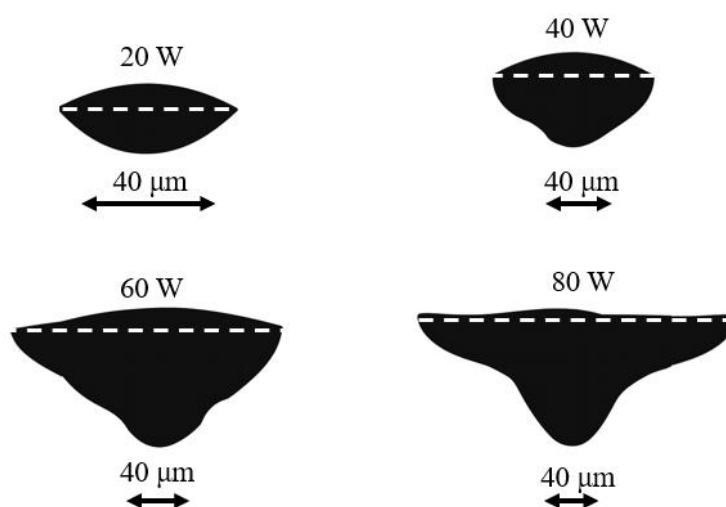
Rysunek 2.4. Podstawowe strategie drukowania w technologii SLM [45].

W procesie SLM zachodzi selektywne stapianie proszku metalu przez wiązkę lasera, stopiony proszek szybko zastyga nie tworząc tzw. zarodka krystalizacji. Z tego względu kryształy rosną w tym samym kierunku co poprzednie, taki wzrost określa się jako epitaksjalny. W efekcie tego powstają wydłużone ziarna i ustawione w kierunku, w którym ciepło przechodzi

z jeziora ciekłego metalu w kierunku przetopionego proszku [46]. Kierunek wzrostu zależy również od prędkości i strategii skanowania oraz kształtu tworzonego elementu. Schemat spiekania w technologii przyrostowej SLM przedstawiono na rysunku 2.5.



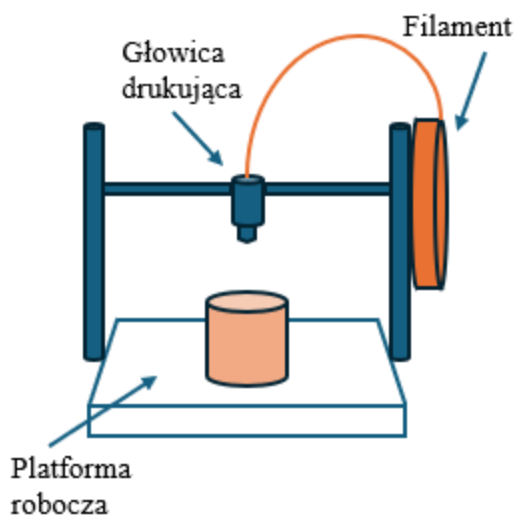
Rysunek 2.5. Schemat procesu topienia w technologii SLM [47].



Rysunek 2.6. Przykłady przekrojów jeziorzek obserwowanych eksperymentalnie dla wybranych wartości mocy wejściowej. Poziom podłoża oznaczono linią przerywaną [46].

Moc lasera wpływa na wielkość jeziora ciekłego metalu co jest istotnym elementem procesu spiekania (rysunek 2.6). Wyniki badań dowodzą, że wraz ze wzrostem mocy rośnie szerokość i głębokość jeziora, jednak przy wyższych mocach tempo tego wzrostu ulega spowolnieniu. Warto nadmienić, że przy wyższych mocach obserwowano również silniejsze oddziaływania parowania oraz większe rozpryski, co wpływało na powierzchnię ściegu [46].

Kolejną istotną technologią druku 3D, opracowaną w 1988 roku, jest technologia FDM. Została ona stworzona przez Scot'a Trum'p'a i polega na osadzaniu stopionego materiału polimerowego na platformie roboczej zgodnie z zaprojektowanym modelem [48]. W przeciwieństwie do technologii SLA, technologia FDM wykorzystuje tworzywa polimerowe w formie filamentu (zwykle o średnicy 1,75 mm lub 2,85 mm). Materiał wprowadzany do głowicy drukującej jest topiony pod wpływem temperatury zapewniającej jego uplastycznienie, a następnie nanoszony na stół lub poprzednią warstwę materiału. Po nałożeniu stopionego tworzywa następuje jego schładzanie, które odbywa się swobodnie lub przez wymuszony ruch powietrza dzięki wentylatorom umieszczonym w pobliżu głowicy drukarki [49]. Schemat drukarki w technologii FDM przedstawiono na rysunku 2.7.



Rysunek 2.7. Schemat drukarki w technologii FDM [49].

Popularność technologii FDM wynika między innymi z możliwości stosowania niedrogich materiałów eksploatacyjnych. Do najczęściej używanych tworzyw należą filamenty wykonane z PLA, ABS oraz PETG. Podstawowe materiały tego typu umożliwiają łatwe dostosowanie temperatur druku i stołu, co przekłada się na wydajny proces drukowania [50].

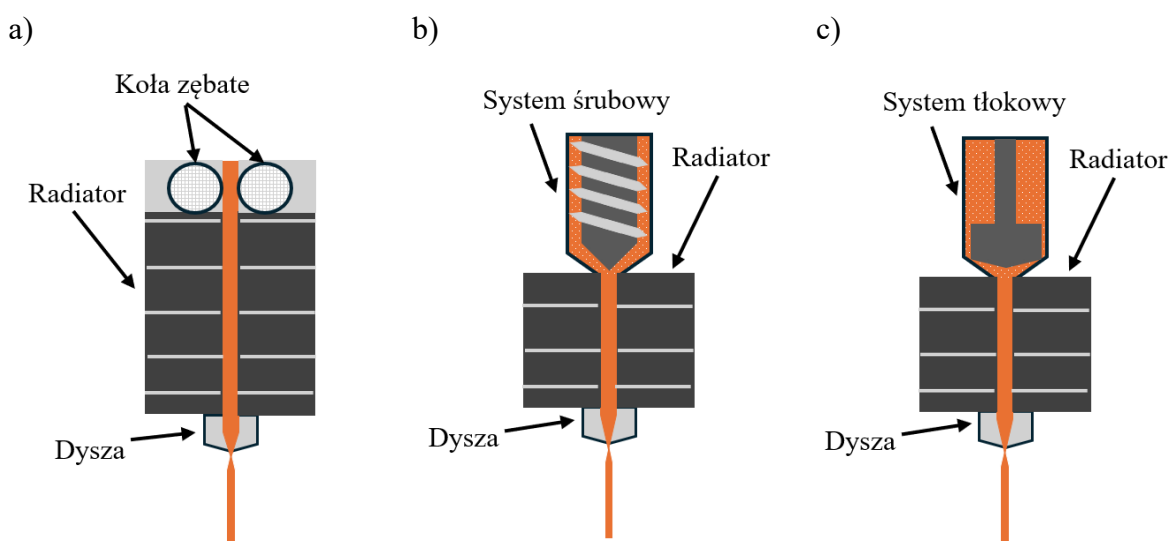
W technologii FDM można również stosować bardziej zaawansowane polimery, takie jak PEEK. Ponadto dostępne są filamenty kompozytowe wzbogacone o dodatki, takie jak proszki czystych metali, ich stopów oraz proszki ceramiczne, włókna wzmacniające czy nanocząstki, co znacząco poszerza możliwości technologii [51–53].

Idea wykorzystania technologii FDM do produkcji metalowych części została po raz pierwszy wprowadzona w 1996 roku przy użyciu materiałów takich jak proszek stali 17-4PH i proszek węgla wolframu w osnowie kobaltu [54, 55]. Po wygaśnięciu kilku kluczowych patentów dotyczących technologii FDM w 2009 roku badania nad materiałami do druku 3D skoncentrowały się na optymalizacji właściwości reologicznych w warunkach zwiększonego udziału napelnacza w postaci proszków metalowych lub ceramicznych względem lepiszcza polimerowego. W technologii FDM zaczęto stosować materiały zawierające proszki popularnych stali i innych stopów takich jak 316L, 17-4PH, Ti6Al4V i NdFeB, stąd często jest nazywana Metal FDM lub MFDM [56–58].

Jednym z głównych atutów tej metody to tworzenie skomplikowanych prototypów części metalowych bez konieczności kosztownych i długotrwałych zmian w linii produkcyjnej. Istotnymi parametrami przy doborze lepiszcza polimerowego są przede wszystkim odpowiednia temperatura druku dostosowana do możliwości technicznych urządzenia, którym dysponujemy. W przypadku wytwarzania blendy polimerowej kluczowe jest, aby składniki charakteryzowały się dobrym współczynnikiem mieszalności, co zapewni stabilne właściwości reologiczne. Ponadto ich temperatury płynięcia powinny być zbliżone, aby proces druku przebiegał równomiernie bez ryzyka degradacji któregoś z składników.

Możemy wyróżnić trzy najważniejsze typy technologii MFDM, które różnią się zastosowanym systemem ekstruzji gęstwy polimerowo-proszkowej (rysunek 2.8). Każdy z tych typów umożliwia formowanie elementów metalowych poprzez nakładanie warstw materiału, ale mechanizmy ekstruzji oraz forma materiału wsadowego różnią się w zależności od systemu [59]. Najczęściej stosowany system ekstruzji bazuje na wprowadzaniu do ekstrudera filamentu i jest analogiczny do rozwiązań stosowanych w technologii FDM. W tym systemie istotna jest odpowiednia elastyczność filamentu, co umożliwia nawijanie go na szpulę i wytłaczanie. Jest to kluczowe dla ciągłej pracy drukarki [53, 54]. Drugi typ oparty jest na mechanizmie śrubowym, gdzie materiał wsadowy jest podawany w formie granulatu, a śruba odpowiada jednocześnie za mieszanie granulatu, jego uplastycznienie oraz wytłoczenie. Podczas procesu

drukowania granulatu polimerowo-proszkowy jest pobierany przez obracającą się śrubę, która podaje materiał do strefy grzewczej, gdzie ulega on uplastycznieniu, a następnie jest wytłaczany przez dyszę na stół roboczy. Ten typ ekstruzji pozwala na stosowanie gęstwy o wyższej zawartości proszku metalicznego, co może zwiększyć gęstość i wytrzymałość finalnych spieków [59]. Trzeci typ systemu, oparty na tłoku, również wykorzystuje granulatu polimerowo-proszkowy jako materiał wsadowy, jednak zamiast śruby materiał jest wypychany przez tłok. Mechanizm ten umożliwia precyzyjną kontrolę nad ilością wytłaczanego materiału, co jest szczególnie przydatne przy druku elementów o złożonej geometrii, wymagających zmiennej szybkości podawania materiału [59].



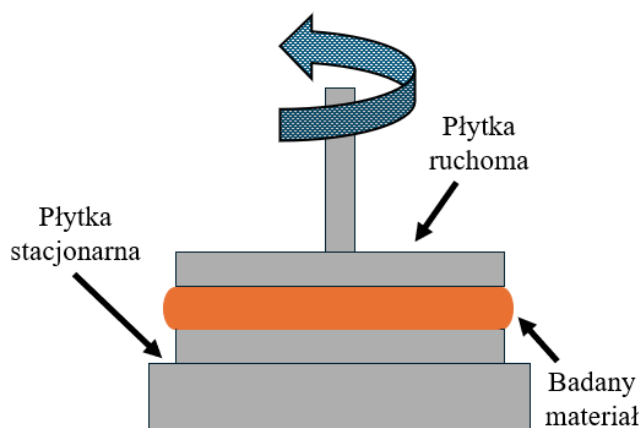
Rysunek 2.8. Ekstrudery do drukarek w technologii MFDM, a) na filament b) z systemem śrubowym c) z systemem tłokowym [59].

Ilość i rodzaj polimerów w projektowanym materiale należy dobrać w zależności od wybranego systemu ekstruzji, sposobu degradacji lepiszcza oraz rodzaju proszku metalu użytego w materiale. W systemach opartych na mechanizmie tłokowym oraz śrubowym możliwe jest zastosowanie zawartości proszku metalu przekraczającej 65% objętości mieszanki. Jest to możliwe, ponieważ w tego typu systemach nie jesteśmy ograniczeni elastycznością i trwałością filamentu, co pozwala na zwiększenie udziału proszku w składzie materiału. W systemie opartym na ekstruzji z użyciem filamentu średnie wartości napełnienia materiału wynoszą około 50-60%, przy czym maksymalne napełnienie osiągalne w nielicznych pracach badawczych to 63% [60–62].

Wzrost udziału proszku w stosunku do lepiszcza silnie wpływa na własności reologiczne gęstwy polimerowo-proszkowej. Na lepkość wysoko wypełnionych kompozytów polimerowych wpływają takie czynniki jak rozkład wielkości cząstek, ich kształt oraz obecność dodatków chemicznych, które mogą modyfikować właściwości materiału, np. poprzez uplastycznienie składników polimerowych [63].

W materiałach o niskim stopniu wypełnienia ilość matrycy polimerowej jest na tyle duża, że odległości między cząstkami są znaczne, co ogranicza ich wzajemne oddziaływania. Natomiast przy zwiększonym udziale wypełniacza zaczynają dominować efekty interakcji cząstek, prowadząc do wzrostu lepkości i pojawienia się właściwości pseudoplastycznych, zbliżonych do ciała stałego. Zjawisko to staje się wyraźnie zauważalne przy zawartości wypełniacza przekraczającej 15% objętości [64]. Ocena własności reologicznych tych materiałów odgrywa istotną rolę w weryfikacji ich jakości i przydatności do przetwarzania w technologiach druku 3D oraz formowania wtryskowego. W literaturze dostępnych jest wiele modeli matematycznych opisujących zależność lepkości od zawartości wypełniacza [65, 66]. Najczęściej stosowane podejścia to modele wykładnicze oraz modele potęgowe [67, 68], które umożliwiają opisanie wpływu udziału proszku na właściwości przepływowe materiału.

Jednym z najczęściej stosowanych urządzeń do pomiaru właściwości reologicznych materiałów jest reometr rotacyjny. Składa się on z ruchomej i nieruchomej geometrii pomiarowej, przy czym ruchoma część wykonuje rotacyjne lub oscylacyjne ruchy względem osi (rysunek 2.9). Wyróżnia się kilka typów układów geometrycznych, najczęściej stosowane to stożek-płytki oraz płytki-płytki [64].



Rysunek 2.9. Schemat układu pomiarowego reometru rotacyjnego [69].

W pomiarach reologicznych możemy wyróżnić lepkość zespoloną (η^*) oraz lepkość dynamiczną (η). Zależności między nimi wynika z tego, że obie opisują opór materiału wobec deformacji, ale w różnych warunkach. Lepkość dynamiczną mierzy się w funkcji szybkości ścinania i dotyczy przepływu w stanie ustalonym, natomiast lepkość zespoloną mierzy się w funkcji częstotliwości kątovej [70].

Pomiar lepkości materiałów wysoko napełnionych powinien być wykonywany w trybie rotacyjnym, a nie oscylacyjnym, ponieważ reguła Coxa-Merza nie obowiązuje dla polimerów zawierających dużą ilość cząstek wypełniacza. Zakres szybkości ścinania dla takich materiałów jest stosunkowo wąski i mieści się w przedziale 10^{-4} do 10^{-1} s^{-1} . Przy wyższych szybkościach ścinania cząstki mogą orientować się w kierunku przepływu, co prowadzi do rozrzedzenia przy ścinaniu i gwałtownego spadku lepkości [71].

Zgodnie z regułą Coxa-Merza, dla polimerów nienapełnionych lepkość złożona mierzona w trybie oscylacyjnym oraz lepkość dynamiczna w trybie przepływu stacjonarnego jest równoważna, pod warunkiem, że częstość kątova (ω) w pomiarze oscylacyjnym jest równa szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) w przepływie rotacyjnym. W praktyce oznacza to możliwość ekstrapolacji wyników uzyskanych obiema metodami. Jednak dla polimerów wysoko napełnionych, takich jak filamenty przeznaczone do druku 3D zawierające dużą ilość proszków metalicznych, reguła ta nie jest spełniona. Wynika to z silnych oddziaływań między cząstkami wypełniacza, które powodują nieliniowe zachowanie lepkośćsprężyste. W pomiarach oscylacyjnych zmierzona lepkość złożona jest zazwyczaj zawyżona w porównaniu do wartości lepkości dynamicznej uzyskanych w trybie rotacyjnym. Dzieje się tak, ponieważ w warunkach oscylacyjnych cząstki wypełniacza nie są poddawane intensywnemu przemieszczeniu, co skutkuje sztucznie podwyższoną wartością lepkości [71].

Mimo tych ograniczeń metoda oscylacyjna jest cennym narzędziem w analizie właściwości lepkośćsprężystych polimerów wysoko napełnionych. Umożliwia określenie modułu sprężystości (G') i modułu stratności (G''), co pozwala ocenić stabilność strukturalną materiału oraz jego tendencję do flokulacji lub agregacji cząstek wypełniacza. Jest to szczególnie istotne przy projektowaniu kompozytów, gdzie kontrola mikrostruktury wpływa na ich właściwości mechaniczne i przetwórcze. Jednakże metoda oscylacyjna nie nadaje się do bezpośredniego przewidywania zachowania materiału w rzeczywistych procesach przepływu, ponieważ lepkość zespolona (η^*) jest często zawyżona w stosunku do lepkości dynamicznej

mierzonej w trybie rotacyjnym. Dlatego pomiary oscylacyjne powinny być uzupełniane badaniami w trybie rotacyjnym, aby uzyskać pełniejszy obraz reologii materiału i jego zachowania w procesach technologicznych, takich jak wytłaczanie czy formowanie wtryskowe [71].

Proces usuwania lepiszcza, stanowi kluczowy etap technologii MFDM oraz MIM [61, 72]. Jego celem jest całkowite usunięcie lepiszcza z formowanych elementów przed etapem spiekania, co pozwala uzyskać finalne części metalowe o pożądanej geometrii, odpowiednich własnościach mechanicznych oraz niskiej porowatości. Istnieje wiele metod degradacji lepiszcza polimerowego, z których każda ma zarówno swoje zalety jak i ograniczenia. Metody te to degradacja rozpuszczalnikowa, katalityczna, termiczna oraz knotowa. Degradacja rozpuszczalnikowa polega na usuwaniu wybranych składników lepiszcza w rozpuszczalniku. Degradacja katalityczna wykorzystuje katalizatory, które obniżają energię aktywacji reakcji rozpadu cząsteczek polimeru. Natomiast degradacja cieplna wykorzystuje reakcje depolimeryzacji, pirolizy lub spalania w usunięciu całego materiału organicznego z objętości próbki [59]. Z kolei degradacja knotowa polega na podgrzewaniu układu w którym znajduje się próbka powyżej temperatury topnienia jednego ze składników lepiszcza np. parafiny. W tym procesie część spoiwa topi się, a jego niska lepkość pozwala przemieszczać się kapilarnie przez kanaliki pomiędzy cząstkami proszku metalu. Na dolnej powierzchni próbki następuje odbieranie ciekłego składnika przez zasysanie lub wnikanie grawitacyjne w głąb porowatego podłoża [73].

Podczas degradacji rozpuszczalnikowej część drukowana jest zanurzana w odpowiedniej cieczy, która jest zdolna do rozpuszczenia jednego ze składników lepiszcza polimerowego. Gdy materiał polimerowy zostaje zanurzony w rozpuszczalniku, rozpoczyna się stopniowa dyfuzja cząsteczek cieczy do wnętrza polimeru [74]. Prowadzi to do rozszerzenia materiału, powodując zwiększenie jego wymiarów. Rozszerzanie następuje, ponieważ łańcuchy makromolekularne rozprzestrzeniają się i ulegają solwatacji. W kolejnym etapie łańcuchy makromolekularne oddzielają się i przechodzą do roztworu w postaci pojedynczych makrocząsteczek. Proces ten zachodzi spontanicznie, gdy spełnione jest odpowiednie równanie termodynamiczne, zmiana potencjału termodynamicznego (ΔG) musi być ujemna. Ta zmiana potencjału jest ściśle związana zarówno z entalpią (ΔH), jak i entropią (ΔS). Wzajemne zależności między tymi trzema wartościami zostały przedstawione w równaniu nr (1) [75, 76].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

W 1976 roku holenderski chemik Dirk Willem Van Krevelen opracował ramy teoretyczne do zrozumienia zależności między strukturą molekularną substancji, a ich rozpuszczalnością. Krevelen wyróżnił trzy składniki parametru rozpuszczalności dla każdej grupy funkcyjnej i innych atomów wchodzących w skład danego związku chemicznego [75, 76]. Pierwszy składnik odnosi się do sił dyspersyjnych (δ_d^2), drugi do sił polarnych (δ_p^2), a trzeci jest związany z tworzeniem oddziaływań wodorowych (δ_h^2). Wzór do określenia parametru rozpuszczalności zarówno polimeru, jak i jego rozpuszczalnika można znaleźć w równaniu numer (2).

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2)$$

Wartości poszczególnych wartości obliczane są ze wzorów przedstawionych w równaniach nr. (3-5).

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (3)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (4)$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} \quad (5)$$

Gdzie:

F_d – składnik sił dyspersyjnych,

F_p – składnik sił polarnych,

E_h – składnik sił wiązań wodorowych,

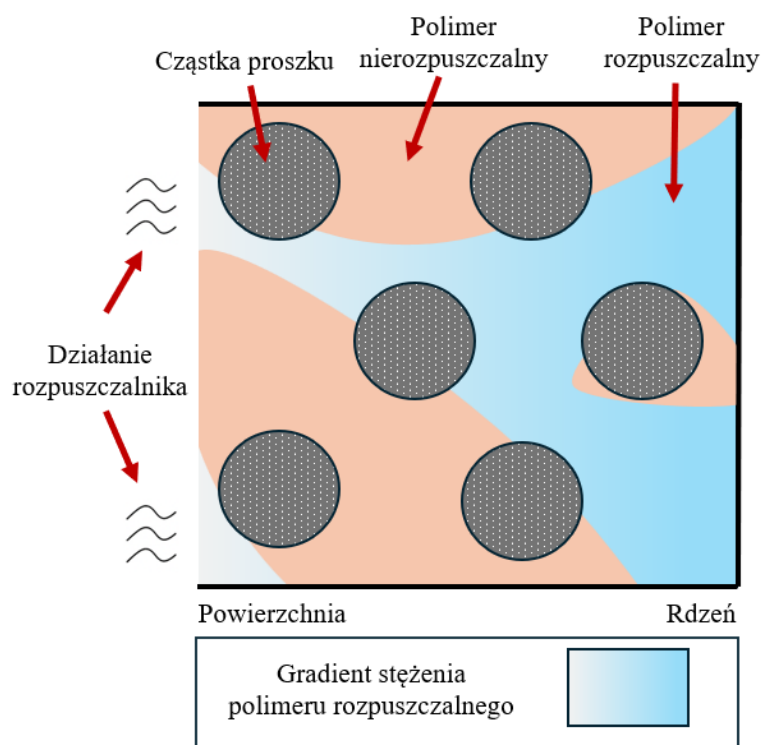
V – objętość molowa.

Współczynniki rozpuszczalności opracowane w teorii Van Krevelena można stosować podczas projektowania układu lepiszcza polimerowego oraz rozpuszczalnika użytego w tym rodzaju degradacji. Na podstawie teorii rozpuszczalności polimerów można oszacować, że polimer będzie się rozpuszczał w rozpuszczalniku wtedy gdy parametry rozpuszczalności będą się różnić o mniej niż $2,7 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$.

Komercyjne rozwiązania dotyczące degradacji rozpuszczalnikowej są stosowane w przypadku filamentów zawierających proszek stali 316L. Firma Nanoe, w swoim produkcie Zetamix 316L, opracowała proces degradacji rozpuszczalnikowej w acetonie [77].

Wydrukowany element należy poddać temu procesowi w temperaturze 40°C, korzystając z ketonu metylowego jako rozpuszczalnika. Zgodnie z zaleceniami, po zakończeniu degradacji rozpuszczalnikowej element należy suszyć przez 2 godziny, a następnie przeprowadzić degradację cieplną oraz proces spiekania.

W zakresie rozwiązań eksperymentalnych dotyczących degradacji rozpuszczalnikowej w literaturze omówiono metodę degradacji rozpuszczalnikowej gęstwy zawierającej proszek stopu Ti-6Al-4V przy użyciu heksanu oraz rozpuszczalników o strukturze pierścieniowej, takich jak cykloheksan. Rozpuszczalnik ten wykorzystano w procesie degradacji rozpuszczalnikowej gęstwy zawierającej TPE oraz proszek stali 17-4PH [72, 78]. Proces przeprowadzano w temperaturze 70°C, a wyniki wykazały brak defektów powierzchniowych po zakończeniu degradacji. Niestety zarówno aceton, cykloheksan, jak i jego prekursor heksan to związki chemiczne wykazujące wysoką toksyczność, szkodliwe zarówno dla organizmów żywych, jak i dla środowiska. W związku z tym zespoły badawcze intensywnie pracują nad opracowaniem procesów degradacji rozpuszczalnikowej z wykorzystaniem zielonego rozpuszczalnika, takiego jak woda [79–81].



Rysunek 2.10. Schemat procesu degradacji rozpuszczalnikowej [81].

Podczas degradacji rozpuszczalnikowej zastosowana ciecz selektywnie rozpuszcza jeden ze składników lepiszcza polimerowego, tworząc w strukturze materiału sieć mikrokanałów (rysunek 2.10). Pełnią one kluczową rolę w kolejnym etapie procesu, czyli degradacji cieplnej, ponieważ ułatwiają transport gazów powstających w wyniku rozkładu pozostałych składników lepiszcza. Dzięki temu proces usuwania pozostałości organicznych z wnętrza próbki jest bardziej efektywny i równomierny, co minimalizuje ryzyko powstawania wewnętrznych naпруżeń i defektów w końcowym materiale [82].

Podczas degradacji katalitycznej jeden ze składników lepiszcza jest usuwany poprzez reakcję chemiczną w obecności odpowiedniego katalizatora, najczęściej tlenków metali oraz kwasów [83]. Proces ten może być przeprowadzany w kontrolowanej atmosferze, gdzie katalizator wspomaga rozkład polimeru. Zaletą degradacji katalitycznej jest stosunkowo niska temperatura reakcji, która jest niższa od temperatury mięknięcia polimeru szkieletowego, co redukuje zapotrzebowanie energetyczne procesu oraz zapobiega dystorsji materiału. Jednakże należy mieć na uwadze, że konieczność stosowania specjalnych katalizatorów może zwiększać koszty i skomplikowanie procesu. Jednym z materiałów który wymaga degradacji katalitycznej to filament BASF Ultrafuse 316L [84].

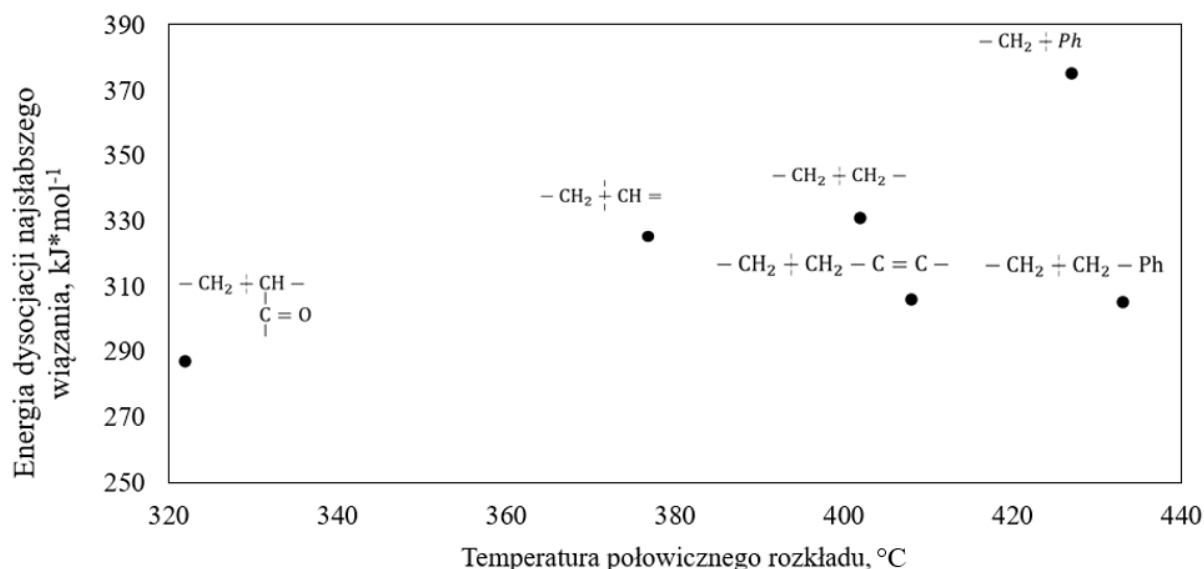
Należy omówić dwa sposoby katalitycznej degradacji lepiszcza polimerowego. Pierwszy sposób polega na rozkładzie lepiszcza w roztworze kwasu azotowego, gdzie zmienia się zarówno stężenie kwasu, jak i temperatura roztworu [85]. Pozwala to na kontrolowanie intensywności oraz szybkości procesu degradacji, co może być korzystne w dostosowaniu warunków do konkretnego materiału i pożądanych rezultatów. Drugi sposób polega na degradacji w obecności oparów kwasu azotowego [46]. W tej reakcji, atomy tlenu w łańcuchu polimerowym są podatne na atak kwasowy, ze strony cząsteczek kwasu azotowego. Gdy cząsteczki polimeru reagują z kwasem azotowym dochodzi do rozpadu wiązań w łańcuchu, powodując uwolnienie formaldehydu. Proces ten przebiega stopniowo, w wyniku czego polimer ulega degradacji. Katalityczny wpływ na reakcję chemiczną zachodzącą w tym układzie posiada tlenek krzemu, który jest składnikiem filamentu firmy BASF. Tlenki metali, takie jak SiO_2 , obecne w materiale wspomagają reakcje chemiczne z udziałem kwasu azotowego, poprzez tworzenie miejsc o charakterze kwasowym [86]. Badania materiału firmy BASF przedstawiono w licznych publikacjach [87, 88].

Istnieją pewne ograniczenia tego procesu, które należy wziąć pod uwagę. Po pierwsze, należy zastosować odpowiednią temperaturę i zawartość katalizatora. Zbyt wysoka temperatura lub zbyt duża ilość katalizatora może prowadzić do uszkodzenia struktury polimeru lub innych niepożądanych efektów, co może negatywnie wpływać na proces degradacji.

Dodatkowo, ze względu na toksyczność formaldehydu, który jest produktem degradacji POMu, istnieją surowe normy dotyczące dopuszczalnej ilości i stężenia tego związku w środowisku pracy. Zgodnie z raportem dopuszczalna ilość formaldehydu wynosi tylko 0,1 kg/h, a stężenie nie powinno przekraczać 20 mg/m³ [89]. Dlatego konieczne jest zachowanie ścisłej kontroli nad procesem degradacji, aby zapobiec przekroczeniu tych norm i chronić zdrowie pracowników oraz środowisko.

Usuwanie spoiwa podczas degradacji cieplnej polega na stopniowym rozkładzie struktury polimeru pod wpływem temperatury. Dostarczona energia cieplna podnosi energię kinetyczną cząsteczek polimeru, co prowadzi do pęknięcia najmniej trwałych połączeń. Jeśli energia dysocjacji tych wiązań jest niska, polimer staje się bardziej podatny na degradację cieplną. W polimerach o wyższej energii dysocjacji proces usuwania spoiwa może zachodzić wolniej lub wymagać wyższych temperatur [90].

Teoria zaproponowana przez holenderskiego chemika van der Krevelena odnosi się do związku między energią dysocjacji najsłabszego wiązania w cząsteczce, a temperaturą połowicznego rozpadu ($T_{1/2}$), która reprezentuje temperaturę, przy której połowa substancji ulega rozpadowi. Zgodnie z tą teorią, istnieje bezpośrednia korelacja między energią dysocjacji, energią wymaganą do zerwania danego wiązania, a temperaturą połowicznego rozpadu substancji (rysunek 2.11) [75, 76].



Rysunek 2.11. Zależność pomiędzy energią dysocjacji najsłabszego wiązania, a temperaturą połowicznego rozkładu [76].

W jednym z artykułów zaproponowano prostą metodę oszacowania średniej temperatury rozkładu (T_d) polimerów, opierając się na teorii Van Krevelena [91]. Metoda ta wykorzystuje związek pomiędzy strukturą cząsteczkową polimeru, a jego właściwościami termicznymi, zakładając, że temperatura rozkładu materiału może być przewidziana na podstawie obecności i charakterystyki poszczególnych grup chemicznych w jego strukturze. Każdej grupie chemicznej przypisano określoną wartość liczbowa, która odzwierciedla jej wpływ na temperaturę degradacji. Wartości te uwzględniają zarówno skład, jak i układ atomowy w cząsteczce, co pozwala na precyzyjne prognozowanie właściwości termicznych materiału. Do wyznaczenia temperatury rozkładu (T_d) konieczne jest zastosowanie odpowiedniego wzoru (równanie nr 6), który integruje te wartości i uwzględnia całościową strukturę molekularną polimeru.

$$T_d = \frac{\sum N_i Y_i}{\sum M_i} \quad (6)$$

Gdzie:

T_d – temperatura pół rozkładu,

N_i – ilość grup Y_i ,

Y_i – wartość liczbowa grupy,

M_i – Masa molowa meru.

Tabela 2.1 przedstawia zestawienie przykładowych wartości liczbowych przypisanych do poszczególnych grup chemicznych, które odzwierciedlają ich wpływ na temperaturę rozkładu polimerów. Zawarte dane umożliwiają oszacowanie temperatury rozkładu poli(alkoholu winylowego) ($[-CH_2-CH(OH)-]_n$).

W tabeli 2.2 zestawiono wartości eksperymentalne oraz teoretyczne dla wybranych, popularnych polimerów. Analiza danych zawartych w tabeli pozwala stwierdzić, że metoda przewidywania temperatur rozkładu wykazuje wysoką skuteczność. Różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi eksperymentalnie a tymi przewidywanymi są niewielkie i zazwyczaj mieszczą się w granicach kilku stopni, co świadczy o precyzji zastosowanego podejścia.

Podczas termicznej degradacji spoiwo polimerowe ulega rozkładowi. Proces ten różni się w zależności od zastosowania konkretnych polimerów obecnych w spoiwie. W początkowej fazie ogrzewania próbka może doświadczyć uwalniania gazów takich jak para wodna, CO_2 , CO oraz związki węglowodorowe. W drugim etapie wybrane grupy funkcyjne mogą odłączyć się i tworzyć związki organiczne, podczas gdy w ostatnim etapie łańcuchy polimerowe ulegają rozpadowi przez zerwanie wiązań węgiel-węgiel [92].

Pod względem makroskopowym proces degradacji cieplnej rozpoczyna się od powierzchni materiału, powodując stopniową utratę składników lepiszcza polimerowego. Proces ten postępuje w głąb próbki, a jego intensywność zależy od przewodnictwa cieplnego materiału oraz równomierności rozkładu temperatury. Gdy układ osiąga tzw. początkową temperaturę rozkładu jednego ze składników lepiszcza, rozpoczyna się intensywny proces tworzenia mikro kanałów w strukturze próbki. Kanały te powstają w wyniku odparowania lub rozkładu lotnych składników lepiszcza, a ich formowanie jest szczególnie widoczne w obszarach o większej porowatości materiału. Powstanie tych mikro kanałów ma kluczowe znaczenie dla kolejnych etapów procesu degradacji cieplnej, ponieważ umożliwia efektywne uwalnianie gazów i innych produktów rozkładu z wnętrza próbki (rysunek 2.12). Zmniejsza to ryzyko powstawania defektów powierzchniowych, takich jak pęknięcia, pęcherze gazowe, czy nadmierne naprężenia, które mogłyby wpłynąć na jakość końcowego produktu.

Degradacja cieplna pełni rolę przygotowawczą, zapewniając korzystne warunki dla procesu spiekania i umożliwiając uzyskanie jednorodnej struktury materiału. Degradacja cieplna jest projektowana w zależności od temperatury, w której ulegają rozkładowi polimery

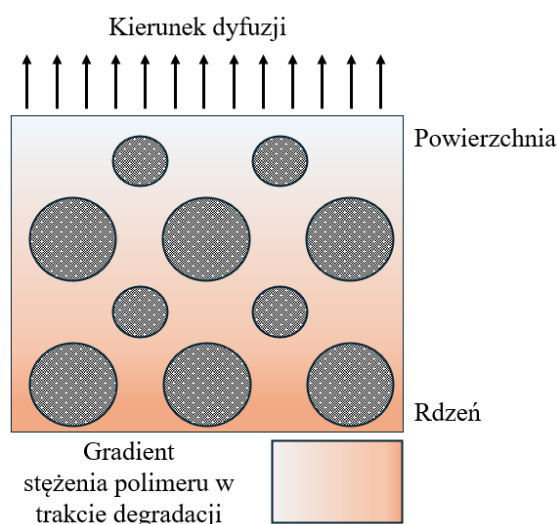
zastosowane w składzie lepiszcza polimerowego. Takie podejście pozwala na maksymalnie efektywne usunięcie lepiszcza z próbki.

Tabela 2.1. Wartości liczbowe współczynników termodynamicznych dla wybranych grup chemicznych [75].

Grupa	Nazwa	$Y_d, K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
$-CH_2-CH_2-$	Etylenowa	9,5
$-CH(CH_3)-CH_2-$	Izopropylowa	18,5
$-CH(C_6H_5)-$	Fenylowa	60
$-CH(COOCH_3)-$	Metakrylanowa	56,5
$-CH(OCOCH_3)-$	Octanowa	42,5
$-CHF-$	Fluorometylowa	18
$-CHCl-$	Chlorometylowa	23,5
$-CH(CN)-$	Akrylonitrylowa	28
$-CH(OH)-$	Hydroksymetylowa	14
$-CF_2-$	Tetrafluoroetylenowa	38,5
$-CH=CH-$	Neoprenowa	18
$-NH-$	Aminowa	16
$>C=O$	Ketonowa	20
$-C(O)-NH-$	Amidowa	22,5
$-C(O)-$	Estrowa	33,5

Tabela 2.2. Wartości eksperymentalne oraz teoretyczne temperatur połowicznego rozkładu dla wybranych, popularnych polimerów [76].

Polimer	T_d eksperymentalne, K	T_d teoretyczne, K
polietylen	687	680
polipropylen	660	665
polistyren	637	630
poli(octan winylu)	542	545
poli(alkohol winylu)	547	535
poli(metakrylan metylu)	610	605



Rysunek 2.12. Schemat degradacji cieplnej powierzchni próbki [93].

Dobór temperatury w zależności od zastosowanego lepiszcza ma kluczowe znaczenie dla procesu degradacji cieplnej. W jednym z artykułów degradację wykonano w temperaturze 425°C ze względu na to, że w tych warunkach rozkład polietylenu, głównego składnika lepiszcza, zachodzi najszybciej, co pozwala uzyskać optymalny stosunek usuwania polimeru do zapotrzebowania energetycznego procesu [94]. Podczas etapu nagrzewania zastosowano przystanek izotermiczny, w którym usunięto pozostałe lepiszcze. Prawidłowo przeprowadzony proces degradacji pozwala na efektywne usunięcie lepiszcza polimerowego, minimalizując ryzyko powstawania niekorzystnych wad materiałowych wynikających z gazowych produktów pirolizy oraz dystorsji. Generalnie dobór odpowiedniego cyklu degradacji cieplnej powinien być poprzedzony badaniami termograwimetrycznymi. Termograwimetria stanowi ważne narzędzie analityczne w technologii MFDM, które umożliwia projektowanie składu lepiszcza polimerowego pod kątem procesu degradacji cieplnej. Wyniki analizy termograwimetrycznej pozwalają na identyfikację charakterystycznych etapów ubytków związanymi z przemianami fizycznymi i chemicznymi lepiszcza w funkcji temperatury. Kontrolując takie parametry, jak zakres temperatur, w których zachodzi degradacja lepiszcza oraz szybkość ubytku badanego materiału, możliwe jest ograniczenie ryzyka powstawania defektów strukturalnych w wytwarzanych elementach. Dane uzyskane z analiz termograwimetrycznych mogą również wspierać badania dotyczące jakościowego oraz ilościowego składu filamentów komercyjnych,

co może być szczególnie istotne przy konieczności zastosowanie odmiennego mechanizmu degradacji od zalecanego przez producenta.

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Konfederacji Analizy Termicznej i Kalorymetrii (ICTAC), analiza termiczna obejmuje grupę technik umożliwiających monitorowanie zmian właściwości fizycznych lub chemicznych próbki w warunkach kontrolowanej zmiany temperatury. Jedną z metod analizy termicznej jest analiza termograwimetryczna, która polega na pomiarze masy próbki w funkcji temperatury lub czasu podczas jej ogrzewania lub chłodzenia w określonej atmosferze.

Termogramy dostarczają informacji o charakterystyce termicznej materiału, stabilności oksydacyjnej, kinetyce rozkładu oraz zawartości lepiszcza polimerowego. Istotną informacją jest to, że krzywa termograwimetryczna jest unikalna dla każdego polimeru lub ich mieszaniny niczym odcisk palca. Podczas analizy termograwimetrycznej możemy określić specyficzne zakresy temperatur w których zmiana masy jest związana z usunięciem określonych grup związków chemicznych. W pierwszym etapie od 25 do 150°C następuje uwolnienie związanej w polimerze wody, niskocząsteczkowych związków, rozpuszczalników i uwięzionych gazów. Polimery hydrofilowe, takie jak poli(octan winylu) pochłaniają wodę w ilości 5% ich masy. Cząsteczki wody wiążą się z poszczególnymi grupami w łańcuchu polimerowym. W zakresie temperatur 150-250°C występuje eliminacja niskocząsteczkowych substancji takich jak amoniak, dwutlenek węgla oraz dwutlenek siarki. Powyżej temperatury 250°C polimery wchodzi w fazę bardziej złożonych reakcji rozpadu takich jak depolimeryzacja oraz piroliza [95].

W wyniku analizy termograwimetrycznej istnieje możliwość wyznaczenia istotnych informacji o wybranych etapach rozkładu próbki. Podczas interpretacji oraz porównywania wyników analizy termograwimetrycznych ważne jest podanie wariantu wykorzystanych tygli, szybkości wzrostu temperatury układu oraz atmosfery wykorzystanej podczas badania. Analizę termograwimetrycznej krzywej TG należy zacząć od określenia wartości ubytku lub przyrostu masy w wyniku przebiegu badania. Następnie należy oznaczyć pozostałość masy mR oraz wartość maksymalnej temperatury, która wystąpiła przy największym ubytku masy [96, 97].

Termograwimetryczna krzywa różniczkowa umożliwia dopełnienie interpretacji termograwimetrycznej. Krzywa DTG to funkcja, która jest wynikiem zróżniczkowania krzywej TG. DTG pozwala na oddzielenie zachodzących na siebie etapów rozkładu próbki, które nie są

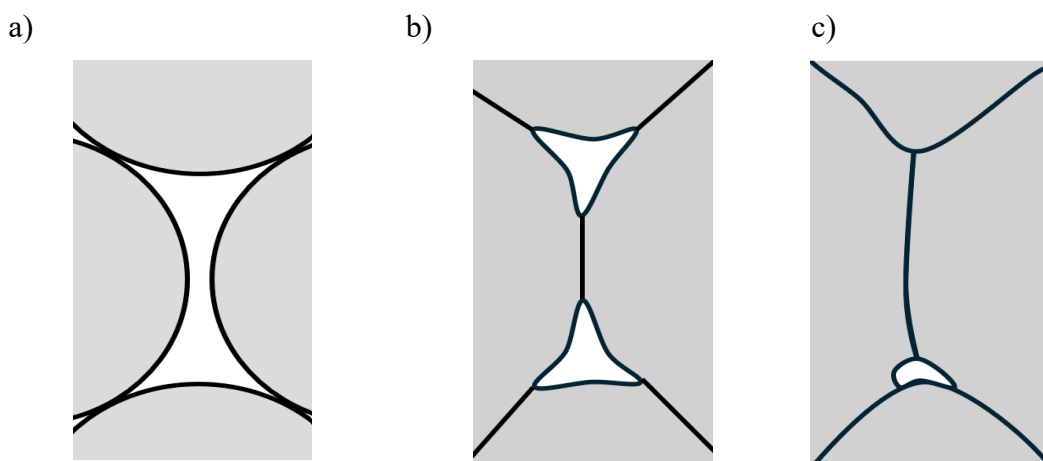
widoczne na krzywej TG. Najważniejszymi elementami analizy DTG jest wyznaczenie wartości temperatury przy maksymalnej szybkości rozkładu oraz maksymalnej szybkości ubytku lub przyrostu masy w wybranym etapie procesu. Istotne jest również określenie początku i końca procesu ubytku masy. Wyznaczenie poszczególnych ekstremum szybkości ubytku masy pozwala na scharakteryzowanie ilości składników badanego materiału [95].

2.3 Zastosowanie spiekania w technologiach przyrostowych

W technologii MFDM proces spiekania materiału zachodzi głównie pod wpływem wzrostu temperatury układu, co zwiększa energię kinetyczną atomów, która prowadzi do zjawisk dyfuzyjnych. Proces zachodzi w całej objętości materiału w miarę jednocześnie.

Proces spiekania definiuje się jako: *Jakościowe i ilościowe zmiany styków między cząsteczkami wskutek zwiększonej ruchliwości atomów wywołanej zarówno podwyższeniem temperatury, jak i dużą energią odkształcenia.* [98].

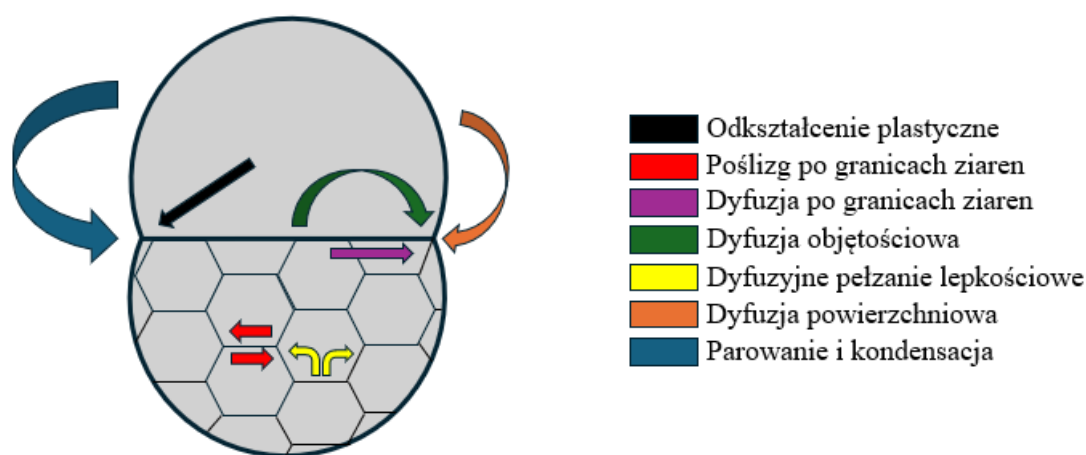
Spiekanie to podstawowy proces metalurgiczny, który przekształca cząstki proszku metalicznego w spójny i lity materiał (rysunek 2.13). Proces ten przebiega poniżej temperatury topnienia metalu lub stopu, zwykle między 60-80% temperatury topnienia, co pozwala na dyfuzję atomową bez wystąpienia fazy ciekłej [99, 100]. Podczas spiekania zachodzą liczne zjawiska fizykochemiczne, takie jak parowanie i kondensacja, różne rodzaje dyfuzji, powierzchniowa, wzdłuż granic ziaren i objętościowa, płynięcie plastyczne i lepkościowe, a także zdrowienie i rekrytalizacja (rysunek 2.14) [101].



Rysunek 2.13. Schemat procesu spiekania cząstek proszku, a) stan przed spiekaniem, b) proces tworzenia szyjek, c) etap zarastania poru [102].

Zjawiska parowania i kondensacji oraz dyfuzji powierzchniowej odpowiadają za zmianę kształtu porów oraz wygładzanie powierzchni, jednak nie prowadzą do zmniejszenia ich objętości. W końcowej fazie spiekania, gdy porowatość spada poniżej 10%, transport materii zachodzi przede wszystkim na drodze dyfuzji wzdłuż granic ziaren oraz dyfuzji objętościowej. To właśnie te dwa mechanizmy w największym stopniu odpowiadają za zwiększenie gęstości spieku. W tej fazie istotną rolę odgrywają również zjawiska płynięcia lepkościowego i plastycznego [98, 103].

Temperaturę i czas spiekania należy dostosować do rodzaju zastosowanego metalu oraz wielkości frakcji proszku [104]. Wielkość frakcji wpływa na szybkość dyfuzji i skurcz materiału, natomiast temperatura oraz czas trwania procesu mają kluczowy wpływ na końcowy efekt spiekania, taki jak skurcz materiałowy, gęstość spieku oraz jego wytrzymałość mechaniczną [105]. Dlatego istotne jest precyzyjne dopasowanie parametrów procesu do charakterystyki użytego proszku oraz oczekiwanych rezultatów.



Rysunek 2.14. Mechanizmy transportu materii podczas spiekania proszków [99].

W celu zoptymalizowania procesu spiekania w technologii MFDM konieczne jest odpowiednie dobranie wielkości frakcji proszku oraz kształtu ich cząstek. Zarówno w technologii MIM jak i MFDM, obecność ziaren o zróżnicowanych rozmiarach sprzyja prawidłowemu procesowi spiekania. Drobniejsze cząstki efektywnie wypełniają wolne przestrzenie pomiędzy większymi ziarnami, zwiększając liczbę punktów styków. Główną siłą napędową procesu spiekania jest dążenie do redukcji energii powierzchniowej, która inicjuje

formowanie szyjek na granicach cząstek oraz prowadzi do zmniejszenia całkowitej powierzchni właściwej materiału. Z tego względu większa liczba miejsc styku, prowadzi do bardziej intensywnego przebiegu procesu spiekania, co przekłada się na wyższy stopień zagęszczenia [106].

Wielkość cząstek proszków stosowanych w filamentach wysoko napełnionych wykazuje istotne zróżnicowanie w zależności od rodzaju materiału. Przykładowo, w komercyjnym filamencie BASF Ultrafuse wykorzystano proszek stali 316L o zakresie cząstek od 30 do 50 μm [54]. Z kolei w innych badaniach przedstawiono charakterystykę proszku stali 17-4PH, w której analiza percentylowa rozkładu wielkości cząstek wykazała wartości: $D_{10} = 4,2 \mu\text{m}$, $D_{50} = 12,3 \mu\text{m}$, $D_{90} = 28,2 \mu\text{m}$ [78].

Temperatura i czas spiekania mogą być dostosowywane w zależności od wielkości frakcji proszku. Proszek o mniejszej wielkości frakcji (1-15 μm) charakteryzuje się wyższą szybkością dyfuzji, co umożliwia przeprowadzenie procesu spiekania w temperaturze 1320°C [107]. Z kolei dla proszku o większej frakcji (30-50 μm) zalecana temperatura spiekania wynosi 1380°C. W obu przypadkach osiągnięto porównywalny skurcz materiałowy (x-y: 16-18%, z: 21%). Istotnym elementem spiekania jest rodzaj wykorzystanego urządzenia, w większości prac wykorzystuje się piece wysokotemperaturowe. W nielicznych badaniach stosowana jest metoda indukcji pośredniej [78, 88, 107, 108]. W tej technice wykorzystuje się nagrzewnicę indukcyjną, która obejmuje ceramiczny tygiel wykonany z Al_2O_3 . W tyglu umieszczana jest próbka poddana wcześniejszej degradacji cieplnej, a następnie tygiel zostaje obsypany spiekаныmi peletkami węglowymi. W innej wersji układu zastosowano zamknięty system w rurze próżniowej, co pozwala zapobiec utlenianiu próbki podczas procesu. Spiekanie indukcyjne stali nierdzewnej 316L pozwala na znacznie szybszy proces, trwający zaledwie 4 lub 6 minut, w zależności od zastosowanego wariantu, przy jednoczesnym osiągnięciu wysokiej gęstości spieku na poziomie 99,8% lub 99,9%.

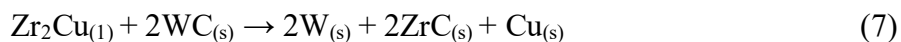
2.4 Wytwarzanie materiałów kompozytowych metodą infiltracji spieków

Pierwsze próby połączenia technologii druku 3D oraz technik infiltracji miały miejsce na początku lat 90. XX wieku. Jednym z pionierów w tej dziedzinie był Bourell, który wykonał badania nad wykorzystaniem stapiania laserowego proszków miedzi, a następnie infiltrowania uzyskanych porowatych struktur ciekłą cyną [109]. Infiltracja miała na celu zwiększenie gęstości materiału, poprawę właściwości mechanicznych oraz wytworzenie bardziej

jednorodnej struktury, co otworzyło nowe możliwości aplikacji materiałów wytwarzanych przyrostowo. Wraz z rozwojem technologii druku 3D infiltracja zyskała na popularności jako skuteczna metoda poprawy właściwości użytkowych wytwarzanych części [110–113]. Techniki wytwarzania materiałów, takie jak SLM oraz MFDM, umożliwiają projektowanie i wytwarzanie porowatych preform o unikalnych kształtach, które następnie można infiltrować ciekłymi metalami, uzyskując kompozyty o ulepszonych właściwościach mechanicznych i funkcjonalnych [114]. Wraz z rozwojem technologii infiltracji materiały wytwarzane metodami druku 3D znalazły nowe zastosowanie w przemyśle medycznym oraz lotniczym [115, 116]. Nowe aplikacje opracowano ze względu na zdolność do poprawy właściwości mechanicznych, funkcjonalnych i estetycznych wytwarzanych części. W medycynie można wykorzystać kompozyty tytanu infiltrowane magnezem do wytwarzania implantów kości [117]. Zastosowanie infiltracji pozwala na stosowanie ceramicznych szkieletów wypełnionych specjalistycznymi stopami metali. Takie elementy charakteryzują się zwiększoną biokompatybilnością oraz odpowiednimi właściwościami mechanicznymi. Technologia druku 3D w połączeniu z infiltracją umożliwia produkcję narzędzi chirurgicznych o indywidualnie dostosowanych kształtach [118]. W takich rozwiązaniach stalowy szkielet zapewnia wysoką wytrzymałość, natomiast warstwa miedziana pełni funkcję antybakteryjną, zwiększając bezpieczeństwo użytkowania. Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie technologii druku 3D oraz procesu infiltracji umożliwiają wytwarzanie ceramicznych rdzeni łopatek silników lotniczych wymagających skomplikowanej geometrii oraz wysokiej wydajności [119].

Do grupy materiałów specjalnych zaliczana jest ceramika wysokotemperaturowa, w której w skład wchodzi związki chemiczne takie jak węgliki, azotki, borki metali przejściowych takich jak cyrkon, hafn, niob oraz tantal. W celu uzyskania ogniotrwałych materiałów omówione związki łączy się z metalami takimi jak wolfram lub molibden. Takie materiały również można przetwarzać w technologiach przyrostowych i procesach infiltracji [120]. W ramach przeprowadzonych badań kształtki z proszku węgla wolframu wytworzono przy użyciu druku 3D w technologii Binder Jetting. Proces ten polega na selektywnym łączeniu cząstek proszku przy pomocy ciekłego lepiszcza, żywicy polimerowej. W następnym etapie wykonano degradację cieplną lepiszcza organicznego w temperaturze ok. 600°C oraz spiekanie proszku węgla wolframu w temperaturze 1600°C. Kolejnym procesem była reaktywna

infiltracja stopem Zr_2Cu . Podczas tego procesu zaszła reakcja chemiczna przedstawiona w równaniu nr (7).



W przeprowadzonych badaniach udało się uzyskać kompozyt złożony z wolframu i węgla cyrkonu, zawierający pozostałości pierwotnego węgla wolframu. Obecność reszkowego węgla wolframu w końcowym materiale wynikała z ograniczonej kinetyki reakcji chemicznej. Zastosowane warunki nie pozwoliły na całkowite przekształcenie węgla wolframu w produkty reakcji. Analiza właściwości mechanicznych wykazała, że najwyższą twardość Vickersa, wynoszącą 1018 HV, osiągnięto w próbce kompozytu W-ZrC. Taki rezultat uzyskano przez spiekanie WC z nadmiarem stopu Zr_2Cu przez 8 godzin [120].

Kolejną grupę materiałów wytwarzanych technologiami przyrostowymi i poddawanych infiltracji stanowią stale, które są infiltrowane ciekłymi metalami o niższej temperaturze topnienia. Przykładem takich badań jest praca, w której opisano elementy wykonane ze stali 17-4PH, infiltrowane stopami aluminium [121]. Porowate preformy zostały wydrukowane technologią MFDm z użyciem filamentu kompozytowego zawierającego lepiszczce polimerowe oraz proszek metaliczny. Następnie elementy te poddano infiltracji stopem aluminium za pomocą dwóch różnych metod: grawitacyjnej i odśrodkowej. Analiza efektywności tych metod wykazała, że odlewanie grawitacyjne nie jest optymalne dla preform o skomplikowanej geometrii, ponieważ siły grawitacyjne nie są wystarczające do pełnego wypełnienia struktur o złożonych kształtach. Z kolei odlewanie odśrodkowe sprawdza się dobrze przy mniejszych detalach, dzięki zastosowaniu siły odśrodkowej, która umożliwia dokładniejsze wypełnienie porów w preformie. Wyniki badań podkreślają znaczenie odpowiedniego doboru metody infiltracji w zależności od wymagań projektu oraz geometrii elementów, co ma kluczowe znaczenie dla uzyskania optymalnych właściwości końcowego materiału [121].

Inne badania opisują wpływ warunków infiltracji na stal 316L wytwarzaną technologiami druku 3D w których próbki infiltrowano ciekłym stopem miedzi z cyną [122]. Próbki infiltrowane w środowisku o wysokiej zawartości wodoru (9-17% obj.) wykazywały pęcznienie oraz dużą ilość porów. Natomiast próbki infiltrowane w atmosferze zawierającej 4% wodoru w argonie charakteryzowały się większą porowatością i mniejszym udziałem brązu w porównaniu z próbkami infiltrowanymi w 0% i 5% wodoru w azocie, co wynika z różnicy w zwilżalności stali w poszczególnych warunkach [122].

3 Badania własne

3.1 Teza i zakres pracy

Rosnąca produkcja tworzyw sztucznych, w szczególności formowania wtryskowego termoplastów, stwarza zapotrzebowanie na nowoczesne formy wtryskowe oraz ich elementy, zwłaszcza podczas produkcji wielkoseryjnej, gdzie wymagane są matryce o wysokiej przewodności cieplnej i odporności na zużycie ściernie.

W procesie ich wytwarzania coraz większe znaczenie odgrywają technologie przyrostowe, które umożliwiają osiągnięcie wysokiej dokładności wymiarowej wytwarzanych elementów oraz pozwalają na druk detali o złożonej geometrii. Wytwarzanie precyzyjnych części form, takich jak matryce z układami chłodzącymi, otworami na termoparę, wybijkami kanałami wtryskowymi lub wnękami formującymi, wymaga zastosowania zaawansowanych metod obróbki, za pomocą urządzenia CNC, takich jak frezowanie i wiercenie, toczenie oraz drążenie elektroerozyjne [123, 124]. W tym kontekście metody przyrostowe stają się technologiami oferującymi możliwość wytwarzania detali, które pozostają poza zasięgiem tradycyjnych technik ubytkowych.

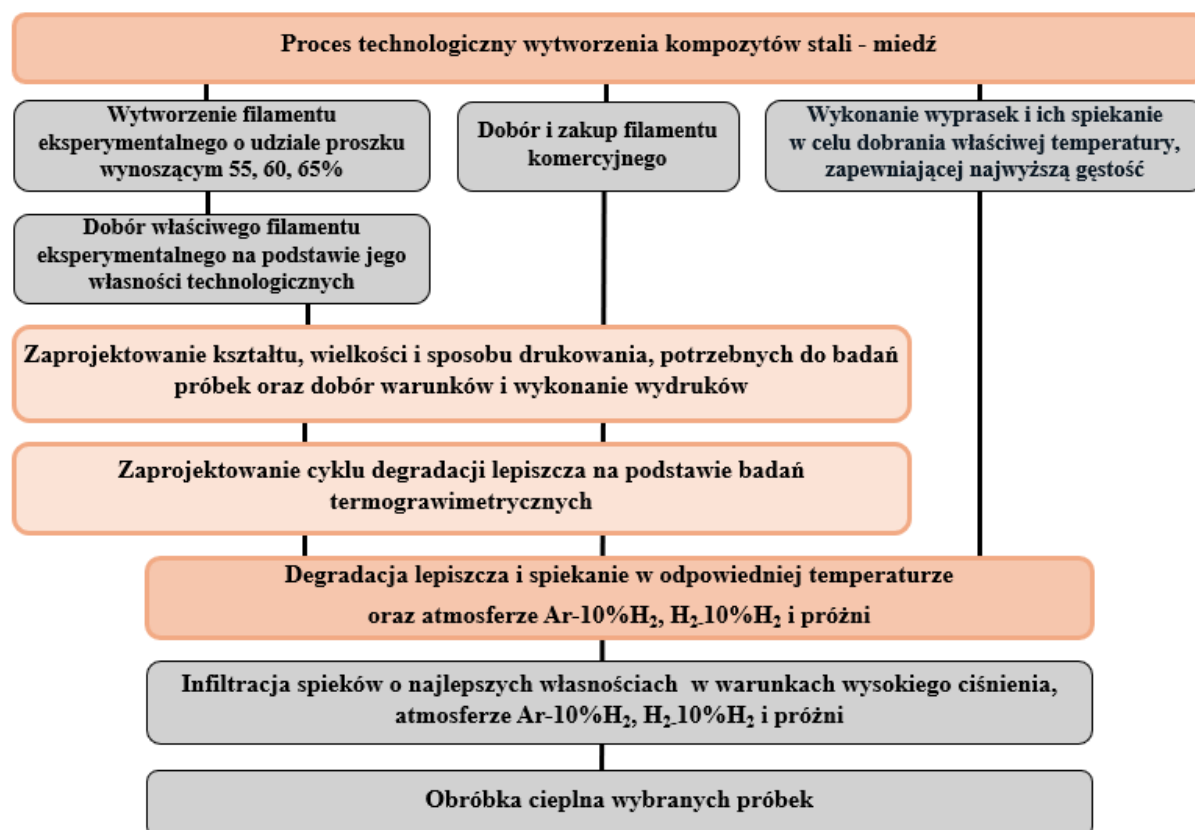
Jedną z najczęściej stosowanych metod przyrostowego wytwarzania elementów metalowych jest technologia selektywnego topienia laserowego. Niestety powierzchnie wydruku wymagają szlifowania i polerowania jak w przypadku klasycznej metody wytwarzania form przez obróbkę ubytkową. Jej niekwestionowaną zaletą jest możliwość zastosowania kanałów konformalnych o kształcie dopasowanym do gniazda wtryskarki i pozwalającym na szybkie jego chłodzenie. Technologia ta wiąże się z istotnymi ograniczeniami ekonomicznymi ze względu na wysoką cenę urządzeń do druku metodą SLM. Alternatywą dla małych elementów w postaci wkładek gniazd wtryskowych wobec wspomnianego procesu jest technologia MFDM. Metoda ta wykorzystuje standardowe drukarki pracujące w technologii FDM, co znacząco obniża koszty wytwarzania. Proces obejmuje przygotowanie kompozytowego filamentu, zawierającego proszek metalu oraz lepiszcze polimerowe, następnie drukowanie przestrzenne, a w kolejnym etapie usuwanie osnowy polimerowej oraz końcowe spiekanie. Technologia MFDM umożliwia stosowanie szerokiej gamy materiałów proszkowych, a przy tym charakteryzuje się niewielką ilością odpadów.

Mimo częściowych ograniczeń wprowadzonych przez Unię Europejską dotyczących przetwórstwa tworzyw sztucznych i produkcji takich elementów jak np. sztuce, technologia jaką jest formowanie wtryskowe rozwija się dość dynamicznie [125, 126]. Jest to związane z rozwojem formowania wtryskowego proszku, kompozytów o osnowie termoplastycznej oraz tworzyw termoplastycznych pochodzących z recyklingu. Formowanie wtryskowe wymienionych materiałów powoduje większe zużycie elementów wtryskarek takich jak cylindry, ślimaki i również formy wtryskowe. W szczególności dotyczy to formowania wtryskowego gęstw polimerowo-proszkowych zawierających proszek ceramiczny. Również proszek stalowy, rozpylany gazem obojętnym często charakteryzuje się strukturą martenzytyczną z uwagi na szybkie chłodzenie, stąd jego twardość może przewyższać twardość materiału matrycy wtryskowej. Ponadto przetwarzanie kompozytów zawierających cząstki lub włókna stałe oraz polimerów zawierających recyklaty również może prowadzić do większego zużycia matryc wtryskowych. Materiały pochodzące z recyklingu często zanieczyszczone cząstkami stałymi oraz o wyższej lepkości w stosunku do polimerów pierwotnych charakteryzuje większa abrazyjność i niejednorodność składu fazowego. Wymusza to konieczność poszukiwania nowych materiałów stosowanych do budowy wtryskarek, głównie form wtryskowych które oprócz wysokiej odporności na zużycie ściernie powinny charakteryzować się wysokim współczynnikiem przewodności cieplnej aby zapewnić możliwość szybkiego chłodzenia formowanego elementu, co zwiększa efektywność produkcyjną i obniża jej koszty. Stąd coraz większe znaczenie odgrywają technologie przyrostowe, co dodatkowo pozwala stosować w nich kanały konformalne zapewniające lepsze odprowadzenie ciepła z materiału znajdującego się w gnieździe wtryskarki. W tym kontekście metody przyrostowe stają się technologiami kluczowymi, oferującymi nowe możliwości projektowe i funkcjonalne, które pozostają poza zasięgiem tradycyjnych technik ubytkowych. Metody przyrostowe ponadto pozwalają na wytwarzanie elementów porowatych lub lito-porowatych, których pory otwarte mogą być wypełnione następnie w innym procesie technologicznym. Daje to możliwość łączenia materiałów o różnych właściwościach fizycznych i tworzenia kompozytów o ściśle zaprojektowanej strukturze. Daje to również możliwość predykcji własności użytkowych gotowego wyrobu. Na tej podstawie sformułowano następującą tezę pracy:

Zastosowanie druku 3D do produkcji lito-porowatych kształtek ze stali narzędziowej X40CrMoV5-1 oraz ich infiltracji miedzią pozwoli na wytworzenie kompozytów o ściśle zaprojektowanej strukturze i własnościach predestynujących je do zastosowań na wkładki matrycowe form wtryskowych.

3.2 Materiał do badań i przygotowanie próbek

Do wytwarzania elementów metodą MFDM z zastosowaniem stali narzędziowej odpowiadającej gatunkowi X40CrMoV5-1, wykorzystano komercyjny filament Zetamix H13, produkowany przez firmę Nanoe oraz filament eksperymentalny zawierający proszek stali X40CrMoV5-1. Różnica między oznaczeniami zastosowanego proszku stali wynika z norm, w których określono ten gatunek gdzie H13 jest oznaczeniem według normy ASTM A681 [127], a X40CrMoV5-1 według normy PN-EN ISO 4957 [20]. Skład chemiczny proszku zastosowanego zarówno w filamencie komercyjnym, jak i eksperymentalnym jest zgodny z normą dla proszku stali X40CrMoV5-1.



Rysunek 3.1. Schemat technologiczny przygotowania próbek do badań.

3.2.1 Materiał komercyjny

Filament Zetamix H13 umożliwia precyzyjne odwzorowanie złożonych geometrii, co czyni go wartościowym materiałem w kontekście wytwarzania narzędzi w technologii przyrostowej. Producent nie ujawnia szczegółowego składu zastosowanego lepiszcza, natomiast znane są parametry proszku stali - jego cząstki mają rozmiary w zakresie od 0,1 do 40 μm , a objętościowy udział fazy stałej w materiale wynosi 60% [77].

3.2.2 Materiał eksperymentalny

Równolegle prowadzono badania nad opracowaniem eksperymentalnego filamentu o poprawionych właściwościach termicznych i mechanicznych, ukierunkowanych na zmniejszenie energochłonności procesu usuwania lepiszcza w technologii MFDM oraz zwiększenia jego elastyczności. Na podstawie analizy właściwości fizykochemicznych różnych polimerów wytypowano termoplastyczny poliuretan jako bazę do wytworzenia nowej matrycy polimerowo-proszkowej. TPU charakteryzuje się odpowiednią temperaturą połowicznego rozkładu, umożliwiającą kontrolowaną i bardziej efektywną degradację termiczną lepiszcza, co ogranicza zużycie energii. Dodatkowo jego elastyczność oraz dwusegmentowa budowa cząsteczki, zawierająca segment poliolu i izocyjanianu oraz segment diaminy i izocyjanianu, sprzyjają formowaniu i przetwarzaniu materiału w postaci filamentu. Dzięki tym właściwościom filament eksperymentalny może oferować zwiększoną stabilność przetwórczą, obniżone koszty energetyczne oraz dobrą jakość końcowych spieków, stanowiąc obiecującą alternatywę dla komercyjnych rozwiązań.

W procesie przygotowania gęstwy polimerowo-proszkowej zastosowano metodę mieszania mechanicznego za pomocą gniotownika V-30 firmy Zamak-Mercator wyposażonego w dwa rotory do pracy przeciwbieżnej. Do komory nagrzanej do 190°C wprowadzono granulę TPU, a po jego uplastycznieniu rozpoczęto stopniowe dodawanie proszku stali, po czym zwiększono prędkość rotorów z 15 do 40 obrotów na minutę. Zwiększenie prędkości rotorów po dodaniu proszku miało na celu skrócenie czasu procesu mieszania aby uniknąć degradacji lepiszcza polimerowego. Proces mieszania prowadzono przez kolejne 30 minut.

Wytłaczanie filamentu odbywało się za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej Zamak Mercator w zakresie temperatur od 165 do 175°C. Wykorzystane urządzenie charakteryzuje się zmienną regulacją prędkości silnika oraz systemem podwójnych ślimaków stożkowych o średnicy od 20 do 5 mm (D) oraz długości 16,5 cm (L). Prędkość obrotowa mieściła się

w zakresie 80-120 obrotów na minutę. Niższe wartości (80-90 obr/min) stosowano podczas wytłaczania filamentu, natomiast wyższe (110-120 obr/min) wykorzystano do homogenizacji materiału przed etapem wytłaczania. Uzyskany w procesie wytłaczania filament miał średnicę 2,85 mm i po tym etapie był nawijany na szpulę o średnicy 100 mm.

Aby określić optymalną zawartość proszku metalu w gęstwie polimerowo-proszkowej wytworzono trzy mieszaniny o różnym udziale objętościowym proszku. W celu określenia własności technologicznych gęstwy zastosowano próbę wytłaczania filamentu oraz nawijania go na szpulę [128].

Określono również jednorodność rozmieszczenia proszku metalu w matrycy polimerowej przygotowanych filamentów. Próbkę o masie około 0,5 g pobierano z filamentu o długości 3 m, wycinając fragmenty o długości 2-3 cm w odstępach co 60 cm, a następnie mierzono zmiany ilości proszku metalu na podstawie analizy TGA. Wszystkie testy były niezbędne dla określenia stopnia homogeniczności materiału i jego właściwości mechanicznych w procesie przetwarzania. Wyniki eksperymentu dla poszczególnych kompozycji przedstawiono w tabeli 3.1. Badania wykazały, że optymalny udział objętościowy proszku stali w stosunku do lepiszcza z polimeru to 60%. Filament o powyższym składzie ilościowym spełnił wymagania dotyczące wytłaczania, elastyczności oraz jednorodności rozkładu ilości proszku w całej objętości materiału.

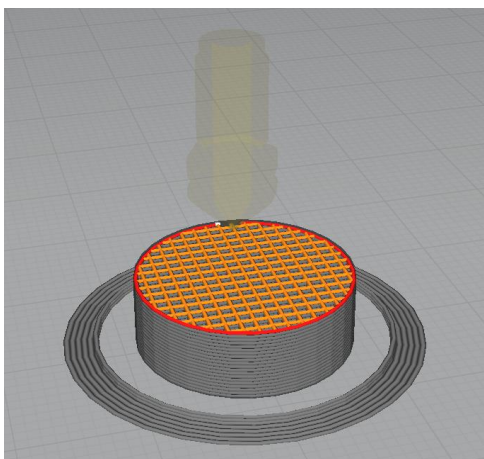
Tabela 3.1. Zestawienie wyników badań wstępnych dla poszczególnych kompozycji materiału eksperymentalnego.

Test	Objętościowy udział proszku stali w filamencie, %		
	55	60	65
Wytłaczania	Zaliczony	Zaliczony	Niezaliczony
Elastyczności	Zaliczony	Zaliczony	Niezaliczony
Dyspersji proszku	Niezaliczony	Zaliczony	Zaliczony

3.2.3 Przygotowanie próbek

W pierwszym etapie badań (rysunek 3.1) wybrano i zakupiono filament komercyjny oraz opracowano skład jakościowy i ilościowy filamentu eksperymentalnego, który opisano w podrozdziale 3.2.2. Następnie opracowano trójwymiarowe modele próbek z wykorzystaniem oprogramowania CAD. Na tym etapie kluczowe znaczenie miało określenie geometrii i detali

konstrukcyjnych, ponieważ stanowią one podstawę dla wszystkich kolejnych faz procesu wytwórczego. Następnie model CAD przygotowano do procesu druku poprzez jego import do slicera dedykowanego dla wybranej drukarki. W tym programie zdefiniowano wzór wypełnienia (wzór siatki lub liniowy), temperaturę dyszy (185°C dla filamentu komercyjnego oraz 210°C dla filamentu eksperymentalnego) temperaturę stołu (75°C) oraz podstawowe parametry druku, takie jak wysokość warstwy (0,3 mm), prędkość drukowania (30 mm/s) i grubość ścianki (0,8 mm). Ponadto oprogramowanie pozwala na wizualizację ścieżki druku podczas nanoszenia każdej warstwy (rysunku 3.2).



Rysunek 3.2. Próbką w oprogramowaniu BCN3D Stratos, slicera dedykowanego drukarkom firmy BCN 3D, na rysunku przedstawiono wizualizację druku ostatniej warstwy.

Proces drukowania zrealizowano przy użyciu drukarki BCN3D Sigma D25. Średnica zastosowanej dyszy wynosiła 0,4 mm, co pozwoliło uzyskać wysoką jakość powierzchni wytwarzanych elementów i ciągle oraz stabilne wytłaczanie materiału. Zastosowanie dysz o mniejszej średnicy prowadziło do zwiększonej podatności na ich zatykanie. W celu poprawy adhezji pierwszej warstwy druk realizowano na podłożu pokrytym taśmą dwustronną.

W celu przygotowania materiału referencyjnego do wybranych badań wykonano próbki metodą prasowania. Do proszku stali dodano parafinę, jako środek poślizgowy i lepiszcze, ponieważ sferyczny kształt proszku uniemożliwia jego prasowanie bez dodatków.

Następnie na podstawie wyników badań eksperymentalnych oraz danych literaturowych opracowano cykl degradacji cieplnej zarówno dla próbek wytworzonych metodą przyrostową jak i prasowania. Po dobraniu odpowiednich parametrów procesu degradacji cieplnej

wykonano serię procesów spiekania wyprasek oraz próbek z filamentu komercyjnego w wybranych temperaturach. Na ich podstawie wyznaczono krzywe gęstości spiekania. Uzyskane zależności pozwoliły na opracowanie odpowiednich parametrów spiekania dla badanych materiałów. Dodatkowo w procesie spiekania materiałów wytwarzanych przyrostowo zastosowano przystanek izotermiczny w temperaturze 600°C, aby całkowicie usunąć lepiszcze polimerowe, które mogłoby niekorzystnie wpłynąć na skład chemiczny stali oraz mikrostrukturę spieku. Podczas spiekania zastosowano atmosferę N₂-10%H₂ oraz Ar-10%H₂ i próżnię.

W kolejnym etapie dokonano oceny i wyboru najlepszej metody infiltracji spieków ciekłą miedzią. W ramach badań wykonano infiltrację ciśnieniową w autoklawie, infiltrację w piecu w atmosferze ochronnej N₂-10%H₂ lub Ar-10%H₂, w niskiej próżni w atmosferze ochronnej N₂-10%H₂ lub Ar-10%H₂ oraz w piecu w wysokiej próżni. Skuteczna okazała się jedynie infiltracja w autoklawie oraz wysokiej próżni, pozostałe metody nie zapewniły pełnego wypełnienia porowatych spieków. Mimo wysokiej skuteczności jaką osiąga infiltracja ciśnieniowa do dalszych badań stosowano infiltrację w wysokiej próżni, która jest tańsza i łatwiejsza pod względem technologicznym. Po wyborze optymalnej procedury, wykonano infiltrację porowatych szkieletów stalowych o stopniach wypełnienia wynoszących 80%, 70% oraz 60%. W ostatnim etapie technologicznym wybrane spieki poddano obróbce cieplnej. Materiały o wysokiej gęstości wytwarzane z filamentu eksperymentalnego i komercyjnego hartowano z temperatury 1050°C. Czas austenitizowania wynosił 10 min, po czym próbki chłodzono w oleju. Po hartowaniu zastosowano dwukrotne odpuszczanie w temperaturze 550°C.

3.3 Metodyka badań

Celem zbadania właściwości wykorzystanych i wytworzonych materiałów dobrano odpowiednie metody badawcze, zrealizowano plan badawczy oraz wykonano pełną analizę wyników w celu potwierdzenia tezy niniejszej pracy doktorskiej. Zastosowane metody badawcze służyły ocenie jakości i weryfikacji właściwości materiałowych wytworzonych spieków stali oraz kompozytów stal-miedź. Zakres badań przedstawiono na rysunku 3.3.

Badania własności proszków i filamentów polimerowo-proszkowych

- Pomiar wielkości cząstek oraz badanie morfologii, gęstości i składu chemicznego proszku
- Dobór lepiszcza i badanie własności reologicznych wytworzonych gęstw polimerowo-proszkowych
- Analiza termogravimetryczna gęstw polimerowo-proszkowych oraz opracowanie cyklu degradacji cieplnej
- Wytworzenie filamentów i badanie ich jakości powierzchni
- Badania struktury chemicznej lepiszcza polimerowego metodą IR
- Badania tomograficzne wytworzonych filamentów w celu określenia ich homogeniczności
- Określenie własności technologicznych wytworzonych filamentów oraz dobór warunków drukowania zapewniających wysoką jakość powierzchni

Badania struktury i własności mechanicznych stali po spiekaniu

- Dobór warunków spiekania oraz pomiar skurczu i gęstości wytworzonych spieków
- Badania morfologii powierzchni spiekanej stali oraz jej struktury wewnętrznej
- Analiza składu chemicznego w szczególności rozkładu stężenia węgla w spiekach
- Badanie składu fazowego stali z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej
- Pomiar mikrotwardości spieków
- Badanie dyfuzyjności cieplnej spieków metodą termografii aktywnej
- Badanie wytrzymałości spieków stali w statycznej próbie rozciągania

Badania struktury i własności mechanicznych kompozytów stal - miedź

- Dobór warunków infiltracji porowatych spieków stalowych ciekłą miedzią
- Pomiar gęstości wytworzonych kompozytów stal – miedź
- Badania stopnia wypełnienia preform stalowych przez miedź za pomocą tomografii komputerowej
- Badania mikrostruktury wytworzonych kompozytów w szczególności na granicy fazowej stal-miedź z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej oraz transmisyjnej
- Badanie składu fazowego kompozytów stal - miedź z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej
- Pomiar mikrotwardości kompozytów stal – miedź
- Pomiar dyfuzyjności cieplnej kompozytów stal – miedź metodą termografii aktywnej

Badania struktury i własności mechanicznych spieków stali po obróbce cieplnej

- Badania mikrostruktury spieków stali po obróbce cieplnej z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego
- Badanie składu fazowego spieków stali po obróbce cieplnej z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej (XRD)
- Pomiar mikrotwardości spieków stali po obróbce cieplnej
- Badanie wytrzymałości spieków stali po obróbce cieplnej w statycznej próbie rozciągania

Rysunek 3.3. Schemat zadań cząstkowych.

Charakterystykę morfologiczną proszku stali wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, model SUPRA 35, firmy Zeiss. Do obserwacji wykorzystano detektor elektronów wtórnych (SE), przy powiększeniach w zakresie od około 500x do 2000x. Skład chemiczny wyznaczono przy pomocy spektroskopii dyspersji energii (EDS). Wielkość cząstek proszku stali X40CrMoV5-1, została określona za pomocą analizatora wielkości cząstek Fritsch Analysette 22. Urządzenie to wyposażone jest w podwójne źródło laserowe: zielone ($\lambda = 532$ nm, 7 mW) oraz podczerwone ($\lambda = 940$ nm, 9 mW). Pomiar przeprowadzono wykorzystując wodę destylowaną jako ciecz dyspersyjną. Dla każdej próbki wykonano pięć niezależnych pomiarów. Zakres pomiarowy urządzenia wynosił od 0,08 μm do 2000 μm .

Do badań reologicznych wykorzystano reometr rotacyjny firmy TA Instruments Waters, model DHR, wyposażony w układ pomiarowy typu płytka-płytką. Ze względu na wysokie napełnienie materiału fazą proszkową oraz charakterystyczne zachowanie kompozytów polimerowo-proszkowych, pomiar lepkości w funkcji szybkości ścinania przeprowadzono w zakresie – od 10^{-4} do 10^{-1} s^{-1} . Zakres ten został dobrany ze względu na niespełnienie warunku zastosowania reguły Maxwella-Cortéza, w przypadku analizowanego materiału, co może prowadzić do błędnych interpretacji w wyższych zakresach szybkości ścinania. Dodatkowo wykonano testy oscylacyjne w zakresie częstości kątowej od 10^{-1} do 10^2 rad/s. W ich ramach określono lepkość złożoną materiału oraz wyznaczono moduł zachowawczy (G') i moduł stratności (G''). Aby ocenić wpływ temperatury na zachowanie reologiczne obu materiałów pomiary przeprowadzono w trzech różnych temperaturach dla każdego z filamentów. W przypadku filamentu komercyjnego pomiary lepkości dynamicznej w funkcji szybkości ścinania wykonano w temperaturze 180, 185 oraz 190°C, przy czym 185°C jest temperaturą rekomendowaną przez producenta dla procesu druku 3D. Dla filamentu eksperymentalnego testy wykonano w temperaturach 205, 210 i 215°C, z czego 210°C stanowi zalecaną temperaturę druku. Pomiary lepkości złożonej oraz modułów reologicznych w funkcji częstotliwości kątowej wykonano w temperaturach 185°C dla filamentu komercyjnego oraz 210°C dla filamentu eksperymentalnego.

Pomiary termograwimetryczne wykonano z wykorzystaniem termowagi firmy Czyłok, współpracującej z dedykowanym oprogramowaniem sterującym i rejestrującym przebieg analizy (rysunek 3.4). Urządzenie zostało specjalnie zaprojektowane do prowadzenia badań termograwimetrycznych w kontekście technologii MFDM oraz MIM. W tych technologiach

analiza termogravimetryczna jest niezbędna do prawidłowego doboru temperatury podczas wyznaczania cyklu cieplnego usuwania lepiszcza. Badania przeprowadzono w atmosferze obojętnej argonu, utrzymywanej z przepływem 0,3 l/min. Próbkę nagrzewano z jednostajną szybkością do temperatury 600°C. Termowagę firmy Czylok przedstawiono na rysunku 3.4. Biorąc pod uwagę ograniczoną masę materiału rzeczywiście ulegającego przemianom termicznym, w celu zapewnienia miarodajności uzyskanych wyników zastosowano niską szybkość nagrzewania, wynoszącą 0,625°C/min. Na podstawie pomiarów wyznaczono krzywą termogravimetryczną (TG) oraz różniczkową krzywą termogravimetryczną (DTG).

Badanie struktur chemicznych lepiszcza polimerowego przeprowadzono przy użyciu spektrometru FTIR firmy Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700, który umożliwia analizę struktury chemicznej badanej substancji na podstawie jej widma absorpcyjnego w podczerwieni. Technika ta pozwala na identyfikację oscylatorów i grup chemicznych obecnych w próbce oraz określenie zmian w strukturze chemicznej. W badaniu zastosowano metodę ATR, co umożliwia analizę powierzchniową bez konieczności specjalnego przygotowania próbki. Pomiar został przeprowadzony z rozdzielczością spektralną wynoszącą 4 cm⁻¹. Zakres spektralny pomiaru obejmował długości fali od 2,5 do 25 μm, co odpowiada przedziałowi od 4000 do 400 cm⁻¹ w liczbach falowych. Tak szeroki zakres umożliwia analizę zarówno drgań rozciągających wiązań C-H, O-H czy N-H, jak i charakterystycznych pasm absorpcyjnych grup karbonylowych, estrowych, amidowych czy aromatycznych, które mogą być obecne w badanym lepiszczu polimerowym.

Badania powierzchni materiałów, wykonano przy użyciu mikroskopu cyfrowego do obrazowania i analizy 2D i 3D Leica DVM6 A oraz skaningowym mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 1500 razy z wykorzystaniem detektora elektronów wtórnych.

Badania składu chemicznego stali wykonano za pomocą spektrometru iskrowego Artus 10 firmy Arun Technology. Urządzenie wykorzystuje matrycę CMOS, która umożliwia rejestrację widm emisyjnych. Urządzenie jest wyposażone w podwójny układ optyczny oraz termoelektryczny system chłodzenia, który pozwala osiągnąć czułość na poziomie jednostek ppm. Urządzenie charakteryzuje się szerokim zakresem pomiarowym 130-700 nm oraz mocą szczytową 1200W. Rozszerzony zakres spektralny gwarantuje precyzyjną analizę składu, natomiast wysoka moc wzbudzenia zapewnia wykrywanie pierwiastków śladowych i powtarzalność wyników.

Analizę zawartości węgla wykonano na urządzeniu LECO CS – 200. Urządzenie charakteryzuje się czasem analizy wynoszącym 30-40 sekund przy zachowaniu dokładności pomiaru zawartości węgla wynoszącym 2 ppm. Pomiary zrealizowano metodą spalania indukcyjnego w strumieniu czystego tlenu oraz temperaturze ok. 2000°C. Proces kalibracji urządzenia wykonano z zastosowaniem certyfikowanego materiału wzorcowego. Jako wzorzec wykorzystano próbkę stali o dokładnie określonej zawartości węgla 0,896% o numerze certyfikatu JO386-30 [129].

Do badań gęstości spieków i kompozytów zastosowano wagę firmy Radwag (model PS 2100.R2.M) wyposażoną w specjalistyczny zestaw do pomiaru gęstości ciał stałych. Zestaw ten umożliwia wykonanie pomiarów metodą hydrostatyczną [130].

Obserwacje metalograficzne spieków oraz kompozytów stal - miedź wykonano na mikroskopie optyczno-skaningowym Axio Observer firmy Zeiss, który wyposażono w komputerowy system analizy obrazu przy powiększeniu 200 i 500 razy oraz mikroskopie elektronowym, z użyciem detektora elektronów wtórnych (SE), detektora elektronów rozproszonych wstecznie (BSE) oraz czterosegmentowego detektora elektronów rozproszonych wstecznie (QBSE), przy powiększeniach w zakresie od 1500 do 5000 razy.

Zgłady metalograficzne przygotowano przez zainkludowanie próbek w żywicy termoutwardzalnej. Następnie je szlifowano na szlifierko-polerce metalograficznej firmy Struers przy użyciu wodoodpornych papierów ściernych SiC Hermes o wielkości ziarna 220 do 1200. Polerowanie zgładów wykonano z użyciem tarcz z suknam polerskimi, wykorzystano również dwa rodzaje zawieszin diamentu polikrystalicznego o granulacji 3 i 1 μm oraz zawieszinę OP-S (koloidalna zawiesina krzemionkowa).

Analizę składu chemicznego wydzielen przeprowadzono za pomocą detektora energii promieniowania rentgenowskiego Thermo Scientific™ EDX UltraDry, współpracującego z oprogramowaniem Pathfinder X-ray Microanalysis Software w wersji 2.4.

Analizę składu fazowego przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO MPD (Panalytical), wyposażonego w lampę z anodą kobaltową (długość fali promieniowania $\lambda_{K\alpha} = 0,179 \text{ nm}$) oraz detektor PIXcel 3D umieszczony w osi wiązki ugiętej. Rejestrację dyfraktogramów wykonano w układzie Bragga-Brentano w zakresie kątowym od 20° do 110° (2 θ), z krokiem pomiarowym 0,05° oraz czasem zliczania równym 50 s na każdy krok. Jakościowa analiza fazowa metodą dyfrakcji rentgenowskiej została przeprowadzona

z wykorzystaniem oprogramowania HighScore Plus (wersja 3.0e) oraz bazy danych krystalograficznych PAN-ICSD zawierającej struktury związków nieorganicznych.

Pomiar mikrotwardości wykonano za pomocą mikrotwardościomierza FT-ARS9000, stosując metodę Vickersa zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1. Do badania zastosowano obciążenie 0,3kG, a czas trwania pomiaru wynosił 15 sekund.

Statyczną próbę wytrzymałości próbek spiekanych, wykonano na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej ZWICK Z020 wg normy PN-EN ISO 6892-1. Wyniki opracowano za pomocą oprogramowania testXpert II od firmy ZWICK. Próbkę wykorzystaną do badania wytrzymałości na rozciąganie pomniejszono zgodnie z normą PN-EN ISO 527 ze względu na wąski zakres temperaturowy w piecu do spiekania.

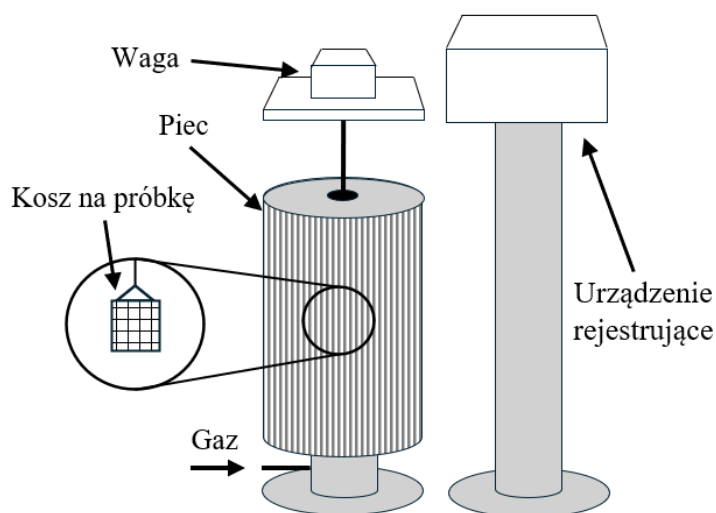
Dyfuzyjność cieplną materiałów stalowych oraz kompozytowych wyznaczono zgodnie z normą ASTM E1461-13 [131], stosując stanowisko badawcze [132], którego zasada działania wykorzystuje metodę termografii aktywnej [133]. Procedura pomiarowa oraz opracowanie wyników bazują na tradycyjnej metodzie opisanej przez Parkera i in. [134]. Metoda polega na krótkotrwałym nagrzewaniu jednej z powierzchni próbki przy jednoczesnym pomiarze temperatury na powierzchni przeciwległej (rysunek 3.5). Na podstawie zarejestrowanych sekwencji obrazów termograficznych utworzono wykresy przejściowego wzrostu temperatury w funkcji czasu, potrzebne do sporządzenia znormalizowanych wykresów temperatury, które kolejno posłużyły do wyznaczenia wartości czasu połowkowego $\tau_{0.5}$ (parametr $\tau_{0.5}$ oznacza czas, po którym temperatura na tylnej powierzchni próbki osiąga połowę maksymalnego wzrostu). Wartość ta, wraz z grubością próbki (L), została następnie wykorzystana do obliczeń dyfuzyjności cieplnej zgodnie z równaniem nr 8.

$$\alpha = \frac{1,38L^2}{\pi^2 t_{0,5}} \quad (8)$$

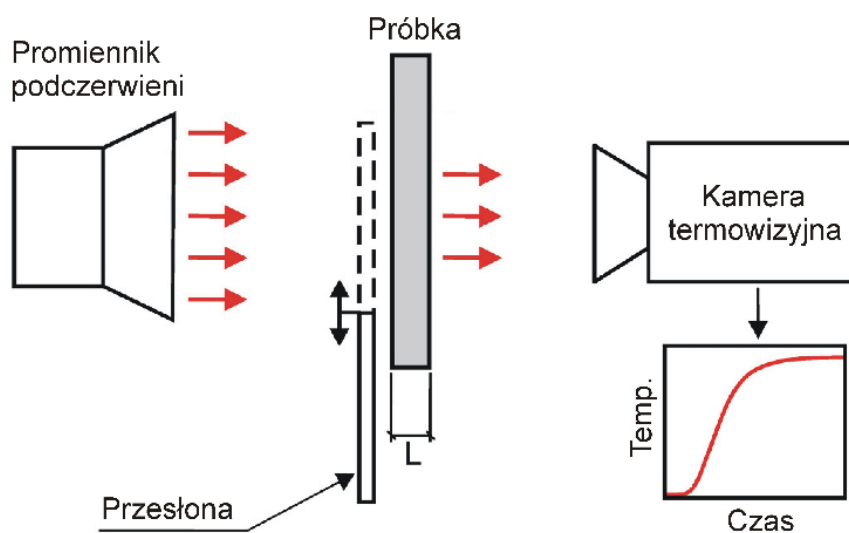
Badania tomograficzne przeprowadzono przy użyciu rentgenowskiego skanera Nikon XT H225 ST 2x CT, wyposażonego w lampę z anodą wolframową pracującą w trybie odbiciowym oraz detektor płasko powierzchniowy ($Gd_2O_2S(Tb)$) o rozdzielczości 2880·2800 pikseli i 16-bitowej skali tonalnej. Skan wykonano przy powiększeniu 54x oraz odległości próbki od źródła promieniowania (SOD) wynoszącej 17,4 mm. Projekcje tomograficzne uzyskano przy napięciu katody 170 kV i natężeniu prądu 40 μA , z zastosowaniem filtra z miedzi

o grubości 0,5 mm. Rekonstrukcję wykonano na podstawie 2603 projekcji, z których każda składała się z czterech klatek. Przetwarzanie danych przeprowadzono za pomocą oprogramowania CTPro3D firmy Nikon. Wyznaczanie powierzchni oraz analiza geometryczna zostały wykonane w oprogramowaniu VGStudioMax 2023 firmy Volume Graphics. Analizę porowatości próbki przeprowadzono dla porów o objętości od $1 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$ do $3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$, przy czym obszar analizy ustalono na $0,1 \text{ mm}^2$.

Badanie odporności na ścieranie wykonano za pomocą tribometru typu pin-on-disc CSM Instruments. Jako przeciw próbce zastosowano pin z tlenku glinu w postaci kuli o średnicy 6mm. Podczas pomiaru obciążenie normlane wynosiło 15 N, promień toru tarcia 5mm, a prędkość liniowa 15cm/s. Wykonano pomiary stali z materiału komercyjnego spiekanej w atmosferze N_2 -10% H_2 , Ar-10% H_2 oraz próbki spiekanej w at. N_2 -10% H_2 po obróbce cieplnej. Dodatkowo do oceny śladu zużycia wykorzystano cyfrowy mikroskop Leica.



Rysunek 3.4. Schemat termowagi firmy Czylok.



Rysunek 3.5. Schemat układu pomiarowego do badań dyfuzyjności cieplnej metodą termografii aktywnej [132].

4 Omówienie wyników badań

4.1 Wyniki badań własności proszków, składników lepiszczy oraz gotowych filamentów polimerowo - proszkowych eksperymentalnych i komercyjnych

Badanie wielkości cząstek proszku stali X40CrMoV5-1 zastosowanego do wytworzenia filamentu eksperymentalnego oraz proszku pozyskanego z filamentu komercyjnego przedstawiono na rysunku 4.1. W celu pomiaru wielkości cząstek proszku zawartego w filamencie komercyjnym lepiszcze usunięto w procesie degradacji cieplnej w temperaturze 600°C, wykonanym w atmosferze ochronnej zawierającej mieszaninę gazów Ar-10%H₂. Następnie w celu rozbicia ewentualnych aglomeratów, pozyskany proszek został ręcznie rozdrobniony przy użyciu młótarza.

Proszek stali X40CrMoV5-1 pochodzący z filamentu komercyjnego charakteryzuje się szerokim rozkładem wielkości cząstek. Z krzywej kumulacyjnej wyznaczono percentyle D₁₀, D₅₀ i D₉₀, których wartości wynoszą odpowiednio 5,99; 11,52 i 20,12 μm.

Proszek zastosowany do wytworzenia filamentu eksperymentalnego wg deklaracji producenta jest dedykowany do technologii MIM stąd celowo go zastosowano również do technologii MFD. Podobnie z krzywej kumulacyjnej dla proszku zastosowanego do wytworzenia filamentu eksperymentalnego wyznaczono percentyle D₁₀, D₅₀ i D₉₀, których wartości wynoszą odpowiednio: 4,51; 11,00 i 20,62 μm. Rozkład wielkości cząstek proszku pochodzącego z filamentu eksperymentalnego jest węższy.

Współczynnik nachylenia krzywej S_w wskazuje na szerokość rozkładu wielkości cząstek badanego proszku. Można go wyznaczyć za pomocą wzoru nr (9). Wraz ze wzrostem wartości współczynnika S_w maleje zakres rozkładu wielkości frakcji.

$$S_w = \frac{2,56}{\log \frac{D_{90}}{D_{10}}} \quad (9)$$

Proszek zastosowany w materiale komercyjnym charakteryzuje się współczynnikiem S_w o wartości 4,87, natomiast proszek zastosowany w materiale eksperymentalnym współczynnikiem o wartości 3,88. Z tego względu możemy stwierdzić, że proszek zastosowany w filamencie eksperymentalnym ma szerszy zakres rozkładu wielkości cząstek.

Zróznicowany rozmiar cząstek w gęstwach polimerowo-proszkowych jest korzystny dla technologii MIM oraz MFD, ponieważ drobniejsze cząstki wypełniają puste przestrzenie

między większymi, zwiększając liczbę punktów styku całego układu cząstek podczas spiekania. Zapewnia to większe zagęszczenie materiału oraz zmniejszenie porowatości spieku. Odpowiedni dobór frakcji o różnych wielkościach cząstek umożliwia uzyskanie większej gęstości spieku, co przekłada się na wyższą przewodność cieplną oraz większą wytrzymałość mechaniczną.

Analiza wielkości i kształtu cząstek proszku za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej dostarcza informacji na temat morfologii materiału, które mają znaczenie dla jego zachowania w procesach technologicznych takich jak wytwarzanie gęstw polimerowo-proszkowych, a następnie wytłaczanie filamentów do druku MFDM, lub w procesie spiekania.

Proszek zastosowany w filamencie komercyjnym charakteryzuje się kształtem sferycznym, z lokalnie występującymi cząstkami o kształcie globularnym (rysunek 4.2.a). Można zaobserwować również lokalnie występujące aglomeraty mniejszych cząstek, które prawdopodobnie nie zostały rozbite w młódczu po degradacji lepiszcza. Proszek przedstawiony na rysunku 4.2, charakteryzuje się zróżnicowaną wielkością zgodną z rozkładem wielkości cząstek (rysunek 4.1).

Cząstki proszku zastosowanego w filamencie eksperymentalnym charakteryzują się głównie sferycznym kształtem, choć miejscami tak jak w filamencie komercyjnym widoczne są cząstki o kształcie globularnym (rysunek 4.2.b). Powierzchnia cząstek jest gładka, co sprzyja dobremu zwilżaniu przez lepiszcze polimerowe oraz poprawia właściwości reologiczne kompozytu. Niski stopień aglomeracji sprzyja równomiernemu rozproszeniu proszku w osnowie polimerowej, co wpływa korzystnie na jednorodność gęstwy polimerowo-proszkowej.

Istotnym jest aby wytworzone mieszaniny, a następnie filamenty charakteryzowały się jednorodnym rozmieszczeniem proszku w osnowie polimerowej. Zapewnienia to powtarzalności procesu drukowania, równomierny przepływ materiału przez dyszę drukarki oraz odpowiednie zagęszczenie materiału po wydruku, degradacji i spiekaniu.

W celu oceny ilości i wielkości porów w filamencie wykorzystano tomografię komputerową. Metoda ta umożliwia trójwymiarową, nieniszczącą analizę wewnętrznej struktury materiału pozwalając na zobrazowanie rozkładu fazy metalicznej, identyfikację aglomeratów cząstek, pustek oraz ewentualnej nieciągłości materiału. Wynik badań wykazały, że filament komercyjny charakteryzuje się występowaniem porów w zakresie objętości od

$1,44 \cdot 10^{-6}$ do $0,0687 \text{ mm}^3$, natomiast w filamencie eksperymentalnym występują nieco większe pory o objętości od $1,81 \cdot 10^{-6}$ do $0,0923 \text{ mm}^3$.

Powierzchnia filamentu komercyjnego charakteryzuje się nierówną topografią, jednak nie występują na niej defekty zorientowane wzdłuż kierunku ekstruzji materiału (rysunek 4.3.a). Powierzchnia filamentu eksperymentalnego po wytłaczaniu wykazuje defekty w postaci równoległe ułożonych śladów przepływu materiału wzdłuż kierunku ekstruzji (rysunek 4.3.b), co może być spowodowane jakością powierzchni dyszy wytłaczarki, która do tych celów była osobno zaprojektowana i wytworzona w procesie SLM. Jednakże filament eksperymentalny charakteryzuje się znacznie gładszą powierzchnią niż komercyjny. Podczas obserwacji struktury gęstwy polimerowo-proszkowej stwierdzono, że cząstki proszku otoczone są lepiszczem polimerowym zarówno w filamencie komercyjnym jak i eksperymentalnym, co wskazuje na prawidłową homogenizację gęstwy podczas mieszania i brak segregacji w wyniku wytłaczania filamentu (rysunek 4.3.c i d).

Przekroje filamentów przed etapem druku przedstawiono na rysunku 4.4. Filament komercyjny charakteryzuje się niższą zawartością lepiszcza polimerowego w porównaniu z filamentem eksperymentalnym. Badanie struktury przełomu filamentów przedstawione na rysunku 4.4 wykazuje, że obydwa materiały charakteryzują się przekrojem okrągłym z równomiernie rozmieszczonymi cząstkami proszku stalowego w osnowie polimerowego lepiszcza. W obydwu filamentach występują ciemniejsze obszary, smugi, które mogą świadczyć o większej ilości polimeru w tych miejscach.

Badania widma IR dla filamentu komercyjnego przedstawiono na rysunku 4.5. Widmo FTIR ujawniło wyraźne pasmo w zakresie 3300 cm^{-1} charakterystyczne dla oscylatora rozciągającego azot - wodór w grupach funkcyjnych amidów, kolejne dwa pasma występują w zakresie $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, które są typowe dla drgań rozciągających C-H, C-H₂ i C-H₃ w grupach metylowych i metylenowych w łańcuchach olefinowych. Następne pasmo przy liczbie falowej 1641 cm^{-1} jest charakterystyczne dla oscylatora karbonylowego w grupie amidowej. Obecność sygnałów charakterystycznych dla kombinacji oscylacji deformacyjnych N-H₂; N-H i C-N generuje pasmo o długości fali 1534 cm^{-1} . Ponadto należy zauważyć pasmo przy długości fali 1159 cm^{-1} , jest charakterystyczne dla oscylatorów C-O w grupach zawierających węgiel i tlen. W widmie IR filamentu komercyjnego występują również pasma 1268 cm^{-1} i 1241 cm^{-1} , świadczące o obecności oscylatora deformacyjnego C-O w grupach

karboksylowych oraz pasmo 767 cm^{-1} , które jest charakterystyczne dla oscylatorów wiązań pomiędzy węglem i wodorem w układach aromatycznych.

Na podstawie widma FTIR możemy stwierdzić, że polimery występujące w lepiszczu komercyjnym zawierają grupę amidową, grupę hydroksylową lub estrową oraz pierścień aromatyczny. Identyfikacja jakościowa polimerów na podstawie widm IR gęstwy polimerowo-proszkowej jest trudna. Jednak biorąc pod uwagę temperaturę druku oraz temperatury degradacji cieplnej badanego materiału można przedstawić hipotezę, że składnikami filamentu komercyjnego jest poliamid 12 oraz politereftalan glikolu z modyfikatorami obniżającymi temperaturę mięknięcia [135].

Widmo FTIR filamentu eksperymentalnego przedstawiono na rysunku 4.6. W badaniu zarejestrowano pasmo w zakresie $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, które odpowiada drganiom rozciągającym wiązań N-H w grupach uretanowych, co wskazuje na obecność oddziaływań wodorowych. Pasma w przedziale $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ są związane z drganiami rozciągającymi C-H, pochodzącymi głównie z grup metylenowych ($-\text{CH}_2-$) w segmentach miękkich i twardych polimeru TPU. Wysokie pasmo w zakresie $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ jest charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań karbonylowych C=O w grupach uretanowych, będących jednym z elementów poliuretanów. Pasma 1594 cm^{-1} oraz 1530 cm^{-1} są charakterystyczne dla oscylatorów deformacyjnych między azotem i wodorem oraz za wiązanie między atomem węgla i azotem. W zakresie $1200\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ zarejestrowano pasma charakterystyczne dla oscylatorów C-O w grupach C-O-H natomiast w zakresie $1430\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ zaobserwowano pasma drgań rozciągających C-O, które mogą pochodzić z grup estrowych lub eterowych, w zależności od rodzaju zastosowanego TPU (poliestrowego lub polieterowego).

Na podstawie rozkładu intensywności pasm można stwierdzić, że badany TPU zawiera zarówno segmenty twarde tj. grupy uretanowe, jak i segmenty miękkie, poliestry lub polietyry. Relatywna intensywność pasm karbonylowych oraz rozciągania C-O-C potwierdza obecność zarówno wiązań uretanowych, jak i estrowych lub eterowych w szkielecie polimerowym [136].

W kolejnym etapie wykonano pomiar właściwości reologicznych filamentów. Ze względu na charakterystykę materiału wysoko napełnionego, dla lepszego zobrazowania opisu właściwości reologicznych przeprowadzono pomiar lepkości w funkcji szybkości ścinania w zakresie od 10^{-4} do 10^{-1} s^{-1} . Wyniki pomiarów lepkości dynamicznej przedstawiono na rysunkach 4.7 i 4.8. Pomiaru te pozwoliły określić zależność lepkości dynamicznej od

szybkości ścinania w warunkach rzeczywistego przepływu, co jest kluczowe dla procesów przetwórczych takich jak wytłaczanie. Analiza tych parametrów dostarczyła informacji o charakterze lepko sprężystym materiału i jego stabilności strukturalnej.

Okazało się, iż lepkość dynamiczna filamentu komercyjnego maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co świadczy o jego właściwościach pseudoplastycznych (rysunek 4.7). Oznacza to, że materiał wykazuje obniżenie lepkości w warunkach rosnącej siły ścinania, co jest charakterystyczne dla materiałów polimerowych o uporządkowanej strukturze. Wartości lepkości przy szybkości ścinania wynoszącej 0,001; 0,01; i $0,1\text{s}^{-1}$ wynoszą odpowiednio 14,44; 2,44 i 0,32 $\text{kPa}\cdot\text{s}$.

Dla materiału eksperymentalnego pomiary lepkości dynamicznej wykonano w temperaturze 210°C (rysunek 4.8). Również ten materiał wykazał właściwości pseudoplastyczne, jego lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Ponadto w porównaniu do materiału komercyjnego materiał eksperymentalny, ze względu na inny rodzaj lepiszcza, wykazuje znacznie wyższą lepkość. Przy tych samych prędkościach ścinania wynoszących 0,001; 0,01; i $0,1\text{s}^{-1}$ lepkość wynosiła odpowiednio 302,44; 273,96 i 25,85 $\text{kPa}\cdot\text{s}$.

Pomiary w trybie oscylacyjnym, przedstawiono na rysunku 4.9. Najwyższą wartością lepkości złożonej materiału komercyjnego odnotowano przy najniższej częstotliwości kątowej ($0,1\text{ rad/s}$) i najmniejszym odkształceniu ($0,1\%$) wynoszącym 5,68 $\text{kPa}\cdot\text{s}$. Z kolei najniższa wartość lepkości ($0,012\text{ kPa}\cdot\text{s}$) została zarejestrowana przy częstotliwości 100 rad/s oraz odkształceniu 1% . Odnotowano jednocześnie tendencję spadku lepkości złożonej wraz ze wzrostem zarówno częstotliwości kątowej jak i amplitudy odkształcenia w całym badanym zakresie.

Lepkość złożona filamentu eksperymentalnego również wykazuje charakter pseudoplastyczny w całym analizowanym zakresie częstotliwości kątowej (rysunek 4.9.b). Niemniej jednak wartości lepkości są znacznie wyższe w porównaniu do materiału komercyjnego. Dla pomiarów wykonanych przy odkształceniu $0,5\%$ zakres wartości lepkości wynosi od 12488,3 $\text{kPa}\cdot\text{s}$ przy częstotliwości $0,1\text{ rad/s}$ do 7,77 $\text{kPa}\cdot\text{s}$ przy częstotliwości 100 rad/s . Zaobserwowano również istotne fluktuacje lepkości w zakresie niskich częstotliwości ($0,1\text{--}0,25\text{ rad/s}$) dla pomiarów przy odkształceniu $0,5\%$, gdzie wartości te spadają poniżej poziomów odnotowanych dla odkształcenia 1% . W wyższych zakresach częstotliwości lepkość

złożona ponownie wzrasta, osiągając poziomy pośrednie między wartościami lepkości odnotowanymi przy odkształceniu 0,1% oraz 1%.

Podczas pomiaru modułu sprężystości (G') oraz modułu stratności (G'') w funkcji częstotliwości kątowej zauważono charakterystyczny punkt przecięcia funkcji G' oraz G'' (rysunek 4.10.a). Przecięcie wystąpiło jedynie przy odkształceniu 0,1% przy częstotliwości kątowej ok. 0,375 rad/s. W tym momencie materiał przechodzi ze stanu lepkiego ($G'' > G'$) do stanu sprężystego ($G' > G''$). Dla wyższych wartości odkształcenia przecięcie modułu sprężystości i stratności nie występuje. Wystąpienie przecięcia jedynie przy niskim odkształceniu sugeruje, że w tym zakresie gęstwa polimerowo-proszkowa zachowuje się w sposób liniowy i uporządkowany.

Moduł sprężystości (G') oraz moduł stratności (G'') materiału eksperymentalnego wykazują odmienną charakterystykę w porównaniu z materiałem komercyjnym (rysunek 4.10.b). W całym zakresie badanych odkształceń (0,1%, 0,5% i 1%) wartość modułu sprężystości pozostaje wyższa niż wartość modułu stratności, co wskazuje na dominację zachowania sprężystego. Oznacza to, że znaczna część energii mechanicznej jest magazynowana w materiale podczas odkształcenia i odzyskiwana po jego ustaleniu. Tego typu odpowiedź reologiczna jest typowa dla gęstw polimerowo-proszkowych z wysokim udziałem objętościowym proszku. Dominacja G' nad G'' w całym zakresie częstotliwości potwierdza sprężysty charakter badanego materiału.

Ponadto dla pomiaru pod wpływem odkształcenia 0,5% oraz 1% w zakresie częstotliwości od 0,1 do 0,27 rad/s występuje spadek, a następnie wzrost lepkości. Jest to wynikiem niestabilności zachowania reologicznego przy niskim zakresie częstotliwości oraz znacznym odkształceniu. To zjawisko nie występuje przy odkształceniu 0,1%.

Dla pomiarów przeprowadzonych przy odkształceniach 0,5% oraz 1% w zakresie częstotliwości kątowej od 0,1 do 0,27 rad/s zaobserwowano wyraźny spadek, a następnie wzrost lepkości złożonej. Zjawisko to wskazuje na niestabilność odpowiedzi reologicznej materiału w warunkach niskich częstotliwości oraz określonym odkształceniu (0,5% oraz 1%). Należy podkreślić, że fluktuacje te nie występują przy niższym odkształceniu (0,1%), co sugeruje, że ten materiał przy niskim odkształceniu zachowuje stabilne właściwości w całym zakresie badanej częstotliwości.

W celu prawidłowego wykonania badań termogravimetrycznych do których głównie zastosowano termowagę firmy Czylok i sprawdzenia wiarygodności wyników pomiarowych urządzenia, wykonano wstępną analizę na urządzeniu Q500 V20 firmy TA Instruments. Większa ilość materiału badanego w termowadze firmy Czylok wymusza konieczność stosowania dłuższych czasów nagrzewania i wygrzewania, zatem próbki były nagrzewane ze stałą prędkością grzania wynoszącą odpowiednio 2,5 °C/min, 1,25 °C/min oraz 0,625 °C/min. Wykonano po trzy podstawowe pomiary dla każdego z dwóch badanych filamentów. Badanie realizowano w zakresie temperatury od 20 do 600°C.

Do analizy termogravimetrycznej wybrano pomiary przeprowadzone z prędkością nagrzewania 0,625°C/min, ponieważ wykazały one najlepszą zgodność z wynikami badań wykonanych na urządzeniu firmy TA Instruments. Zgodność położenia pików na krzywych DTG pomiędzy pomiarem na termowadze firmy Czylok przy najwolniejszym nagrzewaniu, a pomiarem klasyczną termowagą przy prędkości nagrzewania 10°C/min mieściła się w zakresie 1-2% wartości wyznaczonych temperatur. Różnica w prędkości nagrzewania układu wynikała z ilości badanego materiału wynoszącej 3g dla termowagi firmy Czylok i ok. 120 mg dla TA Instruments.

Całkowity ubytek masy badanych filamentów wynosił odpowiednio: 8,0% dla materiału komercyjnego oraz 7,8% dla materiału eksperymentalnego. Na rysunku 4.11 przedstawiono krzywe termogravimetryczne (TG) oraz ich pochodne (DTG).

Obecność wyraźnych minimów na krzywej DTG wykazuje na odrębne etapy degradacji cieplnej. Krzywa DTG pozwala dopełnić wyniki analizy termogravimetrycznej.

Na krzywej DTG materiału komercyjnego widoczne są dwa wyraźne minima. Pierwszy pik występuje w temperaturze około 362°C, w której przebiega degradacja pierwszego polimeru – ok. -0,028 %/min. Drugi występuje w okolicy 491°C i świadczy o tym, że kolejny polimer charakteryzuje się szybkością degradacji – ok. -0,058 %/min.

Krzywa DTG materiału eksperymentalnego również posiada dwa piki. Pierwszy z nich w temperaturze 316,38°C, w której przebiega degradacja polioli przy szybkości ubytku masy -0,05 %/min., drugi w temperaturze 402,99°C. Degradują w niej grupy uretanowe. Szybkość utraty masy lepszca polimerowego w tej temperaturze wynosi -0,034 %/min.

W celu wyznaczenia energii aktywacji dla poszczególnych etapów reakcji wykorzystano izokonwersyjne metody analizy termicznej. Do tej grupy należy metoda Flynn-Wall-Ozawa

(FWO), która pozwala na wyznaczanie wartości energii aktywacji (E_a) dla różnych stopni konwersji (α). Stopień konwersji opisuje jak daleko zaszedł proces termiczny i definiujemy go według równania nr (10). Jego wartość oscyluje między wartościami 0, który oznacza brak przemiany do 1, gdzie zachodzi pełna przemiana.

$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f} \quad (10)$$

Gdzie:

m_T – masa próbki w temperaturze T,

m_i – początkowa masa próbki,

m_f – końcowa masa próbki po zakończeniu procesu.

Wykonano pomiary termogravimetryczne przy różnych szybkościach nagrzewania (rysunek 4.12 i 4.13), na podstawie których określono temperatury odpowiadające wybranym stopniom konwersji (α) degradowanego lepiszcza polimerowego. Stopnie konwersji wyznaczono od 0,1 do 0,9 z częstotliwością o wartości równej 0,1. Dla każdej ze zidentyfikowanych wartości konwersji określono temperatury charakterystyczne dla poszczególnych szybkości nagrzewania. Wartości temperatur przedstawiono w tabeli 4.1 i 4.2. W kolejnym etapie obliczono logarytmy naturalne szybkości nagrzewania $\ln(Q)$ oraz odwrotności temperatur konwersji ($1/T$, wyrażone w Kelwinach) dla każdego stopnia konwersji i każdej szybkości nagrzewania. Na podstawie tych danych sporządzono wykresy zależności $\ln(Q)$ w funkcji $1/T$ dla każdej wartości konwersji (rysunek 4.14 i 4.15).

Zgodnie z metodą Flynn-Wall-Ozawa, energia aktywacji została wyznaczona z nachylenia prostych regresji liniowej uzyskanych dla poszczególnych stopni konwersji zgodnie z równaniem Arrheniusa. W praktyce równanie to może być stosowane w przypadku, gdy współczynnik determinacji (R^2) osiąga wartość nie mniejszą niż 0,98, co zapewnia wysoką wiarygodność uzyskanych wyników. W pewnych sytuacjach dopuszcza się jednak odstępstwa od tej wartości, zwłaszcza gdy liczba punktów pomiarowych jest ograniczona lub dane charakteryzują się dużym rozrzutem.

$$E_a = -k \cdot R \cdot a \quad (11)$$

Gdzie:

E_a – energia aktywacji,

k – współczynnik kierunkowy nachylenia prostej regresji liniowej w wykresie $\ln(Q)$ vs. $1/T$,

R – stała gazowa, $R = 8,314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$,

a – współczynnik charakterystyczny dla metody Flynn-Wall-Ozawa, o wartości 1,052.

Zastosowanie tego równania pozwala na graficzne wyznaczenie energii aktywacji bez konieczności znajomości funkcji mechanizmu reakcji, co stanowi główną zaletę metody izokonwersyjnej FWO.

W przypadku materiału komercyjnego wartość współczynnika determinacji są zgodne z założeniami dla stopni przemiany równej 0,1; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; oraz 0,9. Dla materiału eksperymentalnego współczynnik ten jest zgodny dla wszystkich badanych stopni przemiany.

Należy również uwzględnić energię aktywacji dla stopni przemiany 0,3 oraz 0,4, ponieważ w przypadku metody FWO niższy współczynnik R^2 (0,94-0,97) wciąż może być uznany za poprawny ze względu na fakt, że aproksymacja Doyle'a zniekształca idealną liniowość pomiaru. Niestety dla stopnia przemiany 0,2 wartość współczynnika R^2 jest zbyt niska. Z tego względu zdecydowano się zastosować metodę KAS (Kissinger-Akahira-Sunose). W tej metodzie obliczeniowej stosuje się równanie opisujące zależność między szybkością nagrzewania q , temperaturą odpowiadającą określonemu stopniowi przemiany oraz parametrami kinetycznymi procesu.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_e R}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (12)$$

Gdzie:

E_a – energia aktywacji, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

A_e – pozorny czynnik przed eksponentem związany z danym stopniem przemiany, min^{-1} ,

R – Stała gazowa, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

T – temperatura, K,

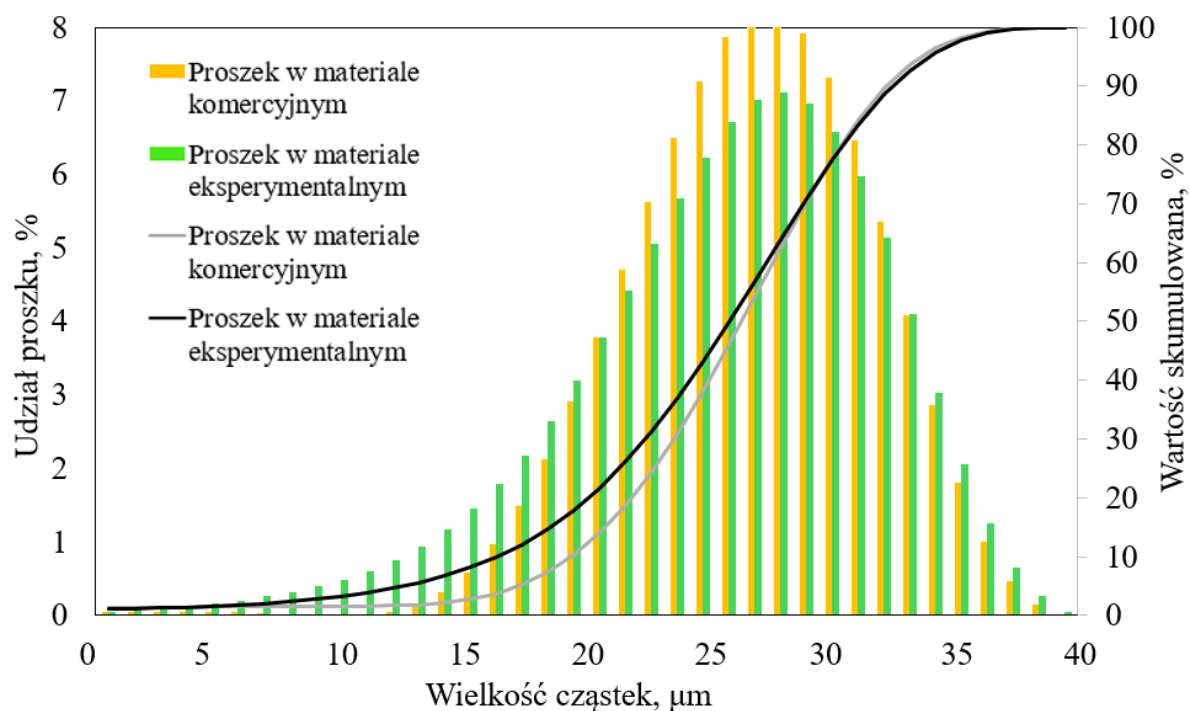
Q – szybkość nagrzewania, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Podczas trzech analiz z szybkością nagrzewania (2,5, 1,25 oraz 0,625 °C/min) dla wybranego stopnia przemiany ($\alpha=0,2$) zarejestrowano temperatury (tabela 4.1). Na ich podstawie obliczono wartości $\ln(q/T^2)$, w zależności $1/T$. Uzyskane zależności charakteryzowały się przebiegiem liniowym, co umożliwiło wyznaczenie energii aktywacji (E_a) na podstawie współczynnika kierunkowego prostej ($-E_a/R$). Graficzną ilustrację zależności

$\ln(q/T^2)$ od $1/T$ przedstawiono na rysunku 4.16. W tabeli 4.3, 4.4 i 4.5 przedstawiono wartości współczynnika kierunkowego oraz energii aktywacji).

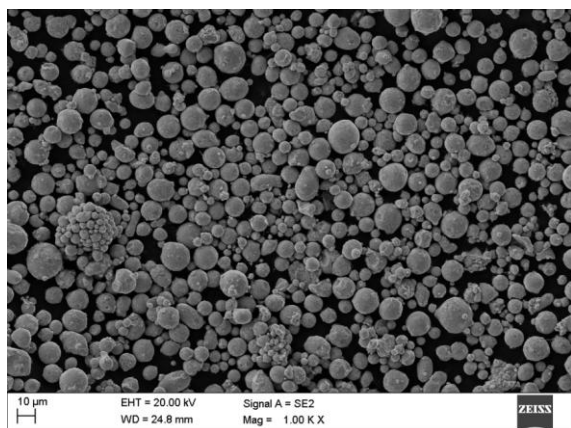
Podsumowując wyniki analizy termogravimetrycznej możemy stwierdzić, że energia aktywacji degradacji termicznej osnowy polimerowej filamentu komercyjnego jest niższa niż osnowy polimerowej filamentu eksperymentalnego jedynie na początkowym etapie procesu degradacji, tj. przy stopniach przemiany $\alpha=0,1$ oraz $0,2$. Wartości E_a dla materiału komercyjnego mieszczą się w przedziale od 68 do $73,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, natomiast E_a materiału eksperymentalnego wynoszą od 83,81 do $85,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wraz ze wzrostem α od 0,3 do 0,9 energia aktywacji filamentu komercyjnego przyjmuje wyższe wartości, a od poziomu $\alpha=0,6$ ponad dwukrotnie większa niż w przypadku materiału eksperymentalnego. Wyższa wartość energii aktywacji, oznacza, że dalszy postęp degradacji cieplnej wymaga dostarczenia większej ilości energii. Zależność ta wskazuje, że degradacja materiału eksperymentalnego charakteryzuje się mniejszym zapotrzebowaniem energetycznym niż degradacja materiału komercyjnego.

Atlas zdjęć, rysunków i tablic do rozdziału 4.2

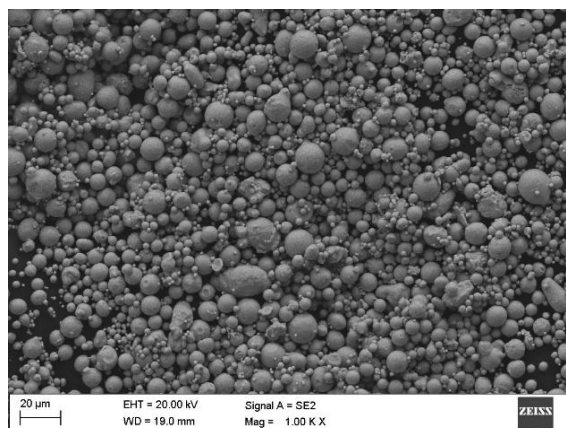


Rysunek 4.1. Rozkład wielkości cząstek proszków stali X40CrMoV5-1.

a)

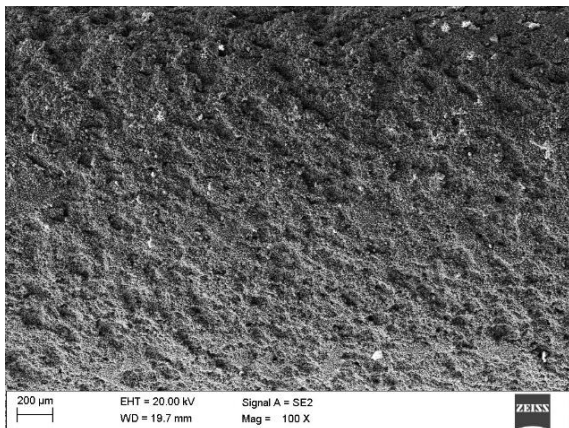


b)

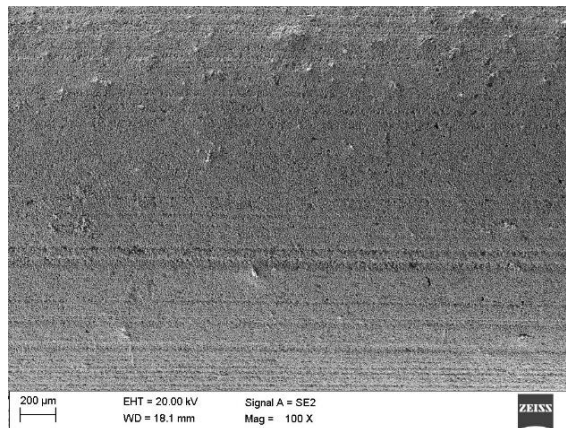


Rysunek 4.2. Morfologia proszku stali X40CrMoV5-1 w materiale a) komercyjnym b) eksperymentalnym.

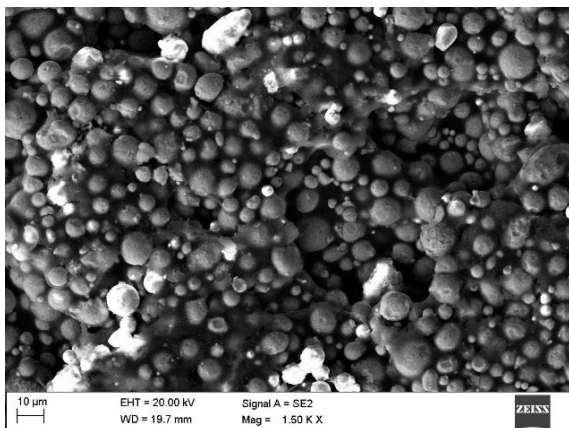
a)



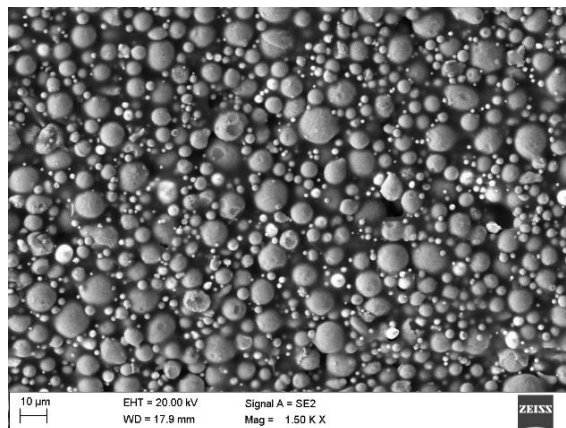
b)



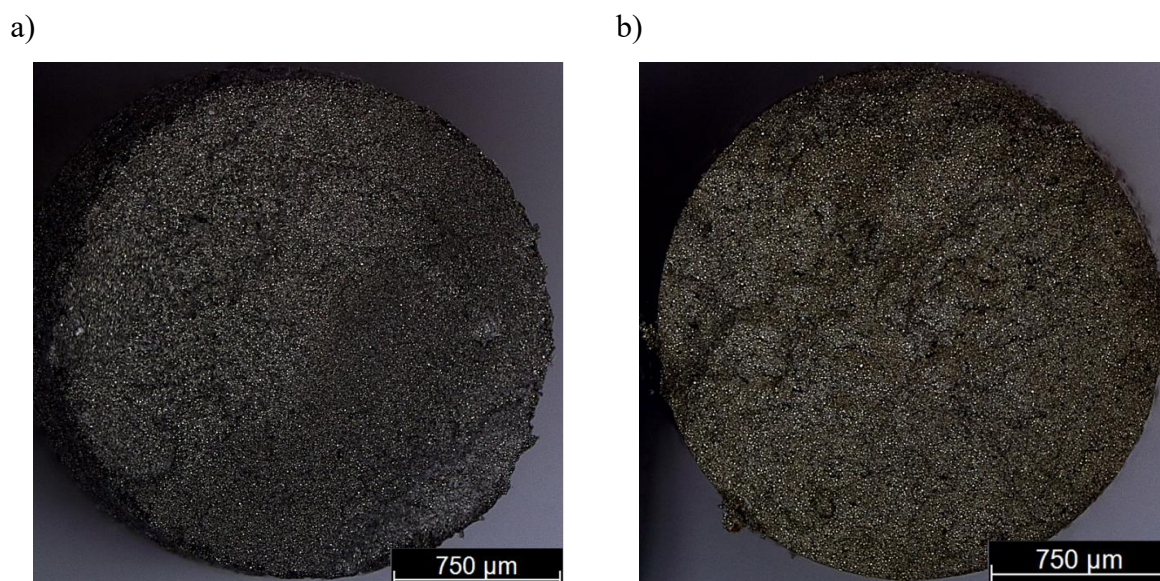
c)



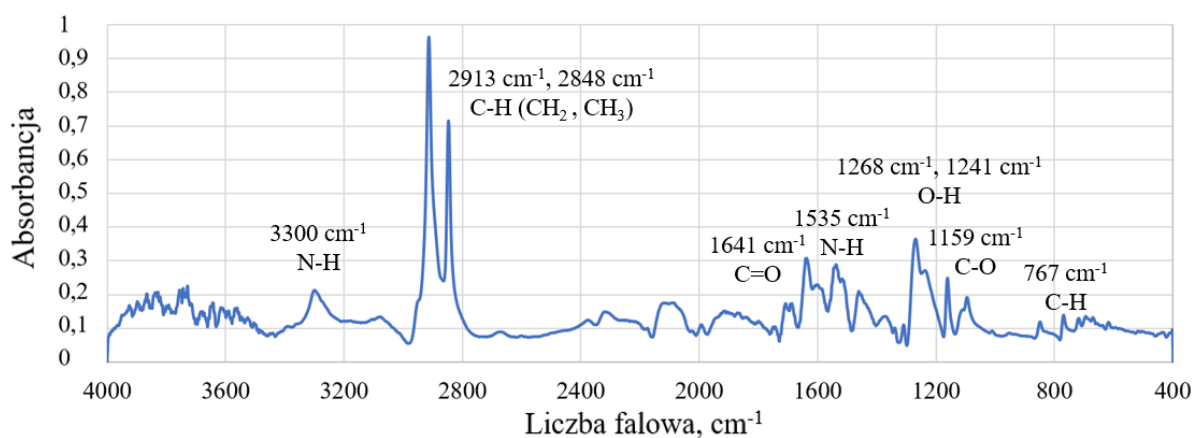
d)



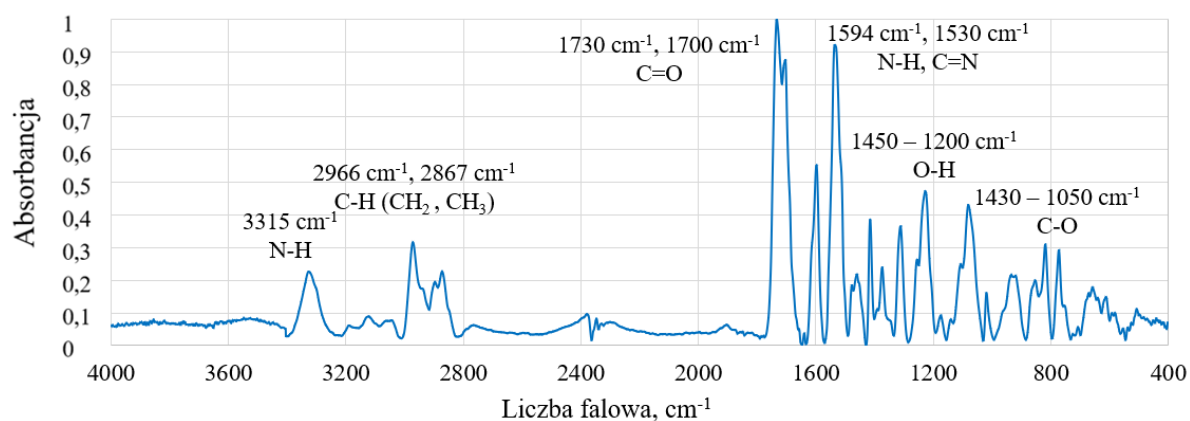
Rysunek 4.3. Powierzchnia boczna filamentów, a,c, - filament komercyjny; b,d, - filament eksperymentalny.



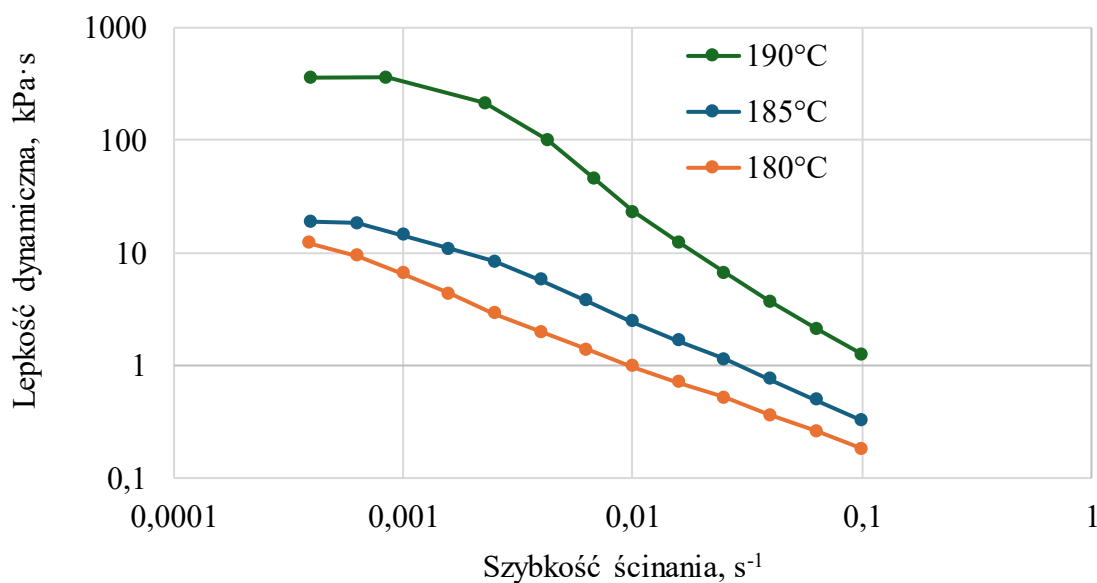
Rysunek 4.4. Przekrój filamentów po wytłoczeniu, a) komercyjny, b) eksperymentalny



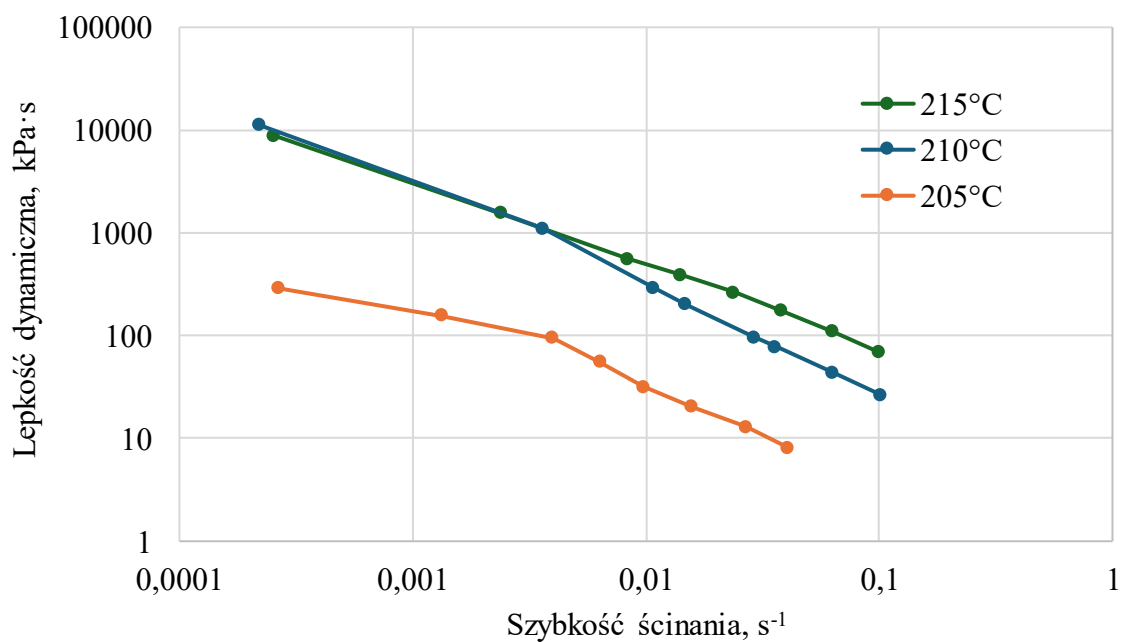
Rysunek 4.5. Widmo IR filamentu komercyjnego.



Rysunek 4.6. Widmo IR filamentu eksperymentalnego.

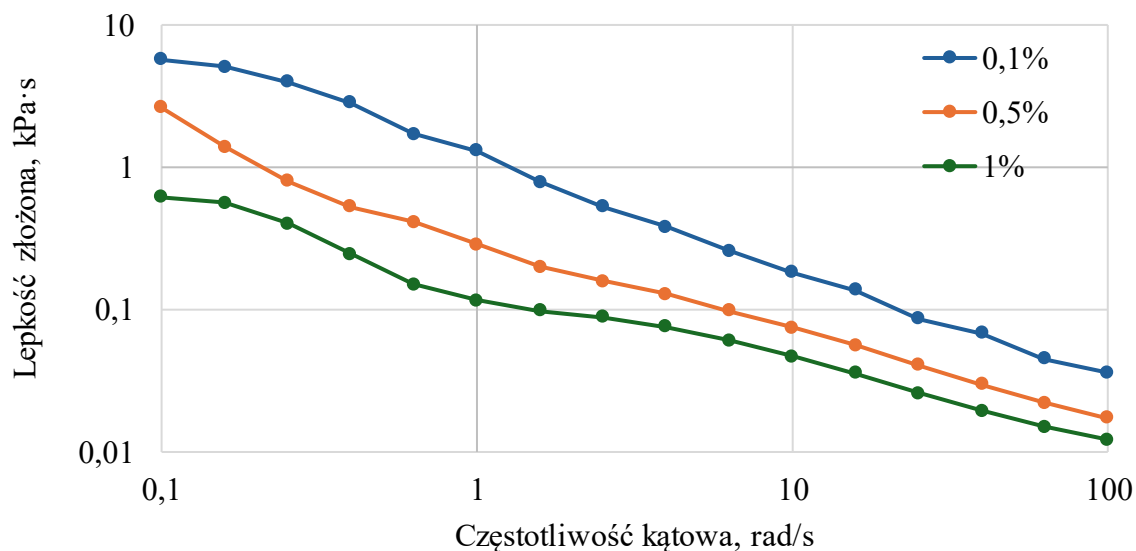


Rysunek 4.7. Wpływ szybkości ścinania oraz temperatury na lepkość dynamiczną filamentu komercyjnego.

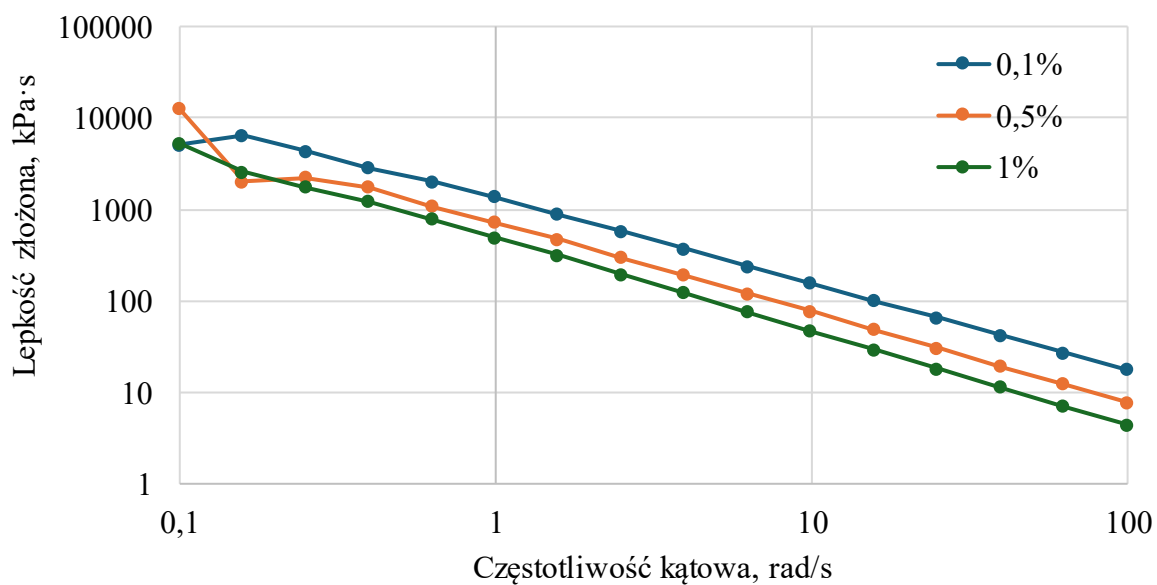


Rysunek 4.8. Wpływ szybkości ścinania oraz temperatury na lepkość dynamiczną filamentu eksperymentalnego.

a)

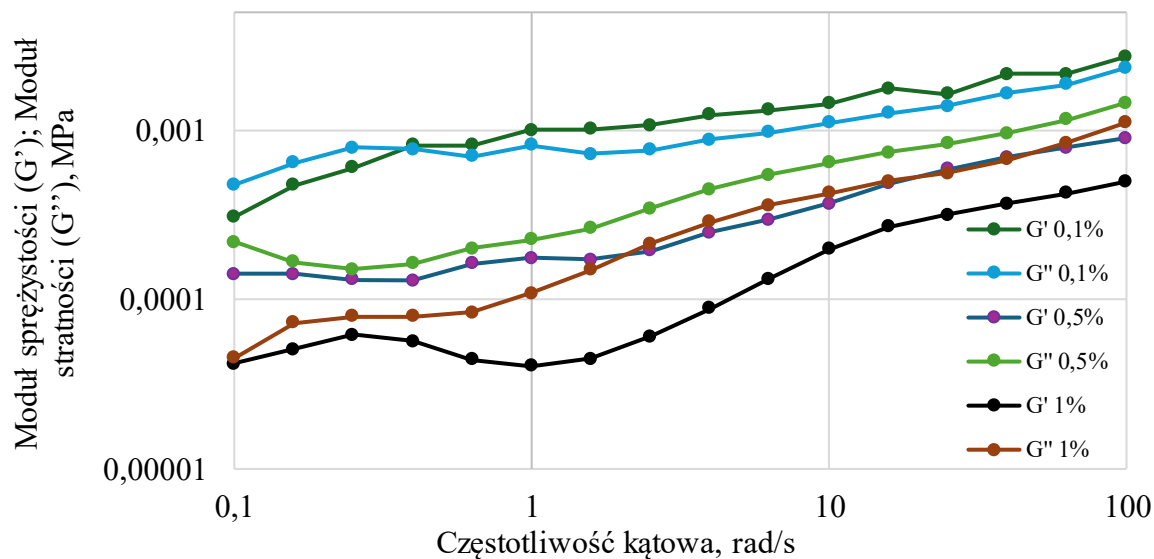


b)

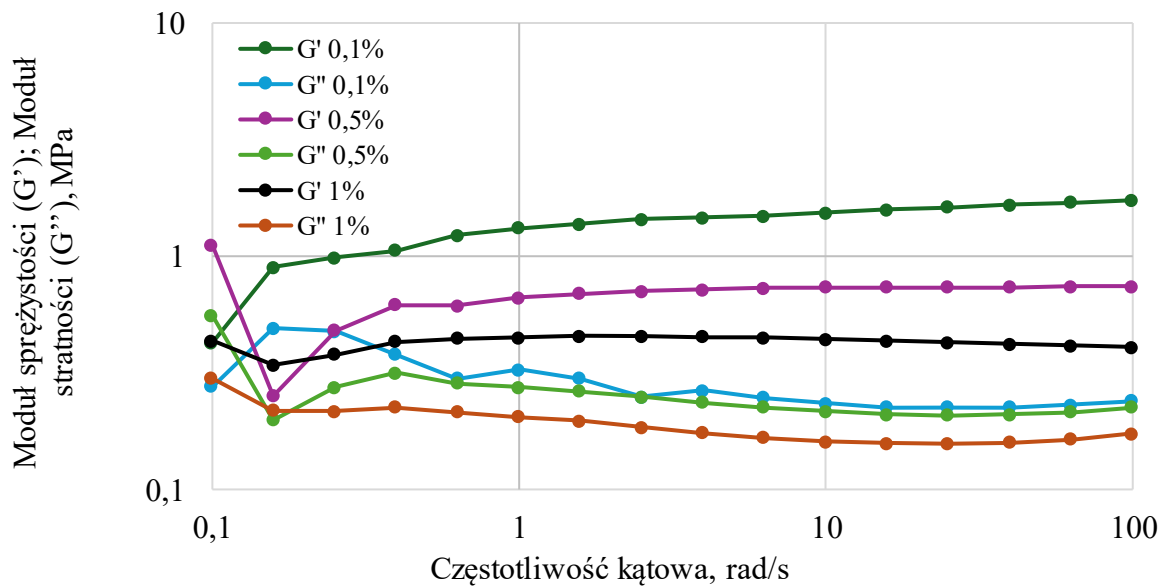


Rysunek 4.9. Wpływ częstotliwości kątownej oraz odkształcenia na lepkość złożoną filamentu komercyjnego oraz eksperymentalnego. Wyniki pomiarów lepkości w trybie oscylacyjnym dla określonych odkształceń (0,1%; 0,5%; 1%).

a)

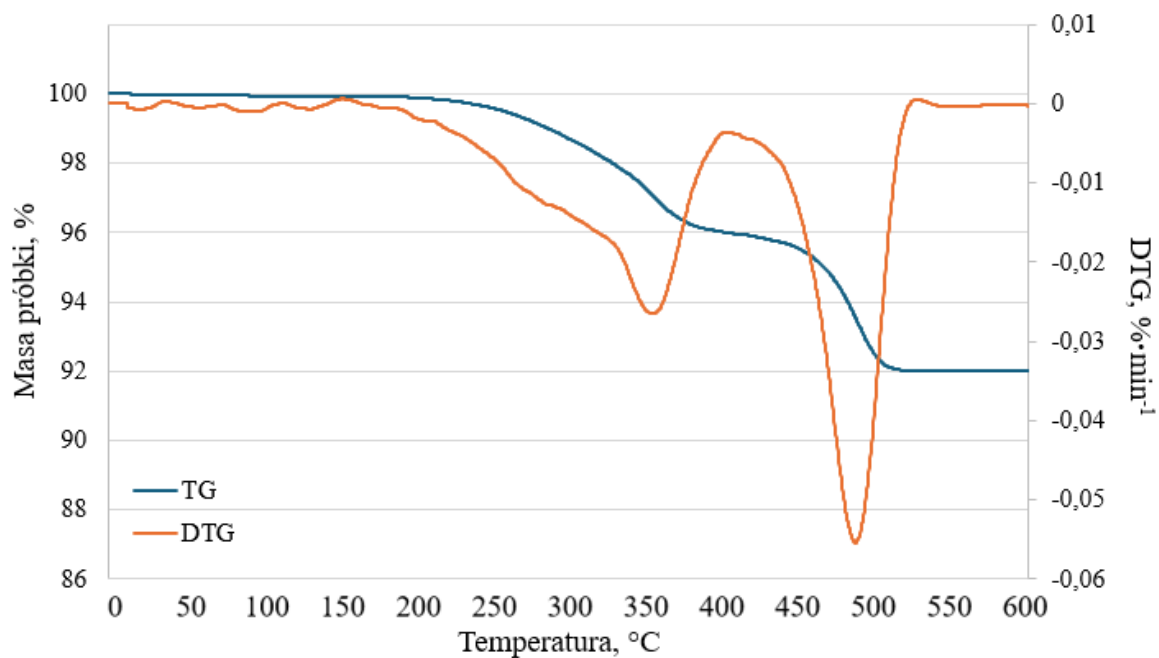


b)

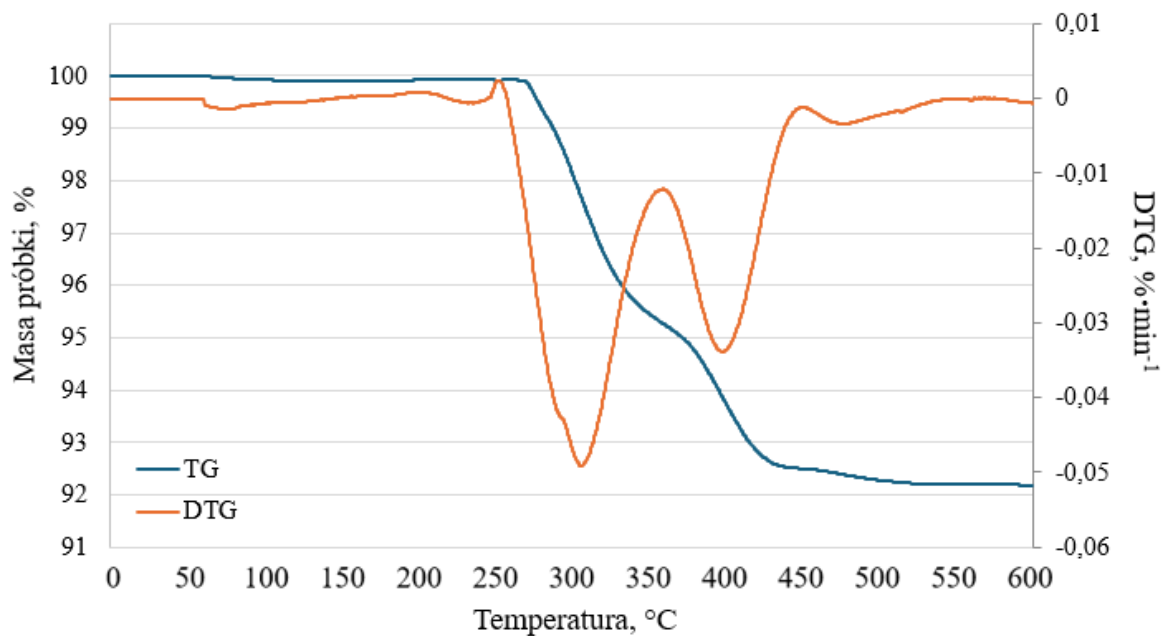


Rysunek 4.10. Wpływ częstotliwości kątowej oraz odkształcenia na moduł sprężystości oraz moduł stratności a) filamentu komercyjnego b) filamentu eksperymentalnego.

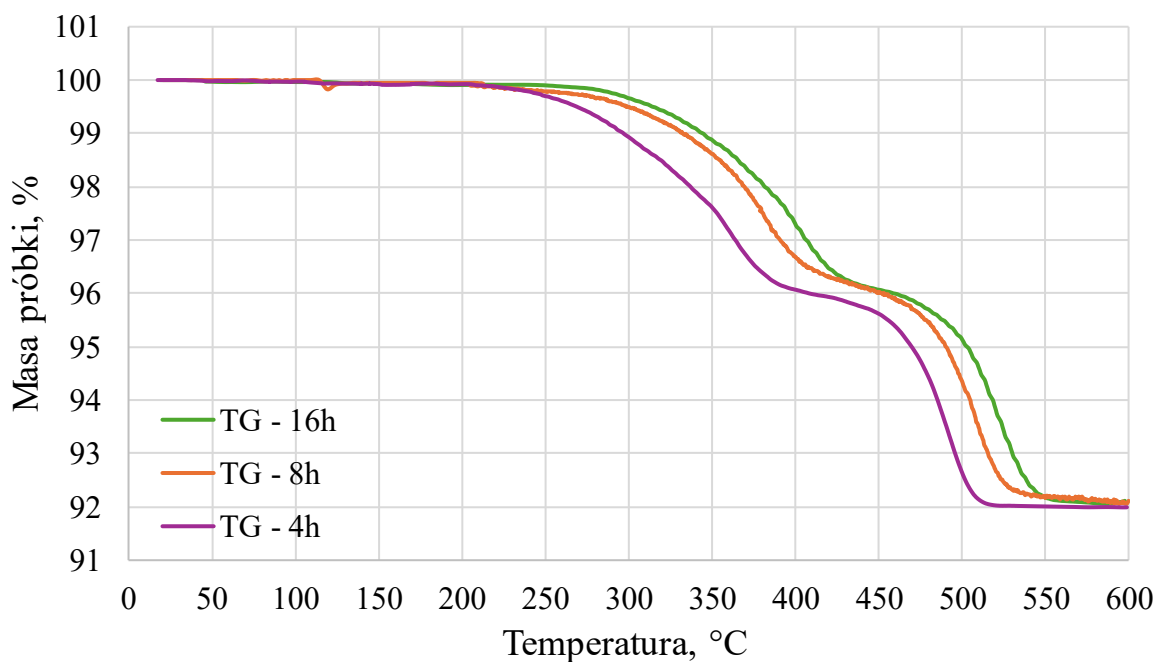
a)



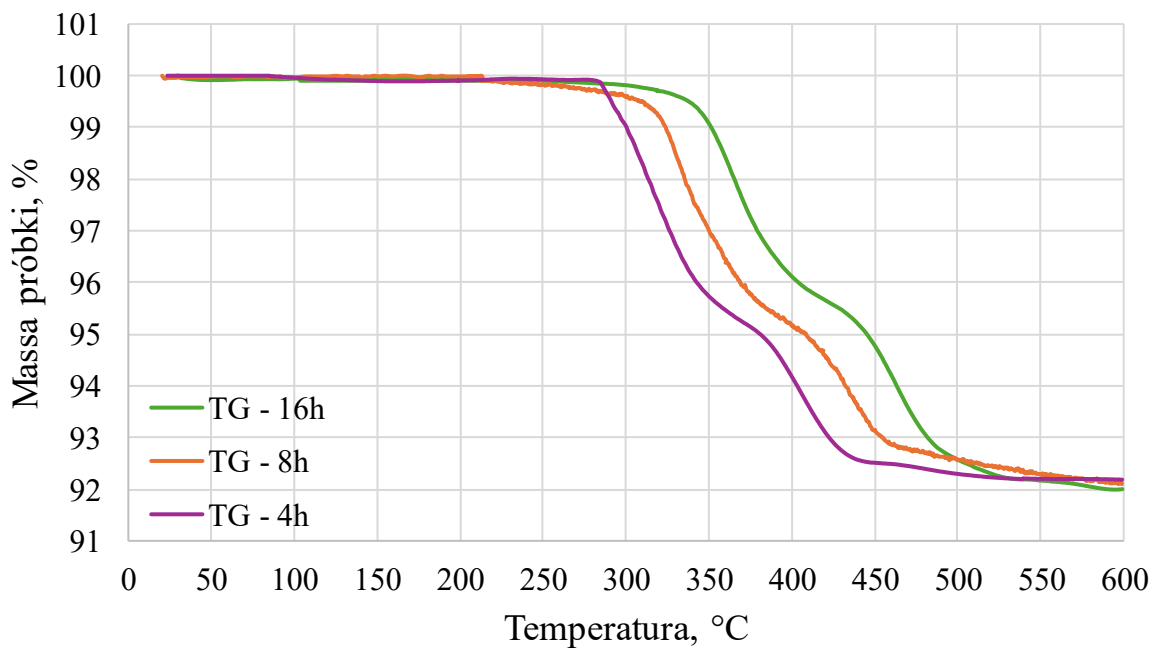
b)



Rysunek 4.11. Zestawienie wykresów TG i DTG filamentu a) komercyjnego
b) eksperymentalnego.



Rysunek 4.12. Zestawienie termogramów filamentu komercyjnego przy wybranych szybkościach nagrzewania; 4h – 2,5°C; 8h – 1,25°C; 16h – 0,625°C.



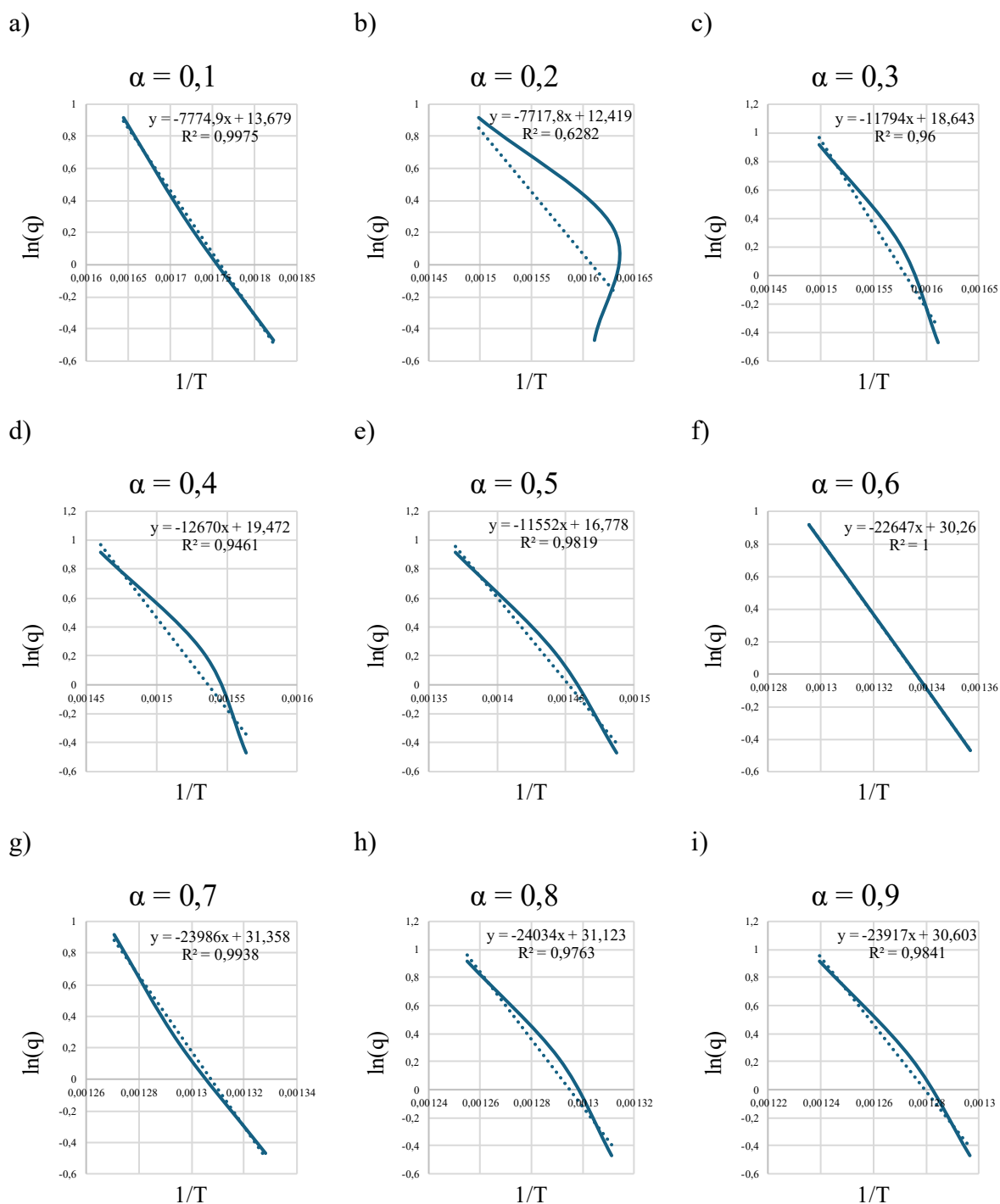
Rysunek 4.13. Zestawienie termogramów filamentu eksperymentalnego przy wybranych szybkościach nagrzewania; 4h – 2,5°C; 8h – 1,25°C; 16h – 0,625°C.

Tabela 4.1. Temperatuty odpowiadające określonym stopniom przemiany, uzyskane w pomiarach termogravimetrycznych dla materiału komercyjnego

Stopień przemiany	Temperatura, K		
	0,625K/min	1,25K/min	2,5K/min
0,1	548,81	579,55	608,17
0,2	592,06	613,39	644,49
0,3	620,52	634,89	667,25
0,4	639,46	652,12	684,79
0,5	672,35	693,35	730,20
0,6	737,00	753,90	771,82
0,7	752,97	766,24	787,01
0,8	762,60	774,75	796,82
0,9	771,22	784,68	806,71

Tabela 4.2. Temperatuty odpowiadające określonym stopniom przemiany, uzyskane w pomiarach termogravimetrycznych dla materiału ekperymentalnego

Stopień przemiany	Temperatura, K		
	0,625K/min	1,25K/min	2,5K/min
0,1	569,45	593,35	620,57
0,2	581,11	603,85	633,39
0,3	590,96	613,23	643,53
0,4	601,24	626,22	656,20
0,5	613,84	640,67	677,20
0,6	639,83	669,00	713,04
0,7	666,45	695,42	730,01
0,8	680,80	711,05	742,85
0,9	696,41	731,00	761,25



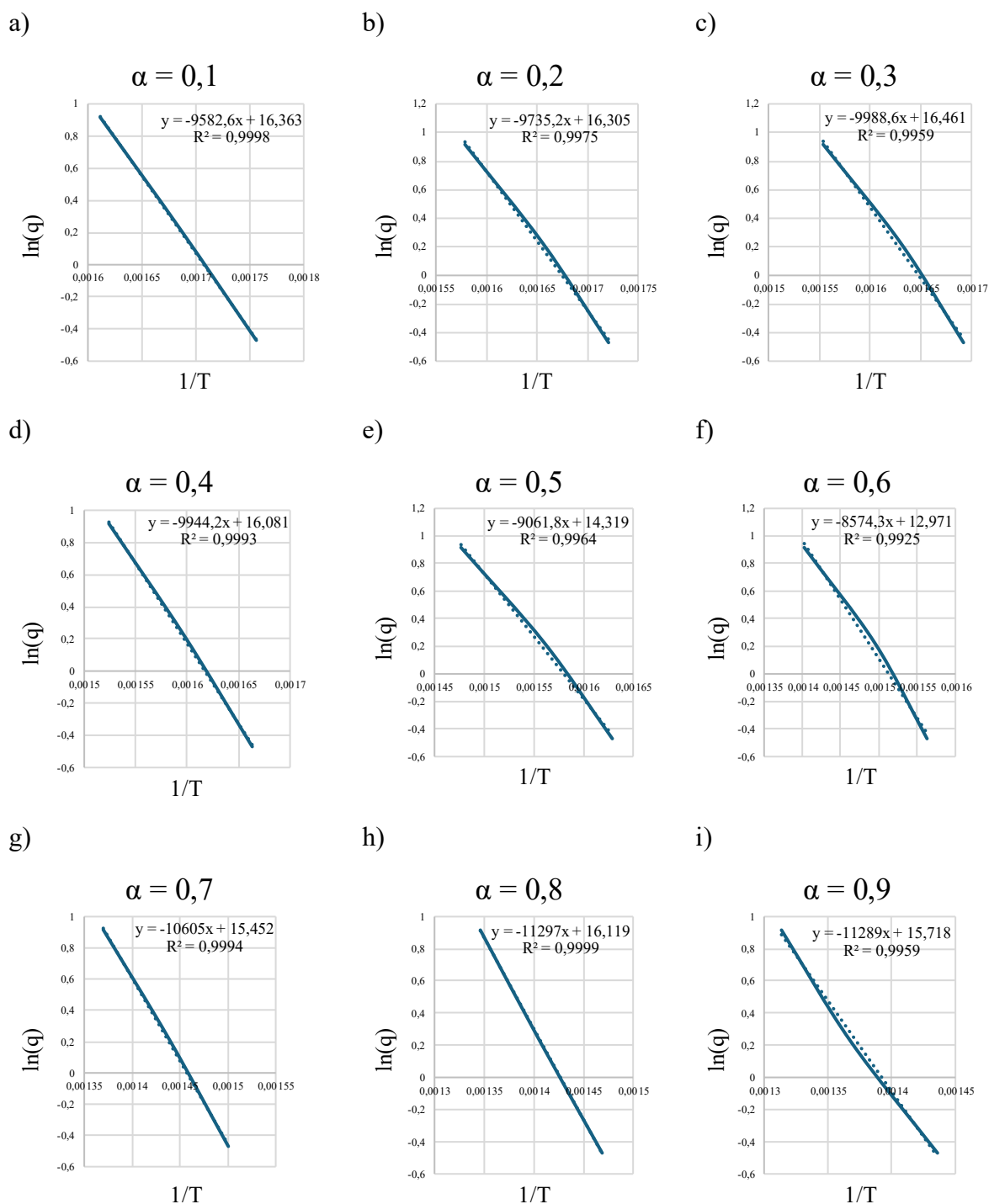
Rysunek 4.14. Wykresy zależności logarytmu naturalnego szybkości nagrzewania od odwrotności temperatury dla materiału komercyjnego dla wybranych stopni przemiany (α).

Tabela 4.3. Zestawienie współczynnika kierunkowego nachylenia prostej regresji liniowej w wykresie $\ln(q)$ vs. $1/T$ (A), współczynnika determinacji (R^2) oraz energii aktywacji dla materiału komercyjnego dla kolejnych stopni przemiany α

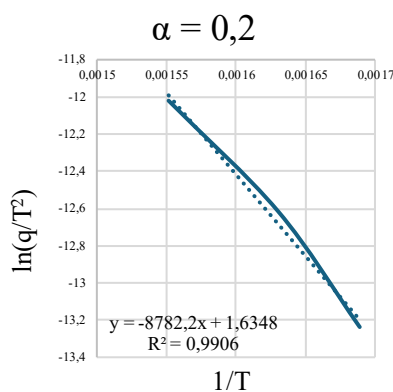
α	A	R^2	$E_a, \text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
0,1	-7774,9	1,00	68,00
0,2	-7717,8	0,63	67,50
0,3	-11794	0,96	103,15
0,4	-12670	0,95	110,82
0,5	-11552	0,98	101,04
0,6	-22647	1,00	198,08
0,7	-23986	0,99	209,79
0,8	-24726	1,00	216,26
0,9	-23917	0,98	209,19

Tabela 4.4. Zestawienie współczynnika kierunkowego nachylenia prostej regresji liniowej w wykresie $\ln(q/T^2)$ vs. $1/T$ (A), współczynnika determinacji (R^2) oraz energii aktywacji dla materiału komercyjnego.

α	A	R^2	$E_a, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0,2	-8782,2	0,99	73,02



Rysunek 4.15. Wykres zależności logarytmu naturalnego szybkości nagrzewania od odwrotności temperatury dla materiału eksperymentalnego, dla wybranych stopni przemiany (α).



Rysunek 4.16. Wykres zależności logarytmu naturalnego iloczynu szybkości nagrzewania oraz kwadratu temperatury od odwrotności temperatury dla materiału komercyjnego (α).

Tabela 4.5. Zestawienie współczynnika kierunkowego nachylenia prostej regresji liniowej wykresu $\ln(q)$ vs. $1/T$ (A), współczynnika determinacji (R^2) oraz energii aktywacji dla materiału eksperymentalnego.

α	A	R^2	Ea, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0,1	-9582	1,000	83,81
0,2	-9735,2	0,998	85,15
0,3	-9988	0,996	87,36
0,4	-9944,2	0,999	86,96
0,5	-9061,8	0,996	79,26
0,6	-8574,3	0,993	74,99
0,7	-10605	0,999	92,75
0,8	-11297	1,000	98,81
0,9	-11289	0,996	98,74

4.2 Wyniki badań wstępnych i analiza doboru parametrów drukowania, degradacji cieplnej, spiekania i infiltracji

Dobór parametrów druku stanowi istotny etap procesu wytwarzania próbek i ma ogromny wpływ na wytworzone detale. Zastosowanie wysokiej temperatury druku prowadzi do nadmiernego uplastycznienia gęstwy polimerowo-proszkowej, co skutkuje nadtopieniem kolejnych warstw oraz pogorszeniem jakości struktury wydruku (rysunek 4.17.a). Przy prawidłowo dobranych parametrach poszczególne warstwy materiału układają się równolegle względem siebie, bez widocznych deformacji, co przedstawiono na rysunku 4.17.b i c.

Ponadto zastosowanie odpowiednich ustawień w slicerze również wpływa na wygląd powierzchni próbek. Włączenie opcji prasowania pozwala na wygładzenie każdej warstwy wydruku. Na rysunku 4.17.e i f przedstawiono górną powierzchnię próbki wydrukowanej z wykorzystaniem tej funkcji oraz próbki wydrukowanej bez jej zastosowania.

Wydruki próbek o wzorze siatki i stopniu wypełnienia wynoszącym 80% charakteryzują się regularną geometrią oraz ciągłymi, dobrze uformowanymi połączeniami węzłowymi. Jednocześnie zaobserwowano lokalne zgrubienia materiału w obszarach międzywęzłowych, które prowadzą do zmniejszenia średnicy kanałów (rysunek 4.17.d).

Literatura wskazuje, że dobór parametrów druku jest zależny od rodzaju zastosowanego lepiszcza oraz wielkości frakcji proszku. Najczęściej stosowana średnica dyszy wynosi 0,4mm, co odpowiada rozwiązaniom technologicznym stosowanym m.in. przez amerykańską firmę Markforged Inc. [137]. W niektórych badaniach stosowano jednak dysze o mniejszych średnicach. Przykładowo w pracy opublikowanej w czasopiśmie Materials Letters, zespół badawczy wykorzystał dysze o średnicy 0,2mm [54]. W przypadku filamentów zawierających proszek żelaza wykazano, że najbardziej optymalna grubość warstwy wynosi 0,1mm [138]. Należy jednak podkreślić, że wykorzystano w tych badaniach proszek o znaczenie drobniejszej frakcji, mieszczącej się w zakresie 0,1-4µm.

Cykl procesu degradacji cieplnej filamentu komercyjnego opracowano w dwóch wariantach. Pierwszy był zgodny z zaleceniami producenta materiału, drugi natomiast oparto o wyniki analizy termogravimetrycznej. Zgodnie z dokumentacją techniczną producenta filament nagrzewano z temperatury otoczenia do 500°C, z prędkością wynoszącą 10 °C/h. W drugim przypadku zastosowano przystanki izotermiczne w temperaturach 362 i 491 °C. Są to temperatury w których odbywa się najbardziej intensywna degradacja lepiszcza. Czas

trwania każdego przystanku wynosił 4 godziny. Oba cykle nagrzewania trwały 33 godziny. Schemat obu wariantów procesu degradacji przedstawiono na rysunku 4.18.

W tabeli 4.6 przedstawiono procentowy ubytek masy dla trzech próbek poddanych degradacji wg cyklu zalecanego przez producenta filamentu oraz cyklu autorskiego. Wyniki wskazują, że projektowanie procesów degradacji cieplnej w oparciu o analizę termograwimetryczną jest uzasadnione i umożliwia usunięcie większej ilości lepiszcza, tj. 85%. W przypadku degradacji prowadzonej wg producenta usunięto jedynie 76%. Podobnie dobrano cykl nagrzewania dla materiału eksperymentalnego, który uwzględniał badania termograwimetryczne i dane literaturowe.

Na podstawie powyższych wyników badań zaprojektowano trzy cykle degradacji cieplnej dla obydwu materiałów mając na uwadze nie tylko określenie optymalnego czasu rozkładu termicznego, ale również minimalizację zużycia energii oraz wysoką efektywność energetyczną procesu rozkładu lepiszcza polimerowego. Cykle termiczne przedstawiono na rysunku 4.19.

Następnie wykonano dwa eksperymenty różniące się czasem degradacji lepiszcza wynoszącym 23h i 40h, przy stałej temperaturze 450°C. Analiza wagowa wykazała, że w wariacie 40-godzinny ubytek masy próbek odpowiadał wartościom z analizy termograwimetrycznej dla tej temperatury. Czas ten uznano za optymalny, ponieważ pozostałość lepiszcza po degradacji pozwalała zachować kształt elementu podczas przenoszenia próbek do pieca wysokotemperaturowego. Ten sam czas degradacji zastosowano dla filamentu komercyjnego, jednak pomiar masy próbek ujawnił większą ilość pozostałego lepiszcza niż w przypadku filamentu eksperymentalnego. W związku z tym czas degradacji dla filamentu komercyjnego wydłużono do 48h, co pozwoliło uzyskać ubytek zgodny z wynikami TGA. Wyniki pomiarów masy próbek przedstawiono w tabeli 4.7 i 4.8.

W celu wyznaczenia optymalnej temperatury spiekania przygotowano próbki metodą prasowania proszków. Po etapie degradacji cieplnej próbki spiekano w atmosferze $N_2-10\%H_2$ w wybranych temperaturach aby wyznaczyć krzywą gęstości spiekania. Próbki spiekano w zakresie temperatur od 1370 do 1430°C, a następnie określono ich gęstość metodą hydrostatyczną. Zestawienie uzyskanych wartości przedstawiono w tabeli 4.9 oraz na rysunku 4.20.

W badanym zakresie temperatur zaobserwowano wyraźną zależność gęstości próbek od temperatury spiekania. Wraz ze wzrostem temperatury z 1370°C (6,65 g/cm³ do 1420°C (7,56 g/cm³) następował systematyczny przyrost gęstości, świadczący o coraz wydajniejszym zachodzeniu procesów dyfuzyjnych oraz redukcji porowatości materiału. Najwyższą wartość gęstości uzyskano dla temperatury 1420°C, co wskazuje, że w tym zakresie zachodzą najbardziej efektywne mechanizmy transportu masy. Dalsze podwyższenie temperatury do 1430°C spowodowało wyraźny spadek gęstości (7,07 g/cm³). Uzyskane wyniki wskazują, że optymalna temperatura spiekania dla badanej stali znajduje się w pobliżu 1420°C, natomiast jej przekroczenie prowadzi do zmniejszenia zagęszczenia materiału.

Po wyznaczeniu optymalnego zakresu temperatur spiekania dla próbek formowanych metodą prasowania, analogiczne badania wykonano dla próbek wytwarzanych metodą przyrostową. W tym celu przygotowano próbki metodą przyrostową w technologii MFDm z wykorzystaniem filamentu komercyjnego. Po etapie degradacji cieplnej próbki spiekano w atmosferze N₂-10%H₂ przy różnych wartościach temperatury. Następnie zmierzono ich gęstość, aby ocenić wpływ temperatury na stopień zagęszczenia materiału. Dla celów porównawczych wykonano cztery próbki, które spiekano w zakresie temperatur 1370-1400°C. Zestawienie gęstości przedstawiono w tabeli 4.10.

W badanym zakresie temperatur od 1370°C do 1400°C zaobserwowano wyraźną zależność gęstości próbek od temperatury spiekania (rysunek 4.20). Wraz ze wzrostem temperatury od 1370°C (7,04g/cm³) do 1390°C (7,33 g/cm³) nastąpił przyrost gęstości świadczący o intensyfikacji procesów dyfuzyjnych oraz redukcji porowatości materiału. Najwyższą wartość gęstości osiągnięto dla temperatury 1390°C, co sugeruje, że w tym zakresie zachodzą najbardziej efektywne mechanizmy zagęszczania. Dalsze podwyższenie temperatury do 1400°C skutkuje jednak wyraźnym spadkiem gęstości (6,85 g/cm³). Uzyskane wyniki wskazują, że optymalna temperatura spiekania dla badanej stali znajduje się w pobliżu 1390°C, natomiast jej przekroczenie prowadzi do zmniejszenia zagęszczenia materiału. Temperatura ta jest o 30°C niższa od temperatury spiekania materiałów prasowanych, zjawisko to wynika z wyższej zawartości węgla w materiale, który obniża temperaturę spiekania [139]. Na tej podstawie zaprojektowany schemat procesu spiekania przedstawiono na rysunku 4.21.

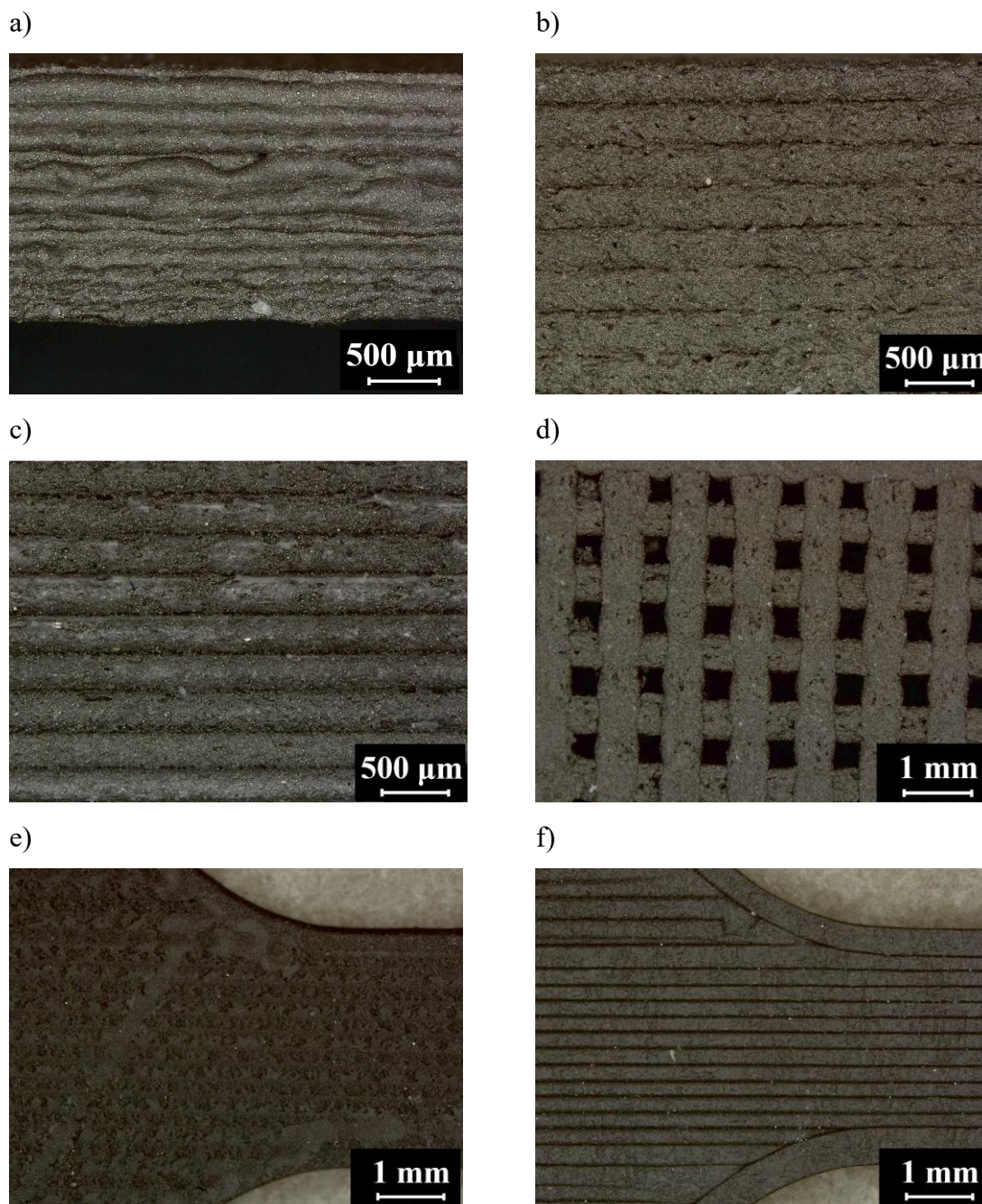
Do procesu infiltracji wykorzystano miedź elektrolityczną typu M1E, która charakteryzuje się dobrymi własnościami cieplnymi oraz wysoką czystością chemiczną

(Cu $\geq$ 99,99%). Zgodnie z normą PN-EN 12735-1:2016-08, w zastosowaniach cieplnych takich jak chłodnictwo czy klimatyzacja, do wymienników ciepła zaleca się stosowanie miedzi typu Cu-DHP, zawierającej 0,015-0,040% wag. fosforu. Należy jednak podkreślić, że miedź M1E wykazuje wyższą wartość przewodnictwa cieplnego (ok. 390 W/m·K) w porównaniu z miedzią Cu-DHP (ok. 340 W/m·K), co uzasadnia jej wykorzystanie w badanym procesie [140, 141]. Zastosowana infiltracja ciśnieniowa w autoklawie umożliwiła całkowite wypełnienie kanałów stalowej preformy miedzią (rysunek 4.22). Zgodnie z analizą w programie ImageJ na podstawie 10 przekrojów wzdłużnych infiltrowanej próbki jej porowatość określono na ok. 3%.

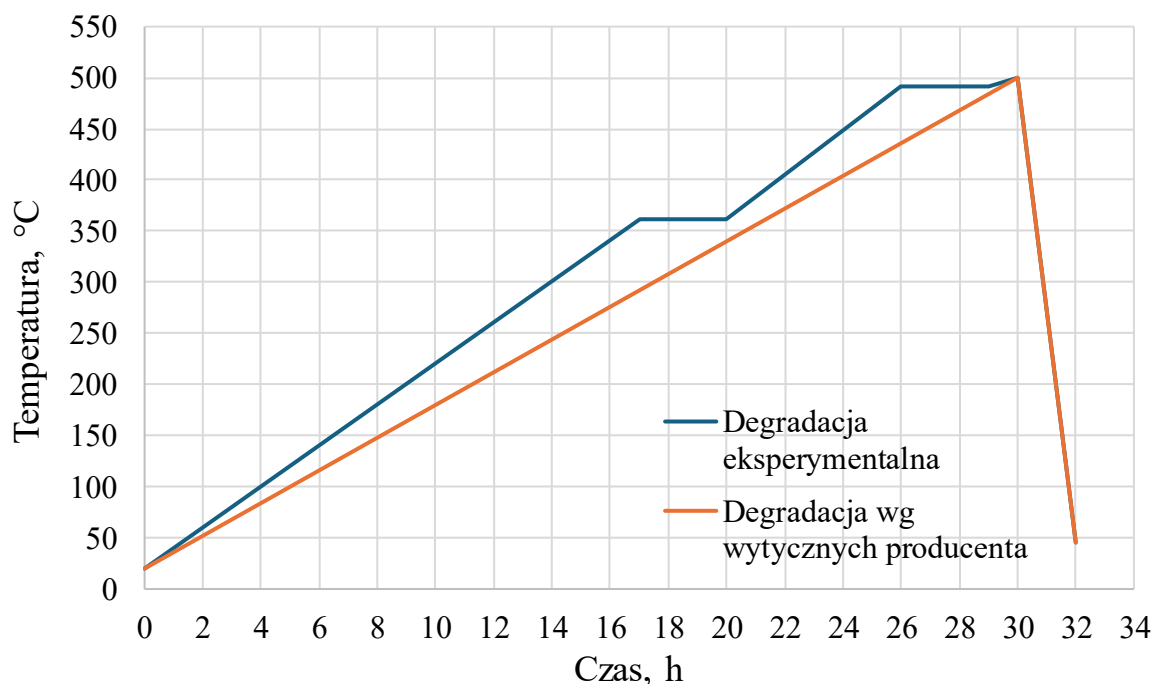
Następnie wykonano infiltrację w piecu rurowym w pięciu różnych konfiguracjach. Atmosfera ochronna oraz niska próżnia nie zapewniają właściwej infiltracji spieków i całkowitego wypełnienia porowatych szkieletów (rysunek 4.24 i 4.25). Dopiero zastosowanie wysokiej próżni wynoszącej $1 \cdot 10^{-5}$ Pa, pozwala na skuteczną infiltrację spieków. Potwierdzono to za pomocą analizy tomografii komputerowej (rysunek 4.23). Dzieje się tak, ponieważ w wysokiej próżni i wysokiej temperaturze usuwane są tlenki żelaza i rośnie zwilżalność stali [142, 143]. Parametry technologiczne, takie jak temperatura, czas wygrzewania oraz atmosfera, zostały dobrane na podstawie dostępnych danych literaturowych [144] oraz wyników badań wstępnych. We wszystkich metodach temperatura procesu wynosiła 1150°C, a czas wygrzewania wynosił 30 minut.

Zastosowanie wysokiej próżni lub infiltracji ciśnieniowej w autoklawie umożliwiło otrzymanie kompozytów stal-miedź o jednorodnej mikrostrukturze i całkowitym wypełnieniu porów. Wybrano jednak infiltrację w piecu w wysokiej próżni ponieważ to rozwiązanie pozwala na znaczące zmniejszenie nakładów inwestycyjnych i operacyjnych w procesie produkcyjnym przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej jakości wytworzonych kompozytów.

Atlas zdjęć, rysunków i tablic do rozdziału 4.2



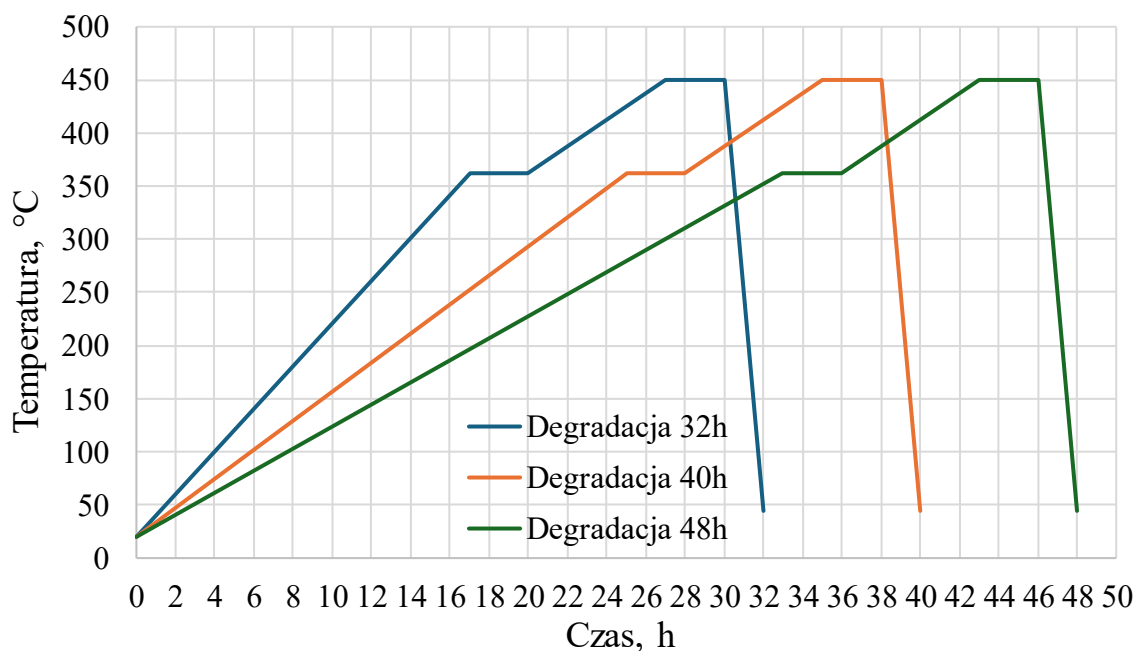
Rysunek 4.17. Powierzchnia próbek wytworzonych metodą przyrostową, a) powierzchnia boczna próbki z filamentu komercyjnego wydrukowanej dyszą o zbyt wysokiej temperaturze, b) powierzchnia boczna próbki z filamentu komercyjnego, c) powierzchnia boczna próbki z filamentu eksperymentalnego, d) powierzchnia górna próbki o wzorze wypełnienia siatki, e,f) powierzchnia górna próbki typu wiosółko e – z opcją prasowania, f – bez opcji prasowania.



Rysunek 4.18. Schemat procesów degradacji cieplnej w eksperymencie dotyczącym wpływu przystanków izotermicznych na ilość usuniętego lepiszcza polimerowego.

Tabela 4.6. Zestawienie procentowej utraty masy próbki w poszczególnych próbkach wykorzystanych do eksperymentu dotyczącego degradacji cieplnej, A - próbki po degradacji z przystankami izotermicznymi, B - próbki po degradacji ciągłej.

Nr próbki	Utrata masy polimeru po degradacji cieplnej, %
A1	76,48
A2	76,77
A3	76,31
B1	84,09
B2	84,81
B3	85,21



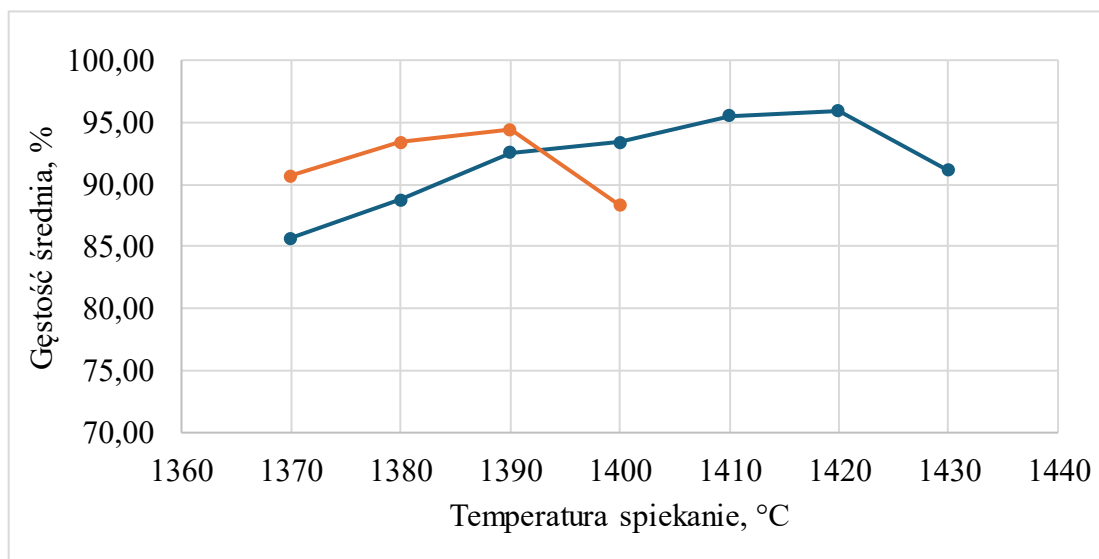
Rysunek 4.19. Schemat procesów degradacji cieplnej podczas oszacowania jej wymaganego czasu dla filamentu eksperymentalnego oraz komercyjnego.

Tabela 4.7. Zestawienie zmiany masy próbek podczas eksperymenty oszacowania odpowiedniej długości degradacji cieplnej.

	Zmiana masy próbki nr 1 %	Zmiana masy próbki nr 2 %
Materiał eksperymentalny (32h)	6,128	6,145
Materiał eksperymentalny (40h)	7,487	7,476
Materiał komercyjny (40h)	3,942	3,669
Materiał komercyjny (48h)	4,233	4,497

Tabela 4.8. Zestawienie danych dotyczących zmiany masy próbek podczas analizy termogravimetrycznej.

	Zmiana masy próbki, %
Materiał eksperymentalny, TG (450°C)	7,49
Materiał komercyjny, analiza TG (450°C)	4,39



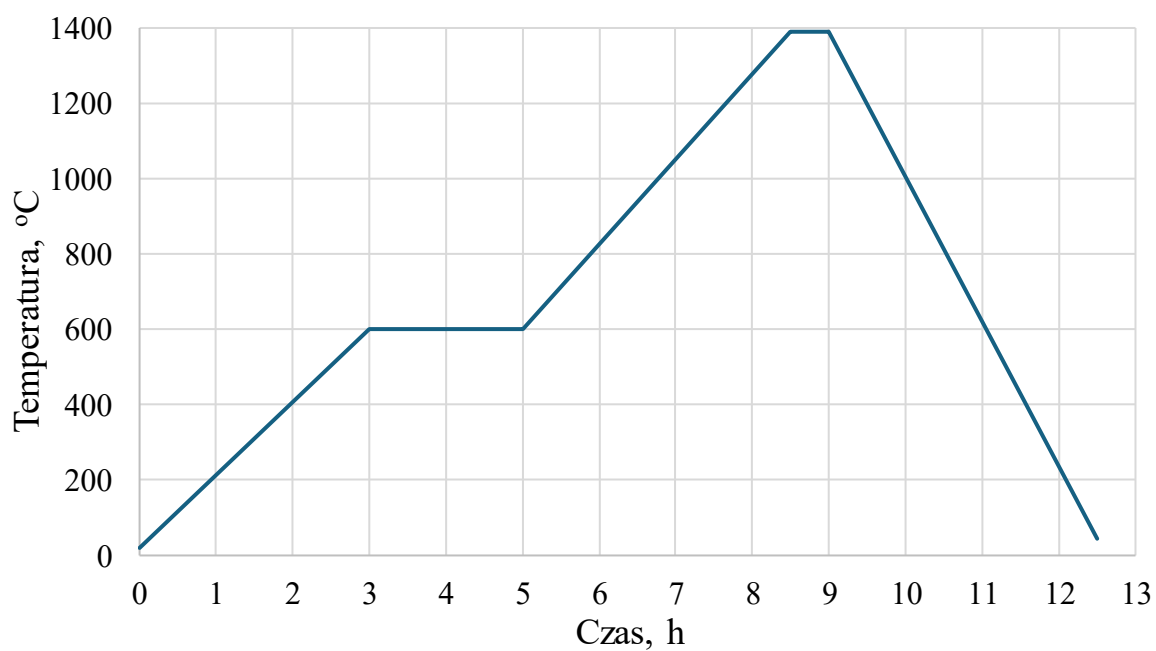
Rysunek 4.20. Krzywa spiekania próbek prasowanych oraz próbek z filamentu komercyjnego spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$.

Tabela 4.9. Zestawienie gęstości próbek prasowanych w wybranych temperaturach spiekania w atmosferze $N_2-10\%H_2$.

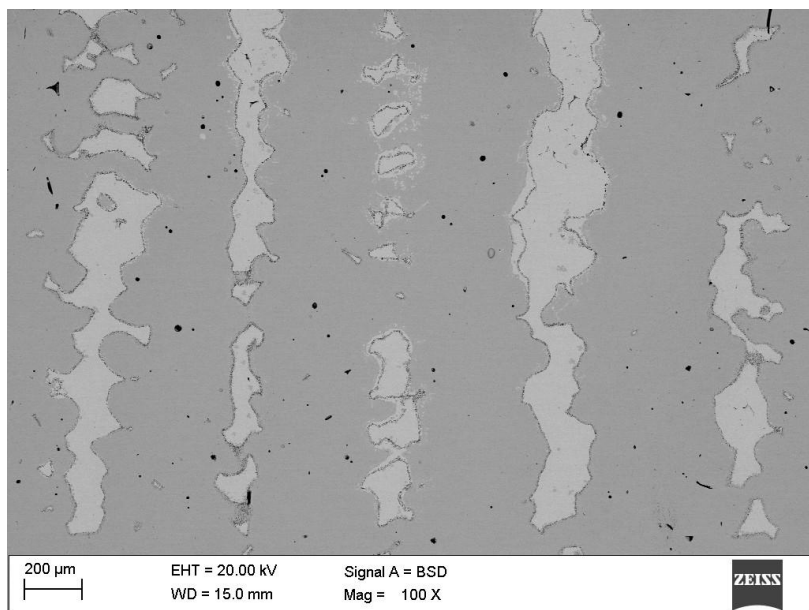
Temperatura, °C	Gęstość, g/cm ³
1380	6,89
1390	7,18
1400	7,25
1410	7,41
1420	7,44
1430	7,07

Tabela 4.10. Zestawienie gęstości próbek z filamentu komercyjnego w wybranych temperaturach spiekania w atmosferze $N_2-10\%H_2$.

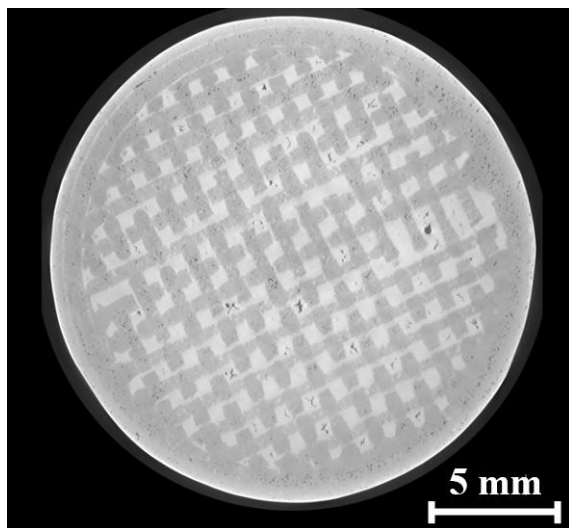
Temperatura, °C	Gęstość, g/cm ³
1370	7,04
1380	7,25
1390	7,33
1400	6,85



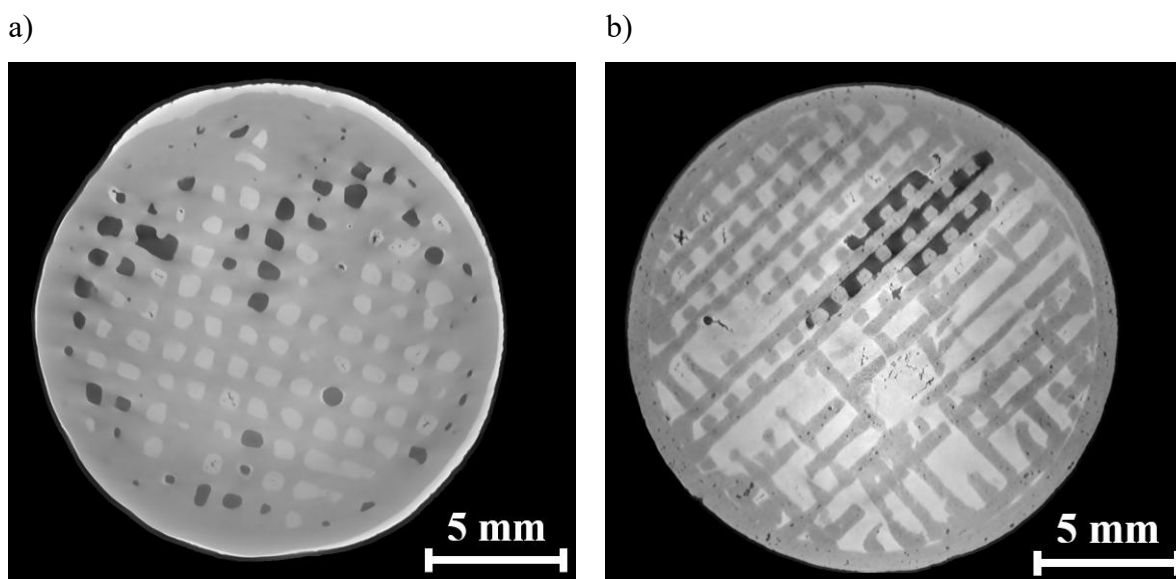
Rysunek 4.21. Schemat procesu spiekania próbek drukowanych z materiału komercyjnego oraz eksperymentalnego.



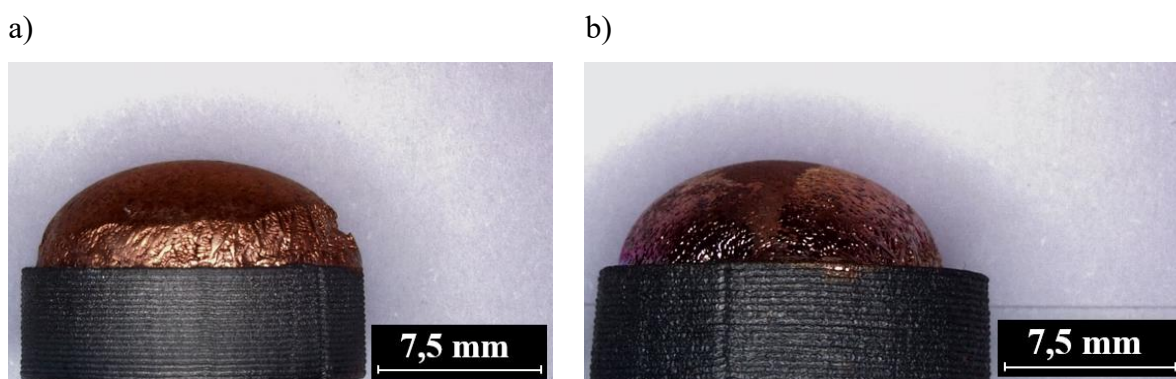
Rysunek 4.22. Struktura przekroju wzdłużnego próbki kompozytowej wykonanej z filamentu komercyjnego w atmosferze $N_2-10\%H_2$ infiltrowanej w autoklawie ciśnieniowym.



Rysunek 4.23. Struktura kompozytu stal - miedź po infiltracji w piecu rurowym w wysokiej próżni z tomografu komputerowego.



Rysunek 4.24. Struktura kompozytu stal- miedź po infiltracji w piecu rurowym w niskiej próżni z atmosferą a) N_2-H_2 b) $Ar-H_2$ z tomografu komputerowego.



Rysunek 4.25. Próbkę stali po nieudanej infiltracji w niskiej próżni w atmosferze: a) $Ar-10\%H_2$ b) $N_2-10\%H_2$.

4.3 Wyniki badań struktury i własności stali po spiekaniu

Wyniki badań powierzchni spieków stali uzyskane za pomocą mikroskopu cyfrowego Leica (rysunek 4.26) wskazują na brak widocznych defektów, takich jak pęknięcia lub delaminacje pomiędzy kolejnymi warstwami wydruku z filamentu komercyjnego. Również nie zauważono delaminacji pomiędzy ścieżkami na powierzchni druku. Charakterystyczną cechą badanych próbek jest równoległość ścieżek i ciągłość nanoszonego materiału, bez wyraźnych przerw, co świadczy o stabilnym wytłaczaniu bez zatykania głowicy podczas druku. Brak pęcherzy, pęknięć i deformacji na powierzchni próbek wskazuje na prawidłowy proces degradacji cieplnej oraz odpowiednie warunki spiekania. Zaobserwowana wysokość pojedynczej warstwy wynosi ok. 0,25 mm, co jest zgodne z założeniami procesu technologicznego (rysunek 4.26.b). Przy skurczu wynoszącym ok. 20% jak deklaruje producent, wysokość pojedynczej warstwy powinna wynosić ok. 0,24 mm. Badania wykazały występowanie dwóch typów nieciągłości, tj. porów lokalnych występujących w rejonach zmiany kierunku ścieżki druku (rysunek 4.26.c), co wynika z przyjętego sposobu drukowania, oraz drobnych porów pomiędzy ścieżkami (rysunek 4.26.d).

Spieki wykazały dobrą powtarzalność wymiarową w osiach X i Y. Należy jednak zauważyć, że skurcz w osi Z jest większy niż w pozostałych kierunkach, co wynika z oddziaływania grawitacyjnego oraz tarcia spiekane go materiału o podkładkę ceramiczną podczas skurczu w osiach X i Y. Materiał eksperymentalny wykazuje podobny skurcz jak materiał komercyjny, co znajduje potwierdzenie w wykonanych pomiarach (tabela 4.11). Największy skurcz zachodzi po spiekaniu w atmosferze $N_2-10\%H_2$, natomiast najmniejszy dla stali spiekanych w atmosferze $Ar-10\%H_2$. Brak defektów oraz wysoka powtarzalność wymiarowa świadczą o prawidłowym przebiegu procesu druku 3D, degradacji lepiszcza polimerowego oraz spiekania.

Gęstość materiałów oznaczono metodą hydrostatyczną, opartą na prawie Archimedesesa do pomiaru gęstości ciał stałych. W zależności od atmosfery spiekania wykazano możliwość zwiększenia gęstości spieków. Największą gęstość osiągnięto dla spieków ze stali z filamentu eksperymentalnego w atmosferze $N_2-10\%H_2$ ($7,5 \text{ g/cm}^3$), a najniższą dla materiału eksperymentalnego spiekane go w próżni ($7,02 \text{ g/cm}^3$). Zestawienie gęstości przedstawiono na rysunku 4.27.

Zgodnie z danymi literaturowymi najwyższa gęstość osiągnięta dla spieków stali X40CrMoV5-1 wytwarzanych z wykorzystaniem technologii przyrostowych wynosi $7,55 \text{ g/cm}^3$ [145]. Wyniki badań wykonanych w niniejszej pracy potwierdzają możliwość uzyskania porównywalnej gęstości względem innych metod przyrostowych poprzez zastosowanie atmosfery redukującej $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ [39].

Z tego względu wykonano analizę składu chemicznego w celu oceny ewentualnych zmian w zawartości pierwiastków wynikających z procesu spiekania. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4.12.

Zawartość węgla w spiekanych stalach mieści się w zakresie od 0,31 do 0,49%, przy czym wyższe wartości zaobserwowano w materiale eksperymentalnym. Badany materiał komercyjny i eksperymentalny nie odpowiada klasycznej stali X40CrMoV5-1 (wg normy EN ISO 4957), lecz charakteryzuje się podwyższoną średnią zawartością węgla, która wynosi odpowiednio 0,42 i 0,49%. Wyższe stężenia węgla w stalach spiekanych jest związane niewątpliwie z powstawaniem węgla resztkowego w procesie degradacji lepiszcza.

Lepiszcz filamentu komercyjnego składające się z PA12 oraz PET-G posiada łączny współczynnik zawartości węgla o wartości ok. 9%, co opisuje literatura, natomiast TPU zastosowane w filemencie eksperymentalnym ok. 15% [151].

Ponadto zaobserwowano wyższe stężenie węgla na powierzchni dolnej niż górnej zarówno w stali spiekanej otrzymanej z filamentu komercyjnego, jak i eksperymentalnego. Wyższe stężenie węgla w obszarze dolnym jest związane najprawdopodobniej z mniejszym przepływem mieszaniny gazów ochronnych podczas degradacji lepiszcza, stąd większy udział węgla resztkowego. Stosowane podkładki ceramiczne mimo porów otwartych stanowią przeszkodę podczas uwalniania się produktów gazowych powstających z degradowanego lepiszcza. Szczegółowe wyniki stężenia węgla oraz innych pierwiastków znajdujących się w stali przedstawiono w tabeli 4.12. Jak można zauważyć dla materiału komercyjnego spiekanego w próżni, $\text{Ar-}10\%\text{H}_2$ i $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ minimalne wartości stężenia węgla wynoszą odpowiednio 0,31%, a maksymalne 0,4%. W przypadku stali drukowanej z filamentu eksperymentalnego spiekanej w próżni, $\text{Ar-}10\%\text{H}_2$ i $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ minimalne wartości stężenia węgla wynoszą odpowiednio 0,39%, a maksymalne 0,49%.

W próbkach spiekanych w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ stwierdzono występowanie azotu o stężeniu od 0,30% do 0,74%. Zarówno w materiale komercyjnym jak i eksperymentalnym

większa ilość azotu występuje w górnej warstwie próbki. Może to być związane ze zwiększoną dostępnością górnej powierzchni próbki do atmosfery $N_2-10\%H_2$, podczas procesu spiekania.

Zawartość chromu, molibdenu, krzemu, fosforu oraz siarki w stalach z filamentu komercyjnego oraz eksperymentalnego mieści się w dopuszczalnym zakresie normy która określa skład chemiczny stali X40CrMoV5-1.

W ramach badań przygotowano również próbkę referencyjną wytworzoną metodą prasowania proszku stali X40CrMoV5-1 z dodatkiem parafiny. Analiza składu chemicznego wykazała że średnie stężenia węgla wynosi 0,24% wag. Zaobserwowano również analogiczną zależność dotyczącą zawartości azotu, jaką stwierdzono wcześniej w próbkach wytworzonych metodą przyrostową. Większe stężenie tego pierwiastka występowało w górnej części próbki (0,27%) w porównaniu do dolnej części (0,24%). Zawartości pozostałych pierwiastków mieściły się w zakresie wartości normy PN-EN ISO 4957:2018-09.

Pomiary zawartości węgla w proszkach stali z filamentu komercyjnego i eksperymentalnego po degradacji cieplnej w temperaturze 600°C, wykazały odpowiednio 0,79 oraz 0,86% zawartości węgla (tabela 4.13). Po wygrzewaniu w temperaturze końcowej wynoszącej 450°C udział węgla jest jeszcze większy co jest związane z niekompletną degradacją lepiszcza. Udział węgla w materiale komercyjnym i eksperymentalnym wynosi odpowiednio 1,01 i 1,26%. Udział węgla w proszku stali X40CrMoV5-1 wynosi 0,36%, natomiast po jego prasowaniu i spiekaniu spada do wartości 0,24%. Oznacza to, że zarówno w próbkach wytwarzanych przyrostowo, jak i formowanych przez prasowanie, nastąpiło odwęglenie podczas spiekania. Zgodnie z literaturą odwęglenie zachodzi podczas spiekania proszków stali w atmosferach zawierających wodór. W wysokiej temperaturze węgiel reaguje z tlenkami żelaza oraz tlenkami pierwiastków stopowych, takich jak chrom, mangan i krzem, prowadząc do ich karbotermicznej redukcji oraz jednoczesnego ubytku węgla. Powstający tlenek lub dwutlenek węgla w obecności wodoru przekształca się w metan co dodatkowo usuwa węgiel ze struktury stali [146]. Należy zauważyć, że w stalach spiekanych w atmosferze próżni również dochodzi do procesu odwęglenia. Badania wskazują, że w atmosferze próżni karbotermiczna redukcja tlenków rozpoczyna się w niższej temperaturze niż w innych atmosferach. Dodatkowo próżnia sprzyja odprowadzeniu lotnych produktów reakcji z materiału spiekane go co przyspiesza redukcję tlenków [147].

Najmniejszą porowatość uzyskano dla próbek spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$, która wynosi 6,2%, dla materiału komercyjnego i 5,52% dla eksperymentalnego. Średnia wielkość porów w materiale komercyjnym była znacznie mniejsza niż w materiale eksperymentalnym (odpowiednio 3,74 μm oraz 9,36 μm). W próżni porowatość wyniosła 7,26 i 9,25%, a w atmosferze $Ar-10\%H_2$, 8,26 i 9,92% odpowiednio dla materiałów komercyjnych i eksperymentalnych. Na rysunku 4.28 przedstawiono porowatą strukturę wytworzonych spieków.

Podczas badań składu fazowego przedstawionych na rysunkach 4.29, 4.30 oraz 4.31, zarówno w stali wytworzonej z filamentu komercyjnego oraz eksperymentalnego zidentyfikowano linie dyfrakcyjne pochodzące od fazy krystalicznej w położeniach kątowych oraz rozkładzie intensywności, charakterystycznym dla ferrytu α o sieci regularnej Im-3m. Najwyższą intensywność wykazuje główna linia w okolicach 52° , a obecność dodatkowych refleksów przy ok. 77° oraz $99,5^\circ$, potwierdza dominujący udział tej fazy w badanych stalach. Te linie dyfrakcyjne występują w stalach niezależnie od zastosowanej atmosfery spiekania.

W stalach spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$ zidentyfikowano refleksy w położeniach 44° , 49° , 75° i $91,5^\circ$ pochodzące od azotku chromu i wanadu $(Cr,V)N$ o sieci regularnej Fm-3m.

Dodatkowe fazy wydzielen zidentyfikowano w próbce z filamentu komercyjnego spiekanego w atmosferze $Ar-10\%H_2$. Występują linie o niższej intensywności, przypisywane węglikowi wanadu chromu typu $(V,Cr)C$ w pozycjach ok. 47° , 49° oraz 61° .

Badanie metodą XRD pozwala na identyfikację struktury krystalicznej z obszaru reprezentatywnego dla powierzchni próbki. Z tego względu silny sygnał pochodzący od osnowy może powodować, że refleksy od nielicznych faz węglikowych znajdujących się w badanych spiekach nie są widoczne. Dlatego również wykonano analizę struktury stali oraz obecnych w niej wydzielen z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego.

Badania mikrostruktury stali X40CrMoV5-1 z filamentu komercyjnego i eksperymentalnego udowodniły, że odpowiednio dobrana temperatura spiekania umożliwia wytwarzanie zagęszczonych spieków stali w technologii MFDM. Jednakże pomimo właściwych warunków procesu spiekania w mikrostrukturze spieków występują pory o wielkości od ok. 20 do 80 μm (rysunek 4.32). Analiza SEM wykazała regularne

rozmieszczenie porów, co wskazuje na ich związek z technologią wytwarzania spieków. Pory widoczne na przekroju poprzecznym do kierunku drukowania to generalnie kanały pomiędzy czterema stykającymi się ze sobą ścieżkami druku, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.33. Zgodnie z literaturą istotną rolę w procesie spiekania pełni liczba koordynacyjna każdego z poru. Niska liczba koordynacyjna świadczy o tym, że por jest otoczony małą liczbą granic o prawidłowej krzywiźnie oraz sprzyja anihilacji porów podczas spiekania. Wysoka liczba koordynacyjna oznacza, że występuje wiele płaszczyzn w otoczeniu poru, ponadto przez kinetyczne i geometryczne rozłożenie sił napędowych stabilizuje por i hamuje jego anihilację. Zależność pomiędzy ułożeniem ziaren, a liczbą koordynacyjną przedstawiono na rysunku 4.34. Ponadto na rysunku 4.35 przedstawiono jeden z porów, wokół którego znajduje się wiele płaszczyzn, co uniemożliwiło jego anihilację. Na podstawie powyższych zależności teoretycznych oraz analizy mikrostruktury przełomu próbki można przypuszczać, że brak anihilacji porów między ścieżkami druku wynika z kinetycznych mechanizmów spiekania [99].

Dalsza analiza mikrostruktury wykazała występowanie czterech typów wydzieleni w materiale z filamentu komercyjnego spiekany w atmosferze $N_2-10\%H_2$. Wydzielenia charakteryzują się kształtem podłużnym, prostokątnym, globularnym oraz krzyżowym. Podłużne wydzielenia charakteryzują się średnią długością $5,55\ \mu m$ i szerokością $0,69\ \mu m$, zgodnie z analizą spektroskopii dyspersyjnej energii (EDS) charakteryzują się obecnością wanadu, azotu oraz chromu (rysunek 4.36).

Prostokątne wydzielenia, o przeciętnych wymiarach $8,28 \cdot 2,09\ \mu m$ i powierzchni $17,34\ \mu m^2$, charakteryzują się składem chemicznym potwierdzającym dominującą obecność wanadu i azotu, z niewielkim udziałem węgla (rysunek 4.37). Podobny skład występuje w wydzieleniach krzyżowych, o wymiarach około $0,7 \cdot 0,6\ \mu m$, zawierają wanad, azot oraz węgiel (rysunek 4.38). Wydzielenia owalne mają mniejsze rozmiary, około $1,2\ \mu m$, a ich skład chemiczny obejmuje węgiel, wanad, chrom oraz żelazo. Jednakże duża zawartość żelaza w analizie może być wynikiem przenika sygnału tego pierwiastka z osnowy. W materiale eksperymentalnym spiekany w atmosferze $N_2-10\%H_2$ zidentyfikowano dwa typy wydzieleni, podłużne oraz prostokątne. Podłużne wydzielenia osiągają nieco większe rozmiary (ok. $8 \cdot 1\ \mu m$) niż w materiale komercyjnym. Analiza EDS wskazuje na ich skład oparty na wysokiej zawartości wanadu, przy obecności azotu oraz węgla (rysunek 4.39.b). Prostokątne wydzielenia, cechują się mniejszymi wymiarami (ok. $2,7 \cdot 1,4\ \mu m$) i podobnym składem

chemicznym, w którym dominującą rolę pełni wanad, azot oraz węgiel (rysunek 4.40.b). Należy zauważyć, że kształt wydzielen jest nie tylko determinowany przez zawartość pojedynczych pierwiastków w składzie chemicznym ale również przez ich ilość. Zgodnie z analizą EDS zarówno w materiale komercyjnym jak i materiale eksperymentalnym wydzielania prostokątne zawierają wysoką zawartość wanadu między (70-80% wag.), natomiast wydzielania podłużne charakteryzują się niższą zawartością wanadu (35-50% wag. w materiale komercyjnym oraz 15-45% wag. w materiale eksperymentalnym).

W materiale komercyjnym spiekany w atmosferze ochronnej Ar-10%H₂ zaobserwowano wydzielania o ograniczonej różnorodności morfologicznej. Występowały one głównie w formie cząstek podłużnych oraz sferycznych, natomiast bardziej złożone kształty, takie jak wydzielania prostokątne czy krzyżowe, nie zostały zaobserwowane. Podłużne wydzielania, o średniej długości 4,61 μm, charakteryzowały się podwyższoną zawartością węgla oraz wanadu (rysunek 4.41).

W materiale eksperymentalnym spiekany w atmosferze Ar-10%H₂ wyróżniono jedynie podłużne wydzielania. Wydzielania te stanowiły dominującą formę, osiągały średnią długość ponad 6 μm przy znacznie mniejszej szerokości, co nadawało im wyraźnie wydłużony charakter. Analiza EDS wykazała obecność takich pierwiastków jak węgiel, wanad i chrom, (rysunek 4.42 i 4.43).

W stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze Ar-10%H₂ dominują wydzielania podłużne oraz sferyczne, a w materiale eksperymentalnym ich rozkład jest mniej zróżnicowany pod względem kształtu. Szczególnie wyraźna jest obecność licznych faz wzbogaconych w wanad i węgiel w materiale komercyjnym, co może istotnie wpływać na potencjalne właściwości mechaniczne.

W materiale komercyjnym spiekany w próżni zaobserwowano stosunkowo nieliczne i niewielkie wydzielania o ograniczonej różnorodności morfologicznej. Dominującą formę stanowiły podłużne fazy, o średniej długości 1,88 μm i szerokości 0,48 μm. Analiza EDS wykazała obecność węgla, wanadu oraz molibdenu, co sugeruje tworzenie złożonych węglików stopowych (rysunek 4.44.b). Oprócz nich zarejestrowano także wydzielania sferyczne, o średnich wymiarach 0,68 μm, charakteryzujące się zawyżoną zawartością węgla i wanadu (rysunek 4.44.c).

W materiale eksperymentalnym spiekany w próżni odnotowano natomiast wydzielania o wyraźnie podłużnej morfologii (rysunek 4.45.a), osiągające znacznie większe rozmiary niż w stali z filamentu komercyjnego (średnia długość 12,46 μm , szerokość 1,56 μm). Analiza chemiczna ujawniła wysoką koncentrację pierwiastków stopowych, między innymi wanadu, węgla, molibdenu oraz chromu (rysunek 4.45.b).

Podsumowując w badanych próbkach dominują wydzielania podłużne identyfikowane jako azotki wanadu oraz węgliki chromu i wanadu. Morfologia oraz rozmieszczenie tych cząstek wskazują, że większość z nich formuje się wzdłuż granic ziaren (rysunek 4.45).

Stale spiekane w atmosferze Ar-10% H_2 oraz próżni wytworzone z komercyjnego filamentu wykazują wyższą średnią powierzchnię wydzieleni ale niższą sumaryczną powierzchnię w porównaniu z materiałem uzyskanym z filamentu eksperymentalnego. Analizę powierzchni wydzieleni wykonano na podstawie obrazów z mikroskopu SEM. Różnica ta wynika z podwyższonej zawartości węgla w stali z filamentu eksperymentalnego.

Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej badanych materiałów przedstawiono w tabeli 4.14. Najwyższe wartości odnotowano dla próbek spiekanych w atmosferze argonu: $1,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla materiału eksperymentalnego oraz $1,76 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ dla materiału komercyjnego. Najniższe wartości uzyskano dla próbek spiekanych w atmosferze próżni, odpowiednio $1,43 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (materiał eksperymentalny) oraz $1,50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (materiał komercyjny). Wartości pośrednie uzyskano dla próbek spiekanych w atmosferze mieszaniny N_2 -10% H_2 : $1,57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ dla materiału eksperymentalnego oraz $1,59 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ dla materiału komercyjnego.

W celach porównawczych wytworzono próbki referencyjne metodą prasowania proszków, które spiekano w atmosferze N_2 -10% H_2 , analogicznie do materiałów wytworzonych metodą przyrostową. Ta metoda formowania zapewnia większe zagęszczenie spieków bez dodatkowych porów w postaci kanałów wynikających z drukowania 3D. Pomiar dyfuzyjności cieplnej próbek prasowanych dał wynik na poziomie $9,23 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, natomiast pomiar próbek ze stali komercyjnej spiekanej również w atmosferze N_2 -10% H_2 charakteryzowały się wartością $9,02 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ (tabela 4.15). Wartość dla stali prasowanej jest o 2,3% wyższa od średniej dyfuzyjności charakteryzującej lito-porowate materiały wytworzone metodą przyrostową w tej samej atmosferze, co wskazuje na przewagę technologii prasowania pod względem efektywności termicznej.

Zgodnie z literaturą, pomiary dyfuzyjności cieplnej metodą Parkera wymagają stosowania próbek o porównywalnej geometrii, ponieważ różnice w grubości i średnicy próbki mogą prowadzić do odmiennych wyników. Zmiana grubości i średnicy próbki może powodować istotne różnice w wartościach dyfuzyjności, wynikające z różnego poziomu strat ciepła przez ścianki boczne, co podkreśla konieczność stosowania próbek o jednakowej geometrii [148].

W związku z tym, że próbki prasowane wytwarzano przy użyciu matrycy o średnicy 25mm, przygotowano również próbkę o identycznych wymiarach metodą przyrostową. Zapewniło to porównywalność wyników dyfuzyjności cieplnej i wyeliminowało wpływ geometrii próbki.

Wyniki badań mikrotwardości wykazały, że najwyższą średnią mikrotwardość uzyskano dla stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$, osiągając wartość 745 HV. Tendencję tą również zaobserwowano w pomiarach stali z filamentu komercyjnego spiekanej w tej samej atmosferze, jednak jej mikrotwardość była niższa i wyniosła 731 HV. Stale spiekane w atmosferze $Ar-10\%H_2$ wykazały mniejszą mikrotwardość, stal komercyjna osiągnęła średnią wartość 575 HV, a eksperymentalna 600 HV. Zależności tej nie zaobserwowano w pomiarach stali spiekanej w próżni. W tym przypadku mikrotwardość stali z filamentu komercyjnego była wyższa niż eksperymentalnej i wynosiła odpowiednio 599 i 581 HV. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 4.16.

Zgodnie z literaturą, mikrotwardość stali H13 wytworzonej metodą MFDm i spiekanej w czystym argonie wynosi 550HV [149]. Wartość ta jest niższa od rezultatów uzyskanych w przeprowadzonych pomiarach na próbkach spiekanych w atmosferze $Ar-10\%H_2$. Ponadto badane próbki charakteryzują się wyższą mikrotwardością niż H13 wytworzona metodą SLM. W artykule dotyczącym mikrostruktury i własności mechanicznych stali H13 wytworzonej metodą SLM próbki charakteryzowały się największą mikrotwardością wynoszącą 561 HV [150].

Wyniki statycznej próby rozciągania przedstawiono na rysunku 4.46 i 4.47. Średnia wytrzymałość na rozciąganie stali komercyjnej spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$ wyniosła 884,76MPa. Średnie wartości wydłużenia względnego (8,68%) oraz przewężenia (7,22%) świadczą o umiarkowanej plastyczności materiału. Naprężenie rozrywające dla każdej próbki było bardzo zbliżone do wartości wytrzymałości na rozciąganie. Krzywe naprężenie-

odkształcenie odpowiadają materiałom metalowym o ograniczonej zdolności do odkształceń plastycznych, z dominantą odkształceń sprężysto-plastycznych, bez wyraźnego odcinka płynięcia. Materiał łączy zatem wysoką wytrzymałość na rozciąganie z umiarkowaną plastycznością. Wartości modułu Younga dla badanych próbek wyniosła od 165 MPa do 300 MPa. Materiał komercyjny spiekany w atmosferze Ar-10%H₂ również nie wykazał wyraźnej granicy plastyczności. Maksymalną wytrzymałość na rozciąganie jaką uzyskano dla tego materiału wyniosła 910,46 MPa, natomiast minimalna wartość wyniosła 799,09 MPa. Wydłużenie względne mieściło się w przedziale 9,3-10,1%, a przewężenie wynosiło ok. 5-6%. Wyniki te wskazują na dobrą i powtarzalną zdolność materiału do równomiernego odkształcania plastycznego, przy jednocześnie znacząco ograniczonej ciągliwości. Krzywe naprężenie-odkształcenie mają charakter typowy dla metali o odkształceniach sprężysto-plastycznych. Średnia wartość modułu Younga dla badanych próbek wyniosła 286,54 MPa.

Wyniki badania tego materiału spiekanego w próżni wykazały, że najwyższa wytrzymałość na rozciąganie wynosi 1003,68, a najniższa 832,14 MPa. Niską plastyczność materiału potwierdzają niewielkie wartości wydłużenia względnego wynoszące 2,2-2,5% oraz brak przewężenia. Przebieg krzywych naprężenie-odkształcenie jest typowy dla materiałów kruchych. po osiągnięciu naprężenia maksymalnego następuje gwałtowne zerwanie, bez widocznego etapu płynięcia. Średni moduł Younga dla badanych próbek wyniósł 1384,43 MPa.

Stal eksperymentalna spiekana w atmosferze N₂-10%H₂ charakteryzuje się wysoką średnią wytrzymałością na rozciąganie, wynoszącą 952,45 MPa. Zaobserwowano znaczne odkształcenie plastyczne o czym świadczy średnia wartość wydłużenia względnego wynosząca 19% oraz przewężenia o wartości 10%. Krzywe rozciągania mają przebieg typowy dla materiałów metalicznych o dobrej zdolności do odkształceń plastycznych z dominacją odkształceń sprężysto-plastycznych, lecz bez wyraźnego odcinka płynięcia. Zakres wartości modułu Younga wyniósł od 180 do 300 MPa w zależności od badanej próbki.

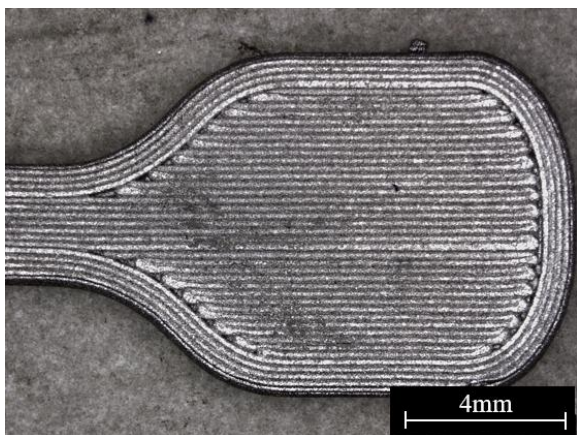
Analiza wyników statycznej próby rozciągania próbek ze stali z filamentu eksperymentalnego spiekanych w atmosferze Ar-10%H₂ wykazała zróżnicowanie ich właściwości wytrzymałościowych. Najwyższą wytrzymałość odnotowano o wartości 808,65 MPa, a najniższą o wartości 616,79 MPa. Średnia wartość modułu Younga dla badanych próbek wyniosła 159,49 MPa.

Próbki wykonane tej samej stali spiekanej w próżni wykazały średnią wytrzymałość na rozciąganie na poziomie około 650 MPa, co stanowi wartość niższą w porównaniu ze stalą komercyjną spiekaną w analogicznych warunkach. Materiał cechował się bardzo niskim wydłużeniem względnym (1,3-1,7%), co jest typowe dla materiałów spiekanych o znaczącej porowatości i ograniczonej zdolności do odkształceń plastycznych. Przebieg krzywych rozciągania wskazuje na ich kruchość, po krótkim odcinku sprężystym następowało gwałtowne zerwanie bez wyraźnego uplastycznienia. Brak przewężenia potwierdza, że odkształcenie było równomierne aż do momentu zerwania bez lokalnego zwężenia próbki. Moduł Younga dla badanych próbek wyniósł 1291,77 MPa.

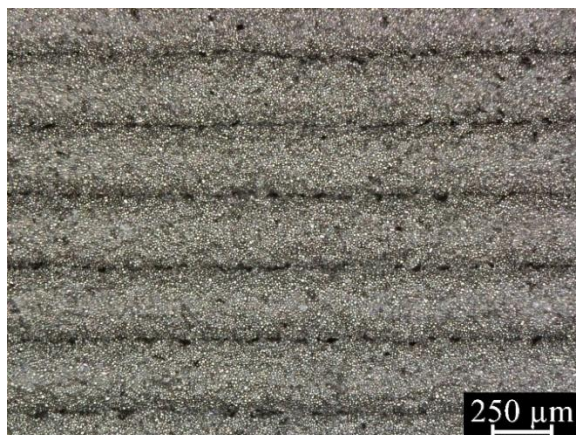
Wysoka wartość modułu Younga dla próbek spiekanych w próżni świadczy o znacznej sztywności materiału i jego dużej odporności na odkształcenia sprężyste w początkowym zakresie obciążenia. Jednocześnie obserwowana niższa wartość wytrzymałości na rozciąganie wskazuje na organiczną zdolność materiału do przenoszenia obciążeń. Taka charakterystyka mechaniczna jest typowa dla materiałów o podwyższonej kruchości [151].

Atlas zdjęć, rysunków i tablic do rozdziału 4.3

a)



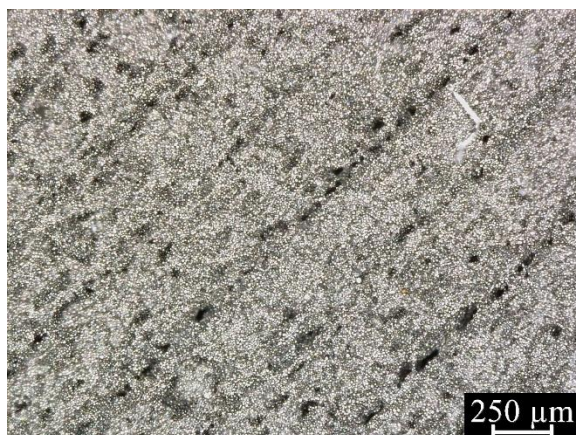
b)



c)



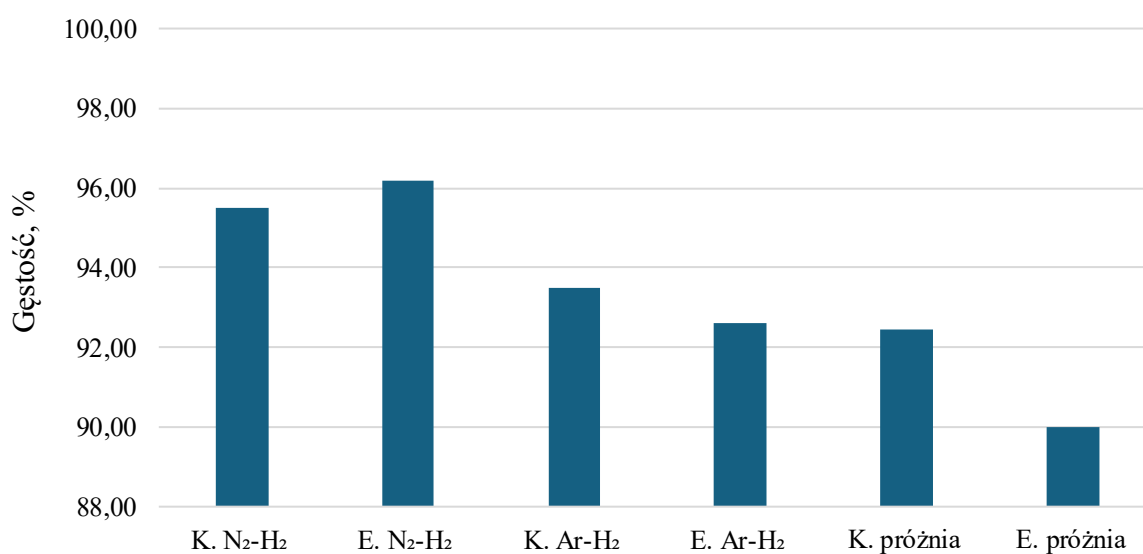
d)



Rysunek 4.26. Powierzchnia spieków materiału komercyjnego spiekanego w atmosferze $N_2-10\%H_2$, a) powierzchnia górna próbki do statycznej próby rozciągania, x10 b) powierzchnia boczna próbki do statycznej próby rozciągania, x80 c) powierzchnia górna próbki typu "belka" x20, d) powierzchnia górna próbki typu "belka", x80.

Tabela 4.11. Zestawienie danych dotyczących skurczu materiału komercyjnego oraz eksperymentalnego po procesie spiekania.

Skurcz % w osi	Materiał komercyjny			Materiał eksperymentalny		
	N ₂ -H ₂	Ar-H ₂	próżnia	N ₂ -H ₂	Ar-H ₂	próżnia
X	13,34	13,06	13,65	15,01	13,85	15,90
Y	15,03	12,73	14,64	13,09	14,12	14,91
Z	20,67	19,11	20,22	20,56	19,22	21,11



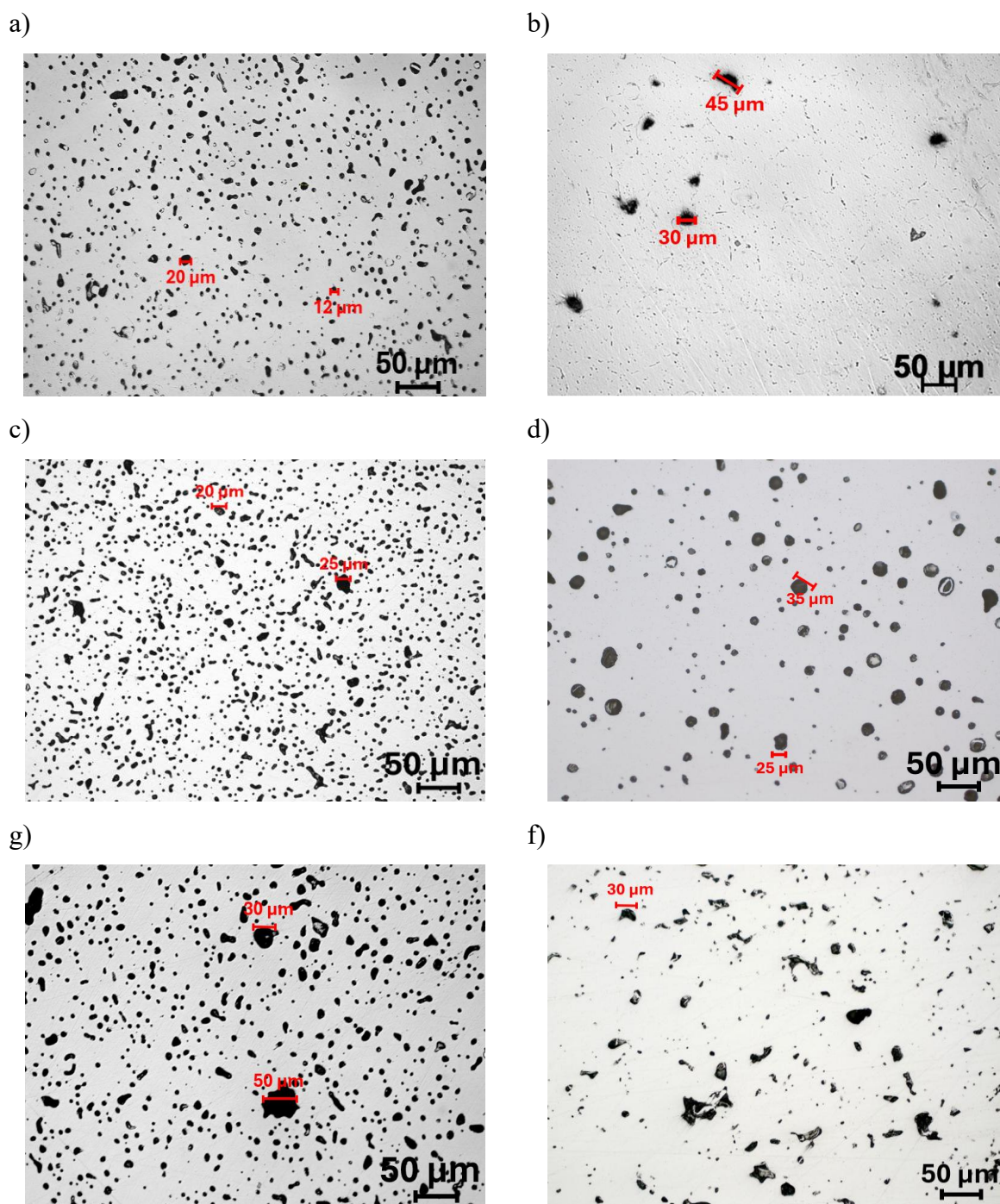
Rysunek 4.27. Zestawienie średnich gęstości spieków stali, E - stali z filamentu eksperymentalnego, K - stali z filamentu komercyjnego.

Tabela 4.12. Skład chemiczny stali badany w spektrometrze iskrowy Arun 10, K - stal z filamentu komercyjnego, E - stal z filamentu eksperymentalnego, P - próbka prasowana.

Materiał	Atmosfera	Orient.	Fe	C	Cr	Mo	V	Si	P	Mn	S	N
K	Ar-H ₂	Górna	90,2	0,39	5,54	1,27	1,25	0,91	0,02	0,43	0,02	-
		Dolna	90,7	0,40	5,19	1,21	1,24	0,99	0,03	0,33	0,01	-
	N ₂ -H ₂	Górna	90,2	0,31	5,3	1,26	0,98	0,91	0,01	0,31	0,01	0,74
		Dolna	90,4	0,33	5,38	1,21	1,19	0,85	0,01	0,3	0,01	0,33
	próżnia	Górna	90,3	0,35	5,44	1,31	1,19	1,04	0,01	0,36	0,01	-
		Dolna	90,3	0,40	4,31	1,52	1,62	1,81	0,02	0,3	0,01	-
E	Ar-H ₂	Górna	90,5	0,39	5,44	1,32	1,2	0,83	0,01	0,31	0,01	-
		Dolna	90,7	0,49	5,32	1,22	1,1	0,85	0,01	0,31	0,01	-
	N ₂ -H ₂	Górna	90	0,45	5,51	1,39	1,36	0,87	0,02	0,4	0,01	0,3
		Dolna	90,4	0,46	5,3	1,38	1,21	0,92	0,02	0,32	0,01	0,32
	próżnia	Górna	90,4	0,47	4,96	1,11	1,58	1,33	0,02	0,24	0,01	-
		Dolna	90,5	0,48	5,15	1,44	1,14	1,14	0,02	0,24	0,01	-
P	N ₂ -H ₂	Górna	90,1	0,24	5,3	0,98	1,29	1,6	0,01	0,26	0,01	0,27
		Dolna	90,1	0,24	5,3	1	1,32	1,55	0,01	0,25	0,01	0,24
Norma dla stali H13			Reszta	0,32-0,45	4,7-5,5	1,1-1,75	0,8-1,2	0,8-1,2	<0,03	0,2-0,6	0,03	-
Norma dla stali X40CrMoV5-1			Reszta	0,36-0,42	4,8-5,5	1,1-1,75	0,8-1,2	0,8-1,2	<0,03	0,25-0,50	0,03	-
Proszek stali X40CrMoV5-1			Reszta	0,36	5,35	1,27	1,02	1,07	0,014	0,43	0,01	-

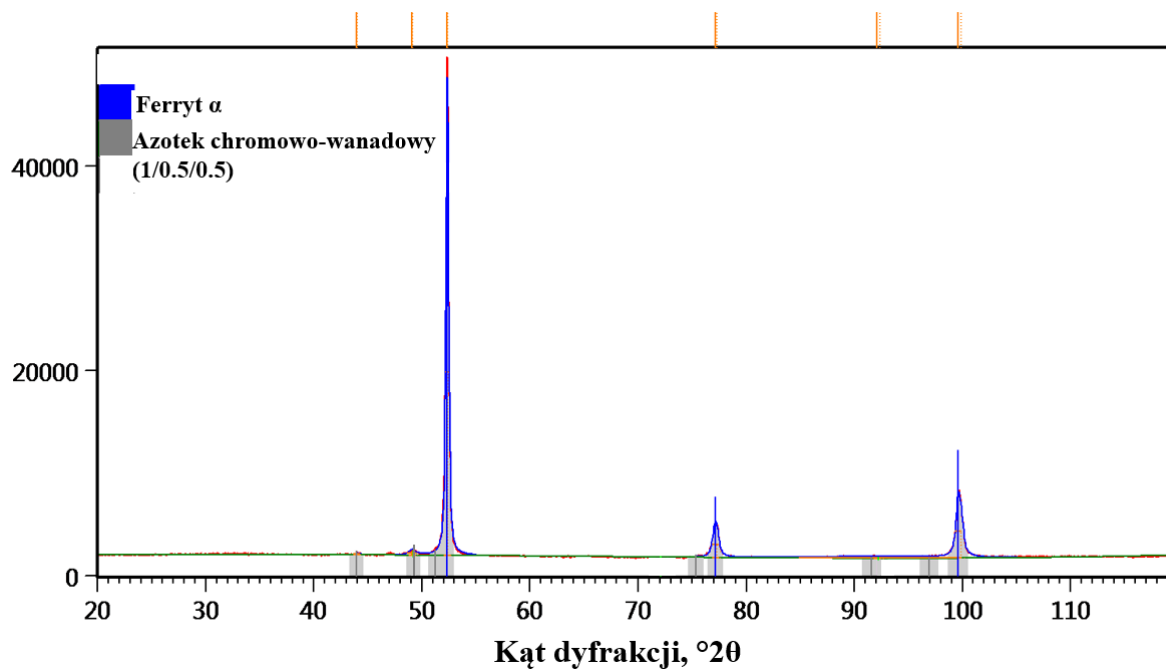
Tabela 4.13. Wyniki pomiaru zawartości węgla w proszkach stali po degradacji cieplnej.

Udział masowy węgla w proszku, % wag.				
Nr	Materiał komercyjny		Materiał eksperymentalny	
	600°C	450°C	600°C	450°C
1	0,78	1,01	0,89	1,26
2	0,79	1,01	0,85	1,24
3	0,79	1,00	0,86	1,28
średnia	0,79	1,01	0,87	1,26

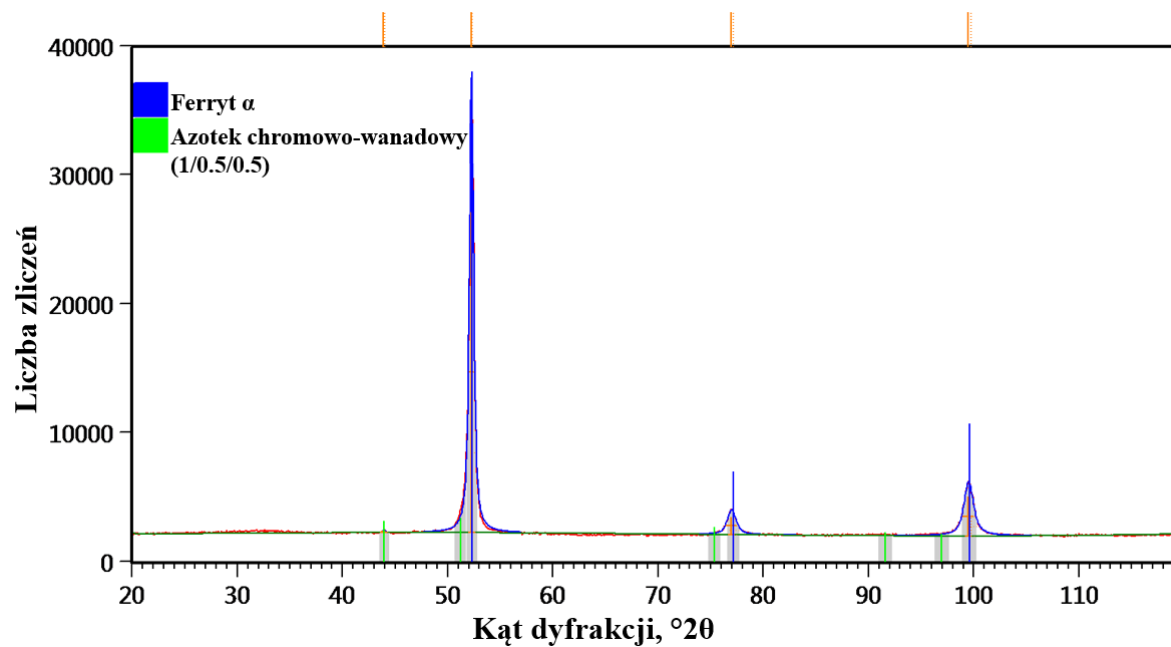


Rysunek 4.28. Struktura spieków stali wytworzonych metodą przyrostową, mikroskop świetlny, x200, a) stal z filamentu komercyjnego at. N_2 -10% H_2 , b) stal z filamentu eksperymentalnego at. N_2 -10% H_2 , c) stal z filamentu komercyjnego at. Ar-10% H_2 , b) stal z filamentu eksperymentalnego at. Ar-10% H_2 e) stal z filamentu komercyjnego próżnia, b) stal z filamentu eksperymentalnego próżnia.

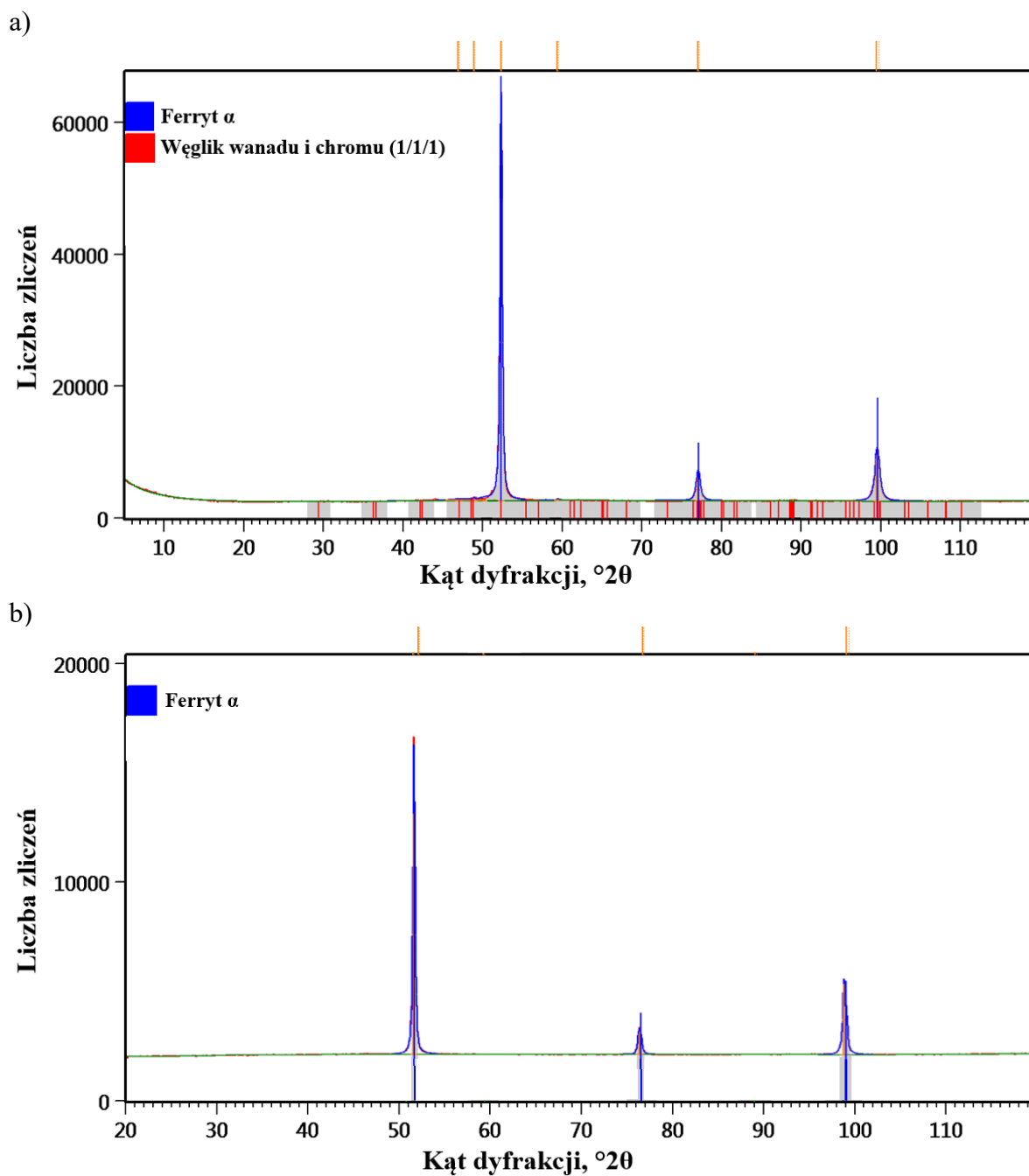
a)



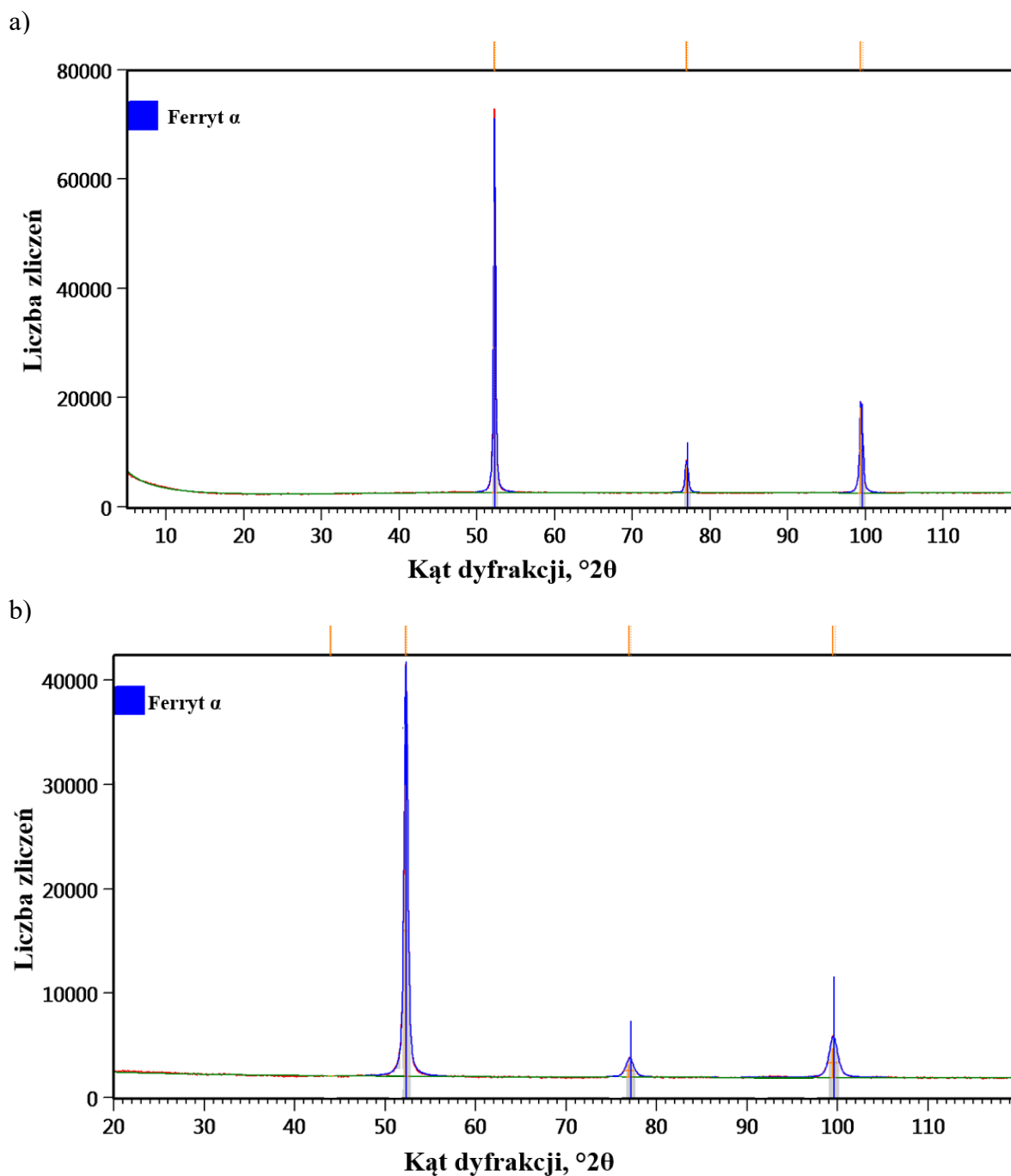
b)



Rysunek 4.29. Dyfraktogramy rentgenowskie stali spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$, a) stal z filamentu komercyjnego b) stal z filamentu eksperymentalnego.

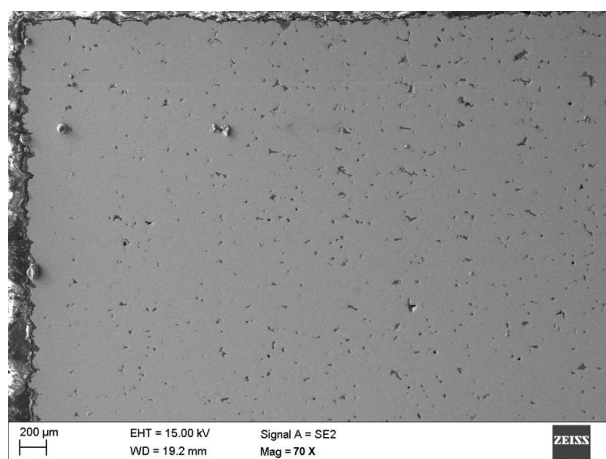


Rysunek 4.30. Dyfraktogramy rentgenowskie stali spiekanych w atmosferze Ar-10% H_2 , a) stal z filamentu komercyjnego b) stal z filamentu eksperymentalnego.

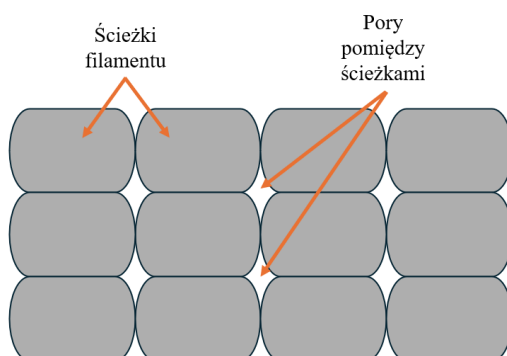


Rysunek 4.31. Dyfraktogramy rentgenowskie stali spiekanych w próżni a) stal z filamentu komercyjnego b) stal z filamentu eksperymentalnego.

a)

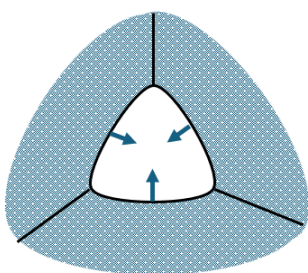


Rysunek 4.32. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze $N_2+10\%H_2$, a) struktura przekroju poprzecznego, b) przykład poru o wysokiej liczbie koordynacyjnej.

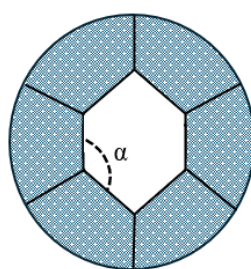


Rysunek 4.33. Schemat przekroju poprzecznego wydruku w technologii Metal FDM [152].

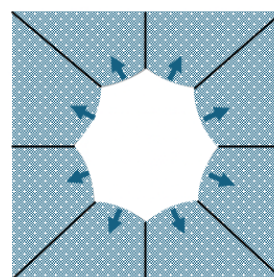
a)



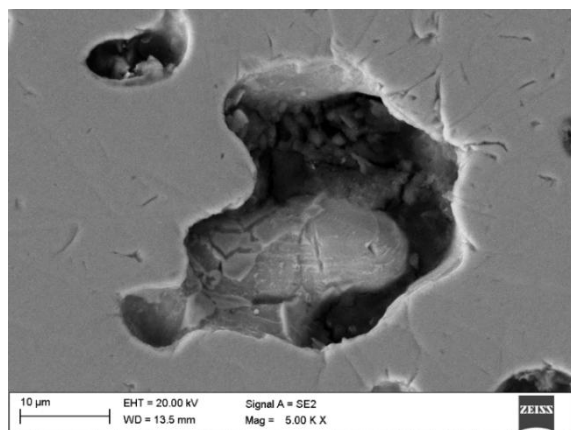
b)



c)

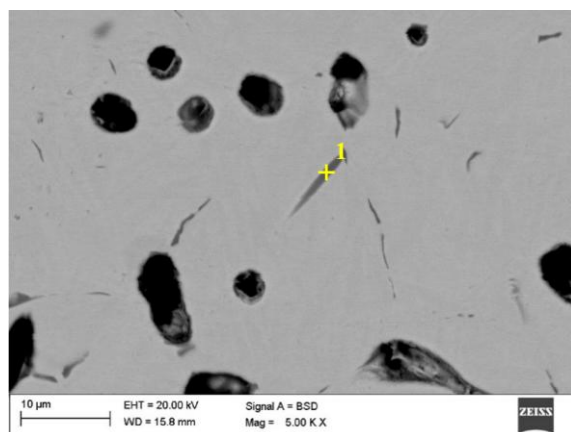


Rysunek 4.34. Schemat dwuwymiarowy porów otoczonych przez ziarna, a) Przykład układu o niskiej liczbie koordynacyjnej ($LK=3$), b) Przykład układu o pośredniej liczbie koordynacyjnej, kąt $\alpha = 120^\circ$, c) Przykład układu o wysokiej liczbie koordynacyjnej ($LK=9$) [99].

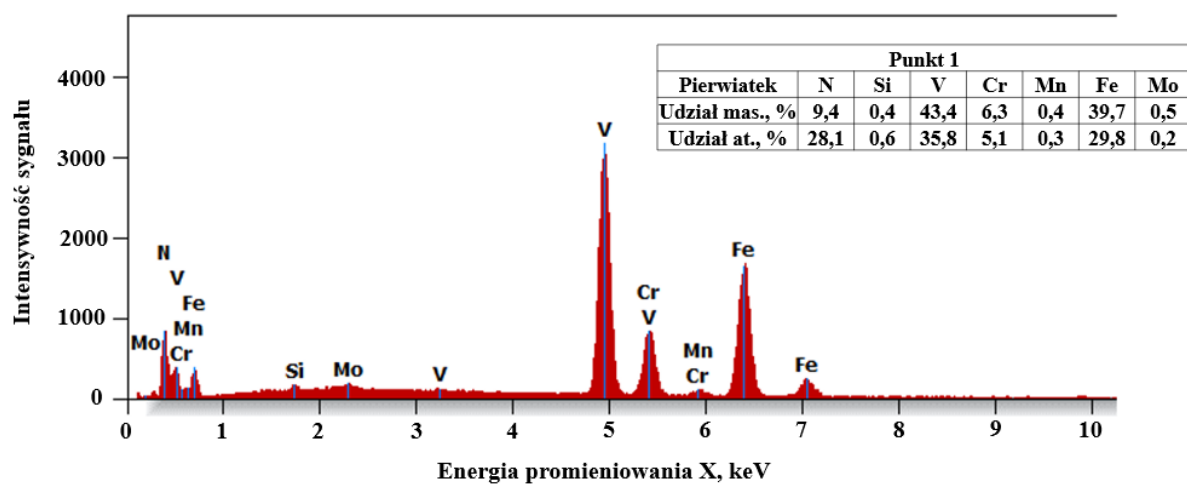


Rysunek 4.35. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$, przykład poru o wysokiej liczbie koordynacyjnej.

a)

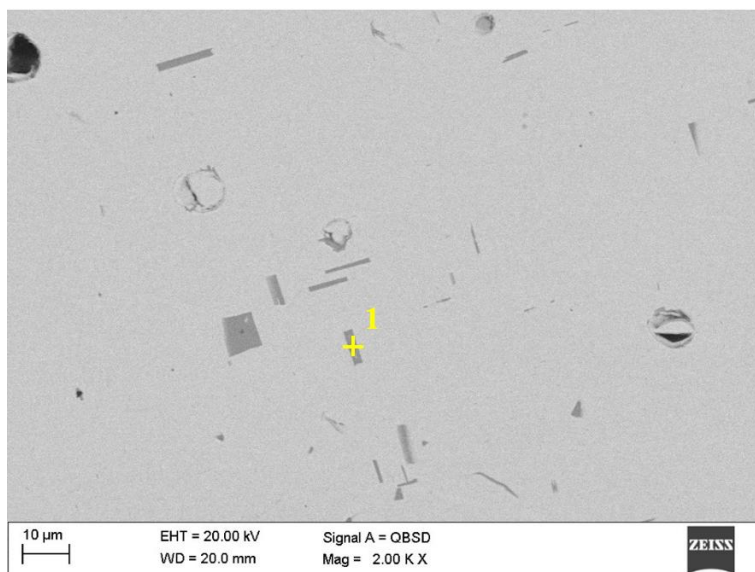


b)

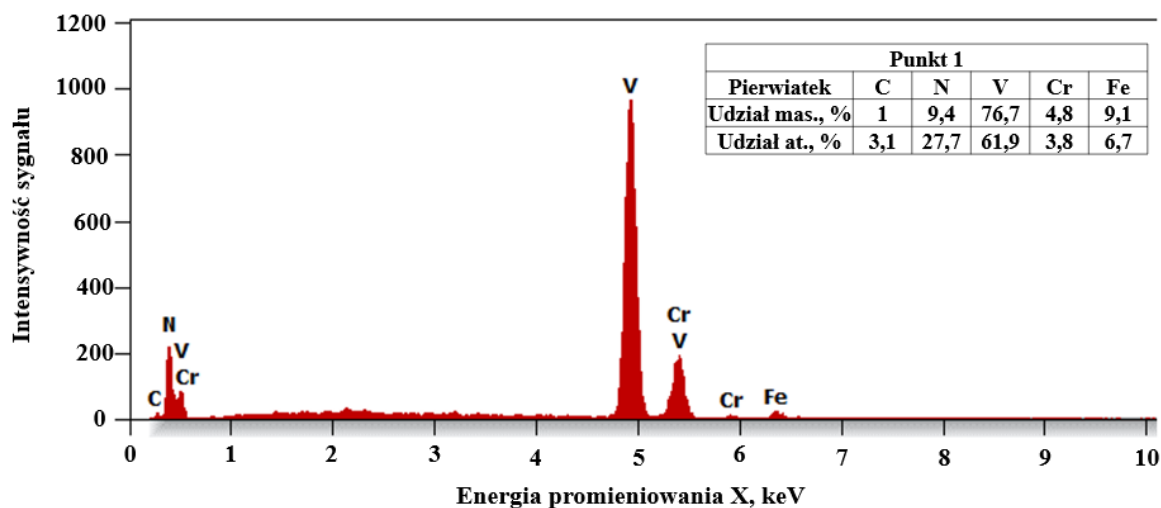


Rysunek 4.36. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$
b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

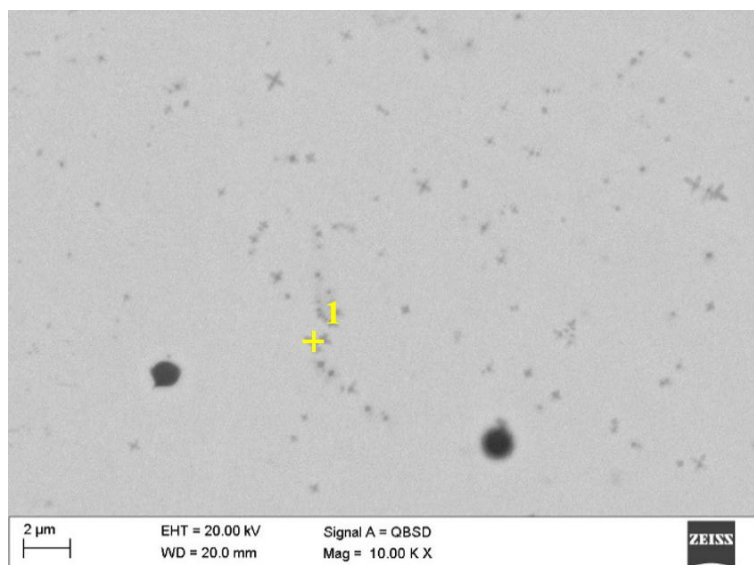


b)

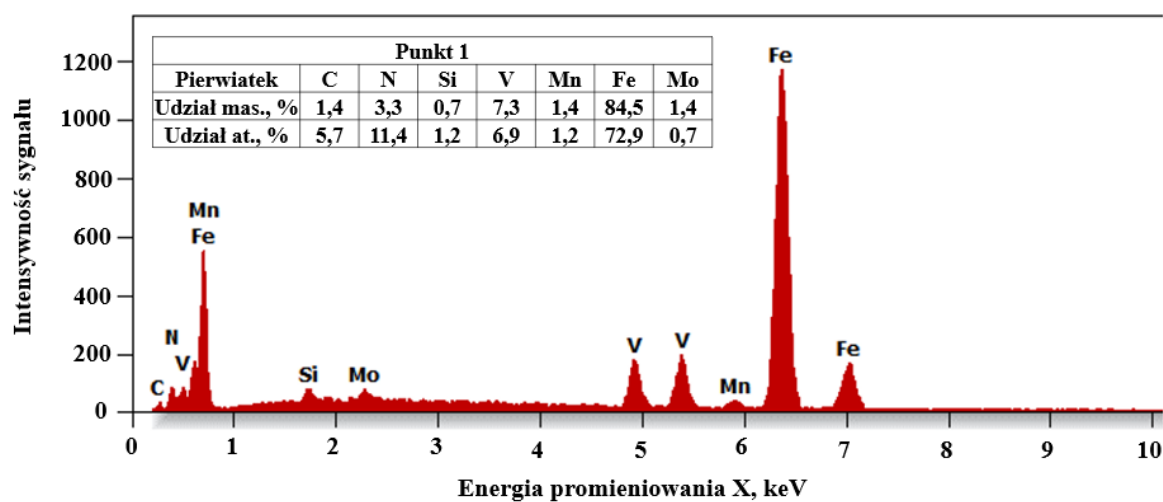


Rysunek 4.37. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$
b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

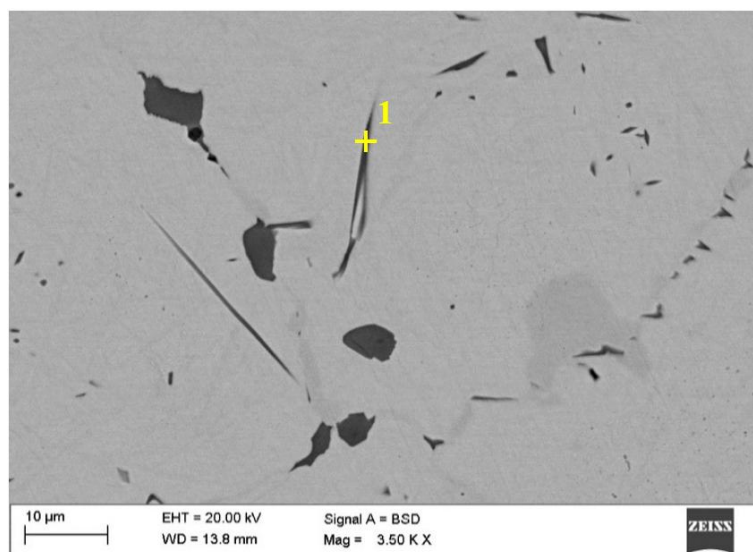


b)

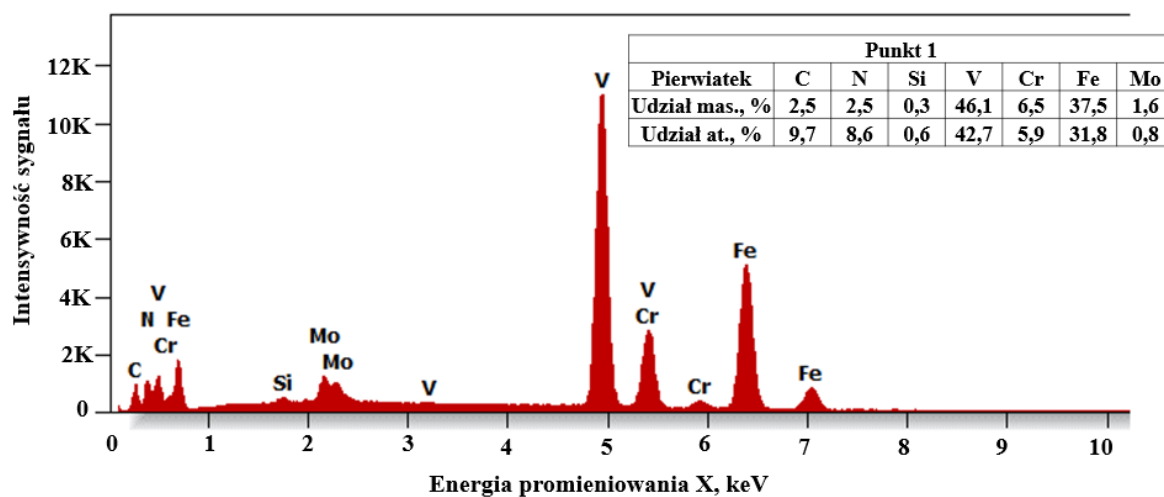


Rysunek 4.38. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$
b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

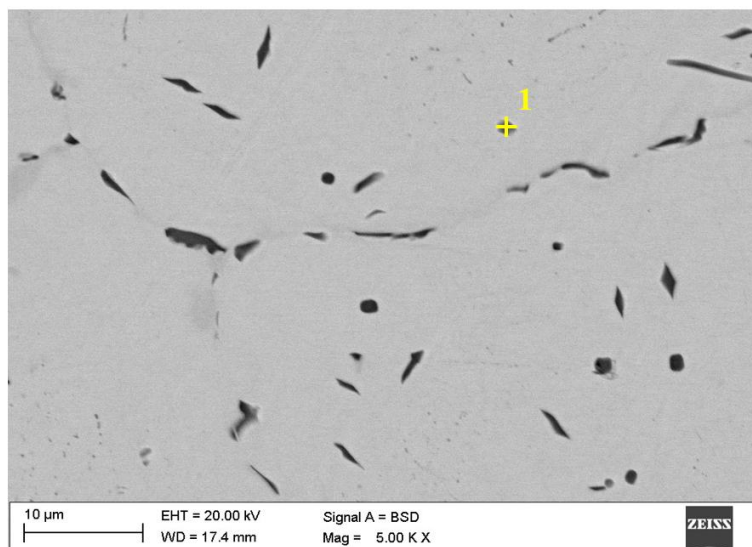


b)

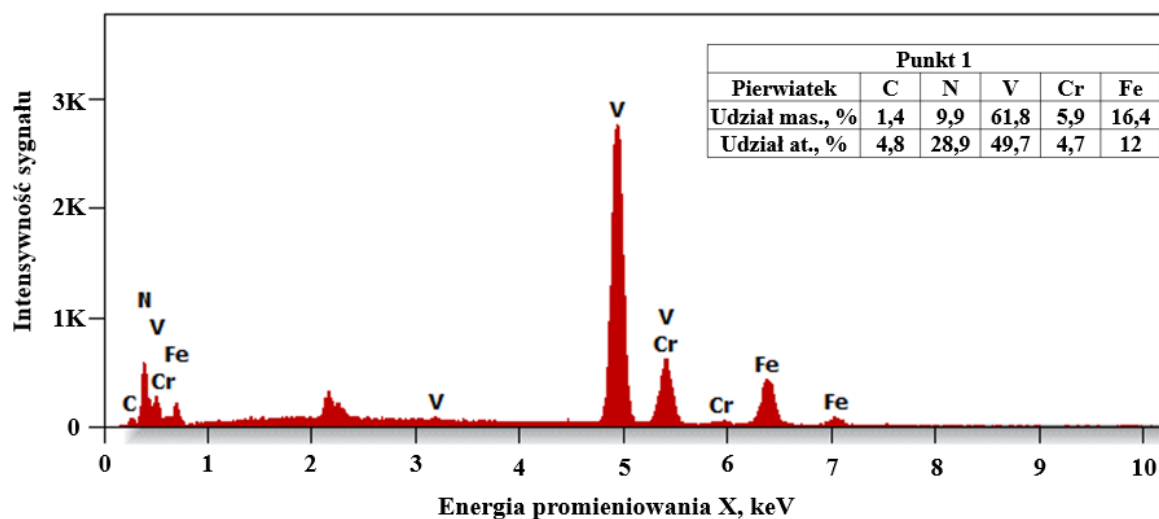


Rysunek 4.39. Struktura stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$ b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

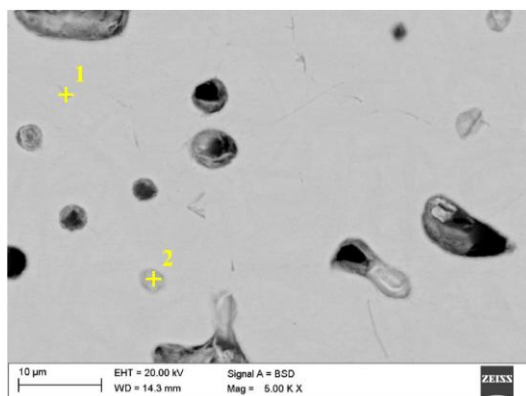


b)

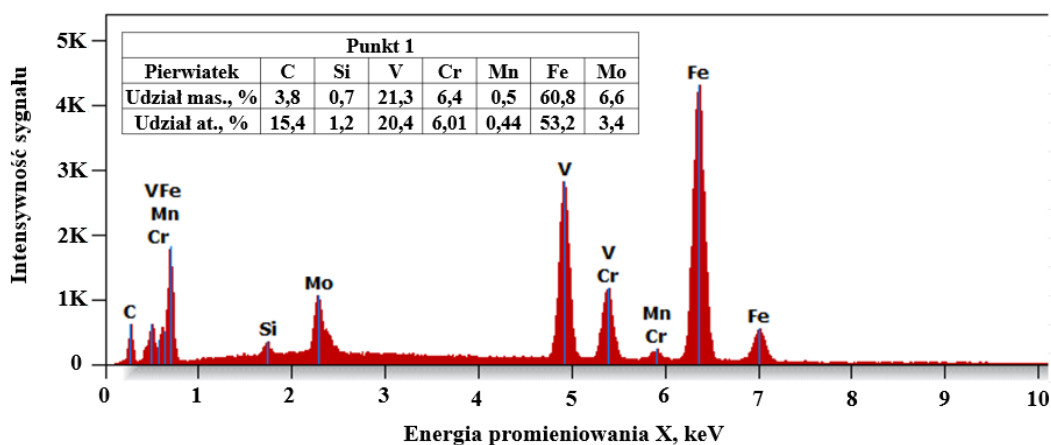


Rysunek 4.40. Struktura stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atmosferze N_2 -10% H_2 , b) widmo EDS miejsca oznaczonego jako nr 1.

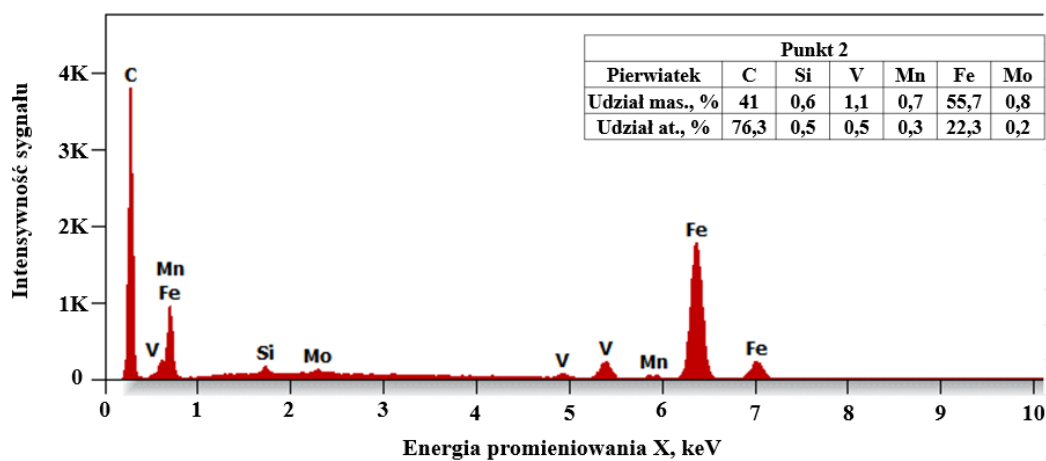
a)



b)

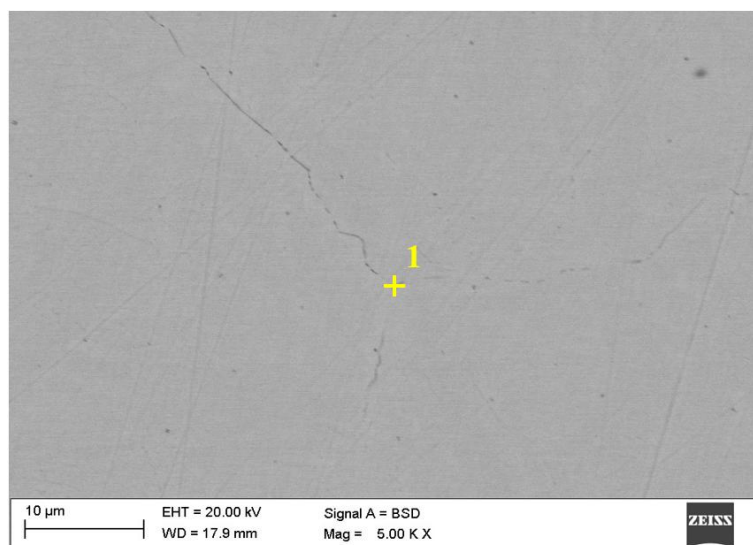


c)

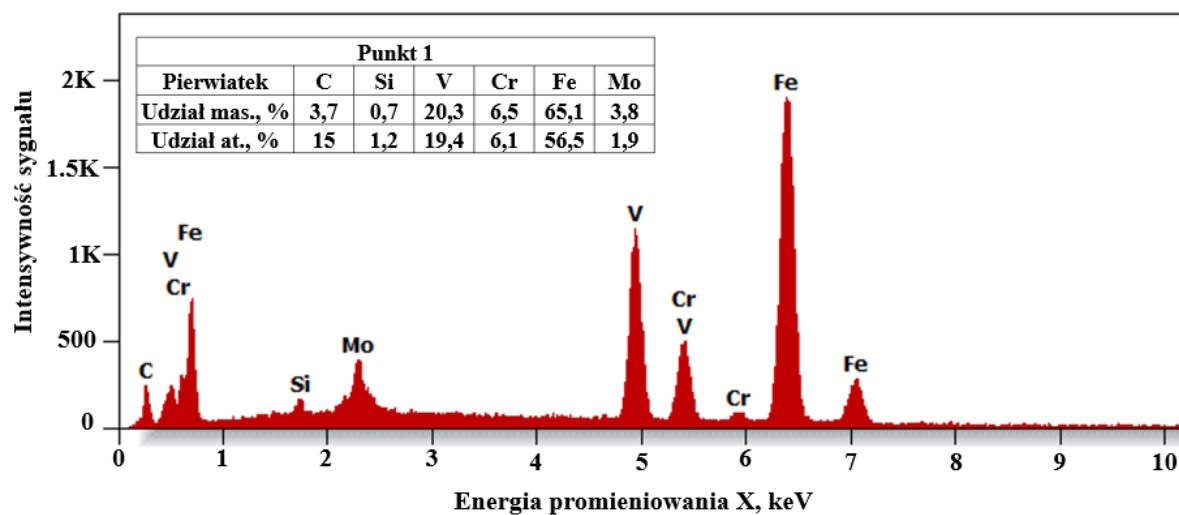


Rysunek 4.41. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze Ar-10%H₂ b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej., c) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

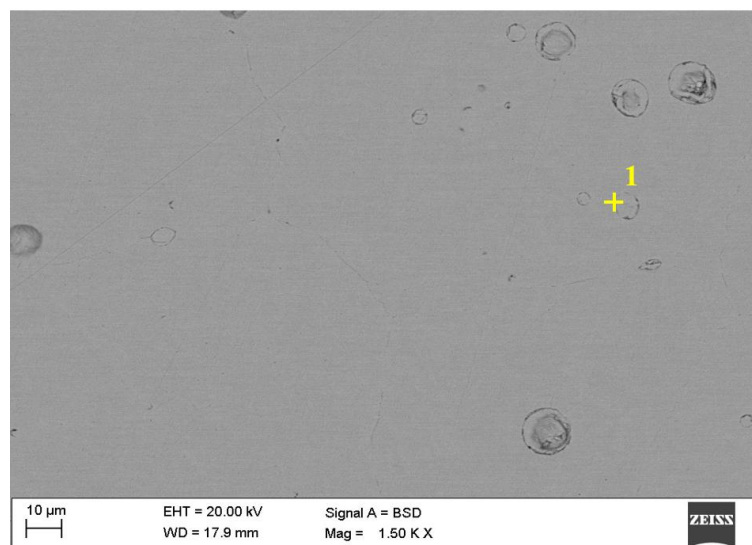


b)

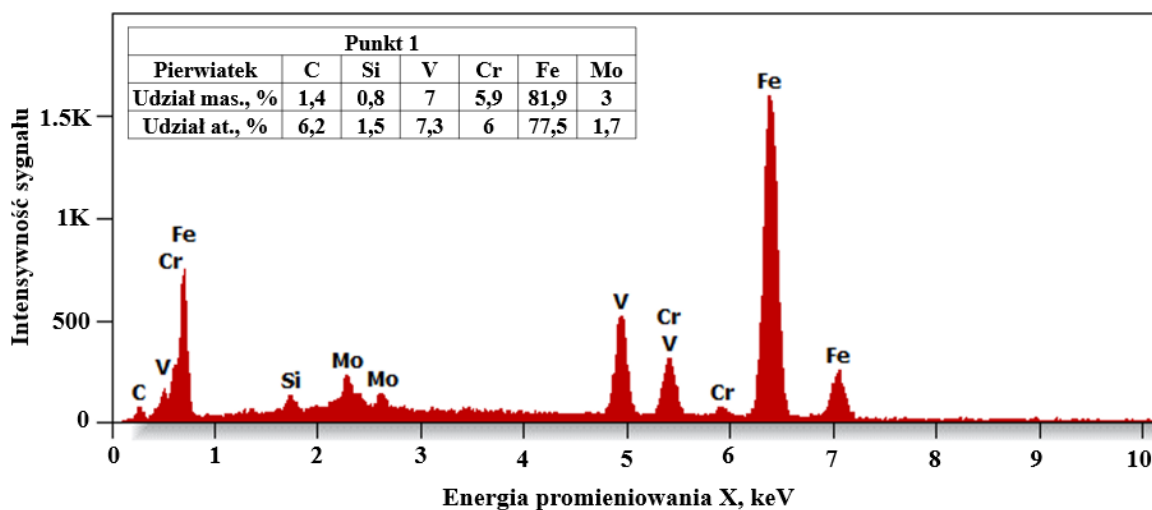


Rysunek 4.42. Struktura stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atmosferze Ar-10%H₂ b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

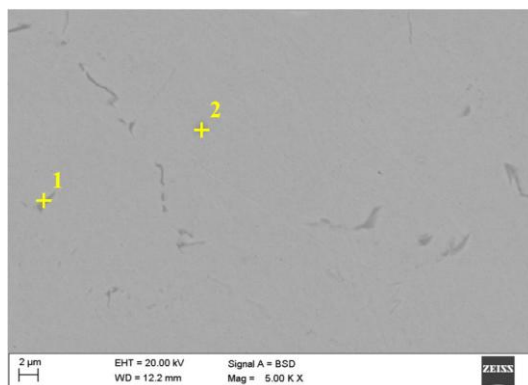


b)

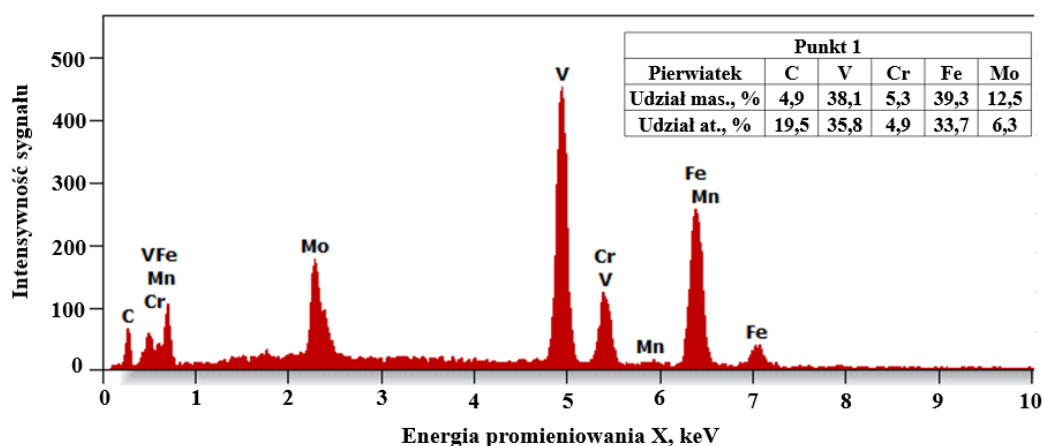


Rysunek 4.43. Struktura stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atmosferze Ar-10%H₂, b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

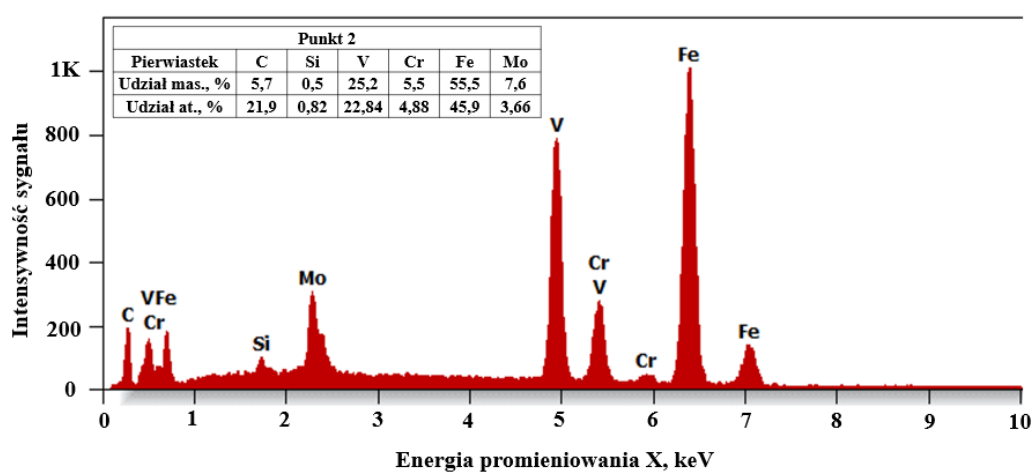
a)



b)

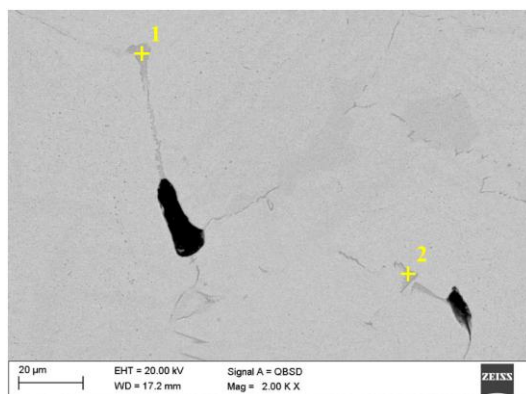


c)

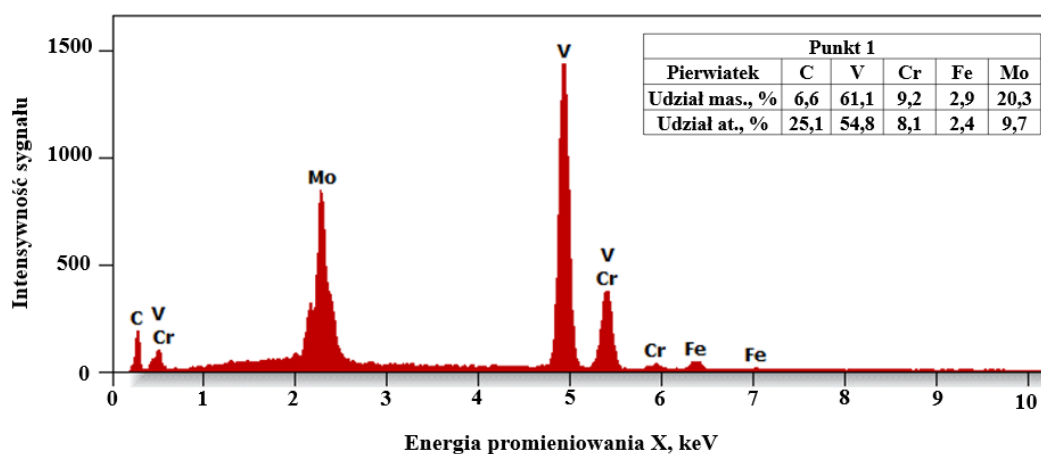


Rysunek 4.44. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w próżni b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej, c) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

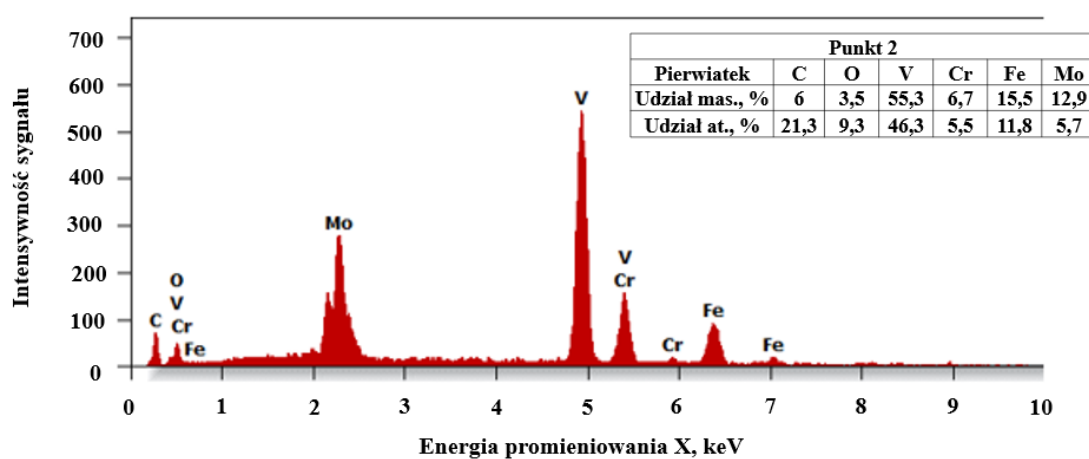
a)



b)



c)



Rysunek 4.45. Struktura stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w próżni b) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej, c) widmo EDS punktu oznaczonego jako nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

Tabela 4.14. Dyfuzyjność cieplna badanych stali spiekanych dla próbek o średnicy 16mm.

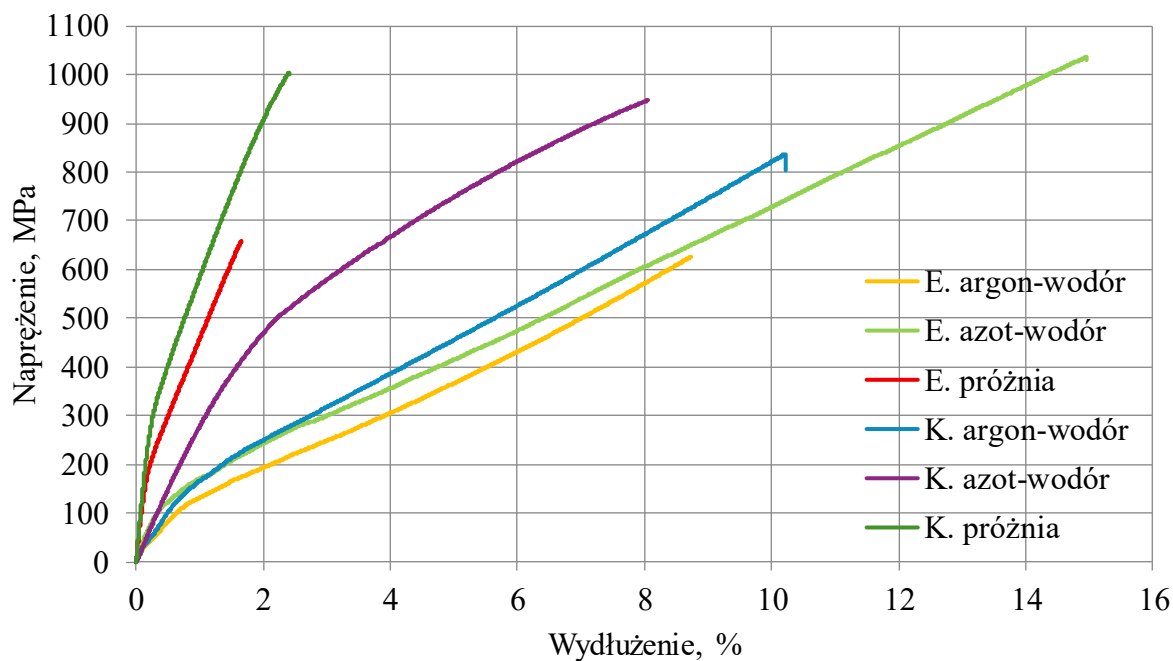
Materiał	Dyfuzyjność cieplna, m ² /s		
	Atmosfera		
	N ₂ -H ₂	Ar-H ₂	Próżnia
Komercyjny	1,59·10 ⁻⁶	1,67·10 ⁻⁶	1,50·10 ⁻⁶
Eksperymentalny	1,57·10 ⁻⁶	1,67·10 ⁻⁶	1,43·10 ⁻⁶

Tabela 4.15. Dyfuzyjność cieplna badanych stali spiekanych i prasowanych dla próbek o średnicy 25mm.

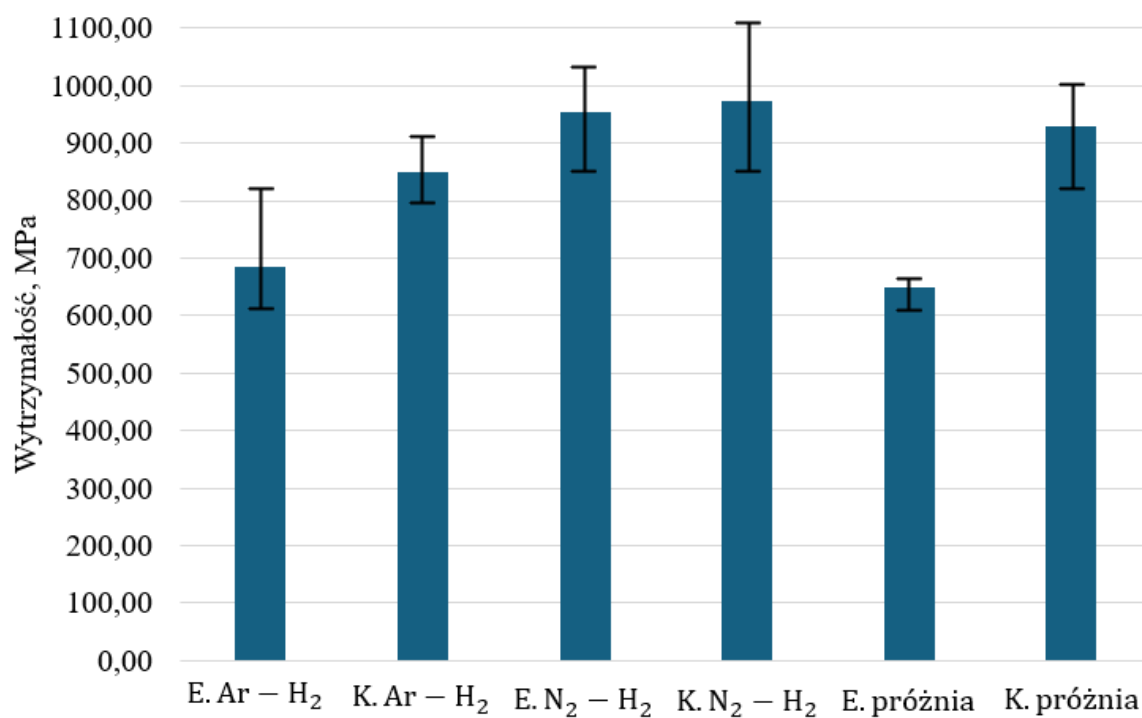
Materiał	Dyfuzyjność cieplna m ² /s
	Atmosfera N ₂ -10%H ₂
Komercyjny	9,02·10 ⁻⁷
Prasowany	9,23·10 ⁻⁷

Tabela 4.16. Mikrotwardości spiekanej stali.

Nr	Materiał komercyjny			Materiał eksperymentalny		
	N ₂ -H ₂	Ar-H ₂	Próżnia	N ₂ - H ₂	Ar - H ₂	Próżnia
	HV	HV	HV	HV	HV	HV
1	676	502	558	725	574	584
2	730	516	581	707	613	571
3	725	502	561	707	588	558
4	780	507	591	818	659	561
5	720	545	609	769	635	620
6	749	552	588	725	643	620
7	709	605	672	716	555	613
8	735	663	632	707	568	544
9	770	676	587	796	624	558
10	720	684	611	780	545	584
Średnia	731	575	599	745	600	581
Odch. Stand. P.	30	75	34	42	40	28



Rysunek 4.46. Wyniki statycznej próby wytrzymałości próbek wykonanych ze stali z K. – filamentu komercyjnego, E. – filamentu eksperymentalnego.



Rysunek 4.47. Zestawienie średnich wartości wytrzymałości spieków w statycznej próbie rozciągania.

4.4 Wyniki badań struktury i własności kompozytów stal - miedź

Gęstość otrzymanych kompozytów przedstawiono na rysunku 4.48. Analiza danych wskazuje, że gęstość tego typu materiałów zależy zarówno atmosfery procesu spiekania, jak i od zastosowanego filamentu. Teoretyczna stuprocentowa wartość gęstości kompozytów o udziale 20%, 30% i 40% miedzi wynosi odpowiednio $8,03 \text{ g/cm}^3$, $8,15 \text{ g/cm}^3$ oraz $8,26 \text{ g/cm}^3$. Najwyższą gęstością z próbek zawierających 20% miedzi charakteryzuje się kompozyt wytworzony z materiału komercyjnego, spiekany w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$. Jego gęstość procentowa wynosi 99,2%. Gęstość kompozytu otrzymanego z materiału eksperymentalnego spiekanego w tej samej atmosferze, jest nieco niższa i wynosi 98,62%. Tendencja zwiększonej gęstości w przypadku materiału komercyjnego powtarza się dla kompozytów o zawartości 30% i 40% miedzi. Wynika to z wyższej porowatości materiału komercyjnego oraz możliwości wypełnienia otwartych porów miedzią o większej gęstości podczas infiltracji. Najniższą gęstością w układzie z 20% miedzi charakteryzują się kompozyty spiekane w próżni, 93,11% dla materiału komercyjnego oraz 92,67% dla materiału eksperymentalnego.

Analiza mikrostruktury kompozytów stal-miedź wykonana z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej potwierdza wysoką skuteczność zagęszczania próbek o znaczącej, otwartej porowatości poprzez infiltrację ciekłą miedzią. Na zamieszczonych rysunkach (rysunek 4.49.a i b) wyraźnie widoczna jest faza miedzi, która wniknęła w otwarte pory szkieletu stalowego, wypełniając nawet bardzo wąskie szczeliny o szerokości do 10 mikrometrów. Ponadto ta technologia pozwala wykonywać kompozyty o zróżnicowanej geometrii osnowy stali co przedstawiono na rysunku 4.49.c.

Zastosowanie technologii drukowania przyrostowego metodą MFDM oraz infiltracji ciekłym metalem, umożliwia obniżenie porowatości do wartości mniejszych niż w materiałach wytwarzanych metodą SLM [73]. Ilościową weryfikację skuteczności procesu infiltracji przeprowadzono analizując mikrostrukturę w programie ImageJ (rysunek 4.50). Dla kompozytów spiekanych w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ analiza wykazała bardzo niską porowatość na poziomie około 2%, co bezpośrednio potwierdza wysoką efektywność zastosowanej metody nasycania ciekłą miedzią.

Analiza dyfrakcji rentgenowskiej wykazała (rysunek 4.51, 4.52 i 4.53), że w badanych próbkach stali po infiltracji miedzią zarejestrowano jedynie refleksy odpowiadające fazie żelaza alfa ($\text{Im-}3\text{m}$). Potwierdzają to wyraźne refleksy w 52° , 77° i 99° , z których najsilniejszy

odpowiada pozycji około 52° , co wskazuje na dominującą rolę tej fazy w badanym materiale. W materiałach występuje również faza miedzi (Fm-3m), co potwierdza obecność refleksów przy 51° , 59° , 89° oraz 110° . Można wnioskować, że obecność miedzi zakłóca i tłumi sygnały pochodzące od faz o mniejszym udziale ilościowym, które były obserwowane w widmach próbek przed procesem infiltracji.

Dalszą analizę mikrostruktury kompozytów wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz spektroskopii EDS. Pozwoliło to na scharakteryzowanie zjawisk dyfuzji na granicy faz w materiale kompozytowym stal-miedź oraz na określenie składu chemicznego i kształtu występujących wydzieli.

Analiza EDS obszaru kompozytu ze stalą pochodzącą z filamentu komercyjnego, jak i ze stalą z filamentu eksperymentalnego potwierdza dyfuzję żelaza do miedzi zachodzącą podczas procesu infiltracji (rysunek 4.54). W kierunku przeciwnym, dyfuzja miedzi w osnowę stali jest ograniczona i występuje jedynie w pobliżu granicy faz. Ilościową weryfikację tego zjawiska wykonano w oparciu o liniową analizę EDS na próbkach spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$ (rysunek 4.55 i 4.56).

Zgodnie z pomiarem liniowym dla wybranego miejsca (rysunek 4.55.b), zawartość miedzi powyżej 1% obserwuje się w średnim zakresie 11 mikrometrów od granicy fazy stali i miedzi. Dodatkowo stwierdzono wyraźny wzrost udziału wanadu oraz azotu wzdłuż odcinka przechodzącego przez jedno z podłużnych wydzieli w osnowie miedzi. Drugi pomiar liniowy potwierdza obecność wanadu i azotu w ciemnych podłużnych wydzieleniach (rysunek 4.56).

Zgodnie z analizą SEM kształt oraz skład wydzieli znajdujących się w osnowie badanych stali nie zmienił się podczas infiltracji. Wystąpiły jednak zmiany związane z ich migracją do osnowy miedzi w pobliżu granicy faz oraz wydzieleniem się nowych w całym obszarze miedzi. Stal z filamentu komercyjnego spiekana w atmosferze $N_2-10\%H_2$ zinfiltrowana miedzią wykazuje obecność podłużnych wydzieli znajdujących się na granicy faz zawierających węgiel, azot oraz wanad. Obserwuje się w ich składzie również podwyższony udział żelaza lub miedzi. Wynika to z nakładania się sygnałów z osnowy na sygnał generowany przez samo wydzielenie. Porównanie ich kształtu oraz widm EDS przedstawiono na rysunku 4.57. Dyfuzję żelaza do miedzi potwierdza występowanie wydzieli w fazie miedzi występujących w kompozytach zawierających stal z filamentu komercyjnego spiekana w atmosferze $Ar-10\%H_2$ (rysunek 4.58.a). Zgodnie z widmem EDS takie wydzielenia zawierają

do 50% masowych żelaza (rysunek 4.58.b). Podobne wydzielania krzyżowe w osnowie miedzi występują w kompozytach zawierających stal z filamentu komercyjnego spiekana w próżni (rysunek 4.59.c). Dodatkowo osnowa stali w omawianych kompozytach zawiera podłużne jasne wydzielania zawierające węgiel, wanad oraz molibden, które powstają podczas spiekania (rysunek 4.59.b).

Kompozyty zawierające stal z filamentu eksperymentalnego również wykazują obecność wydzielen w osnowie stali utworzonych na etapie spiekania. Kompozyt ze stalą spiekana w atmosferze N_2 -10% H_2 posiada podłużne oraz krzyżowe wydzielania w zawierające azot, wanad oraz węgiel przedstawione na rysunku 4.60. Podłużne wydzielania zlokalizowane na granicy faz pomiędzy osnową stali a miedzią, charakteryzują się składem chemicznym identycznym z wydzieleniami występującymi w osnowie oraz w spiekach stali, co wskazuje, że powstały one na etapie spiekania stali. W trakcie procesu infiltracji nastąpiło rozpuszczenie osnowy stali w obszarze granicy faz, co doprowadziło do bezpośredniego kontaktu miedzi z tymi wydzieleniami (rysunek 4.60.b). Kompozyty zawierające stal z filamentu eksperymentalnego spiekana bez obecności argonu, również charakteryzują się występowaniem wydzielen zlokalizowanych na granicach faz (rysunek 4.61).

W celu uzupełnienia analizy mikrostruktury kompozytów zawierających stal spiekana w atmosferze N_2 -10% H_2 wykonano obserwację mikrostruktury chemicznego oraz analizę składu chemicznego za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej i spektroskopii EDS. Wybrano kompozyty spiekane w atmosferze azot-wodór ze względu na ich najlepsze właściwości, tj. najwyższą mikrotwardość oraz wysoką przewodność cieplną.

Na obrazie (rysunek 4.62.a) widoczne są dwie fazy kompozytu: obszar stali w części górnej oraz miedzi w części dolnej. W obu składnikach zaobserwowano obecność drobnych wydzielen. Wydzielenia o większych rozmiarach charakteryzują się ciemniejszym kontrastem, niższą gęstością i nieregularnym kształtem. Ponadto, w obu fazach zidentyfikowano mniejsze, jaśniejsze, sferyczne wydzielania. Ich koncentracja jest mniejsza w strefie granicznej między fazą stalową a miedzianą. Analiza chemiczna przeprowadzona za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego potwierdziła, że ziarno miedzi zawiera wyłącznie ten pierwiastek (rysunek 4.62.b). W obszarze stali wykryto natomiast obecność żelaza, chromu, krzemu oraz miedzi (rysunek 4.62.c). Skład chemiczny ciemnego ziarna,

oznaczonego na rysunku 4.63.a jako „1”, zawiera żelazo, wanad, molibden, chrom, a także miedź (rysunek 4.63.b).

W obszarze stali zaobserwowano obecność wydłużonych wydzielen, które zidentyfikowano jako azotki wanadu (VN). Przykład takiego wydzielenia przedstawiono na rysunku 4.64.a, ma ono orientacyjną długość około 1 μm oraz szerokość 300 nm. Analiza dyfrakcyjna, wykazała, że struktura krystaliczna tego wydzielenia jest kubiczna, typu VN, z grupą przestrzenną $Fm\bar{3}m$. Stała sieci krystalicznej, wyznaczona na podstawie dyfraktogramów, wynosi $a=4.128\text{\AA}$. Zgodność eksperymentalnego wzoru dyfrakcyjnego (rysunek 4.64.b) z symulacją dla kierunku [111] potwierdza poprawność identyfikacji fazy.

Podstawowym składnikiem mikrostruktury stali jest ferryt. Na rysunku 4.65.b przedstawiono dyfraktogram elektronowy SAED uzyskany z wybranego ziarna ferrytu, co potwierdza jego obecność. Ponadto, w obszarze stali zidentyfikowano dwa typy wydzielen o zróżnicowanym składzie chemicznym. Pierwszy typ to wydzielenia wzbogacone w wanad, widoczne na rysunku 4.66.c, których skład potwierdzono za pomocą spektroskopii EDS (rysunek 4.64.e). Drugi typ stanowią wydzielenia wzbogacone w miedź, widoczne na rysunku 4.64.d. Analiza EDS również potwierdziła ich skład chemiczny.

Na rysunku 4.67 zaprezentowano wyniki mapowania rozkładu pierwiastków dla obszaru stali, który zawiera liczne wydzielenia o zróżnicowanej morfologii. Wyróżniono wydzielenia sferyczne oraz wydzielenia o nieregularnym kształcie, zlokalizowane wzdłuż granicy ziarna. Analiza rozkładu pierwiastków pozwoliła na określenie składu i kształtu poszczególnych wydzielen. Stwierdzono, że wydzielenia wzbogacone w miedź mają kształt kulisty, a ich średnica wynosi od około 20 do 50 nm. Morfologia i skład chemiczny wydzielen o nieregularnym kształcie odpowiadają składnikowi głównych wydzielen wzbogaconych w wanad, opisanym wcześniej.

Analiza struktury potwierdziła obecność krystalicznej miedzi o strukturze kubicznej z grupą przestrzenną $Fm\bar{3}m$ oraz stałą sieci $a=3.616\text{\AA}$. Wydzielenia o kształcie kulistym lub owalnym mają średnicę od około 20 do 50 nm. Analiza chemiczna wykazała, że wydzielenia te są wzbogacone w żelazo, co powoduje, że na obrazach HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) mają ciemniejszy kontrast w porównaniu do otaczającej je osnowy miedzi (rysunek 4.68.a). Również w obszarze miedzi zaobserwowano liczne wydzielenia, które charakteryzują się zarówno sferyczną, jak i nieregularną morfologią. Charakterystyczną cechą tej fazy jest

wysoka gęstość defektów struktury, w tym dyslokacji (rysunek 4.69.a i b). Najmniejsze wydzielania są koherentne z osnową, co potwierdza brak dodatkowych refleksów na dyfraktogramach (rysunek 4.69.c). Obrazy wysokorozdzielcze (HR-TEM) również nie wykazały istnienia dodatkowej sieci krystalicznej, co dodatkowo wspiera tę hipotezę.

W obszarze miedzi występują również większe wydzielania Fe i ich aglomeraty, osiągające 200 nm (rysunek 4.69.d) Na obrazach HAADF są one ciemniejsze niż osnowa. Ich obecność zmienia wygląd dyfraktogramów SAED i pojawienie się dodatkowych refleksów.

Podobne badania przeprowadzono dla kompozytu ze stali z filamentu komercyjnego. Struktura badanego materiału, przedstawiona na rysunku 4.70, składa się z dwóch faz: stali ferrytycznej oraz miedzi, co zostało potwierdzone analizą składu chemicznego (rysunek 4.70.a i b)

W badanej próbce komercyjnej zaobserwowano obecność wydzielen azotku wanadu (VN). Na rysunku 4.71a przedstawiono wydzielenie, które składa się z trzech zrosniętych ze sobą fragmentów, o łącznym rozmiarze około 400 nm. Analiza dyfrakcji elektronowej SAED pozwoliła na identyfikację tych wydzielen jako fazę kubiczną VN o grupie przestrzennej $Fm\bar{3}m$ (rysunek 4.71.b). Identyfikacja ta dotyczy wszystkich trzech fragmentów. Dodatkowe badania wykazały, że sąsiadujące ze sobą ziarna wykazują bliźniaczą orientację. Analiza składu chemicznego, przeprowadzona za pomocą spektroskopii EDS, potwierdziła obecność wanadu jako głównego składnika, a także znacznie mniejszą koncentrację chromu i żelaza oraz śladowe ilości miedzi i azotu (rysunek 4.71.d).

Skład fazowy materiału potwierdzono dla dwóch wybranych ziaren, co przedstawiono na rysunku 4.72.b. Zidentyfikowano ferryt, którego struktura krystaliczna odpowiada grupie przestrzennej $Im\bar{3}m$ ze stałą sieci $a=2.861\text{Å}$. Druga zidentyfikowana faza to węglik Fe_7C_3 (grupa przestrzenna $P6_3mc$, parametry komórki elementarnej $a=b=6.826\text{ Å}$, $c = 4.500\text{Å}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$).

Mapowanie rozkładu pierwiastków, przedstawione na rysunku 4.73, potwierdziło obecność wydzielen wzbogaconych w miedź, o kształcie kulistym lub owalnym. Ich średnica została oszacowana na 50-100 nm. Wyższą koncentrację miedzi w wydzielaniu owalnym potwierdziła również analiza punktowa EDS, której wyniki zaprezentowano na rysunek 4.74. Na obrazie STEM-BF pojedynczego wydzielenia widoczne są ciemne linie, które są efektem naprężeń i niedopasowania sieci krystalicznych faz $\alpha\text{-Fe}$ i Cu (rysunek 4.74). W przypadku

małych wydzieleni miedzi w osnowie żelaza, ich interfejsy są koherentne. Jednakże, wraz ze wzrostem ich rozmiaru, znaczenie różnicy w parametrach sieciowych staje się coraz większe, co prowadzi do utraty koherencji i pojawienia się defektów.

W obrębie ziarna miedzi zaobserwowano liczne dyslokacje i defekty struktury (rysunek 4.75.a). Stwierdzono także obecność wydzieleni, których przykłady wskazano żółtymi strzałkami na rysunku 4.75.b. Skład fazowy i chemiczny wydzieleni został potwierdzony odpowiednio za pomocą dyfrakcji elektronowej SAED (rysunek 4.75.c) oraz spektroskopii EDS (rysunek 4.76.b i c). Wydzielenia te mają kształt kulisty, a ich średnica wynosi około 20-30 nm. Brak dodatkowych refleksów na dyfraktogramach oraz wyniki obrazowania wysokorozdzielczego (HR-TEM) wskazują, że wydzielenia te są koherentne z osnową miedzi. Różnią się jednak od niej wyższą zawartością żelaza. Na rysunku 4.76.a widoczne są prążki Moire, które stanowią bezpośredni dowód na niedopasowanie sieci krystalicznych miedzi i żelaza.

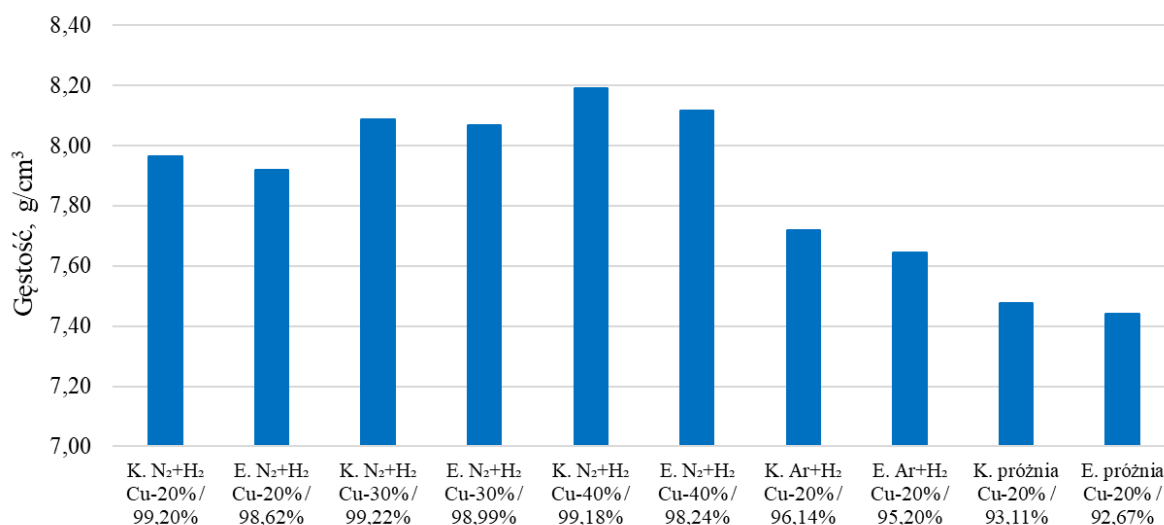
Do badania dyfuzyjności cieplnej wykorzystano próbki wypełnione w 20%, 30% oraz 40% miedzią, wytworzone ze stali z filamentu komercyjnego oraz eksperymentalnego, a następnie spiekane w trzech różnych atmosferach: $N_2-10\%H_2$, $Ar-10\%H_2$ oraz w próżni. Analiza wyników wykazała, że najwyższą wartość przewodności cieplnej uzyskano dla stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$ ($2,07 \cdot 10^{-6} m^2/s$). Z kolei najniższy wynik zaobserwowano dla tej samej stali po spiekaniu w próżni ($1,45 \cdot 10^{-6} m^2/s$). Próbkę o większym udziale miedzi wykonano ze stali spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$ z materiału eksperymentalnego oraz komercyjnego. Pomimo że kompozyty z 40% udziałem miedzi charakteryzowały się szczytowymi wartościami przewodności cieplnej, to wymóg zastosowania dwukrotnej infiltracji, podyktowany niepełnym przesyceniem w pierwszej kolejności, dyskwalifikował je jako nieopłacalne. Tym samym, za optymalny pod kątem procesu wytwarzania i osiąganych właściwości uznano materiał z 30% zawartością miedzi. Wyniki dyfuzyjności przedstawiono w tabeli 4.17. Zgodnie z przewidywaniem dla kompozytów zawierających 30% miedzi uzyskano większą przewodność cieplną niż dla kompozytów o mniejszym udziale miedzi. Dyfuzyjność dla materiału z filamentu komercyjnego w tej konfiguracji wyniosła $2,16 \cdot 10^{-6} m^2/s$, natomiast dla materiału z filamentu eksperymentalnego wyniosła $2,28 \cdot 10^{-6} m^2/s$. W próbkach o 40% udziale miedzi dyfuzyjność

była nieco większa, dla kompozytu ze stalą z filamentu komercyjnego wyniosła $2,32 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, natomiast dla kompozytu ze stalą z filamentu eksperymentalnego wyniosła $2,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Analiza tomograficzna próbki ze stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ infiltrowanego miedzią wykazała niską, porowatość, wynoszącą 2,84%, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi podczas analizy mikrostrukturalnej wykonanej na podstawie zdjęć z mikroskopu świetlnego. Wynik ten potwierdza założenia pracy doktorskiej, zgodnie z którymi wprowadzenie fazy miedzianej do kompozytów stal-miedź prowadzi do redukcji porowatości materiału zwiększając jego gęstość (rysunek 4.77).

Najwyższe wartości mikrotwardości uzyskano dla materiału eksperymentalnego spiekanego w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$, którego średnia mikrotwardość wyniosła 731 HV (tabela 4.18). Zbliżoną wartość odnotowano dla materiału z filamentu komercyjnego, 718 HV. Nieco niższe i bardzo porównywalne wartości zarejestrowano w przypadku próbek spiekanych w atmosferze $\text{Ar-}10\%\text{H}_2$ -539 HV dla stali z filamentu eksperymentalnego oraz 537 HV dla stali z filamentu komercyjnego. Z kolei próbki spiekane w warunkach wysokiej próżni charakteryzowały się mikrotwardością równą 529 HV dla materiału komercyjnego i 533 HV dla materiału eksperymentalnego.

Atlas rysunków, schematów i tabel do rozdziału 4.4

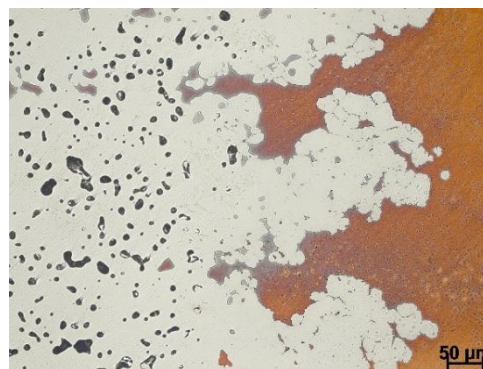


Rysunek 4.48. Gęstość kompozytów stal-miedź K. stal z filamentu komercyjnego, E. stal z filamentu eksperymentalnego.

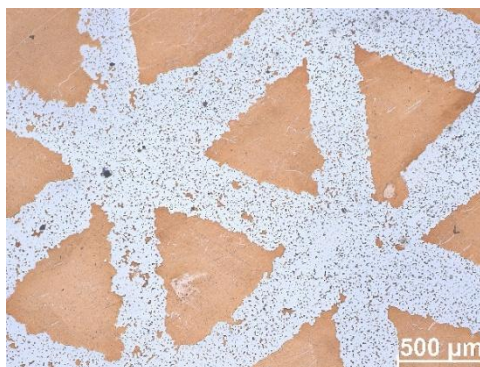
a)



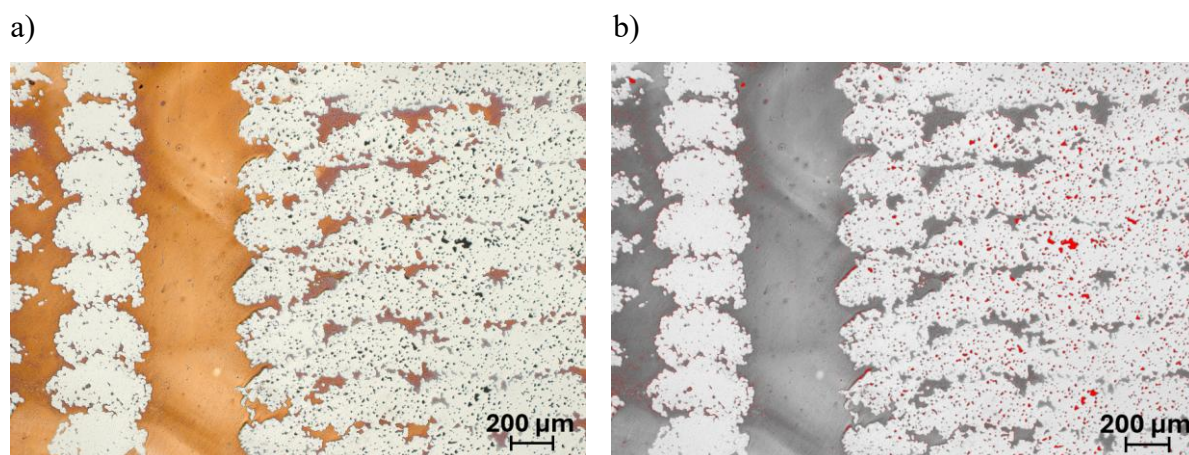
b)



c)



Rysunek 4.49. Struktura kompozytu stali z filamentu eksperymentalnego i miedzi, a) atm. N₂-10%H₂, x200, b) atm. N₂-10%H₂, x500, c) atm. Ar-10%H₂, x100.

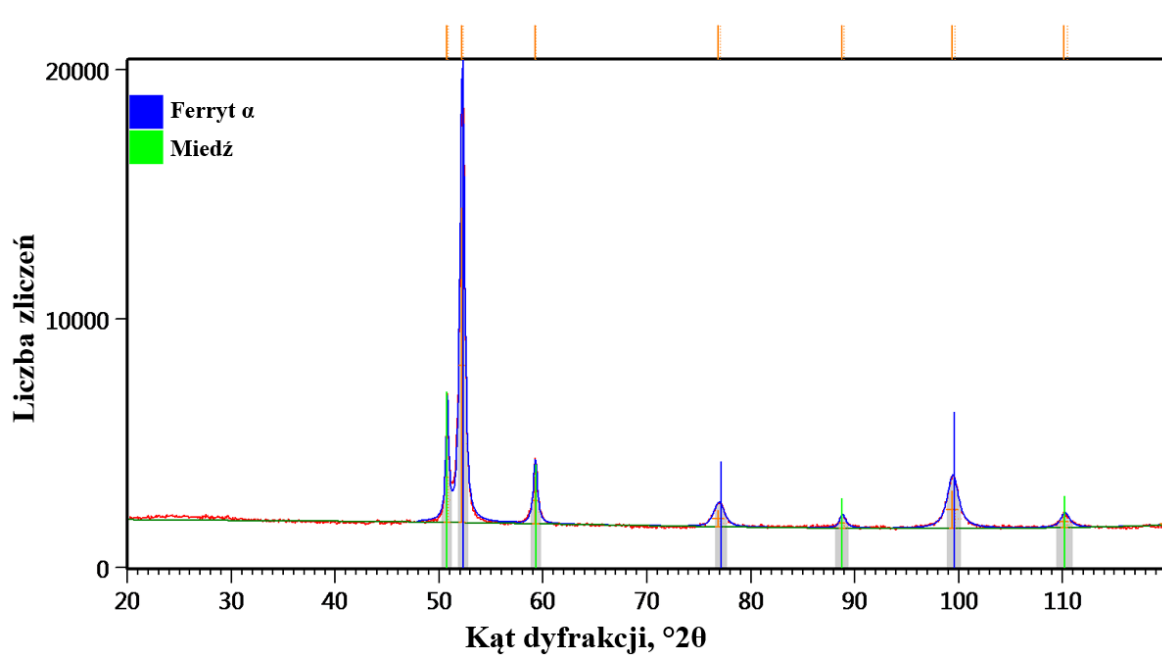


Rysunek 4.50. Struktura kompozytu stali z filamentu eksperymentalnego i miedzi spiekana w atm. $N_2-10\%H_2$, a) x200, b) analiza porowatości, program ImageJ.

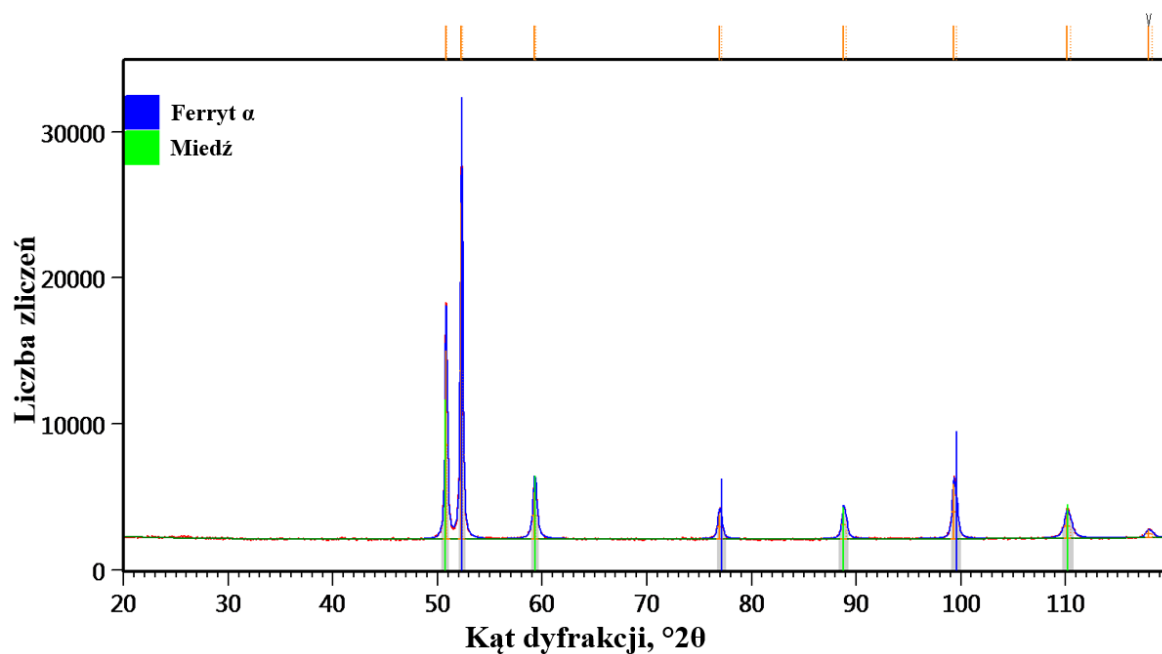
Tabela 4.17. Dyfuzyjność cieplna kompozytów stal – miedź, w zależności od atmosfery spiekania.

Materiał	Atmosfera				
	$N_2-10\%H_2$			Ar-10% H_2	Próżnia
	60% stali	70% stali	80% stali	80% stali	80% stali
Komercyjny	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	$1,91 \cdot 10^{-6}$
Eksperymentalny	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$2,07 \cdot 10^{-6}$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$

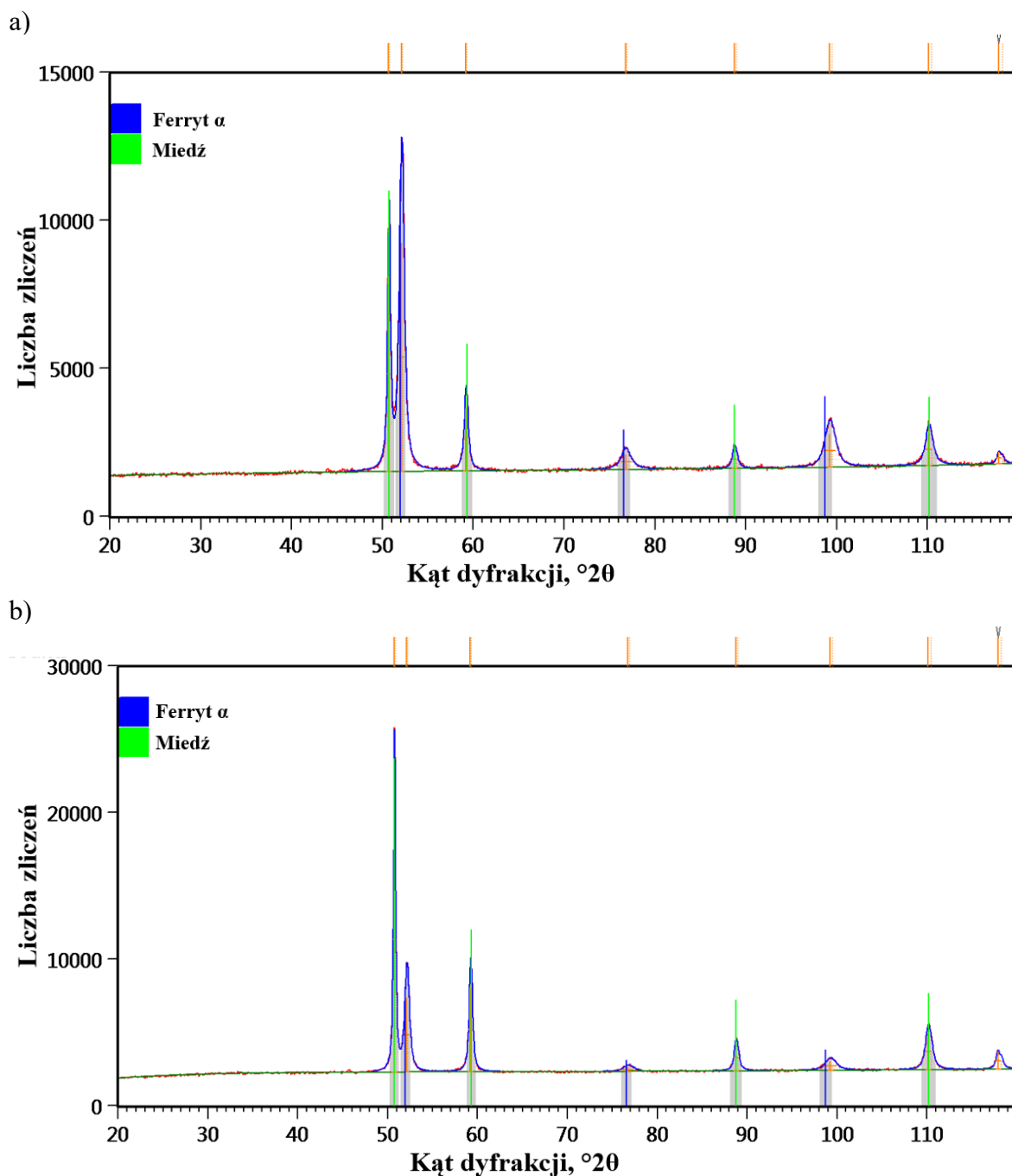
a)



b)

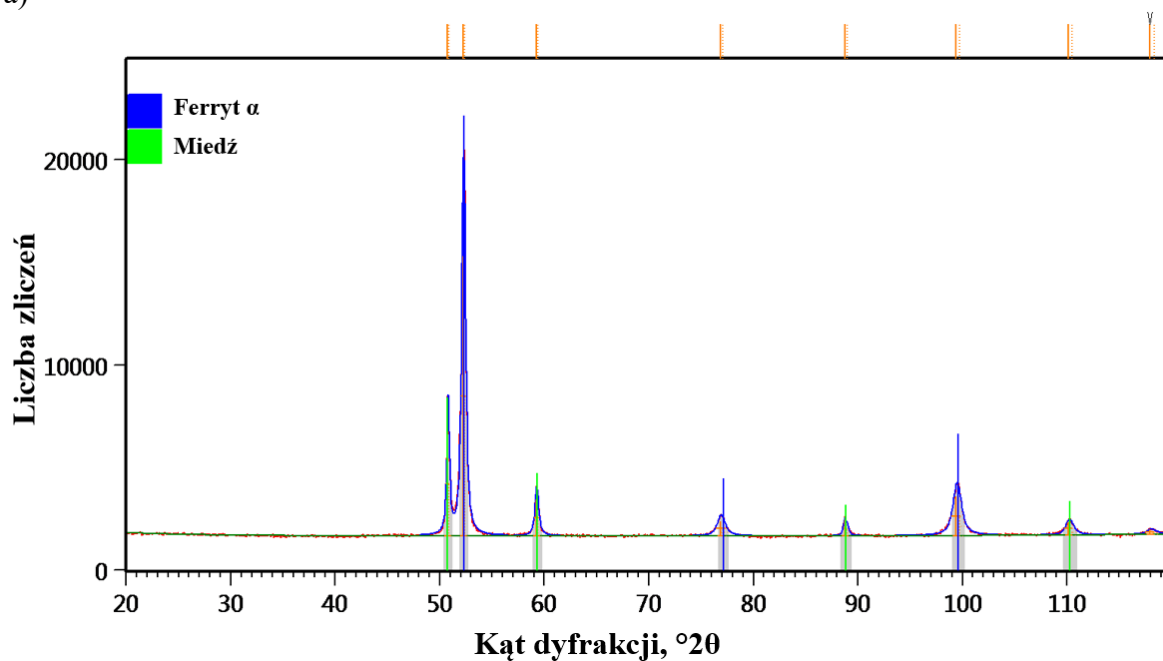


Rysunek 4.51. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów kompozytowych stal - miedź, a) kompozyt stali z filamentu komercyjnego spiekanej atm. $N_2-10\%H_2$ oraz miedzi, b) kompozyt stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atm. $N_2-10\%H_2$ oraz miedzi.

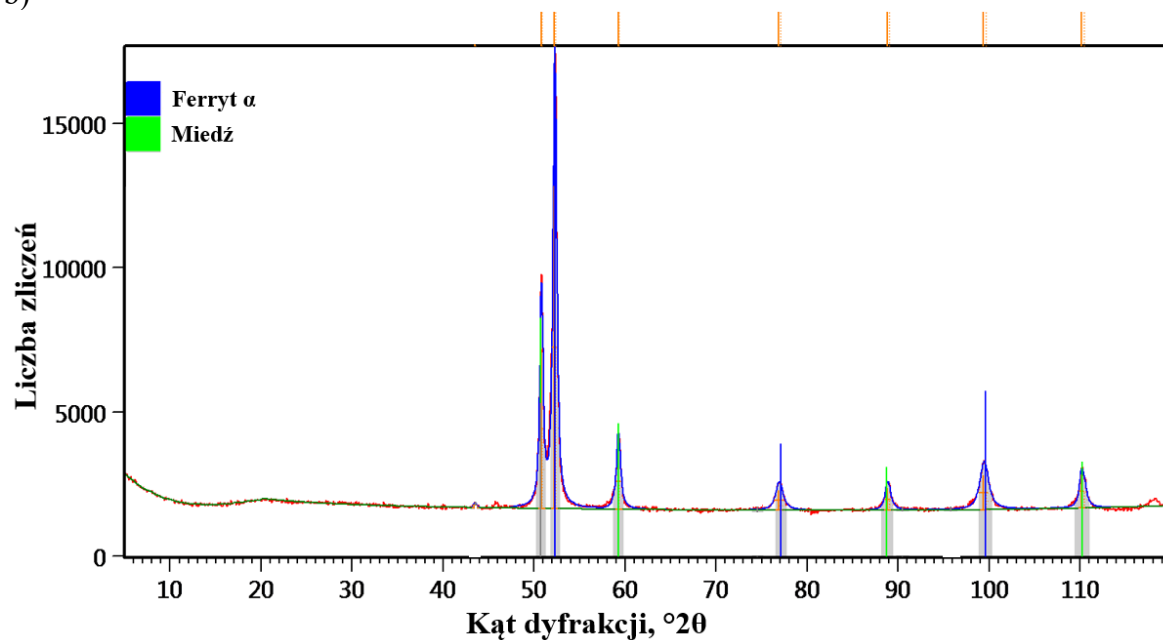


Rysunek 4.52. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów kompozytowych stal - miedź, a) kompozyt stali z filamentu komercyjnego spiekanej atm. Ar-10%H₂ i miedzi b) kompozyt stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej atm. Ar-H₂ i miedzi.

a)

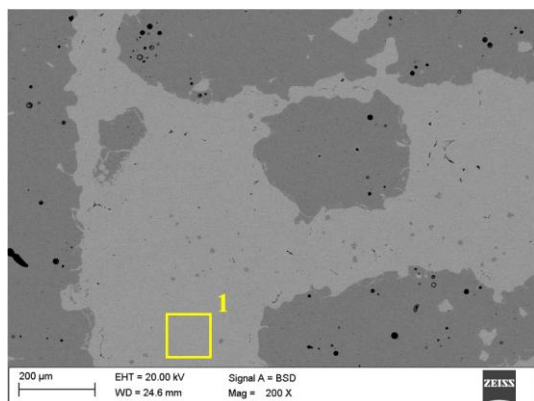


b)

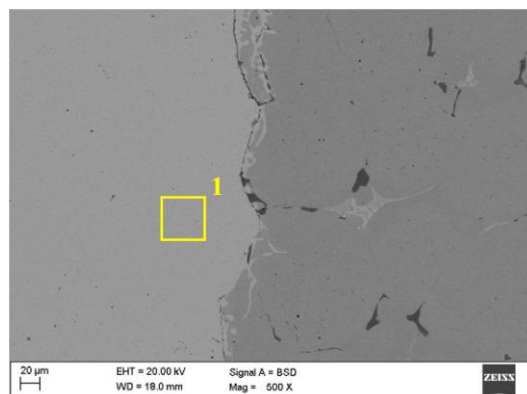


Rysunek 4.53. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów kompozytowych stal - miedź, a) kompozyt stali z filamentu komercyjnego spiekanej w próżni i miedzi, b) stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w próżni i miedzi.

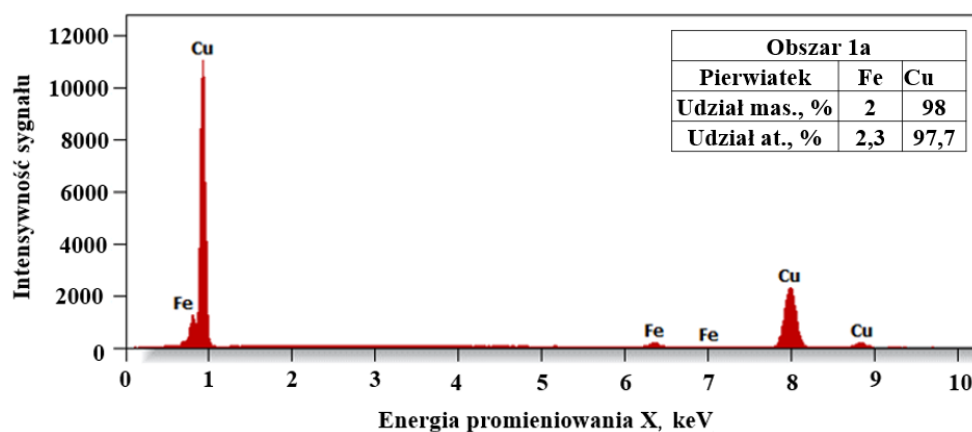
a)



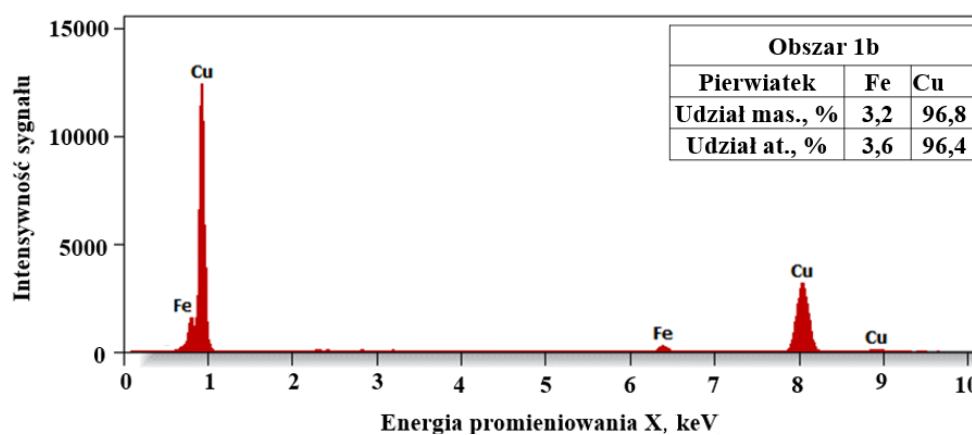
b)



c)

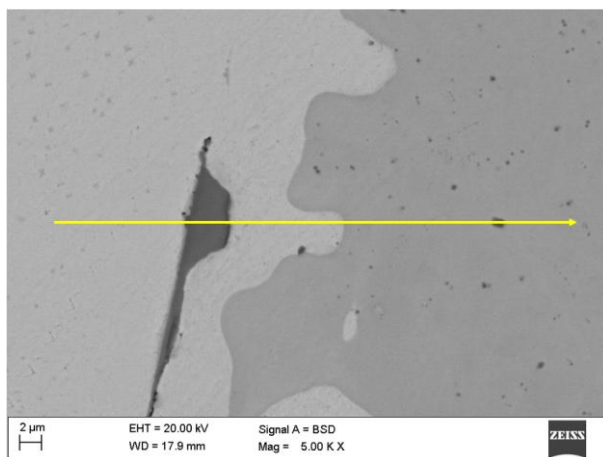


d)

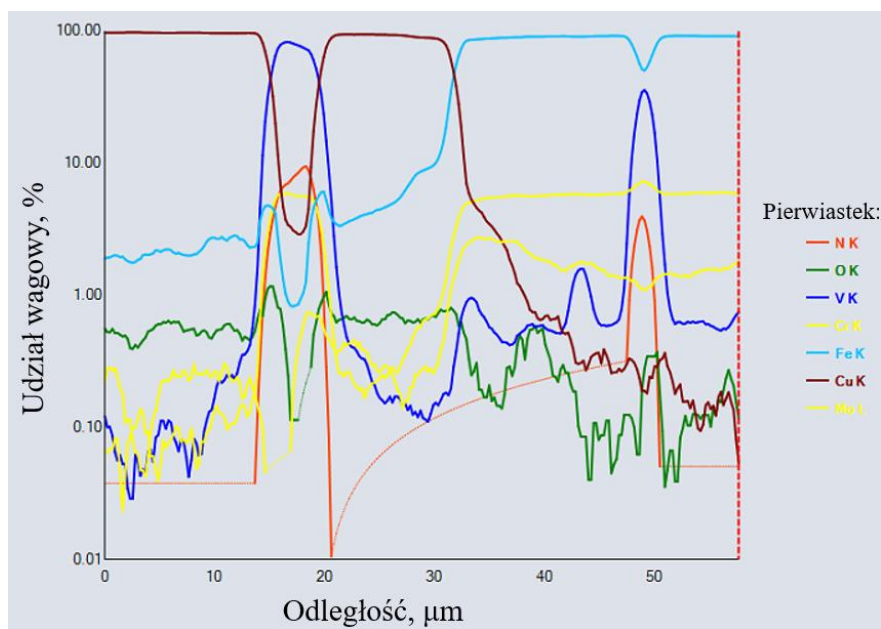


Rysunek 4.54. Struktura stali spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$, a) z filamentu komercyjnego, b) z filamentu eksperymentalnego, c) widmo EDS z punktu nr 1a wraz z wynikami analizy ilościowej, d) widmo EDS z punktu nr 1b wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

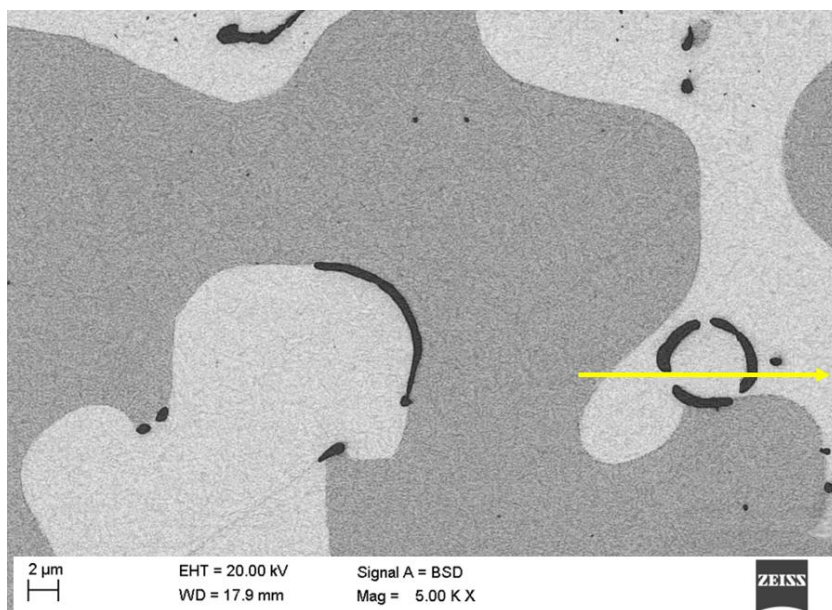


b)

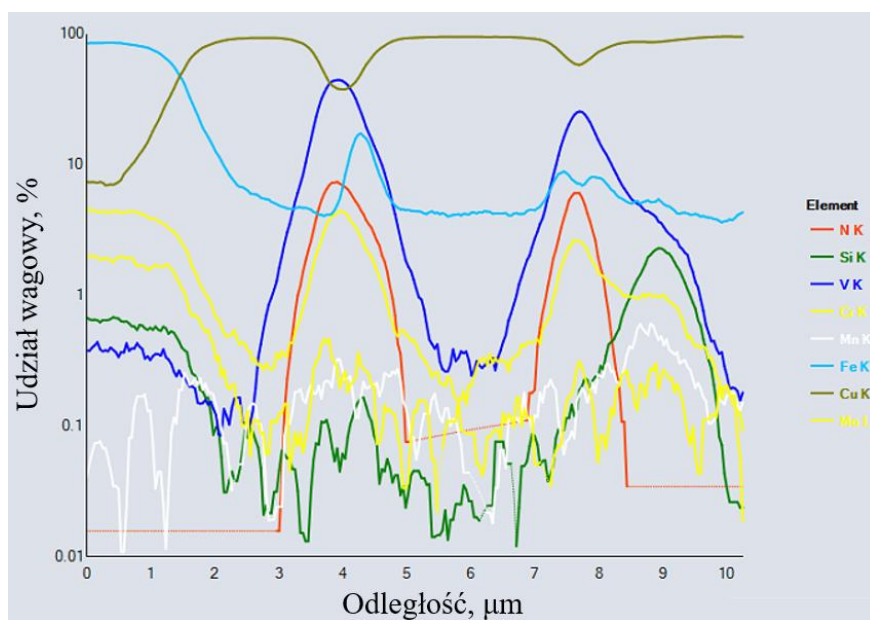


Rysunek 4.55. Struktura kompozytu stal-miedź, a) granica faz miedź-stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 , b) liniowy pomiar widma EDS.

a)

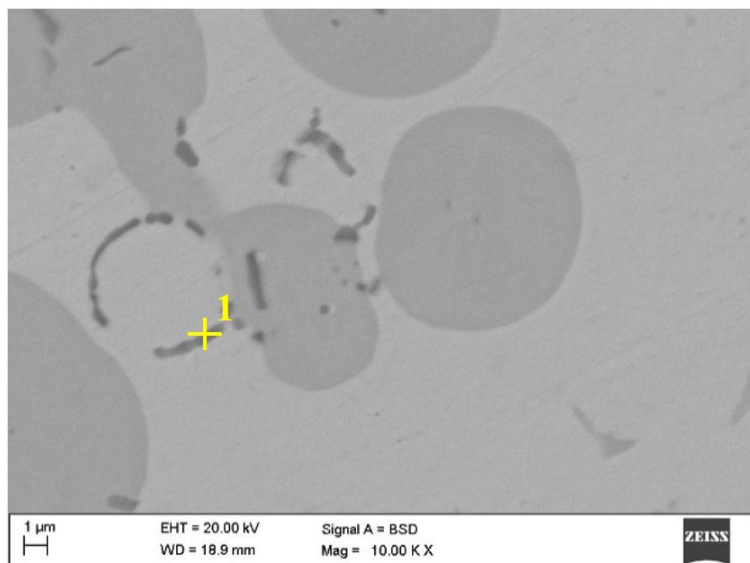


b)

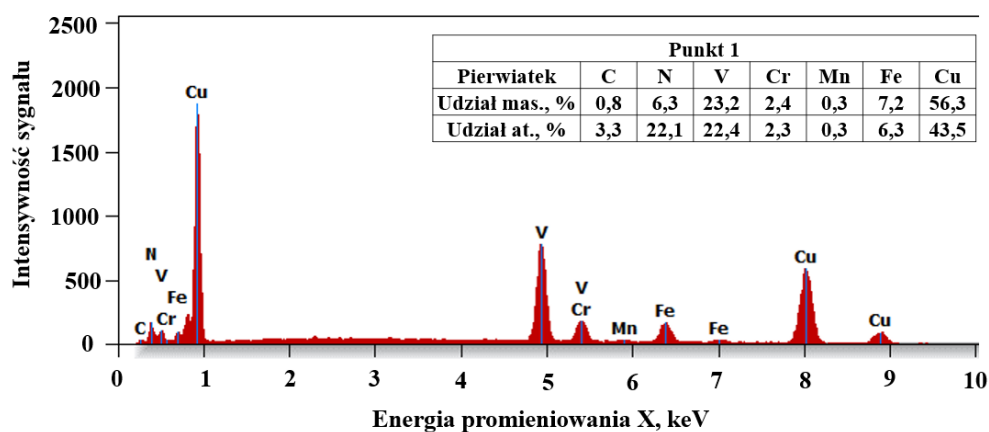


Rysunek 4.56. Struktura kompozytu stal-miedź, a) granica faz miedź-stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N₂-10%H₂, b) liniowy pomiar widma EDS.

a)

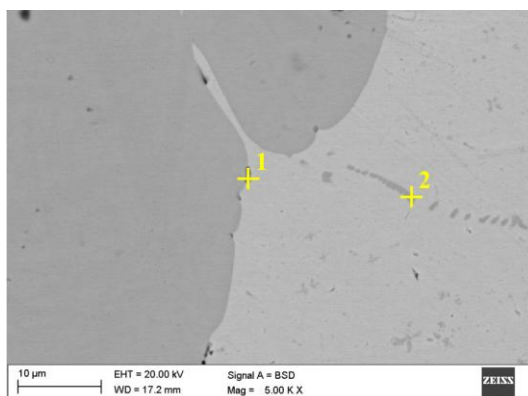


b)

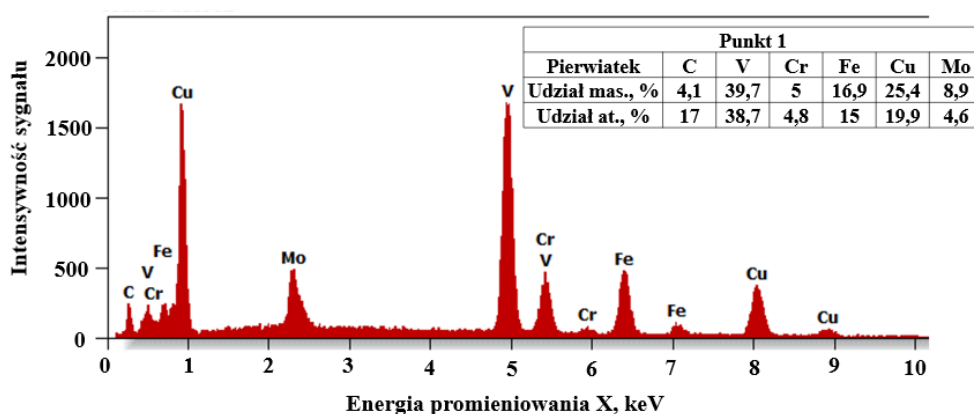


Rysunek 4.57. Kompozyt stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. $\text{N}_2\text{-H}_2$ oraz miedzi, a), b) struktura kompozytu, c) widmo EDS punktu pomiarowego nr 1 raz z wynikami analizy ilościowej, d) widmo EDS punktu pomiarowego nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

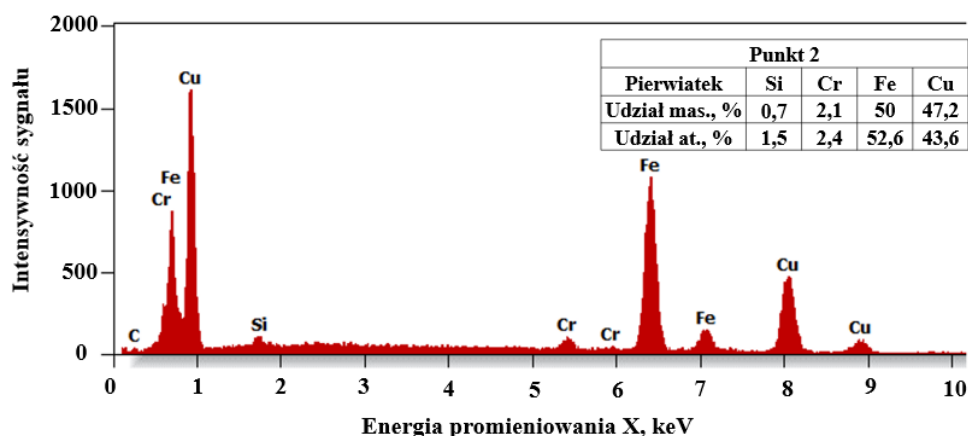
a)



b)

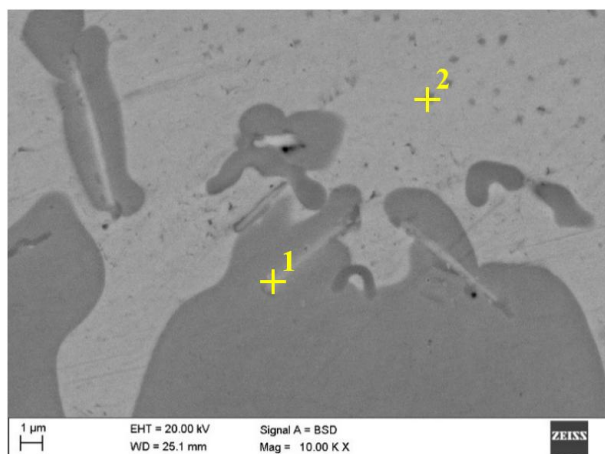


c)

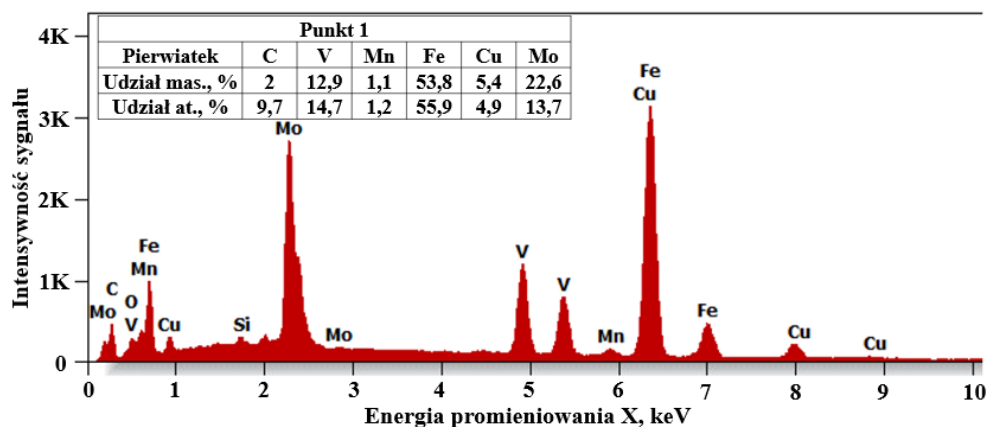


Rysunek 4.58. Kompozyt stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze Ar-10%H₂ i miedzi, a) struktura kompozytu, b) widmo EDS z miejsca oznaczonego nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej, c) widmo EDS z miejsca oznaczonego nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

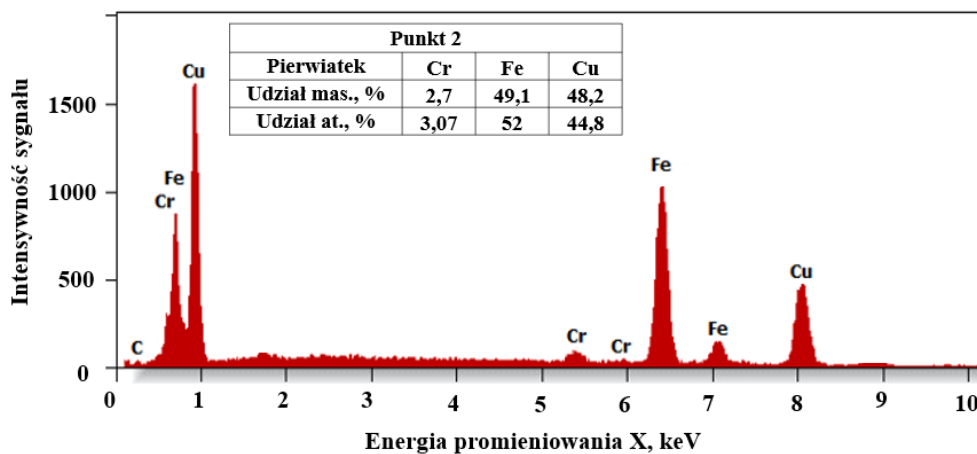
a)



b)

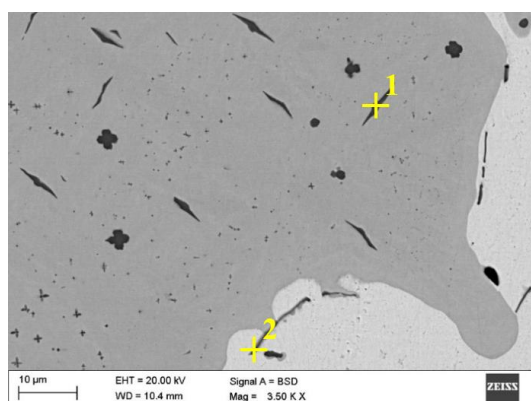


c)

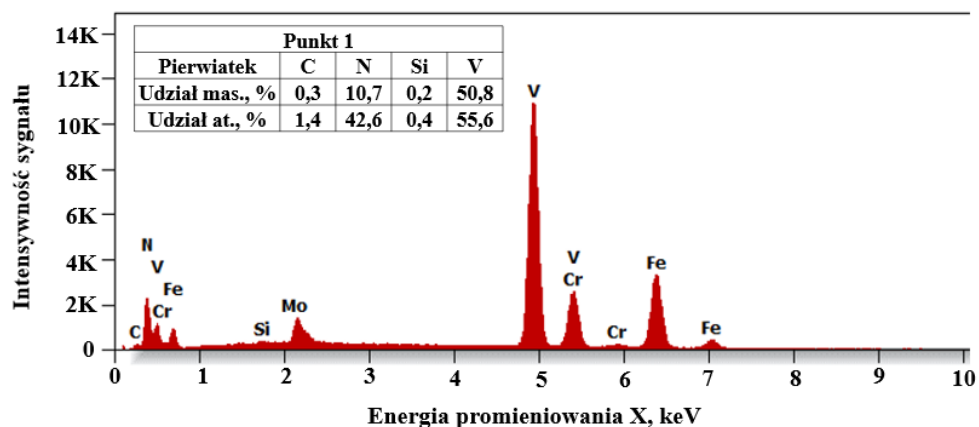


Rysunek 4.59. Kompozyt stali z filamentu komercyjnego spiekana w próżni oraz miedzi
a) struktura kompozytu, b) widmo EDS z punktu nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej,
c) widmo EDS z punktu nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

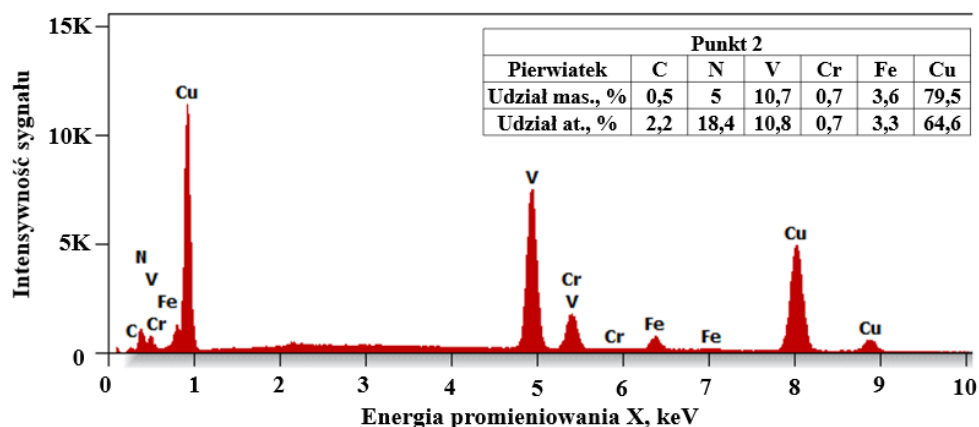
a)



b)

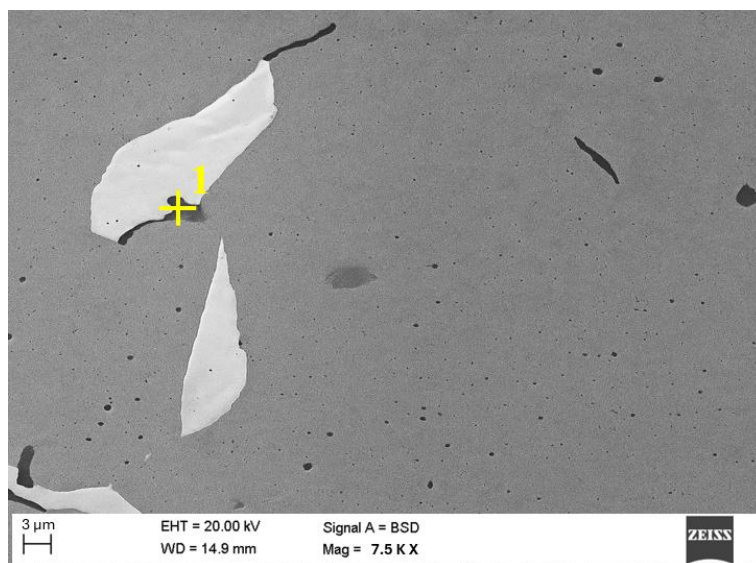


c)

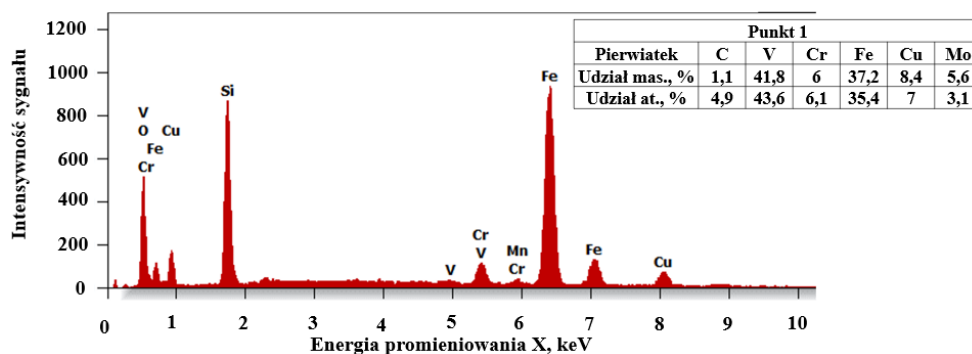


Rysunek 4.60. Kompozyt stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atm. N_2-H_2 oraz miedzi, a) struktura kompozytu, b) widmo EDS punktu pomiarowego nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej, c) widmo EDS punktu pomiarowego nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

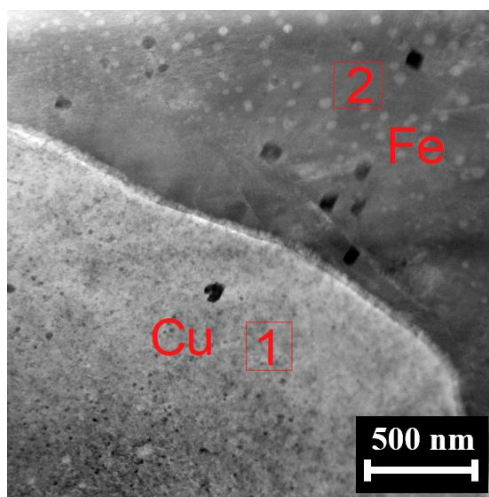


b)

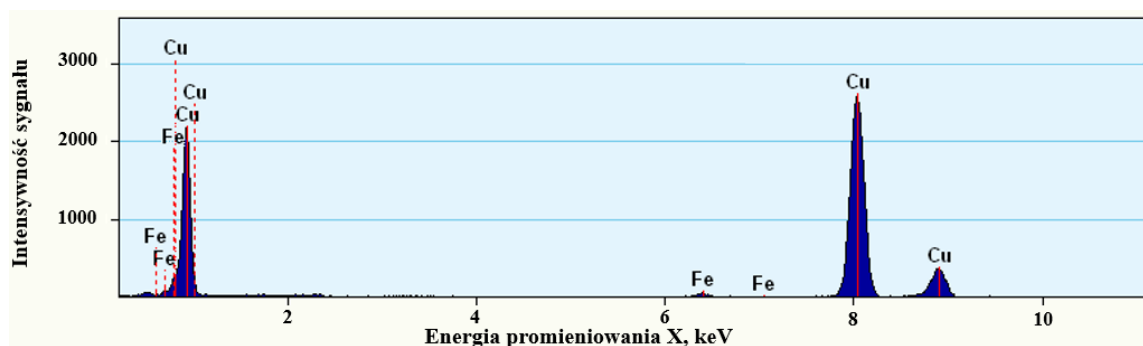


Rysunek 4.61. Kompozyt stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atm. Ar-10%H₂ i miedzi, a) struktura kompozytu, b) widmo EDS punktu pomiarowego nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

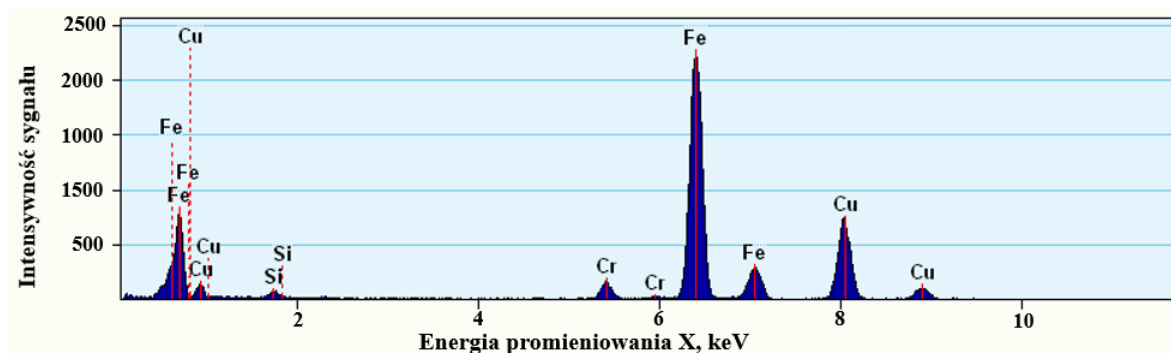
a)



b)

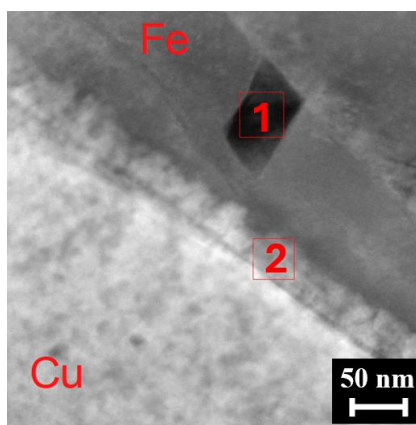


c)

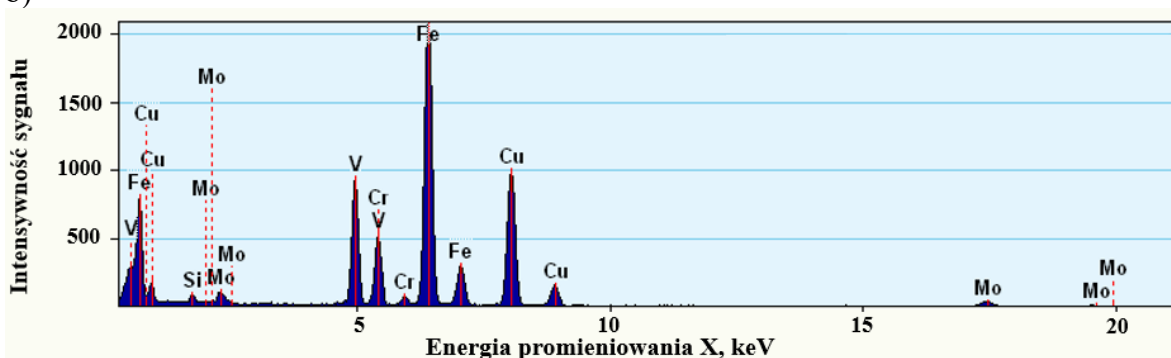


Rysunek 4.62. Struktura kompozytu stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obrazy STEM-HAADF (a). Widma EDS w obszarach oznaczonych jako 1 (b), 2 (c).

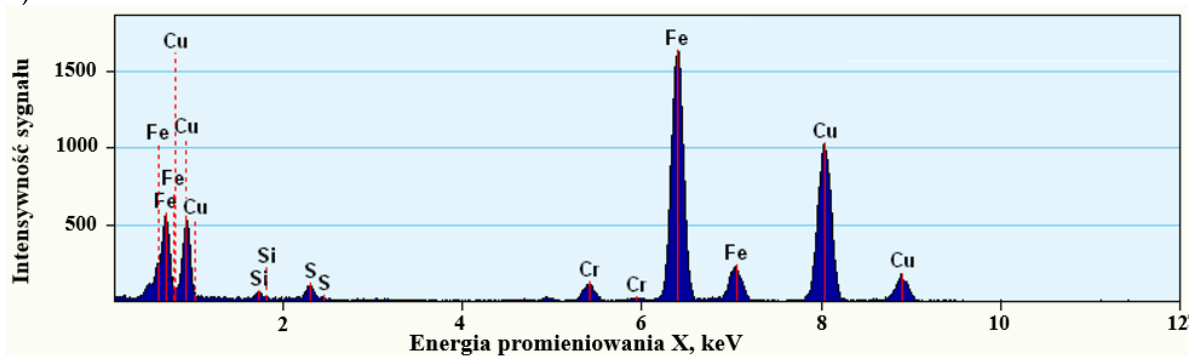
a)



b)

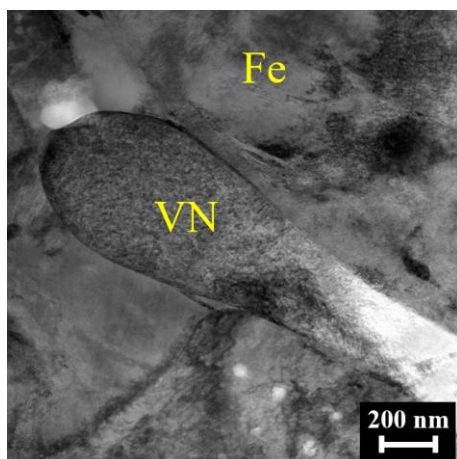


c)

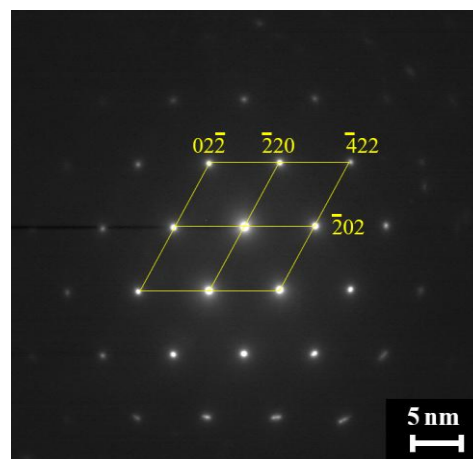


Rysunek 4.63. Struktura kompozytu stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obrazy STEM-HAADF (a). Widma EDS w obszarach oznaczonych jako 1 (c), 2 (d).

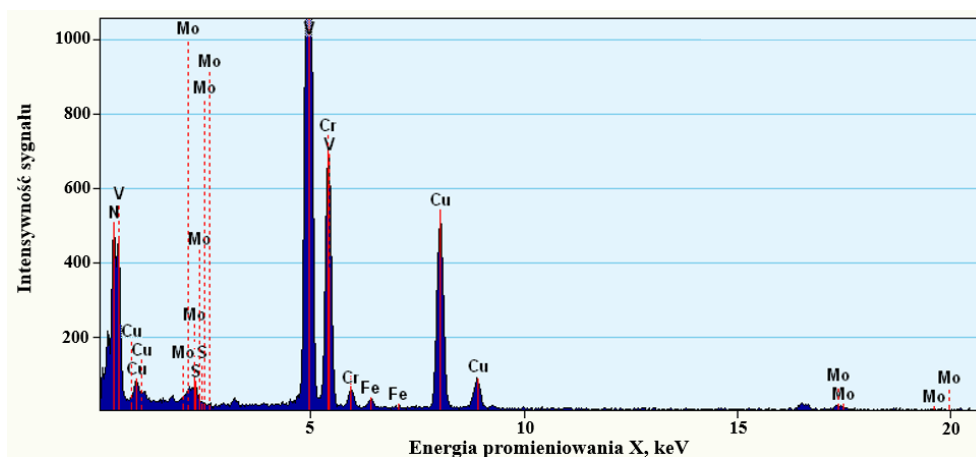
a)



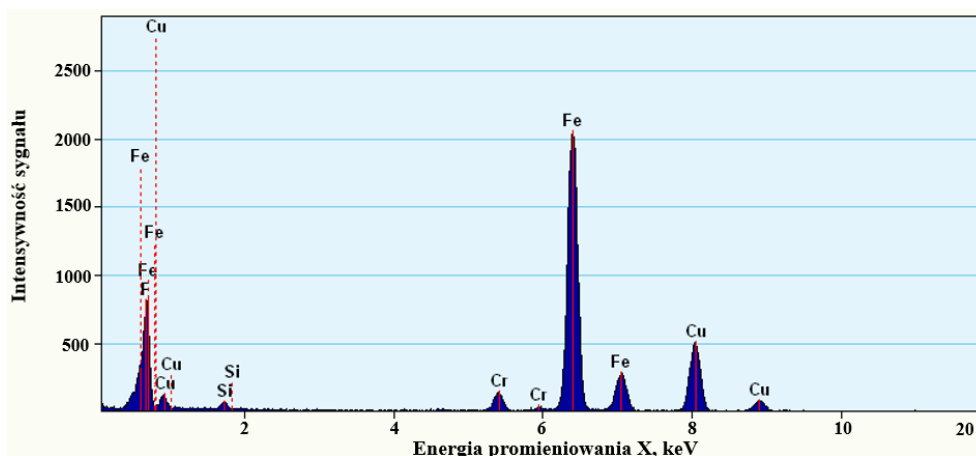
b)



c)

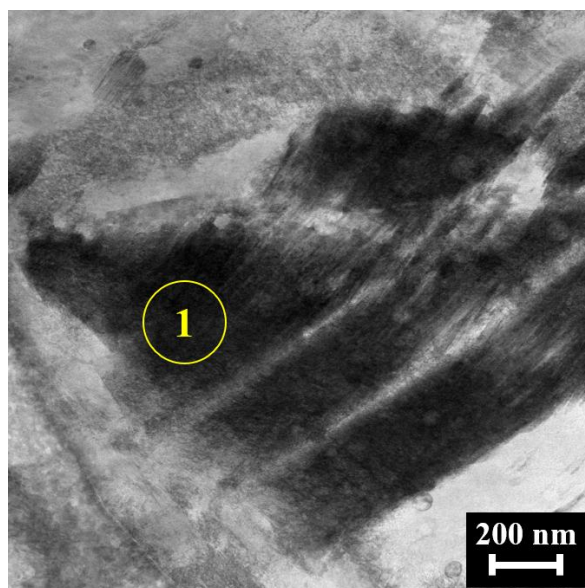


d)

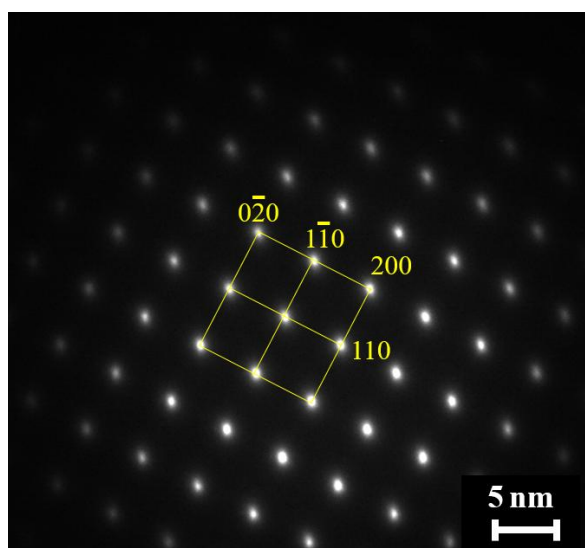


Rysunek 4.64. Struktura VN w kompozycie stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N₂-10%H₂ i miedzi. Obraz STEM-BF (a). Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru oznaczonego jako „1” (b). Widma EDS w obszarach oznaczonych jako 1 (c), 2 (d).

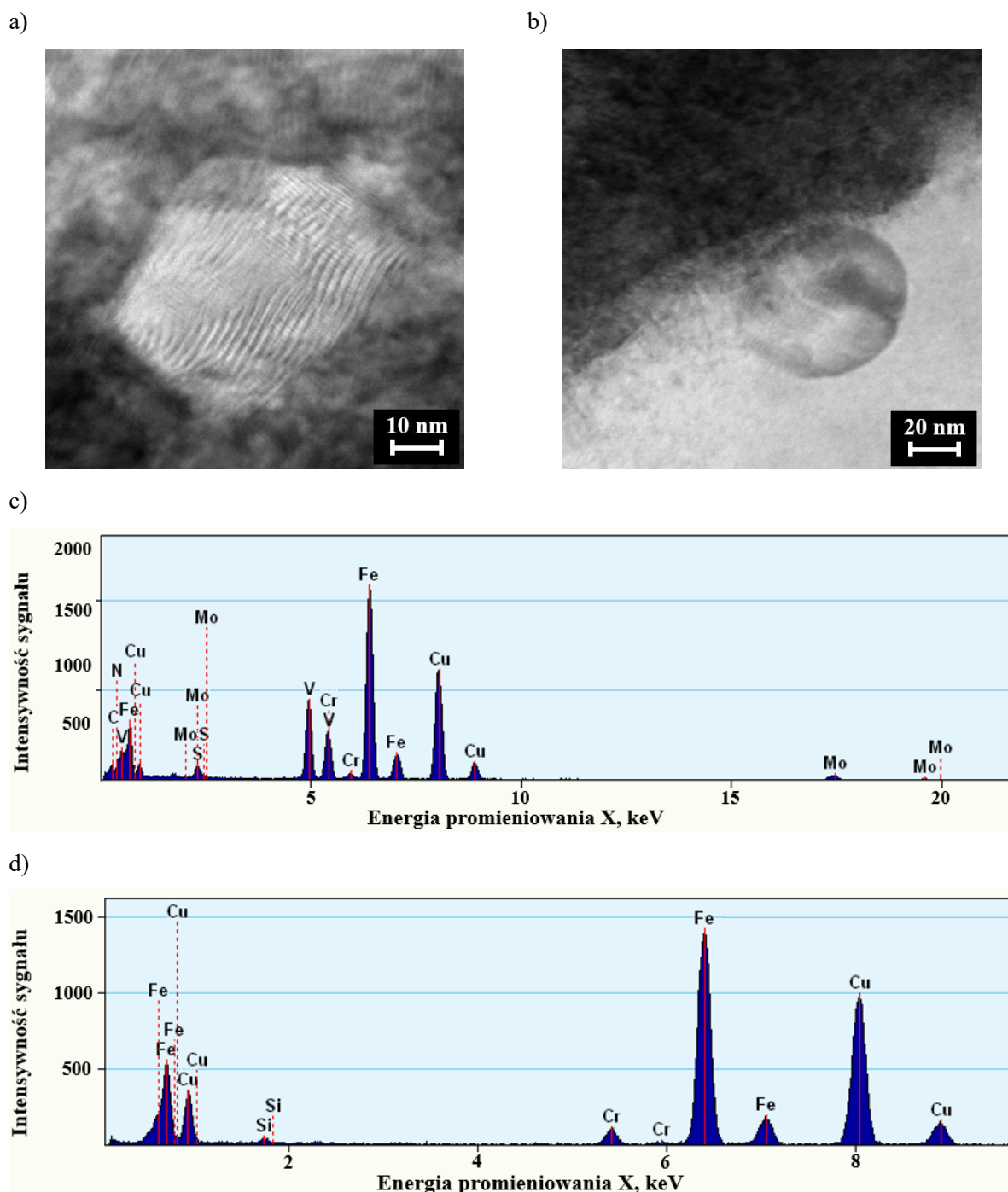
a)



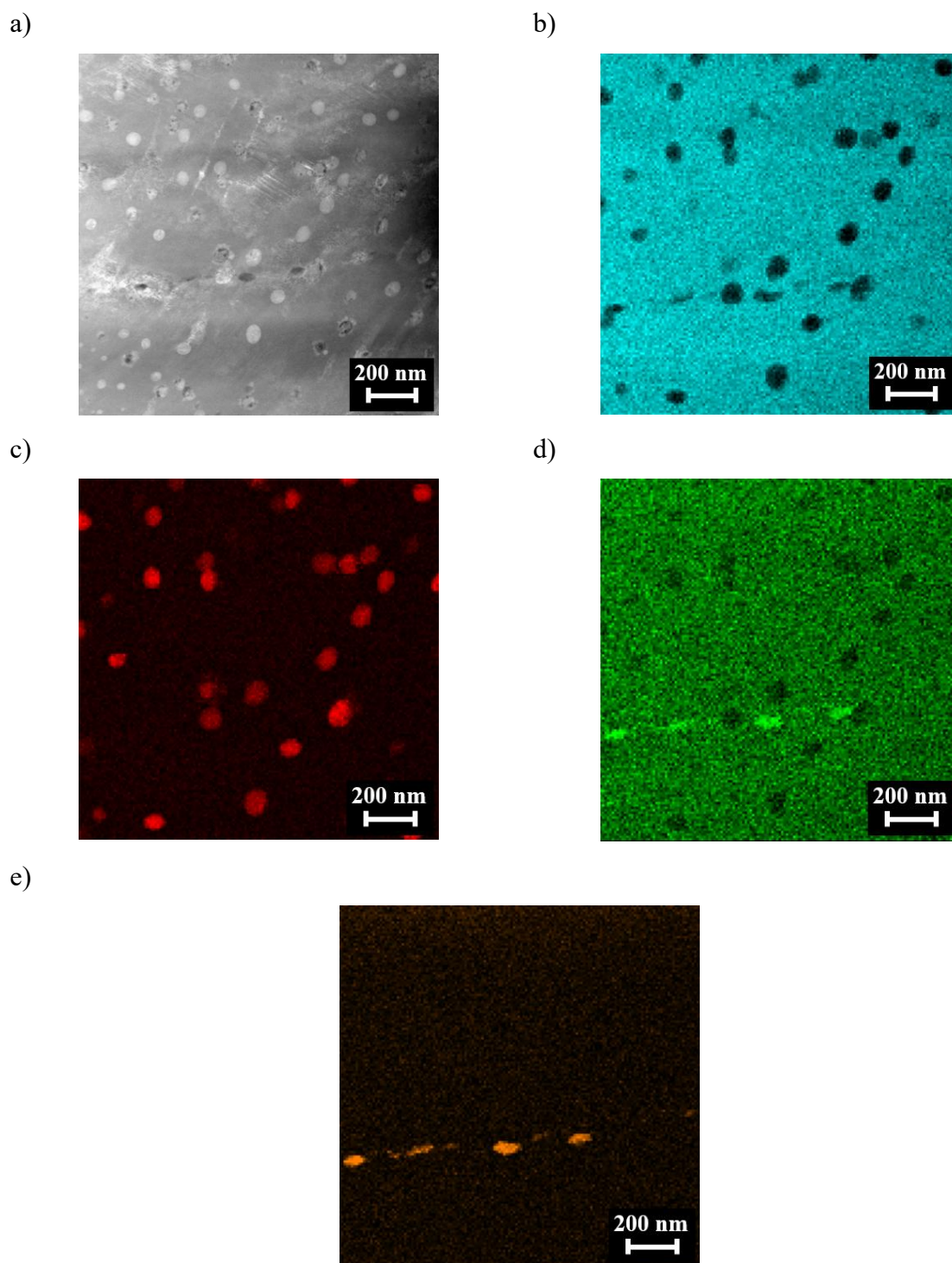
b)



Rysunek 4.65. Struktura stali w kompozycie stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obraz STEM-BF (a). Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru oznaczonego jako „1” (b).

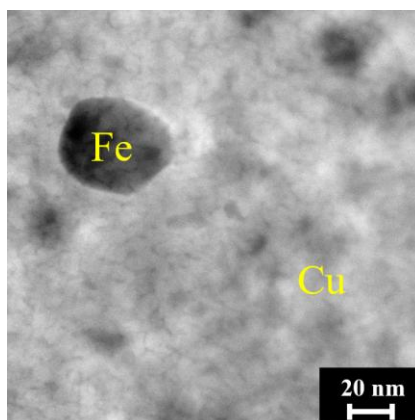


Rysunek 4.66. Struktura stali w kompozycji stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N₂-10%H₂ i miedzi. Obraz STEM-BF drobnego wydzielenia nieregularnego kształtu (a). Obraz STEM-BF drobnego wydzielenia kulistego kształtu (b) Widma EDS dla ziarna z rysunku a (c) i z rysunku b (d).

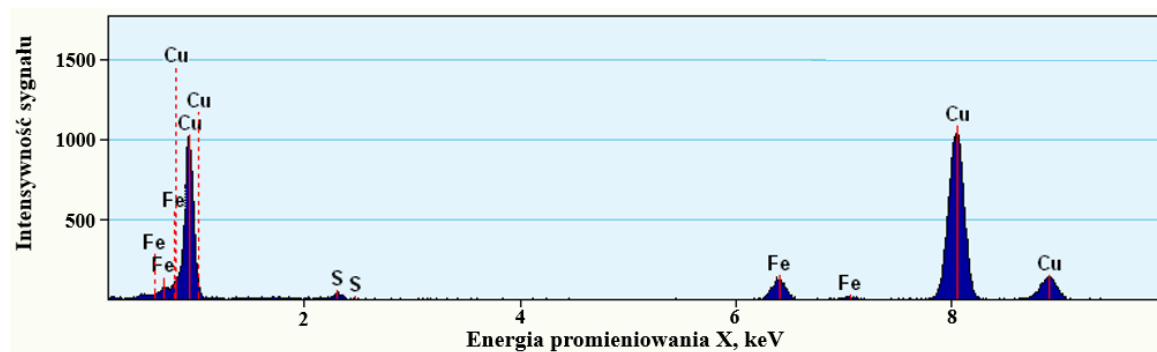


Rysunek 4.67. Analiza składu chemicznego w obszarze stali kompozytu stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obraz STEM-HAADF (a). Mapy EDS rozkładu Fe (b), Cu (c), Cr(d) i V (e).

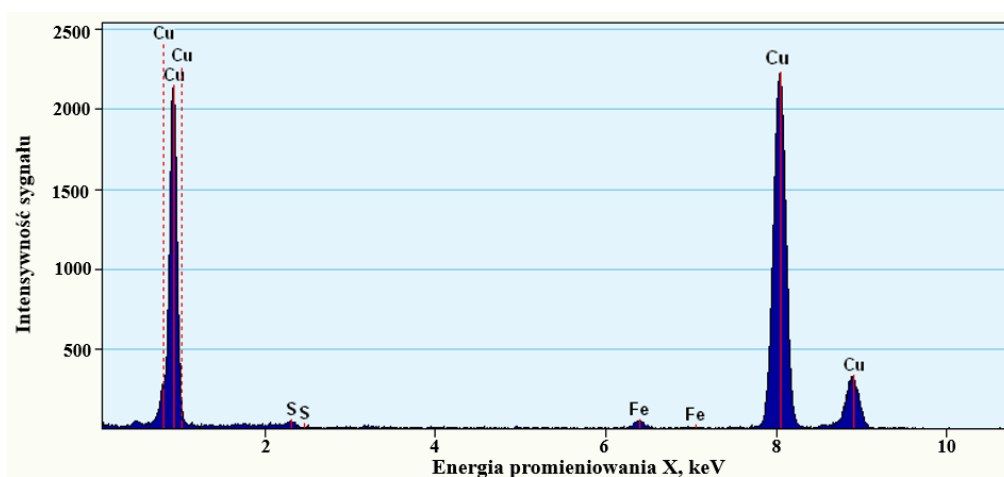
a)



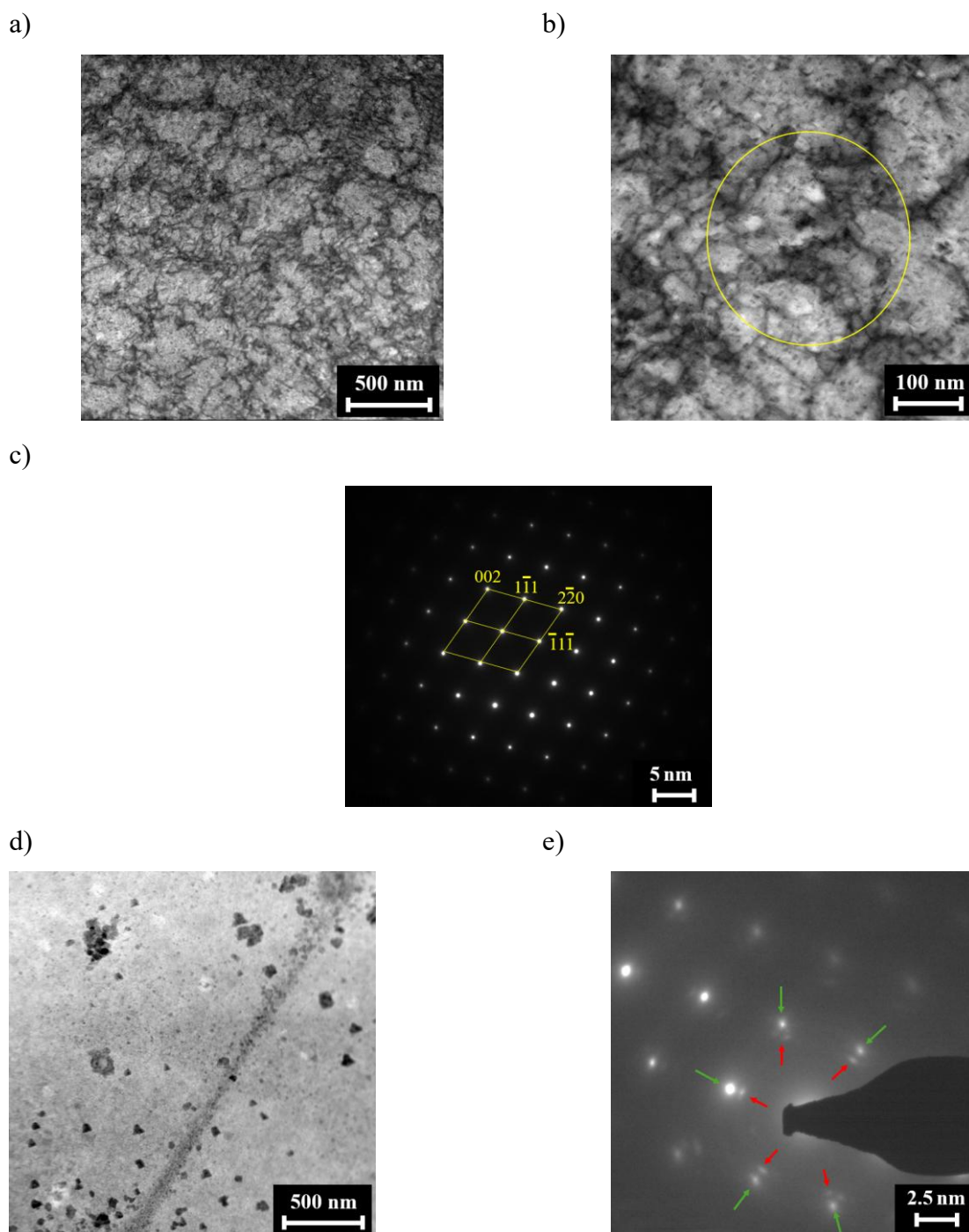
b)



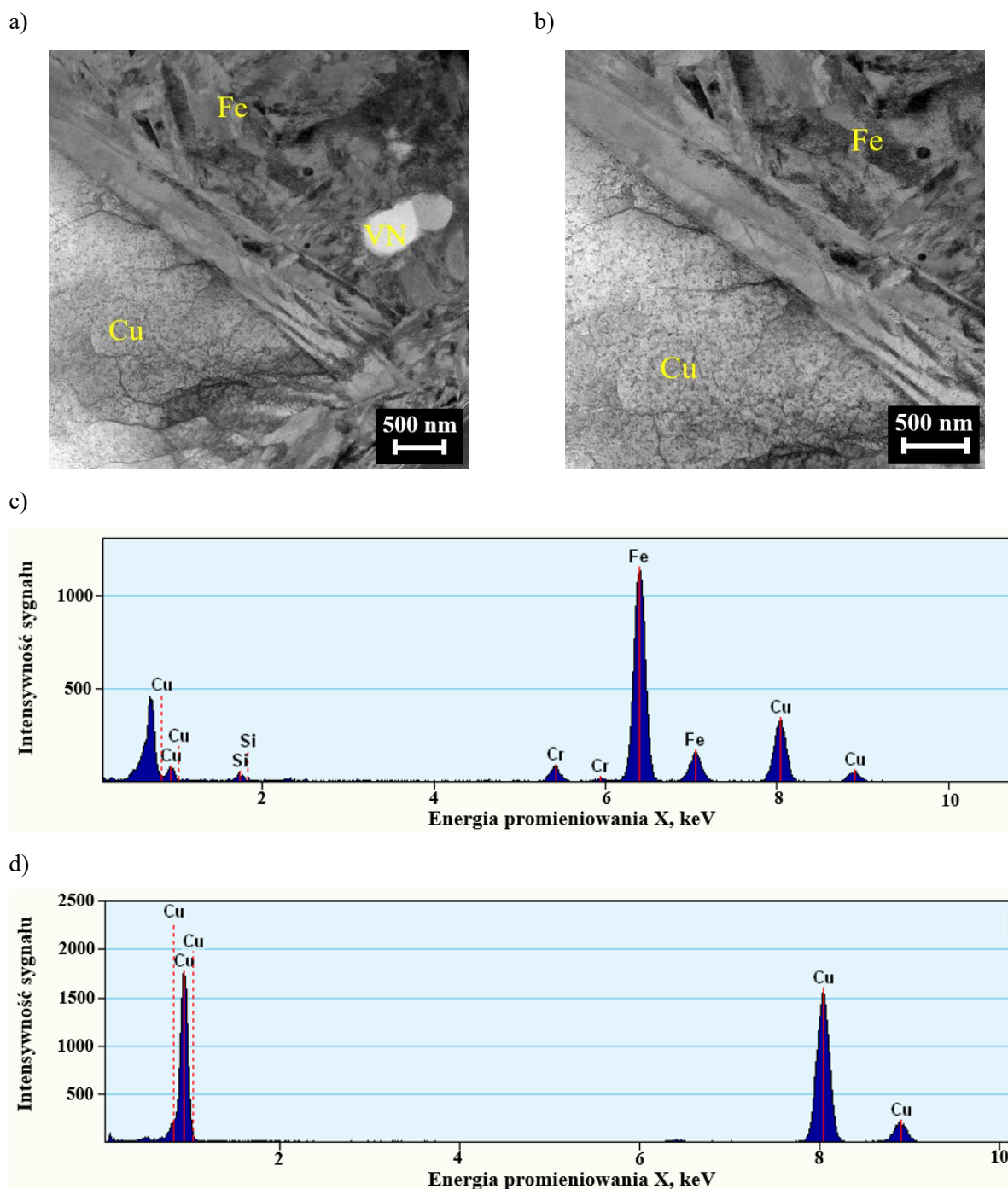
c)



Rysunek 4.68. Struktura miedzi w kompozycie stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obraz STEM-BF z widocznym wydzieleniem wzbogaconym w Fe (a). Widma EDS dla obszaru oznaczonego jako „Fe” (b) i „Cu” (c).

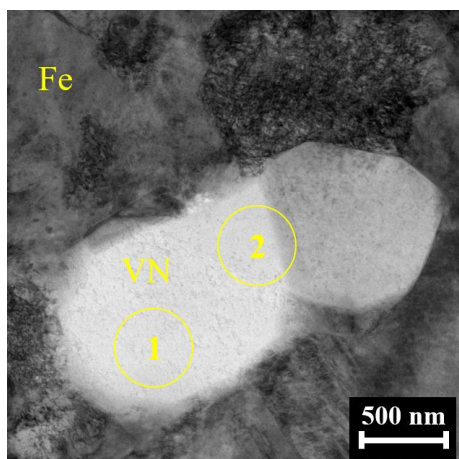


Rysunek 4.69. Struktura miedzi w kompozycie miedzi i stali z f. eksperymentalnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 . Obrazy STEM-BF (a, b). Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru wskazanym na rys. b (c); Obszar miedzi zawierający większe wydzielenia Fe. Obraz STEM-HAADF (d). Dyfrakcja elektronowa z obszaru zawierającego wydzielenia Fe (e). Zielone strzałki wskazują refleksy charakterystyczne dla Cu. Czerwone strzałki wskazują refleksy dodatkowe.

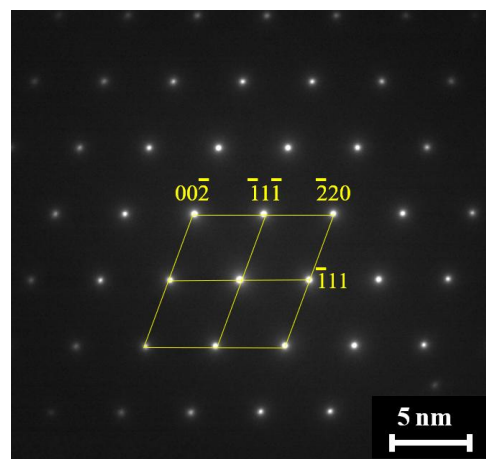


Rysunek 4.70. Struktura kompozytu stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obrazy STEM-BF (a,b). Widma EDS w obszarach oznaczonych jako 1 (c), 2 (d).

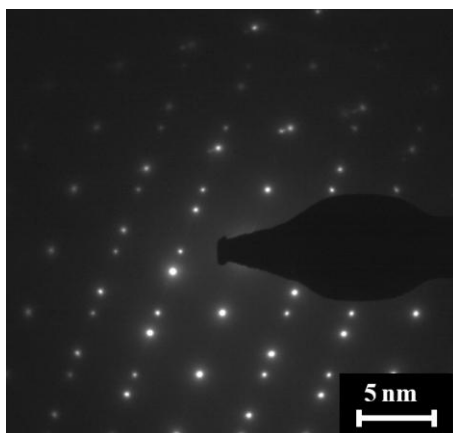
a)



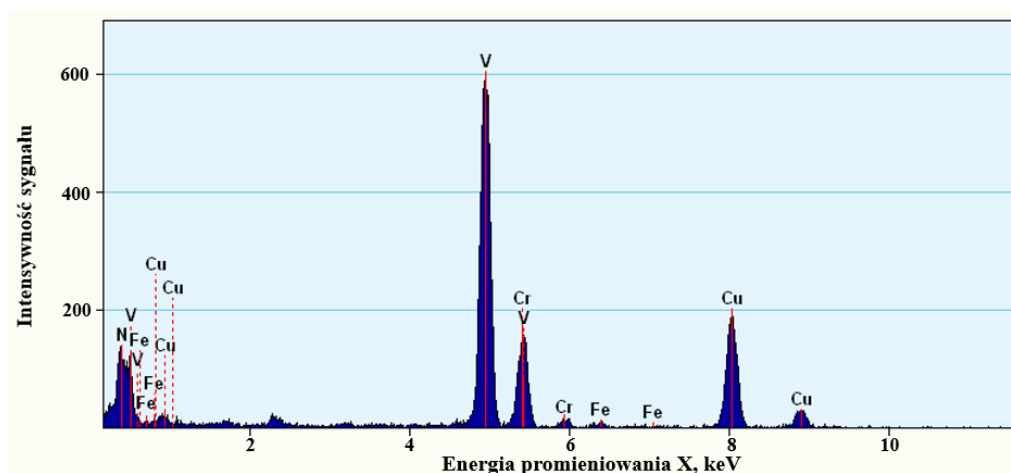
b)



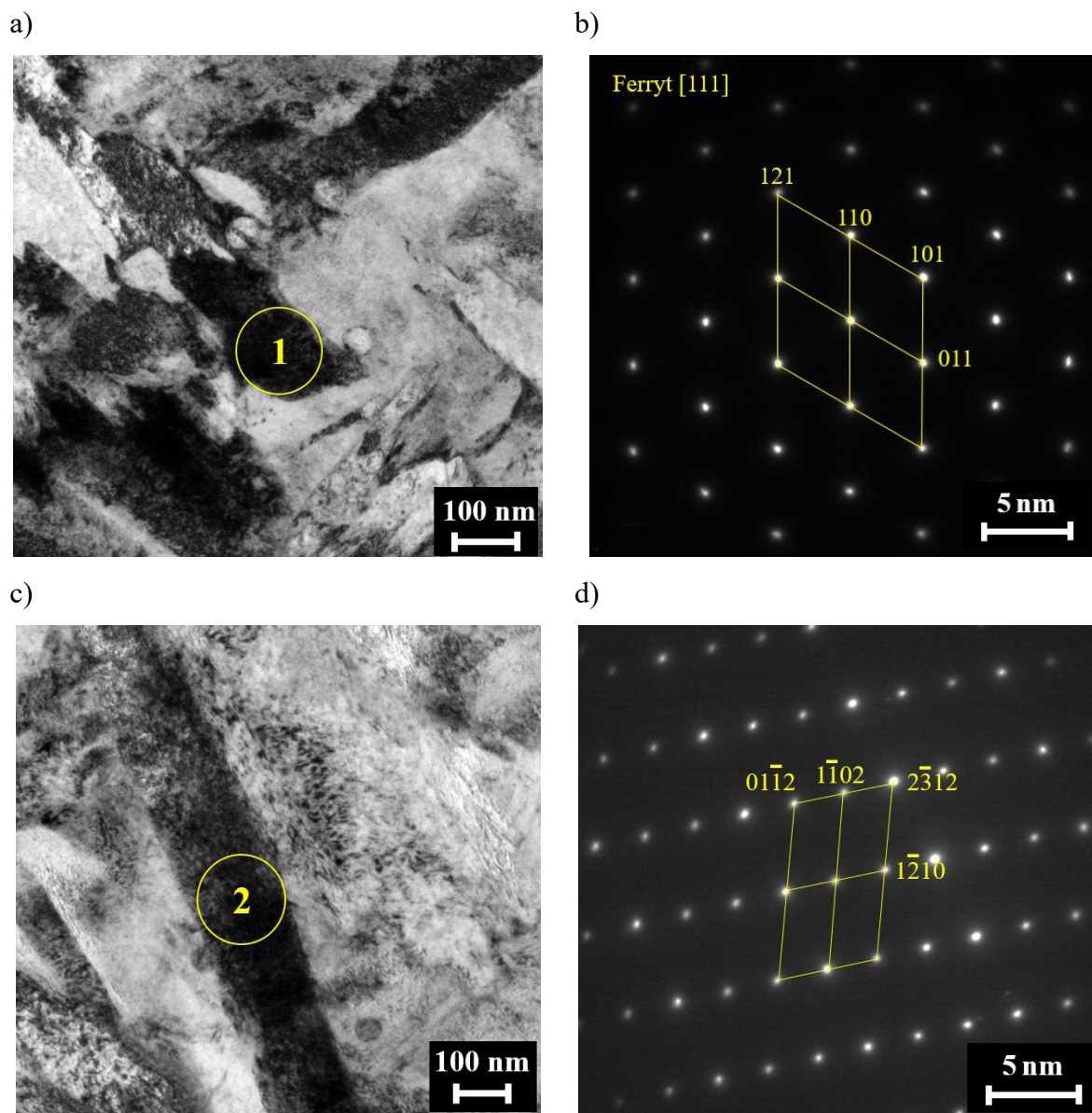
c)



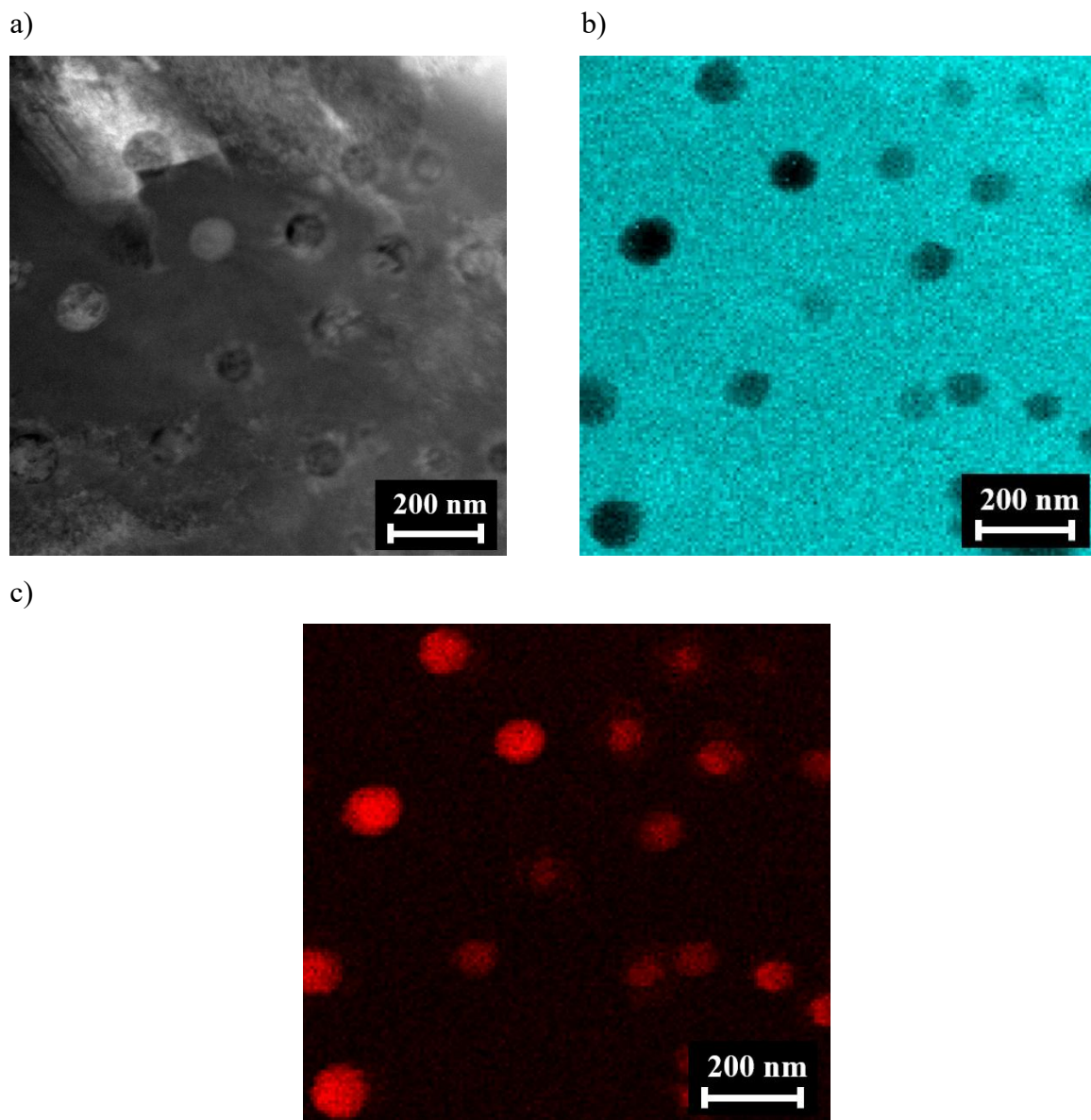
d)



Rysunek 4.71. Struktura VN w kompozycie stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obraz STEM-BF (a). Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru „1” (b). Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru „2” (c). Widm EDS z obszaru oznaczonego jako „1” (d).

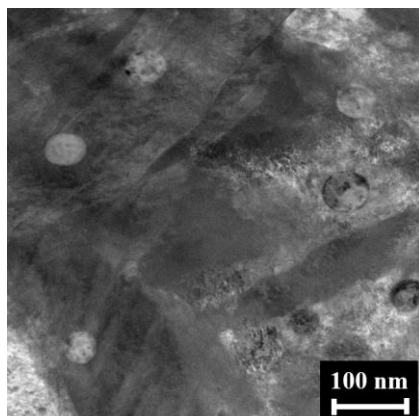


Rysunek 4.72. Struktura stali w kompozycie stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obraz STEM-BF (a,c). Dyfrakcja elektronowa SAED z wybranego obszaru oznaczonego jako „1” (b). Dyfrakcja elektronowa SAED z wybranego obszaru oznaczonego jako „2” (d).

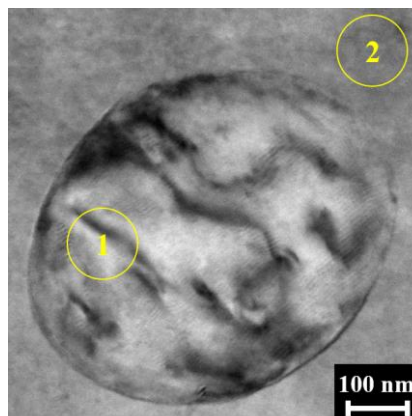


Rysunek 4.73. Analiza składu chemicznego w obszarze stali kompozytu stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obraz STEM-HAADF (a). Mapy EDS rozkładu Fe (b), V (c).

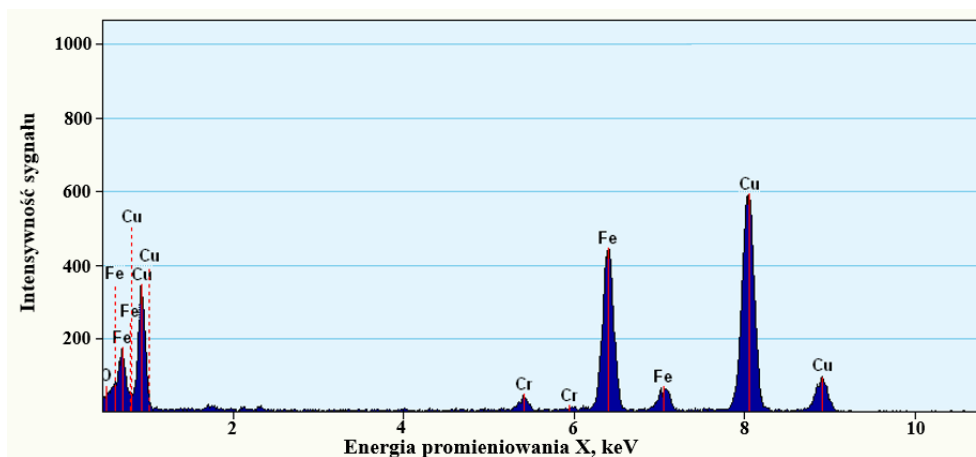
a)



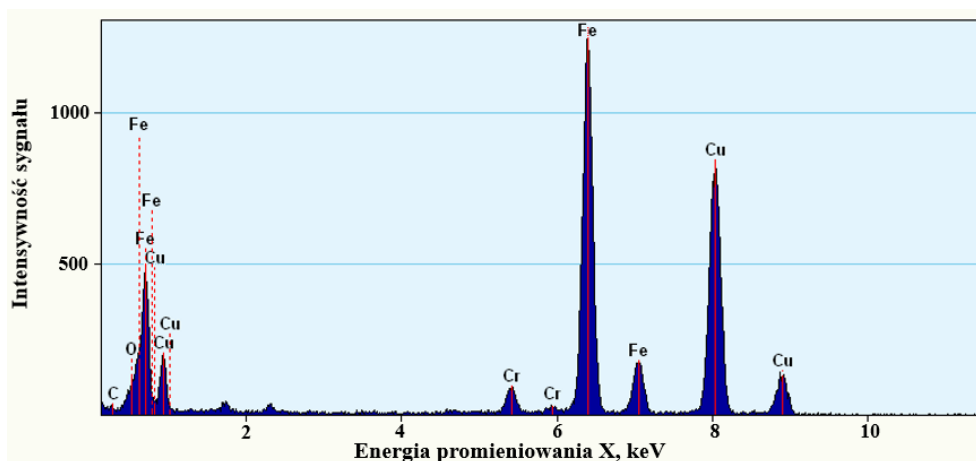
b)



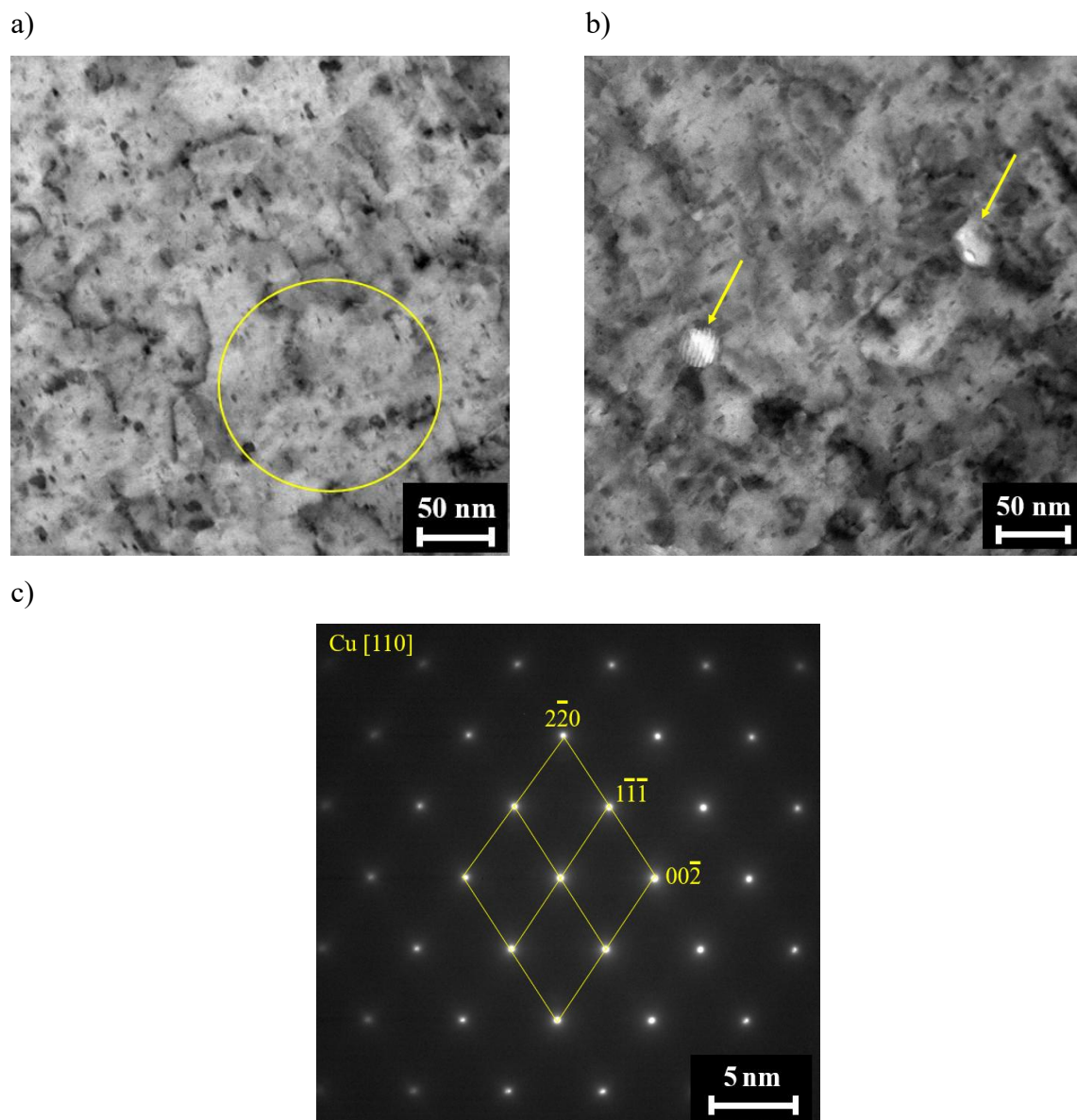
c)



d)

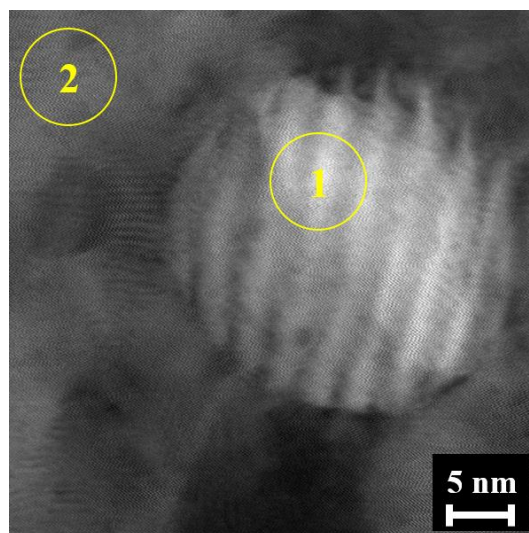


Rysunek 4.74. Struktura stali w próbce stali z filamentu komercyjnego, obrazy STEM-BF z obszaru zawierającego liczne wydzielania wzbogacone w Cu (a) i powiększone pojedyncze wydzielania (b). Widma EDS z obszaru ziarna „1” (c) i osnowy „2” (d).

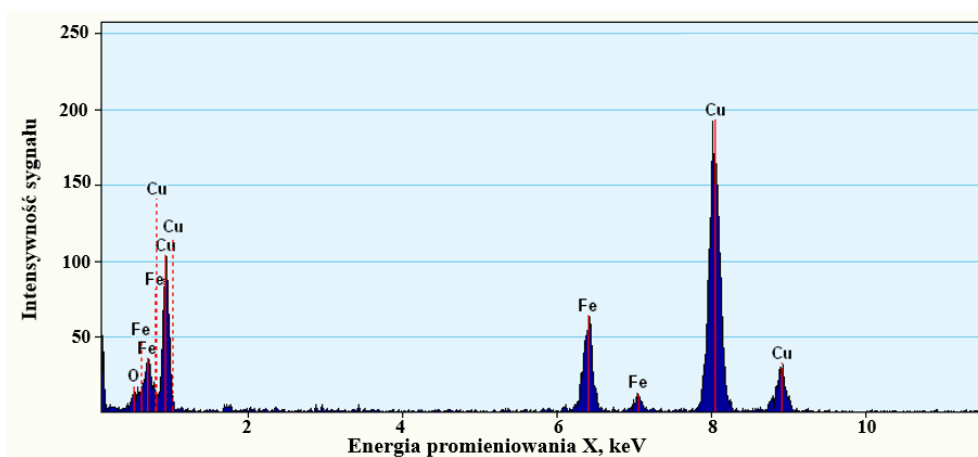


Rysunek 4.75. Struktura miedzi w kompozycie stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obrazy STEM-BF (a, b). Dyfrakcja elektronowa SAED z obszaru wskazanym na rys. a (c).

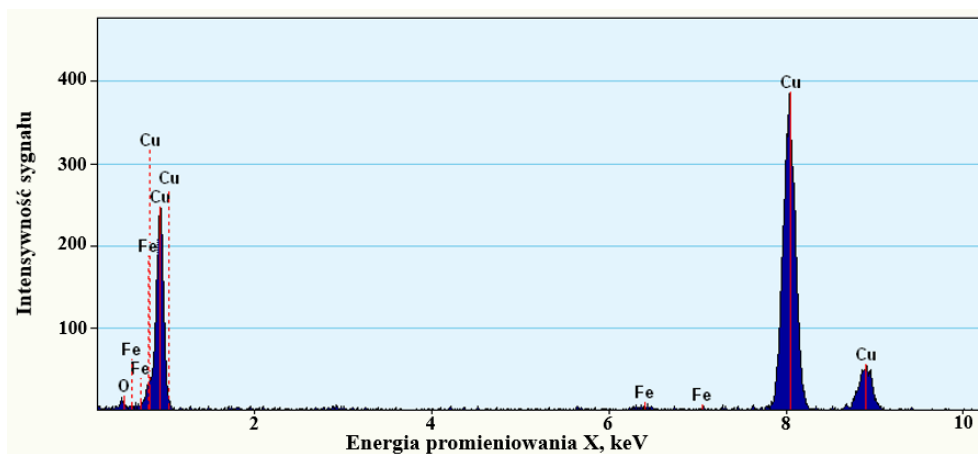
a)



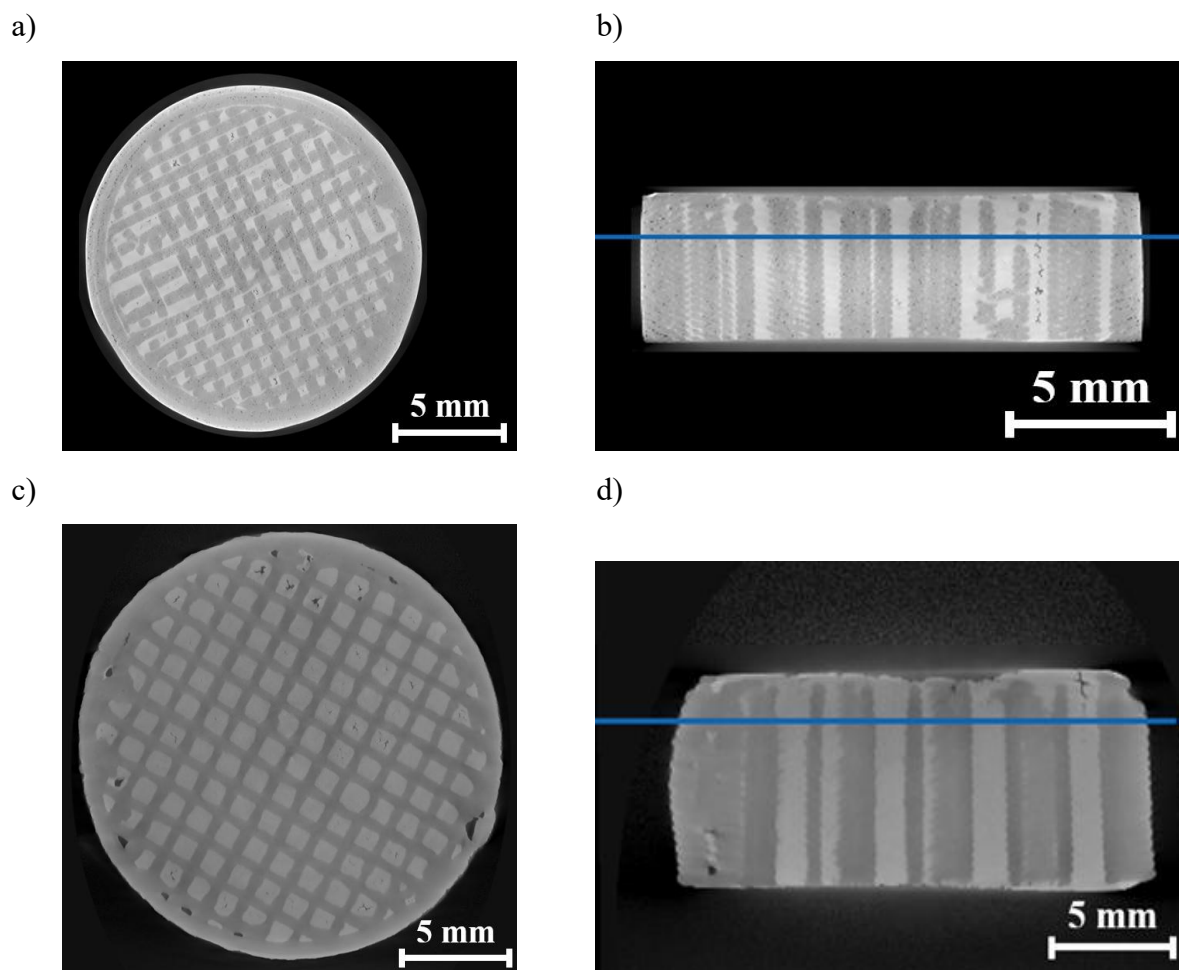
b)



c)



Rysunek 4.76. Struktura miedzi w kompozycie stali z filamentu komercyjnego spiekanej w at. N_2 -10% H_2 i miedzi. Obraz STEM-BF z widocznym wydzieleniem wzbogaconym w Fe (c). Widma EDS dla obszaru oznaczonego jako „1” (b) i „2” (c).



Rysunek 4.77. Struktura kompozytu stal - miedź a,b) ze stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atm. $N_2-10\%H_2$ c,d) ze stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atm. N_2-H_2 , obrazy z tomografu komputerowego.

Tabela 4.18. Mikrotwardość stali w kompozytach stal-miedź.

Nr	Materiał komercyjny			Materiał eksperymentalny		
	N ₂ - H ₂ / Cu	Ar - H ₂ / Cu	Próżnia / Cu	N ₂ - H ₂ / Cu	Ar - H ₂ / Cu	Próżnia / Cu
	HV	HV	HV	HV	HV	HV
1	730	533	531	676	513	541
2	684	539	511	790	527	522
3	730	510	501	775	519	514
4	711	556	502	780	530	514
5	693	558	563	684	588	501
6	689	579	561	745	578	555
7	672	511	544	785	513	564
8	775	501	522	647	516	573
9	698	534	543	693	562	514
10	796	543	511	732	541	534
Średnia	718	537	529	731	539	533
Odch. Stand. P.	41	24	23	52	28	24

4.5 Wyniki badań struktury i własności stali po obróbce cieplnej

Zgodnie z rentgenowską analizą fazową (rysunek 4.78) w próbkach stali z filamentu komercyjnego oraz eksperymentalnego po hartowaniu i odpuszczaniu zidentyfikowano osnowę ferrytu α (Im-3m), co potwierdza intensywny refleks przy 52° oraz towarzyszące mu linie przy 77° i $99,5^\circ$. Dodatkowo zaobserwowano piki odpowiadające fazie austenitu γ -Fe (Fm-3m) w rejonie 51° , 59° i 89° , wskazujące na wystąpienie austenitu w strukturze po obróbce cieplnej. W obu stalach zarejestrowano dodatkowe refleksy o niskiej intensywności w położeniach około 44° , 75° oraz $91,5^\circ$, odpowiadające fazie azotku chromu i wanadu (Cr,V)N o strukturze regularnej Fm-3m.

W stalach spiekanych w atmosferze N_2 -10% H_2 , po procesie obróbki cieplnej zaobserwowano obecność wydzieli o zbliżonym składzie chemicznym oraz porównywalnych rozmiarach w odniesieniu do stanu przed tym procesem. W strukturze zaobserwowano obecność wydzieli o podłużnym i prostokątnym kształcie, zawierających w swoim składzie węgiel, azot oraz wanad. Na tej podstawie można stwierdzić, że wydzielenia pierwotne nie uległy rozpuszczeniu pod wpływem zastosowanej obróbki cieplnej.

Pomiary mikrotwardości stali po obróbce cieplnej metodą Vickersa (tabela 4.19). Stal spiekana w atmosferze azotu i wodoru, po przeprowadzeniu procesu obróbki cieplnej, wykazała najwyższe wartości mikrotwardości spośród wszystkich analizowanych próbek. Średnia mikrotwardość wyniosła 777 HV dla stali z filamentu eksperymentalnego oraz 766 HV dla stali z filamentu komercyjnego. Uzyskane wyniki wskazują, że proces hartowania i odpuszczania zwiększa mikrotwardość badanej stali.

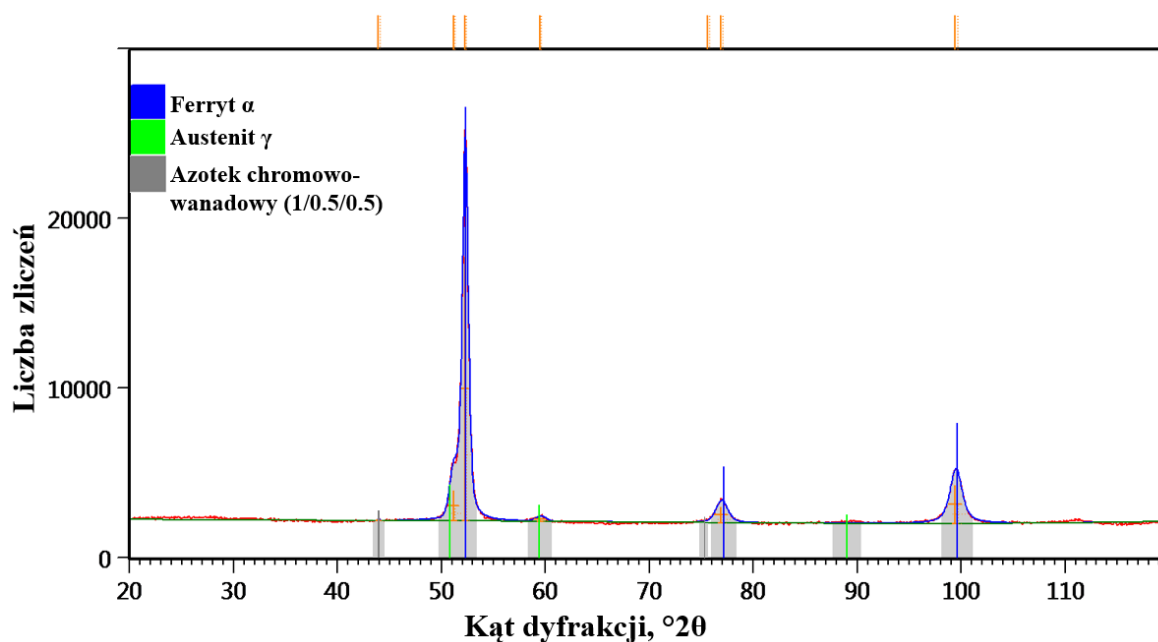
Wyniki statycznej próby rozciągania spieków po obróbce cieplnej przedstawiono na rysunku 4.82 i 4.83. Próbki wykonane z materiału komercyjnego po procesie hartowania i odpuszczania wykazują wysoką wytrzymałość na rozciąganie, mieszczącą się w zakresie od 1021,59 MPa do 1359,47 MPa. Uzyskane wartości wydłużenia względnego od 10,99% do 14,39% oraz przewężenia od 3,49% do 5,49% potwierdzają, że materiał zachowuje plastyczność oraz bardzo wysoką wytrzymałość. Jest to charakterystyczne dla stali narzędziowych po obróbce cieplnej. Krzywe naprężenie-odkształcenie wykazywały wyraźny odcinek sprężysty, po którym następował stopniowy wzrost odkształcenia plastycznego, aż do zerwania.

Próbki wykonane z materiału eksperymentalnego po obróbce cieplnej wykazały wyższą średnią wartość wytrzymałości na rozciąganie od próbek z materiału komercyjnego (materiał eksperymentalny 1270,47 MPa, materiał komercyjny 1147,41 MPa). W materiale eksperymentalnym zaobserwowano umiarkowane odkształcenie plastyczne od 9,3% do 12,28% w chwili zrywania. Średnia wartość modułu Younga materiału komercyjnego po obróbce cieplnej wyniosła 303,61 MPa, natomiast dla materiału eksperymentalnego moduł Younga mieścił się w zakresie od ok. 310 MPa do 593 MPa.

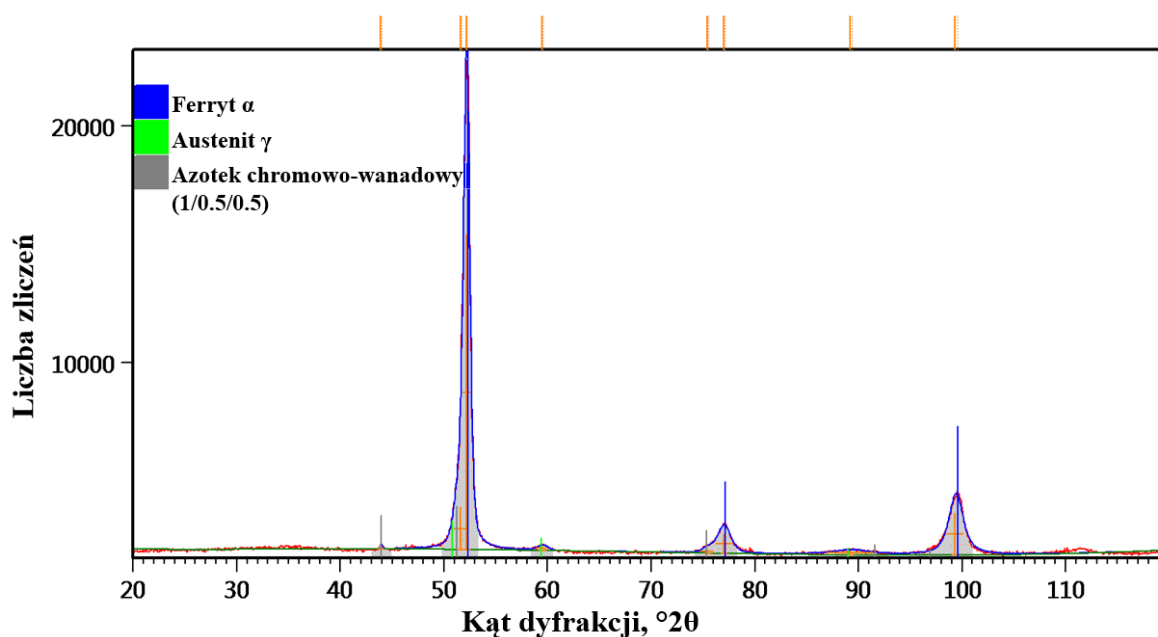
Uzyskane wyniki (tabela 4.20) wskazują, że proces obróbki cieplnej doprowadził do wzrostu dyfuzyjności cieplnej z $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ do $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Identyczne wymiary próbek oraz ich zbliżona gęstość pozwalają wykluczyć wpływ zagęszczenia i geometrii na zaobserwowaną zmianę dyfuzji

Atlas rysunków, schematów i tabel do rozdziału 4.5

a)

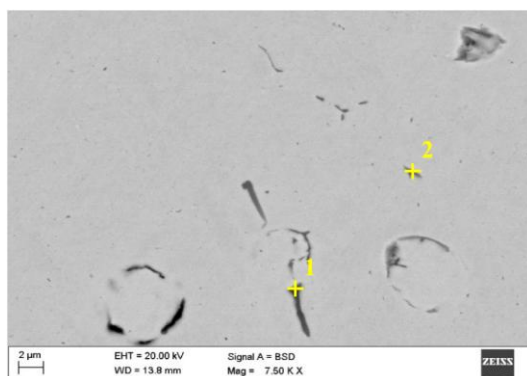


b)

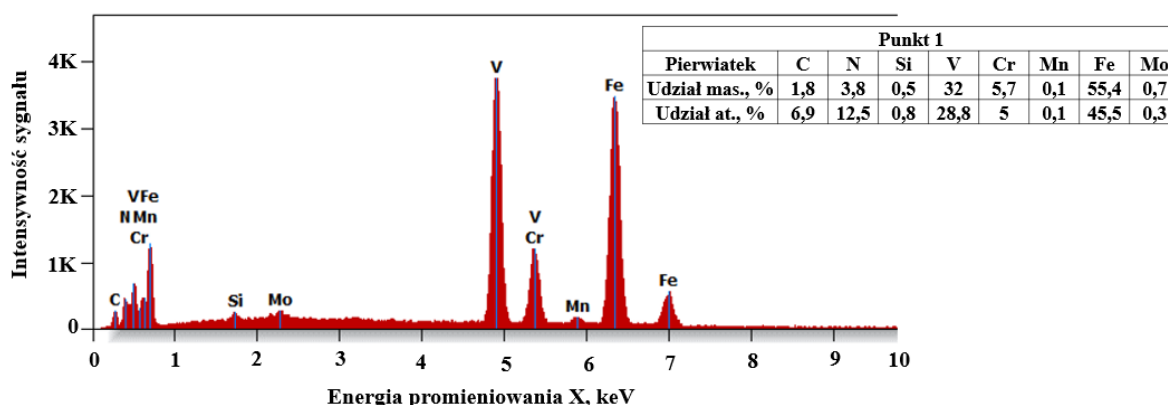


Rysunek 4.78. Dyfraktogram rentgenowski stali po H_2 po hartowaniu i odpuszczaniu, a) stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atm. N_2 -10% H_2 , b) stali z filamentu eksperymentalnej spiekanej w atm. N_2 -10% H_2 .

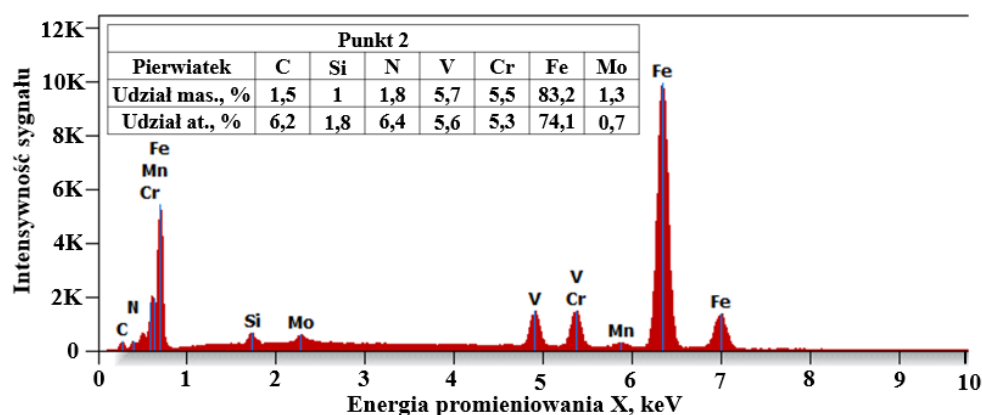
a)



b)

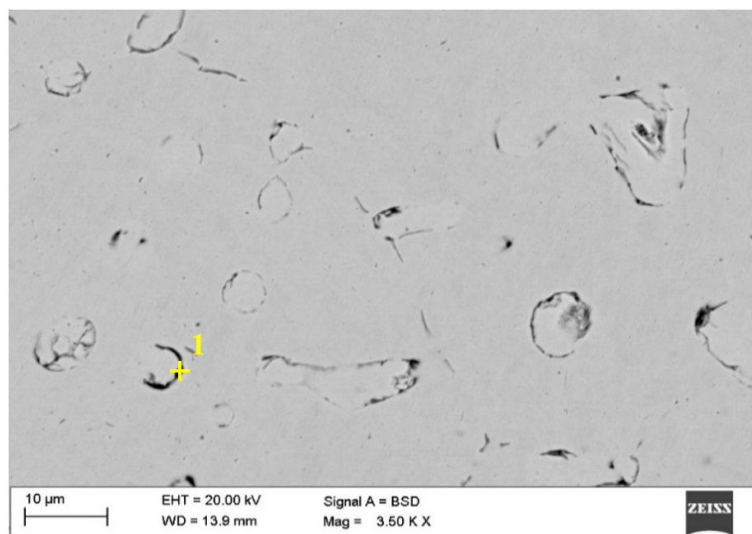


c)

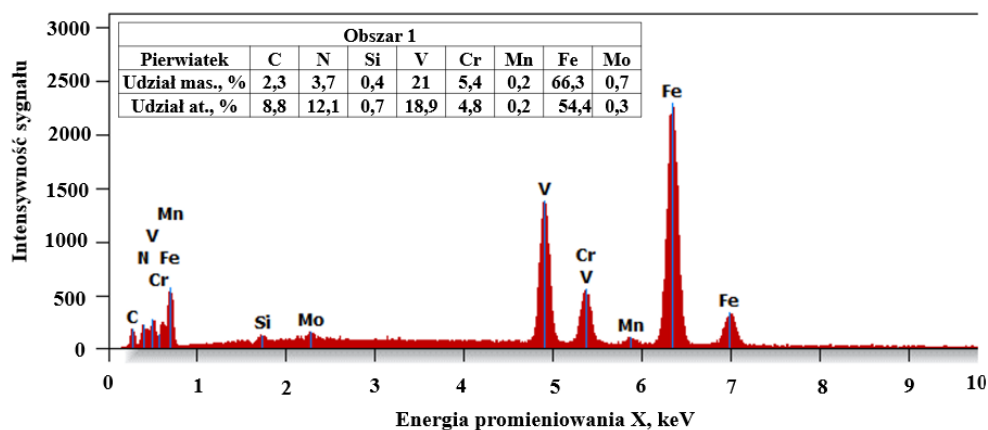


Rysunek 4.79. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atm. $N_2-10\%H_2$ po hartowaniu i odpuszczaniu, a) struktura stali, b) widmo EDS punktu pomiarowego nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej, c) widmo EDS punktu pomiarowego nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

a)

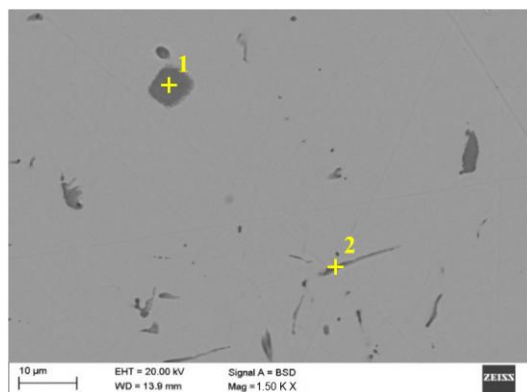


b)

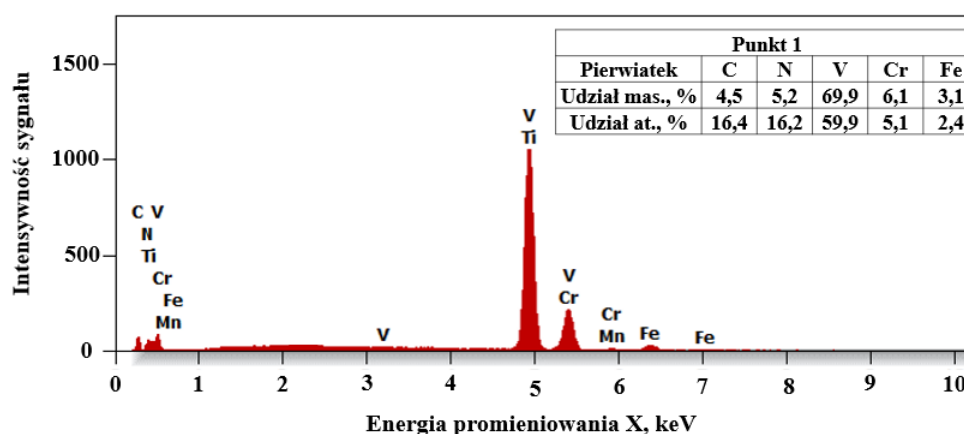


Rysunek 4.80. Struktura stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atm. N_2 -10% H_2 po hartowaniu i odpuszczaniu, a) struktura stali, b) widmo EDS punktu pomiarowego nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej.

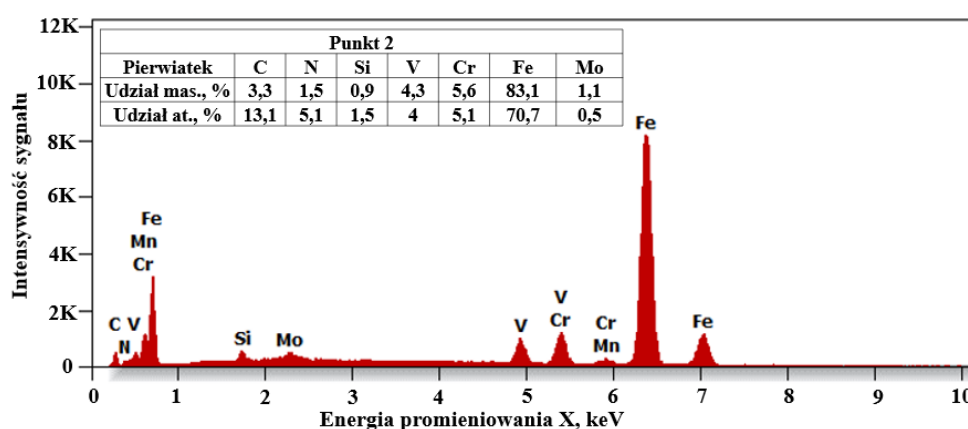
a)



b)



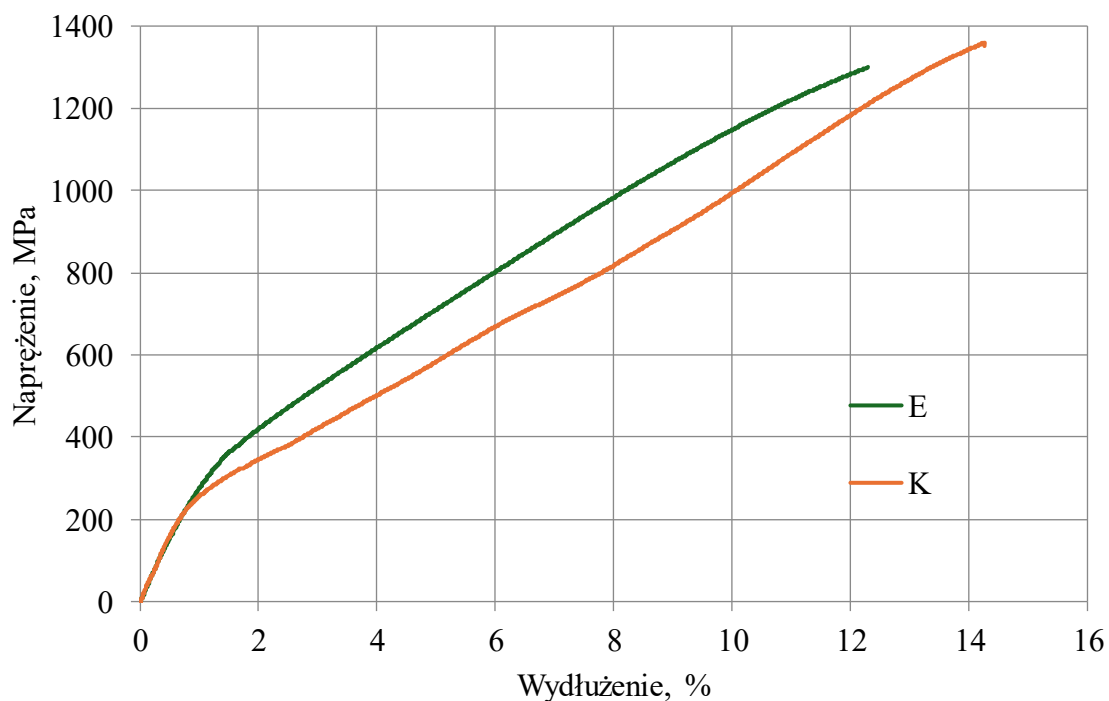
c)



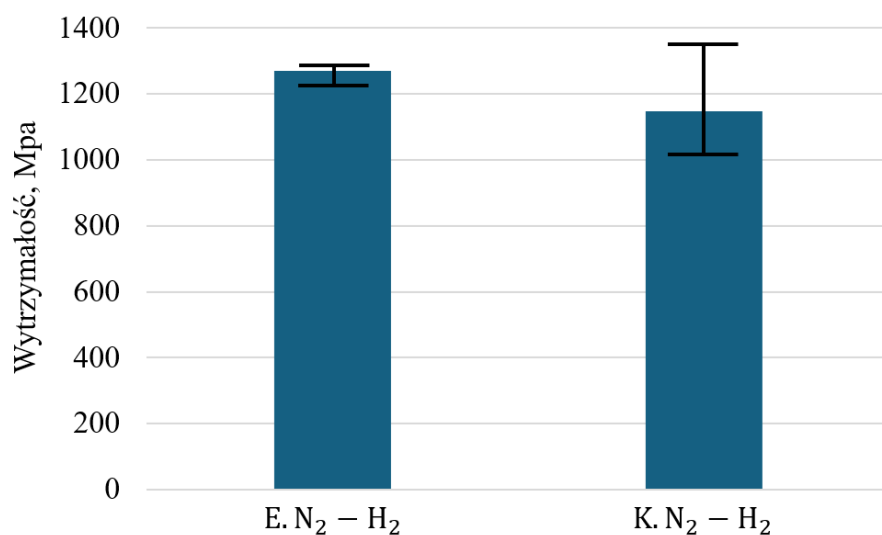
Rysunek 4.81. Struktura stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w atm. N_2 -10% H_2 po hartowaniu i odpuszczaniu, a) struktura stali, b) widmo EDS punktu pomiarowego nr 1 wraz z wynikami analizy ilościowej, c) widmo EDS punktu pomiarowego nr 2 wraz z wynikami analizy ilościowej.

Tabela 4.19. Mikrotwardość stali po obróbce cieplnej.

Nr	Materiał komercyjny	Materiał eksperymentalny
	N ₂ -10%H ₂	
	HV	HV
1	766	772
2	754	706
3	749	702
4	744	775
5	730	802
6	813	769
7	802	802
8	780	818
9	757	801
10	760	818
średnia	766	777
Odch. Stand. P.	24	40



Rysunek 4.82. Wyniki statycznej próby rozciągania próbek stalowych po obróbce cieplnej, K - stal z filamentu komercyjnego, E - stal z filamentu eksperymentalnego.



Rysunek 4.83. Wyniki średnich wartości wytrzymałości w statycznej próbie rozciągania spieków po hartowaniu i odpuszczaniu, E. N₂-10%H₂ - stal z filamentu eksperymentalnego, K. N₂-10%H₂ - stal z filamentu komercyjnego.

Tabela 4.20. Dyfuzyjność cieplna stali z filamentu komercyjnego przed oraz po obróbce cieplnej.

Materiał	Dyfuzyjność cieplna, m ² /s
	Atmosfera N ₂ -10%H ₂
Przed obróbką cieplną	$4,4 \cdot 10^{-7}$
Po obróbce cieplnej	$5,5 \cdot 10^{-7}$

4.6 Analiza właściwości tribologicznych stali

Założenia w tezie niniejszej pracy doktorskiej było takie aby wytworzony kompozyt posiadał wysoką przewodność cieplną, ale również zachował wysoką odporność na zużycie ściernie, które jest kluczowe dla matryc i wkładek matrycowych form wtryskowych. Wyniki badań mikrotwardości częściowo potwierdzają tą tezę, lecz żeby dokładniej zbadać zachowanie się wytworzonego materiału w warunkach ściernych wykonano również badanie odporność na zużycie ściernie. Analiza wyników badań trybologicznych polegała na ocenie współczynnika tarcia rejestrowanego podczas trybu cyrkulacyjnego, profilu wytarcia oraz obrazowanie powierzchni śladu wytarcia za pomocą mikroskopu konfokalnego.

Podczas pomiaru współczynnika tarcia dystans niezbędny do osiągnięcia stanu ustalonego różnił się pomiędzy poszczególnymi próbkami. Dla stali spiekanych w atmosferze Ar-10%H₂ oraz próżni stan ustalony osiągnięto po ok. 20 m. W przypadku stali spiekanych w atmosferze N₂-10%H₂ stan ustalony występował po ok. 38 m, natomiast po obróbce cieplnej tej stali osiągnięto go już po 15 m. Na rysunkach 4.85 - 4.88 przedstawiono wykresy ilustrujące zmiany współczynnika tarcia w zależności od przebytego dystansu w trakcie badań pin-on-disc. Długi dystans potrzebny do osiągnięcia stanu ustalonego wynika z charakteru materiału. Pory obecne w materiałach spiekanych mogą doprowadzić do zapadnięcia się warstwy wierzchniej próbki co wydłuża dystans potrzebny do osiągnięcia stanu ustalonego. Najkrótszym dystansem charakteryzuje się próbka po hartowaniu i odpuszczaniu gdzie jej zwiększona twardość pozwala na szybsze osiągnięcie stanu ustalonego. Literatura potwierdza stopniowy wzrost współczynnika tarcia i długi dystans do osiągnięcia stanu ustalonego dla materiałów spiekanych [153]. W pomiarze współczynnika zużycia stali spiekanej w atmosferze Ar-10%H₂ po ustabilizowaniu się pomiaru zauważono wystąpienie ponownego wahanie jego wartości. Osiągnięcie stanu ustalonego współczynnika zużycia nie oznacza stanu statycznego, lecz dynamiczną równowagę procesów zachodzących w strefie styków. Ponadto zgodnie z modelem przedstawionym w literaturze późniejsze skokowe zmiany geometrii styku mogły zostać spowodowane przez zapadnięcie się porów lub zmianę mikrotwardości materiału [154].

Najniższy średni współczynnik tarcia, o wartości 0,63, wystąpił w stali spiekanej w atmosferze N₂-10%H₂, który rośnie do wartości 0,66 po obróbce cieplnej. Nieco wyższym współczynnikiem tarcia wynoszącym 0,68 charakteryzuje się stal spiekana w próżni, a najwyższym wynoszącym 0,72 spiekana w atmosferze Ar-10%H₂. Atmosfera zawierająca

azot sprzyja uzyskaniu najniższych wartości średniego współczynnika tarcia, co należy wiązać z wysokim zagęszczeniem spieku. Z kolei stal spiekana w atmosferze Ar-10%H₂, dla której odnotowano najwyższy współczynnik tarcia, charakteryzuje się najniższą gęstością, co wskazuje na istotny wpływ porowatości i niejednorodności struktury na pogorszenie właściwości tribologicznych materiału. Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi, stal X40CrMoV5-1 wytwarzana przyrostowo metodą L-PBF wykazuje współczynnik tarcia w zakresie 0,72-0,85 w stanie po drukowaniu oraz 0,72-0,76 po obróbce cieplnej [155]. W związku z tym wartości współczynnika tarcia mieszczące się w przedziale 0,63-0,72 można uznać za korzystne. W przypadku materiałów przeznaczonych na formy wtryskowe niższy współczynnik tarcia jest pożądany, gdyż sprzyja ograniczeniu zużycia powierzchni.

Następnie wykonano pomiar profilu śladu zużycia oraz obliczono jego pole przekroju poprzecznego za pomocą mikroskopu konfokalnego Keyence VK-X3000. W celu poprawnej oceny wyniku badania trybologicznego konieczna jest jednoczesna analiza średniego pola przekroju poprzecznego śladu zużycia oraz parametru objętości zużycia (tabela 4.21). Analiza jednego z nich może prowadzić do błędnych wniosków. Najkorzystniejsze właściwości tribologiczne występują w przypadku niskich wartości obu parametrów [156]. Stal spiekana w atmosferze Ar-10%H₂ wykazuje najwyższe wartości średniego pola przekroju poprzecznego śladu zużycia oraz objętości zużycia, co jednoznacznie wskazuje na jej najniższą odporność na zużycie spośród analizowanych wariantów. Najniższe wartości obu parametrów odnotowano dla stali spiekanej w atmosferze N₂-10%H₂ po obróbce cieplnej, co potwierdza wysoką odporność tribologiczną tego materiału.

Kolejnym analizowanym parametrem jest współczynnik zużycia. Stal spiekana w atmosferze N₂-10%H₂ przed obróbką cieplną posiada współczynnik zużycia równy $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{min})^{-1}$, a po obróbce cieplnej jego wartość maleje do wartości $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{min})^{-1}$. Najwyższą wartością współczynnika zużycia charakteryzuje się stal spiekana w atmosferze Ar-10%H₂, wynosi on $1,76 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{min})^{-1}$. Stal spiekana w próżni charakteryzuje się współczynnikiem zużycia o wartości $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{min})^{-1}$. Literatura podaje współczynnik zużycia dla stali wytwarzanej metodą L-PBF w zakresie $1,2 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{min})^{-1}$ [155].

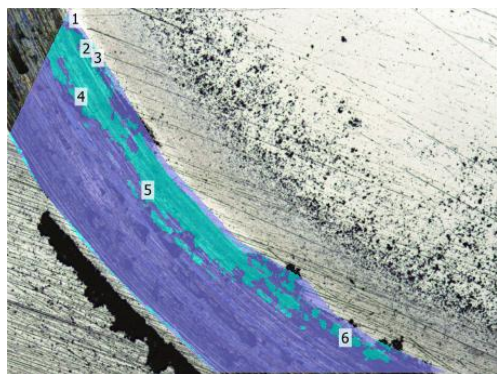
Wykonane pomiary współczynnika tarcia oraz pozostałych parametrów, takich jak współczynnik zużycia, średnie pole przekroju poprzecznego śladu wytarcia oraz objętość

zużycia, pozwoliły określić właściwości tribologiczne wytworzonych stali X40CrMoV5-1. Uzyskane wyniki wskazują, że stale spiekane w atmosferze N_2-H_2 , zarówno w stanie przed jak i po obróbce cieplnej wykazują właściwości tribologiczne porównywalne z materiałami wytwarzanymi z wykorzystaniem zaawansowanych technologii przyrostowych.

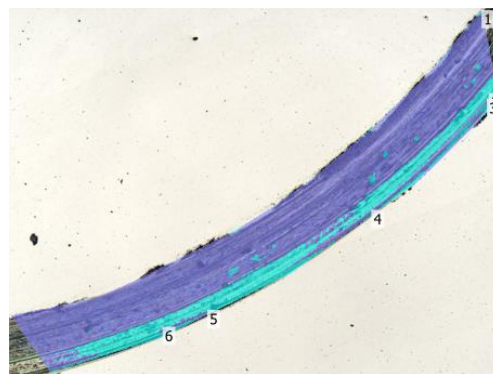
Tabela 4.21. Parametry badań trybologicznych wybranych próbek.

	Próżnia	Ar- H_2	N_2 - H_2	N_2 - H_2 +OC
Średnia pola przekroju poprzecznego wytarcia, mm^2	0,202	0,230	0,156	0,150
Objętość zużycia W, mm^3	0,0017	0,0024	0,0008	0,00025
Współczynnik zużycia, Wr	0,00122	0,00176	0,00062	0,00018

a)



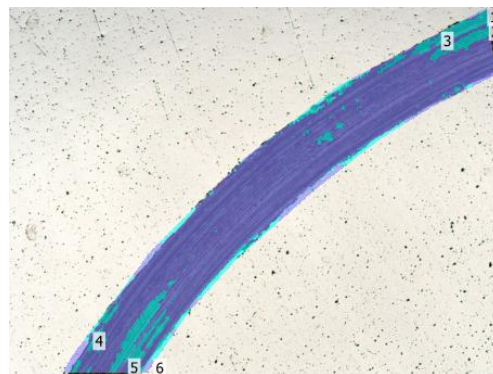
b)



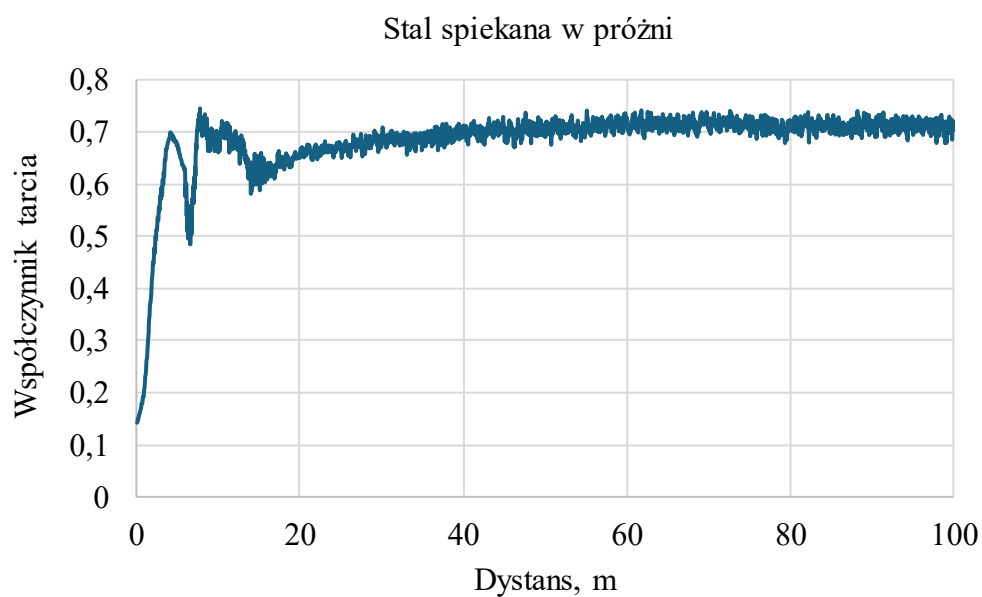
c)



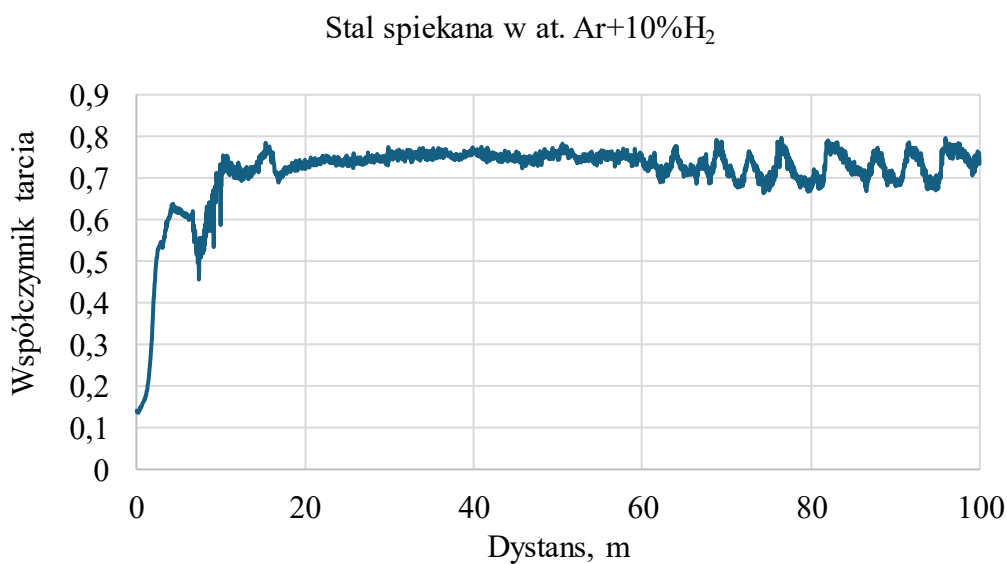
d)



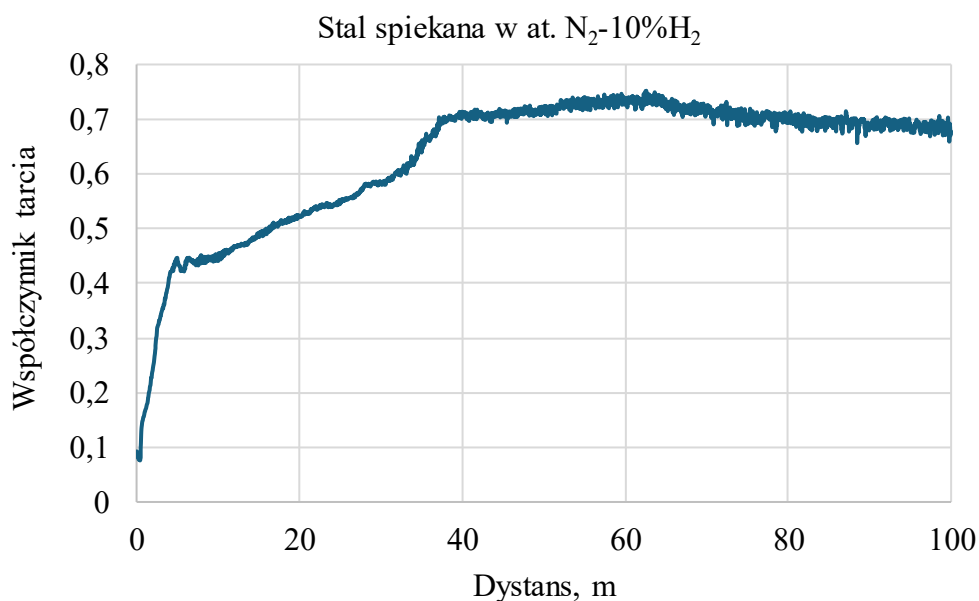
Rysunek 4.84. Ślad wytarcia a) w próbce stali spiekanej w próżni, b) w próbce stali spiekanej w at. Ar-10% H_2 , c) w próbce stali spiekanej w at. N_2 -10% H_2 , d) w próbce stali spiekanej w at. N_2 -10% H_2 po obróbce cieplnej, mikroskop konfokalny Keyence VK-X3000.



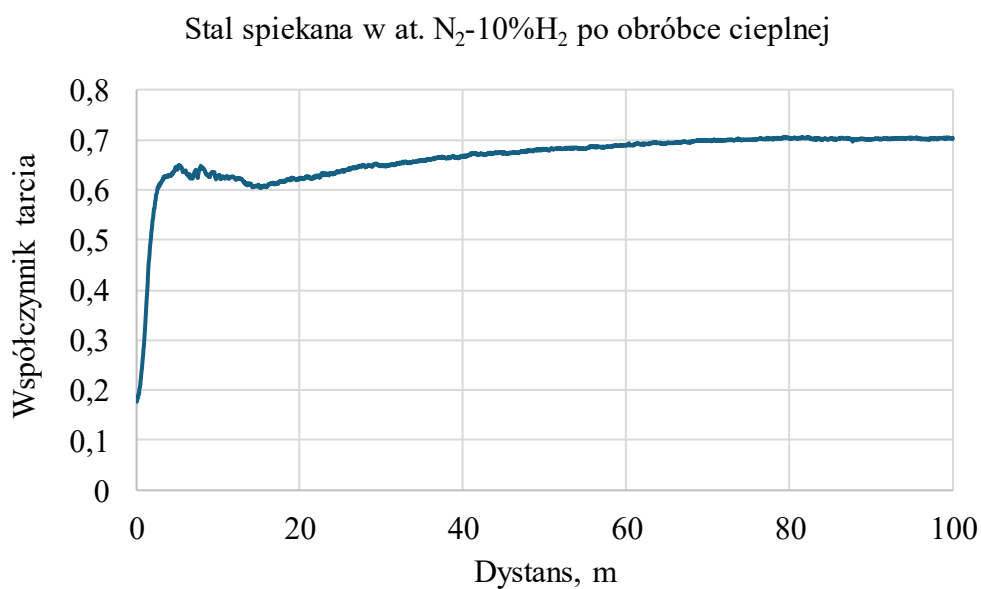
Rysunek 4.85. Współczynnik tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki spiekanej w próżni.



Rysunek 4.86. Współczynnik tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki spiekanej w at. Ar-10H₂.



Rysunek 4.87. Współczynnik tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki spiekanej w at. $N_2-10\%H_2$.



Rysunek 4.88. Współczynnik tarcia zarejestrowany podczas trybu cyrkulacyjnego pin-on-disc dla próbki spiekanej w at. $N_2-10\%H_2$ po obróbce cieplnej.

5 Podsumowanie

Formowanie wtryskowe jest jedną z głównych metod wytwarzania termoplastów i kompozytów o osnowie polimerowej, które niewątpliwie pozwala na masową produkcję elementów o zróżnicowanych kształtach oraz relatywnie dużych gabarytach. Dynamiczny rozwój tej branży jest efektem nasilającej się konkurencji rynkowej, która wymusza obniżenie kosztów produkcji, skracanie cykli wytwórczych oraz redukcję końcowej ceny gotowych wyrobów, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych właściwości użytkowych. Produkcja masowa wymaga aby czas wytwarzania pojedynczego elementu był możliwie krótki. Na cykl formowania wtryskowego w dużej mierze składa się długotrwały proces chłodzenia, który jest niestety ograniczany przewodnością cieplną stosowanych materiałów na wkładki matrycowe i formy wtryskowe. Kanały chłodzące, tradycyjnie wiercone oczywiście przyspieszają ten proces, jednak niewątpliwie kanały konformalne otrzymywane metodami druku 3D wykazują znacznie wyższą efektywność.

Zastosowanie technologii przyrostowych oraz infiltracji do produkcji formy wtryskowej może w znaczący sposób skrócić czas chłodzenia wypraski poprzez szybsze i kontrolowane odprowadzenie ciepła z gniazda formującego. Metoda przedstawiona w pracy polega na wytwarzaniu kompozytowych wkładek matrycowych przez drukowanie lito-porowatych preform stalowych, a następnie ich infiltrację ciekłą miedzią. Zastosowanie takiego rozwiązania prowadzi do zwiększenia przewodności cieplnej otrzymanego kompozytu, co pozwala na szybsze odprowadzenie ciepła z gniazda formy.

Dodatkowym atutem przedstawionej w pracy technologii jest możliwość bardziej precyzyjnej kontroli temperatury gniazda formy w procesie wtrysku. W konwencjonalnych wtryskarkach czujniki temperatury są zwykle lokalizowane w pobliżu zewnętrznych powierzchni formy, co ogranicza dokładność odwzorowania rzeczywistych warunków cieplnych panujących w obszarze kontaktu z przetwarzanym tworzywem polimerowym. Zastosowanie rozwiązania polegającego na umieszczeniu termopar bliżej gniazda wtryskowego umożliwia szybsze dostosowanie temperatury wtrysku oraz chłodzenie formy [157]. Jako materiał podstawowy w niniejszej pracy zastosowano stal X40CrMoV5-1 należącą do grupy stali narzędziowych do pracy na gorąco i często wykorzystywanej na formy wtryskowe. Stal ta została wytworzona mniej popularną ale dynamicznie rozwijającą się technologią MFDM.

Obecnie na rynku dominują głównie produkty firmy BASF, która w swoich rozwiązaniach technologicznych stosuje degradację katalityczną lepiszcza. Ze względu na złożoność tego procesu oraz ograniczony dostęp do specjalistycznej aparatury, firma ta oferuje realizację odpłatnej degradacji lepiszcza oraz spiekania za pośrednictwem współpracujących z nią podmiotów zewnętrznych. Innym producentem wysoko wypełnionych filamentów proszkami jest firma Nanoe, która stosuje lepiszcze usuwane podczas degradacji cieplnej. Na duże zainteresowanie tymi materiałami i dynamiczny rozwój technologii MFDM, która została wybrana do wytworzenia lito-porowatych preform wskazuje fakt, że firma Nanoe, która produkuje zakupiony filament, zmieniła kilka miesięcy temu składniki lepiszcza, co daje obecnie możliwość zastosowania wstępnej degradacji rozpuszczalnikowej wydruków. Skraca i ułatwia to proces usuwania lepiszcza podobnie jak w technologii MIM, która jest stosowana i rozwijana od lat przez pracowników Laboratorium Naukowo-Dydaktycznego Nanotechnologii i Technologii Materiałowych [114, 158].

Technologie przyrostowe w ostatnich latach zyskały znaczną popularność znajdując zastosowanie zarówno w produkcji narzędzi, takich jak formy wtryskowe, matryce i elementy o złożonej geometrii. Integracja technologii przyrostowych z procesami uzupełniającymi takimi jak infiltracja, powlekanie cienkowarstwowe metodami PVD i CVD oraz plazmowe utwardzanie powierzchni, umożliwia otrzymywanie materiałów i kompozytów o złożonej strukturze i unikalnych właściwościach łączących wysoką wytrzymałość, odporność na zużycie oraz precyzję wymiarową.

Po analizie istniejących rozwiązań rynkowych opracowano własny filament eksperymentalny o zwiększonej elastyczności w porównaniu z materiałami dostępnymi komercyjnie, jako lepiszcze w tym rozwiązaniu zastosowano polimer TPU, co istotnie ułatwiło proces wytwarzania przyrostowego z wykorzystaniem technologii druku 3D. Wykonane badania wstępne, wykazały, że proszek stali X40CrMoV5-1, zastosowany zarówno w filamencie komercyjnym jak i eksperymentalnym, charakteryzuje się korzystnymi cechami morfologicznymi, takimi jak wysoka sferyczność cząstek oraz niska skłonność do aglomeracji. Zróżnicowany rozkład wielkości cząstek, zgodnie z doniesieniami literaturowymi, sprzyja procesowi spiekania [159]. Analiza reologiczna oraz termograwimetryczna filamentów potwierdziła ich odpowiednie właściwości technologiczne oraz przydatność do wytwarzania metodami przyrostowymi, pod warunkiem właściwego doboru parametrów procesu druku.

Przy pomocy analizy termogravimetrycznej zaprojektowano odpowiedni cykl degradacji cieplnej dla każdego materiału oraz wyznaczono ich kinetykę degradacji. Kinetykę wyznaczono metodami FWO (z ang. Flynn-Wall-Ozawa) oraz KAS (z ang. Kissinger-Akahira-Sunose), które należą do izokonwersyjnych metod analizy termicznej. Zgodnie z analizą kinetyki reakcji oraz analizą termogravimetryczną stwierdzono, iż filament eksperymentalny charakteryzuje się niższą energią aktywacji degradacji cieplnej w stosunku do filamentu komercyjnego (tabela 4.3, 4.4 i 4.5). Z tego względu nowo opracowane rozwiązanie materiałowe w postaci filamentu wymaga niższego zapotrzebowania energetycznego do wytworzenia spieku stali X40CrMoV5-1. Porównując uzyskane wyniki z danymi literaturowymi należy wskazać, że aktualne materiały dla technologii MIM charakteryzują się większą energią aktywacji degradacji zarówno na etapie początkowym jak i końcowym procesu, osiągając odpowiednio wartości $224,09 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ oraz $264,99 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [160]. Dla porównania polimer PLA, popularny polimer stosowany jako lepiszcze w filamentach do technologii MFDm, charakteryzuje się zgodnie z metodami izokonwersyjnymi energią aktywacji na poziomie $147,14 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. Wartość energii aktywacji polilaktydu mieści się pomiędzy energią aktywacji filamentu eksperymentalnego, a energią aktywacji filamentu komercyjnego [161].

Temperaturę procesu spiekania kształtek wytworzonych metodą MFDm z filamentu komercyjnego i eksperymentalnego dobrano na podstawie analizy krzywych gęstości spiekania materiałów formowanych metodą prasowania oraz wytworzonych technikami przyrostowymi. Istotnym utrudnieniem w procesie badawczym związanym z doбором właściwej temperatury spiekania była obecność węgla reszkowego pochodzącego z lepiszcza polimerowego. W przypadku materiałów formowanych metodą prasowania temperatura spiekania była o około 30°C wyższa niż dla materiałów wytwarzanych metodą przyrostową.

Analiza zawartości węgla wykazała, że jego stężenie zależy od temperatury końcowej degradacji cieplnej oraz od rodzaju zastosowanego lepiszcza. Po degradacji cieplnej w temperaturze 450°C zawartość wynosiła około 1% w filamencie komercyjnym oraz 1,25% w materiale eksperymentalnym, natomiast po pełnej degradacji w 600°C obniżyła się odpowiednio do 0,79% oraz 0,89%. Węgiel reszkowy pozostający po degradacji lepiszcza i otaczający cząstki proszku dyfundują do ich środka podczas nagrzewania do temperatury spiekania oraz niewątpliwie inicjuje ten proces. W trakcie spiekania nastąpił dalszy proces

odwęglenia zarówno dla próbek formowanych metodą prasowania, jak i metodą przyrostową. W próbkach prasowanych końcowa zawartość węgla wynosiła około 0,24%, natomiast w próbkach drukowanych około 0,4%. Spiekanie w atmosferach zawierających wodór oraz w próżni doprowadziło do odwęglenia materiału, przy czym w przypadku próbek wytwarzanych metodą przyrostową końcowy bilans węgla był podwyższony na skutek dyfuzji węgla resztkowego z lepszycza do proszku stali podczas procesu spiekania.

Zgodnie z danymi literaturowymi proces odwęglenia jest znany i zachodzi podczas spiekania w atmosferach zawierających wodór oraz w próżni. W badaniach w którym stal H13 spiekano w atmosferze czystego argonu, wykazano wzrost zawartości węgla, nawet do poziomu około 0,74% w stali [162]. Z tego względu prowadzenie procesu wytwarzania spieków w wybranych atmosferach ochronnych oraz w próżni należy uznać za zasadne, gdyż umożliwia ono otrzymanie materiałów o odpowiednim składzie chemicznym.

Gęstość spieków w istotnym stopniu zależy od atmosfery spiekania. W badaniach zastosowano trzy typy atmosfer ochronnych: N_2 -10% H_2 , Ar-10% H_2 oraz próżnię. Próbkę spiekane w atmosferze Ar-10% H_2 charakteryzują się porowatością ok. 6%, co potwierdzają również inne publikacje, w których uzyskano porowatość na poziomie 5,5% dla tej atmosfery [162, 163]. Zastosowanie atmosfery azotu prowadzi do zwiększenia porowatości do około 8%, natomiast spiekanie w czystym argonie prowadzi do jeszcze większej porowatości na poziomie 10%. Badania przedstawione w pracy doktorskiej wskazują, że najniższą porowatość, sięgającą jedynie 4% uzyskuje nowo opracowany filament spiekany w atmosferze N_2 -10% H_2 . Jest to istotne osiągnięcie porównywalne z wartościami porowatości uzyskanej dla elementów wytwarzanych w technologii SLM [164].

Wyniki badań porowatości korelują z wynikami badań gęstości spieków. Najwyższe wartości gęstości stali otrzymano po spiekaniu zawierającej azot i wodór. Dla próbek z filamentu eksperymentalnego najwyższa gęstość wyniosła $7,5 \text{ g/cm}^3$, natomiast dla materiału komercyjnego $7,44 \text{ g/cm}^3$. Dla pozostałych spieków gęstość była niższa i oscylowała między wartościami $7,02 \text{ g/cm}^3$ a $7,29 \text{ g/cm}^3$.

Zgodnie z analizą XRD (rysunek 4.29, 4.30 i 4.31) zarówno w stalach z filamentu komercyjnego jak i eksperymentalnego dominującą fazą jest ferryt α o sieci regularnej $1m\text{-}3m$, potwierdzony obecnością głównych refleksów w okolicach 52° , 77° i $99,5^\circ$. Faza ta występuje niezależnie od atmosfery spiekania. W stalach spiekanych w atmosferze N_2 -10% H_2

zidentyfikowano dodatkowe refleksy pochodzące od azotków chromu i wanadu (Cr,V)N (Fm-3m). W atmosferze Ar-10%H₂ pojawiły się wydzielения węglików (V,Cr)C w pozycjach ok. 47°, 49° i 61°.

Na podstawie analizy EDS stwierdzono, że zarówno w spiekach z filamentu komercyjnego jak i eksperymentalnego wydzielения o kształcie prostokątnym charakteryzują się wysoką zawartością wanadu, wynoszącą około 70-80% wagowych. Z kolei wydzielения podłużne wykazują niższy udział wanadu, mieszczący się w zakresie około 15-50% wagowych.

Najwyższe wartości dyfuzyjności cieplnej spieków uzyskano dla próbek spiekanych w atmosferze Ar-10%H₂, zarówno w przypadku kształtek z filamentu eksperymentalnego, jak i komercyjnego, natomiast najniższe wartości odnotowano dla próbek spiekanych w próżni. Próbkę spiekane w atmosferze mieszaniny N₂-10%H₂ charakteryzowały się wartościami pośrednimi, co wskazuje na wyraźny wpływ warunków spiekania na przewodność cieplną materiału.

Pomiary dyfuzyjności cieplnej wykonane dla litych spieków wykazały, że najwyższą wartość przewodności cieplnej uzyskano w przypadku próbek spiekanych w atmosferze Ar-10%H₂ ($1,67 \cdot 10^{-6}$ m²/s dla materiału eksperymentalnego i dla komercyjnego materiału), natomiast najniższą dla próbek spiekanych w atmosferze próżni ($1,43 \cdot 10^{-6}$ m²/s, materiał eksperymentalny oraz $1,50 \cdot 10^{-6}$ m²/s, materiał komercyjny). Dla stali komercyjnej oraz eksperymentalnej spiekanych w atmosferze N₂-10%H₂ dyfuzyjność cieplna wyniosła odpowiednio $1,59 \cdot 10^{-6}$ m²/s oraz $1,57 \cdot 10^{-6}$ m²/s.

Pomiary mikrotwardości wytworzonych spieków ujawniły silną korelację między występowaniem azotków wanadu, a wzrostem mikrotwardości. Najwyższą wartość mikrotwardości wykazano w stali spiekanej w atmosferze N₂-10%H₂. Dla stali z filamentu eksperymentalnego mikrotwardość wyniosła 745 HV, a dla stali z filamentu komercyjnego 731 HV. Dla stali spiekanych w atmosferach niezawierających azotu wartości mikrotwardości były niższe i mieściły się w zakresie od 575 do 600 HV. Niższe mikrotwardości są związane z brakiem występowania azotków, które umacniają mikrostrukturę stali. W porównaniu do danych literaturowych wartości te są porównywalne lub wyższe od mikrotwardości stali wytworzonej metodą SLM (561 HV oraz 607 HV) [51, 165].

Wyniki statycznej próby rozciągania wykazały zróżnicowanie wytrzymałości mechanicznej w zależności od rodzaju materiału oraz zastosowanej atmosfery spiekania. Próbę

wytrzymałości przeprowadzono dla spieków litych. Wykazano, że spośród materiałów spiekanych w trzech różnych atmosferach najwyższą średnią wytrzymałość na rozciąganie osiągnęła stal wytworzona z filamentu eksperymentalnego spiekana w atmosferze $N_2-10\%H_2$ (952,45 MPa). Nieco niższą wartość uzyskano dla stali z filamentu komercyjnego spiekanej w próżni (929,6 MPa), a następnie dla stali z filamentu komercyjnego spiekanej w atmosferze $N_2-10\%H_2$. Najniższe właściwości zaobserwowano w przypadku stali z filamentu eksperymentalnego spiekanej w próżni, co może wynikać z porowatości materiału.

Rentgenowska analiza fazowa kształtek wytworzonych metodą MFDM z filamentu komercyjnego i eksperymentalnego spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$ po obróbce cieplnej wykazała głównie obecność osnowy ferrytu α . Dodatkowo zidentyfikowano piki odpowiadające fazie austenitu γ (Fm-3m) w rejonie 51° , 59° i 89° . W stalach również zaobserwowano dodatkowe refleksy od fazy azotków chromu i wanadu (Cr,V)N (Fm-3m) przy 44° i 75° .

Obecność fazy (Cr, V)N w widmach XRD stali spiekanych w atmosferze $N_2-10\%H_2$ wynika z tego, że wanad łatwo rozpuszcza się w sieci CrN, tworząc stabilny roztwór stały $Cr_{1-x}V_xN$ o strukturze NaCl [166]. Z tego względu, że CrN oraz VN mają prawie identyczną strukturę krystaliczną oraz bardzo zbliżone sieci, podstawienie Cr przez V nie powoduje zauważalnej zmiany położenia pików dyfrakcyjnych [167]. W efekcie nie zarejestrowano uśrednionego sygnału pochodzącego zarówno od roztworu stałego, jak i niewielkiego udziału VN, co interpretowane jest jako jedna faza o parametrach pośrednich, N(Cr, V). Jednocześnie techniki o wysokiej rozdzielczości, takie jak TEM, ujawniły lokalne, pierwotne wydzielения VN w osnowie stali, które są zbyt małe, by generować wyraźne odrębne refleksy w XRD.

Wyniki statycznej próby rozciągania wykazały, że próbki poddane obróbce cieplnej charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do próbek przed tym procesem. Warto zauważyć, że próbki wykonane z filamentu eksperymentalnego osiągnęły wyższą średnią wytrzymałość na rozciąganie niż próbki z filamentu komercyjnego, wynoszącą odpowiednio 1270,47 MPa dla spieku eksperymentalnego oraz 1147,41 MPa dla komercyjnego.

W spiekach z filamentu komercyjnego jak i eksperymentalnego po procesie hartowania i odpuszczania odnotowano wzrost mikrotwardości (o ok. 4,0 - 4,5%). Średnia mikrotwardość dla stali z filamentu komercyjnego wyniosła 766 HV, natomiast dla stali z filamentu

eksperymentalnego 777 HV. W porównaniu z danymi literaturowymi, w których mikrotwardość stali wytworzonej metodą topienia laserowego po obróbce cieplnej wynosi 708 HV, uzyskane wyniki można uznać za wysokie [168].

Wykonane próby infiltracji, otrzymanych spieków wytworzonych metodą MFDM z filamentu komercyjnego i eksperymentalnego, ciekłą miedzią w różnych warunkach wykazały, że zastosowanie wysokiej próżni ($1 \cdot 10^{-5}$ Pa) jest najlepszym rozwiązaniem pod względem otrzymanych wyników (rysunek 4.23, 4.24 i 4.25) oraz technologicznym. Analiza wykonana przy użyciu tomografu komputerowego wykazała, że otrzymane kompozyty charakteryzują się porowatością wynoszącą jedynie 2,8%. Zarówno dla kształtek wytworzonych z filamentu komercyjnego i eksperymentalnego. Wyniki badania porowatości kompozytów stal-miedź infiltrowanych w nasycalniku ciśnieniowym są porównywalne jednak sam proces jest bardziej złożony i trudniejszy technologicznie. Ponadto bardziej kosztowny ponieważ wiąże się z zużyciem dużej ilości gazu ochronnego. Infiltracja w piecu próżniowym daje możliwość bezpośredniego hartowania po nasyceniu miedzią i jej krystalizacji. Takie rozwiązanie jest obecnie opracowywane, lecz wymaga modyfikacji samego urządzenia. Przewiduje się, że pozwoli to na ograniczenie dyfuzji miedzi w głąb osnowy stalowej przez wyeliminowanie ponownego nagrzewania do temperatury austenitowania stali. Generalnie różne techniki infiltracji porowatych kształtek są rozwijane w Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych Politechniki Śląskiej od wielu lat, czego potwierdzeniem jest szereg publikacji naukowych poświęconych tej technologii, w szczególności infiltracji ciśnieniowej w autoklawie [113, 114, 169]. Badania te obejmują zarówno infiltrację stopów metali, jak i preform ceramicznych.

Dzięki infiltracji w piecu rurowym w wysokiej próżni wytworzono kompozyty o udziale miedzi wynoszącym 20%, 30% oraz 40% objętości. Najwyższą dyfuzyjność spośród próbek kompozytowych wypełnionych w 20% miedzią wykazał materiał eksperymentalny spiekany w atmosferze $N_2-10\%H_2$ ($2,08 \cdot 10^{-6}$ m²/s). Do wytwarzania próbek o zwiększonym udziale miedzi wybrano stale charakteryzujące się najwyższymi wartościami mikrotwardości i odporności na zużycie. Dodatkowym, a zarazem pierwotnym kryterium selekcji była najwyższa dyfuzyjność, obserwowana w kompozytach na osnowie stali komercyjnej i eksperymentalnej. Próbkę zawierającą 40% miedzi wymagały dwukrotnej infiltracji, która doprowadziła by do większej dyfuzji miedzi w osnowę stali. Z tego względu za najbardziej optymalny uznano wariant

z wypełnieniem 30 %. Dla tego typu materiału kompozytowego średnia wartość dyfuzyjności z trzech pomiarów wyniosła $2,24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ dla kompozytu ze stali z filamentu komercyjnego oraz $2,22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ dla kompozytu ze stali eksperymentalnej.

Ze względu na najwyższą przewodność cieplną spośród badanych kompozytów zawierających 20% udział miedzi oraz najwyższą odporność na zużycie w stanie przed obróbką cieplną, kompozyty zawierające stal spiekana w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ zostały poddane dodatkowym obserwacjom struktury oraz analizie składu chemicznego z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Analiza struktury w mikroskopie transmisyjnym próbek kompozytowych stal miedź potwierdziła obecność wydzieliń azotków wanadu (VN) (rysunek 4.64 i 4.71) oraz fazy ferrytu zarówno w materiale komercyjnym jak i materiale eksperymentalnym. Zgodnie z dyfrakcją elektronową SAED struktura krystaliczna ferrytu odpowiada grupie przestrzennej $\text{Im-}3\text{m}$ ze stałą sieci $a=2,861\text{\AA}$. W strukturze materiału występują również innego typu wydzielenia zidentyfikowane jako węgliki M_7C_3 . Zgodnie z analizą chemiczną wykonaną metodą EDS, w obszarze stali stwierdzono obecność wydzieliń zawierających miedź o kulistym kształcie, co sugeruje dyfuzję tego pierwiastka do osnowy stali. W obszarze miedzi zaobserwowano wydzielenia żelaza oraz ich aglomeraty (rysunek 4.69.d). Ponadto zaobserwowano, że podłużne wydzielenia zawierające azot i wanad są zlokalizowane na granicy faz stali i miedzi. Na tej podstawie można wnioskować, że zachodzi dyfuzja miedzi do stali oraz żelaza do miedzi w postaci wydzieliń, a także częściowe rozpuszczanie się stali w miedzi, czego potwierdzeniem są pierwotne wydzielenia azotku wanadu obecne na granicach faz.

Zgodnie z tabelą 4.16 średnia mikrotwardość kompozytów spiekanych w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ i wytworzonych z filamentu komercyjnego wynosi 718 HV oraz 731 HV dla wytworzonego z filamentu eksperymentalnego. Dla próbek spiekanych w atmosferze $\text{Ar-}10\%\text{H}_2$ średnia mikrotwardość wyniosła 537 HV dla kompozytu ze stali z filamentu komercyjnego oraz 539 HV dla kompozytu ze stali eksperymentalnej. Wartości średniej mikrotwardości dla próbek stal, miedź spiekanych w próżni to 529 HV dla materiału komercyjnego oraz 533 HV dla materiału eksperymentalnego. Porównując ze sobą wartości średniej mikrotwardości próbek stalowych oraz kompozytowych należy stwierdzić, że próbki spiekane w atmosferze $\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2$ wykazują między sobą najniższą różnicę średniej mikrotwardości (poniżej 1%) spośród badanych materiałów. Dla materiałów spiekanych

w atmosferze Ar-10%H₂ oraz atmosferze próżni różnica średniej mikrotwardości między kompozytami, a litymi spiekami mieści się w zakresie od 6 do 11%. Uzyskane wyniki potwierdzają, że obecność azotków w mikrostrukturze przyczynia się do utrzymania wyższej wartości średniej mikrotwardości kompozytów. Przeprowadzone badania wykazały, że osnowa stalowa w otrzymanych materiałach kompozytowych charakteryzuje się zbliżoną mikrotwardością w porównaniu do spieków stali.

Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzają zasadność przyjętej koncepcji badawczej oraz skuteczność zaproponowanego podejścia technologicznego do wytwarzania kompozytów stal-miedź. Połączenie korzystnych właściwości tribologicznych, mechanicznych i cieplnych wskazuje na możliwość zastosowania opracowanych kompozytów w obszarze narzędzi do przetwórstwa tworzyw sztucznych. Wykonane badania stanowią podstawę do dalszych prac nad rozwojem technologii wytwarzania i obróbki cieplnej tych materiałów.

6 Wnioski

Na podstawie wyników badań własnych, które uwzględniają opracowanie procesu wytwarzania oraz analizę struktury i własności nowo opracowanych materiałów kompozytowych o osnowie stali X40CrMoV5-1 infiltrowanej miedzią 1ME sformułowano następujące wnioski:

1. Przedstawione wyniki badań potwierdziły tezę pracy o możliwości wytwarzania lito-porowatych spieków stalowych w technologii MFDm oraz infiltracji ich miedzią w celu wytworzenia materiałów kompozytowych o wysokiej gęstości i odporności na zużycie ściernie, dobrych właściwościach mechanicznych oraz wysokiej przewodności cieplnej.
2. Dobór składników, opracowanie i wytworzenie autorskiego filamentu oraz porównanie jego własności z materiałem komercyjnym na etapie drukowania, degradacji lepiszcza i spiekania, pozwala stwierdzić, że wytworzony materiał eksperymentalny posiada porównywalne własności mechaniczne i strukturę w odniesieniu do materiału komercyjnego po spiekanu, przy czym charakteryzuje się zdecydowanie lepszymi własnościami technologicznymi podczas procesu drukowania, z uwagi na wysoką elastyczność zastosowanego lepiszcza w postaci termoplastycznego TPU.
3. Opracowanie i wytworzenie autorskiego filamentu pozwoliło ograniczyć zapotrzebowanie energetyczne podczas degradacji cieplnej zastosowanego lepiszcza. Potwierdza to odnotowana niższa energia aktywacji degradacji cieplnej filamentu eksperymentalnego względem komercyjnego, wyznaczona na podstawie izokonwersyjnych metod termicznych.
4. Z pośród zastosowanych atmosfer podczas spiekania, mieszanina gazów N_2 -10% H_2 wydaje się być najbardziej korzystana, ponieważ spieki osiągają najwyższą gęstość, mikrotwardość i wytrzymałość na rozciąganie, przy najniższej porowatości i zużyciu ściernym. Dodatkowo zastosowanie obróbki cieplnej może poprawić te własności, a infiltracja miedzią zwiększa dyfuzyjność cieplną tego materiału.
5. Zastosowanie infiltracji w warunkach wysokiej próżni nie tylko pozwala na wypełnienie celowo zaprojektowanych kanałów w lito-porowatym spieku stalowym, ale również niepożądanych porów otwartych obniżających własności stali, wynikających z charakteru technologii MFDm i ze sposobu drukowania. Niewątpliwie wpływa to również na poprawę dyfuzyjności cieplnej gotowego kompozytu.
6. Wysoko zaawansowana technika badawcza jaką jest transmisyjna mikroskopia elektronowa pozwoliła ujawnić, że podczas infiltracji porowatych spieków stalowych ciekłą miedzią dochodzi do wzajemnej dyfuzji na granicach faz, stąd zaobserwowano nanometryczne wydzielanie miedzi w obszarze stali oraz żelaza w osnowie miedzi. Może też dochodzić do lokalnego rozpuszczenia stali w miedzi o czym świadczą fazy bogate w wanad i azot znajdujące się w osnowie miedzi blisko granicy ze stalą.

Bibliografia

1. Zhao-qiang TAN, Qing Z, Xue-yi GUO. New development of powder metallurgy in automotive industry. J Cent South Univ. 2020;27(6):1611–1623.
2. Larsson C, Szabo C. From raw material to new challenging applications. In Gothenburg; 2013; 1–7.
3. Bothare V. Sintered Steel Market Size. 2023.
4. Mandaokar A. Sintered Steel Market Research Report. 2025.
5. Sintered Steel Global Market Report 2025. 2025.
6. EUROFER. EU ETS revision : benchmarks and CBAM free allocation phase out Impact assessment on the EU steel industry. 2021;1–4.
7. German RM. Metal powder injection molding (MIM): Key trends and markets. In: Donald F. Heaney, editor. Handbook of Metal Injection Molding. Elsevier; 2018; 1–20.
8. Nikhil Kaitwade. Metal Injection Molding (MIM) Parts Market. 2025.
9. M. M. Metal Additive Manufacturing Market Expected To Have Generated \$2.85 Billion in 2022. 2023, <https://www.3dnatives.com/en/metal-3d-printing-market-generated-2-85-billion-in-2022-121220235/>, (dostęp 7.2025)
10. Javaid M, Haleem A, Singh RP, Suman R, Rab S. Role of additive manufacturing applications towards environmental sustainability. Adv Ind Eng Polym Res. 2021;4(4):312–322.
11. Pelaccia R, Negozio M, Donati L, Reggiani B, Tomesani L. Efficiency of conformal cooling channels inserts for extrusion dies. Procedia Manuf. 2020;47(2019):209–216.
12. Liu D, Yang Z, Wu Z, Huang J, Zeng Y, Shang X. Optimization of conformal cooling channels in injection molds and investigation of SLM molding quality under flow rate gradients. Int J Adv Manuf Technol. 2025;140(5–6):2619–2635.
13. Mazur M, Leary M, McMillan M, Elambasseril J, Brandt M. SLM additive manufacture of H13 tool steel with conformal cooling and structural lattices. Rapid Prototyp J. 2016;22(3):504–518.
14. Ciofu C, Mindru DT. Injection and micro injection of polymeric plastics materials: a review. Int J Mod Manuf Technol. 2013;5(1):1–20.
15. Ahn D gyu. Applications of Laser Assisted Metal Rapid Tooling Process to

- Manufacture of Molding & Forming Tools – State of the Art. *Int J Precis Eng Manuf.* 2011;12(5):925–938.
16. Additive Manufacturing of hardmetals: An evaluation of potential processes for tool production: <https://www.metal-am.com/articles/additive-manufacturing-of-hardmetals-an-evaluation-of-potential-processes-for-tool-production/>, (dostęp 5.2025)
 17. Kurth KH, Drummer D. Improvement of the magnetic properties of injection molded polymer bonded magnets Katharina. In: 2013 3rd International Electric Drives Production Conference (EDPC). IEEE; 1–5.
 18. Steidl E, Sobczak L, Pretschuh C. Monitoring of Injection Molding Tool Corrosion and Effects of Wood Plastic Compound's Moisture on Material Properties. *Int Polym Process.* 2018;33(2):66–75.
 19. Kelly AL, Beechey R, Coates PD. The Effect of Copper Alloy Mold Tooling on the Performance of the Injection Molding Process. *Polym Eng Sci.* 2011;51(9):1837–1847.
 20. Stale narzędziowe – wymagania. PN-EN ISO 4957:2018-09, 2018.
 21. Pérez M, Belzunce FJ. The effect of deep cryogenic treatments on the mechanical properties of an AISI H13 steel. *Mater Sci Eng A.* 2015;624:32–40.
 22. Torres RD, Soares P, Suzuki LY, Lepienski CM, Moore JJ. Influence of the nitriding and TiAlN/TiN coating thickness in the mechanical properties of a duplex treated H13 steel. 65th ABM Int Congr 18th IFHTSE Congr 1st TMS/ABM Int Mater Congr 2010. 2010;6:4738–4746.
 23. Ren B, Lu D, Zhou R, Li Z, Guan J. Preparation and mechanical properties of selective laser melted H13 steel. *J Mater Res.* 2019;34(8):1415–1425.
 24. Li Y, Ma D, Chi H, Zhang S, Zhou J, Cai J. Fracture Mechanism of H13 Steel During Tensile Testing Based on In Situ EBSD. *Metals (Basel).* 2025;15(182):1–18.
 25. Kara F, Öztürk B, Kara F. Comparison and optimization of PVD and CVD method on surface roughness and flank wear in hard-machining of DIN 1.2738 mold steel. *Sens Rev.* 2018;39(1):24–33.
 26. Wei Z, Wu J, Shi N, Li L. Review of conformal cooling system design and additive manufacturing for injection molds. *Math Biosci Eng.* 2020;17(5):5414–5431.
 27. Park H seok, Dang X phuong. Optimization of Conformal Cooling Channels with Array of Baffles for Plastic Injection Mold. *Int J Precis Eng Manuf.* 2010;11(6):879–

- 890.
28. Urschel WE. Moulding and depositing machine for solidifiable plastic materials - US Grant US2314468A. 1943.
 29. William Urcher. Machine for Building Walls. 1944,
<https://patents.google.com/patent/US2339892A/en>, (dostęp 4.2025)
 30. G. Sudesh Kumar. Stereolithography: Making 3D plastic objects the light way. 1992;62(7):498–502.
 31. Pagac M, Hajnys J, Ma QP, Jancar L, Jansa J, Stefek P, et al. A review of vat photopolymerization technology: Materials, applications, challenges, and future trends of 3d printing. *Polymers (Basel)*. 2021;13(4):1–20.
 32. Bagheri A, Jin J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl Polym Mater*. 2019;1(4):593–611.
 33. Rahic O. Photopolymerization-Based Technologies for Microneedle Arrays Production. *Proceedings of the International Conference on Medical and Biological Engineering*, 2021;84: 670-678.
 34. Gao B, Zhao H. A Review of Research Progress in Selective Laser Melting (SLM). *Micromachines*. 2023;14(1):1–17.
 35. Attar H, Calin M, Zhang LC, Scudino S, Eckert J. Materials Science & Engineering A Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium. *Mater Sci Eng A*. 2014;593:170–177.
 36. Li G, Guo C, Guo W, Lu H, Wen L, Hu X, et al. Influence of Selective Laser Melting Process Parameters on Densification Behavior , Surface Quality and Hardness of 18Ni300 Steel. *Key Eng Mater*. 2020;861:77–82.
 37. Jiao L, Chua ZY, Moon SK, Zheng H. Femtosecond Laser Produced Hydrophobic Hierarchical Structures on Additive Manufacturing Parts. *Nanomaterials*. 2018;8.
 38. Thijs L, Verhaeghe F, Craeghs T, Humbeeck J Van, Kruth J pierre. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti – 6Al – 4V. *Acta Mater*. 2010;58(9):3303–3312.
 39. Amirjan M. Effect of scanning strategy and speed on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted IN718 nickel-based superalloy. *Int J Adv Manuf Technol*. 2019;103(5):1769–1780.

40. Salman OO, Brenne F, Niendorf T, Eckert J, Prashanth KG, He T, et al. Impact of the scanning strategy on the mechanical behavior of 316L steel synthesized by selective laser melting. *J Manuf Process*. 2019;45:255–261.
41. Tian Y, Tomus D, Rometsch P, Wu X. Influences of processing parameters on surface roughness of Hastelloy X produced by selective laser melting. *Addit Manuf*. 2017;13:103–112.
42. Mohd Faizul, Wan S, Nur Z. Microstructural comparison and mechanical properties of stainless steel 316L fabricated by selective laser melting and metal injection moulding processes. *Int J Manuf Technol Manag*. 2019;33:76–87.
43. Suwanpreecha C, Alabort E, Tang YT, Panwisawas C, Reed RC, Manonukul A. A novel low-modulus titanium alloy for biomedical applications : A comparison between selective laser melting and metal injection moulding. *Mater Sci Eng A*. 2021;812(10):1–26.
44. Ziębowicz A, Matus K, Pakieła W, Matula G, Pawłyta, Mirosława. Comparison of the Crystal Structure and Wear Resistance of Co-Based Alloys with Low Carbon Content Manufactured by Selective Laser Sintering and Powder Injection Molding. *Crystals*. 2020;10(3):1–13.
45. Jia H, Sun H, Wang H. Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review. 2021;2413–2435.
46. Verhaeghe F, Craeghs T, Heulens J, Pandelaers L. A pragmatic model for selective laser melting with evaporation. *Acta Mater*. 2009;57(20):6006–6012.
47. He Q, Xia H, Liu J, Ao X, Lin S. Modeling and numerical studies of selective laser melting: Multiphase flow, solidification and heat transfer. *Mater Des*. 2020;196:1–11.
48. Deshmukh SP, Shewale MS, Suryawanshi V, Manwani A, Singh VK, Vhora R, et al. Design and development of XYZ scanner for 3D printing. 2017 Int Conf Nascent Technol Eng ICNTE 2017 – 2017.
49. Patel R, Desai C, Kushwah S, Mangrola MH. A review article on FDM process parameters in 3D printing for composite materials. *Mater Today Proc*. 2022;60:2162–6.
50. Wickramasinghe S, Do T, Tran P. FDM-Based 3D printing of polymer and associated composite: A review on mechanical properties, defects and treatments. *Polymers (Basel)*. 2020;12(7):1–42.

51. Zhang H, Duan M, Qin S, Zhang Z. Preparation and Modification of Porous Polyetheretherketone (PEEK) Cage Material Based on Fused Deposition Modeling (FDM). *Polymers*. 2022;14(24):1–16
52. Sa'ude N, Ibrahim M, Ibrahim MHI, Wahab MS, Haq R, Marwah OMF, et al. Additive manufacturing of copper-ABS filament by fused deposition modeling (FDM). *J Mech Eng*. 2018;5(4):23–32.
53. Masuda H, Ohta Y, Kitayama M. Additive Manufacturing of SiC Ceramics with Complicated Shapes Using the FDM Type 3D-Printer. *J Mater Sci Chem Eng*. 2019;07(02):1–12.
54. Liu B, Wang Y, Lin Z, Zhang T. Creating metal parts by Fused Deposition Modeling and Sintering. *Mater Lett*. 2020;263:1–4.
55. Thompson Y, Gonzalez-Gutierrez J, Kukla C, Felfer P. Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additive manufacturing method of 316L stainless steel. *Addit Manuf*. 2019;30:1–8.
56. Wu G, Langrana NA, Sadanji R, Danforth S. Solid freeform fabrication of metal components using fused deposition of metals. *Mater Des*. 2002;23(1):97–105.
57. Gonzalez-Gutierrez J, Cano S, Schuschnigg S, Kukla C, Sapkota J, Holzer C. Additive manufacturing of metallic and ceramic components by the material extrusion of highly-filled polymers: A review and future perspectives. *Materials*. 2018;11(5):1–36.
58. Bose A, Schuh CA, Tobia JC, Tuncer N, Mykulowycz NM, Preston A, et al. Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative. *Int J Refract Met Hard Mater*. 2018;73(2):22–28.
59. Suwanpreecha C, Manonukul A. A Review on Material Extrusion Additive Manufacturing of Metal and How It Compares with Metal Injection Moulding. *Metals (Basel)*. 2022;12(3):1–56.
60. Kan X, Yang D, Zhao Z, Sun J. 316L FFF binder development and debinding optimization. *Mater Res Express*. 2021;8(11):1–15.
61. Abe Y, Kurose T, Santos MVA, Kanaya Y, Ishigami A, Tanaka S, et al. Effect of layer directions on internal structures and tensile properties of 17-4ph stainless steel parts fabricated by fused deposition of metals. *Materials (Basel)*. 2021;14(2):1–12.
62. Suwanpreecha C, Seensattayawong P, Vadhanakovint V, Manonukul A. Influence of

- Specimen Layout on 17-4PH (AISI 630) Alloys Fabricated by Low-Cost Additive Manufacturing. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2021;52(5):1999–2009.
63. Rueda MM, Auscher MC, Fulchiron R, Périé T, Martin G, Sonntag P, et al. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding. *Prog Polym Sci.* 2017;66:22–53.
64. Mewis J, Wagner NJ. *Colloidal Suspension Rheology*. Colloidal Suspension Rheology. Cambridge University Press; 2011; 1–393.
65. Mueller S, Llewellyn EW, Mader HM. The rheology of suspensions of solid particles. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci.* 2010;466(2116):1201–1228.
66. Gonzalez-Gutierrez J, Duretek I, Kukla C, Poljšak A, Bek M, Emri I, et al. Models to predict the viscosity of metal injection molding feedstock materials as function of their formulation. *Metals (Basel).* 2016;6(6):1–17.
67. Krieger IM, Dougherty TJ. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Trans Soc Rheol.* 1959;3(1):137–152.
68. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *J Colloid Sci.* 1951 Apr 1;6(2):162–170.
69. Feys D, Cepuritis R, Jacobsen S, Lesage K, Secrieru E, Yahia A. Measuring Rheological Properties of Cement Pastes : Most common Measuring rheological properties of cement pastes : most common techniques , procedures and challenges. *RILEM Tech Lett.* 2017;2:129–135.
70. Li SP, Zhao G, Chen HY, Li S ping, Zhao G, Chen H yuan. The Relationship between Steady Shear Viscosity and Complex Viscosity The Relationship between Steady Shear Viscosity and Complex Viscosity. *J Dispers Sci Technol.* 2005;26(4):415–419.
71. Cox WP, Merz EH. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J Polym Sci.* 1958;28(118):619–622.
72. Waalkes L, Längerich J, Holbe F, Emmelmann C. Feasibility study on piston-based feedstock fabrication with Ti-6Al-4V metal injection molding feedstock. *Addit Manuf.* 2020;35:1–7.
73. Tafti AA, Demers V, Majdi SM, Vachon G, Brailovski V. Effect of Thermal Debinding Conditions on the Sintered Density of Low-Pressure Powder Injection Molded Iron Parts. *Metals (Basel).* 2021;11(2):1–13.

74. Połowiński S. Chemia fizyczna polimerów. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej; 2001. 1–232.
75. D.W. Van Krevelen. Properties of Polymers. Fourth. 2009.
76. James E. Mark. Physical Properties of Polymers Handbook. 2007.
77. Zetamix General guidelines Stainless Steel 316L. 2023.
78. Gonzalez-Gutierrez J, Arbeiter F, Schlauf T, Kukla C, Holzer C. Tensile properties of sintered 17-4PH stainless steel fabricated by material extrusion additive manufacturing. Mater Lett. 2019;248:165–168.
79. Eickhoff R, Antusch S, Nötzel D, Probst M, Hanemann T. Development of Flexible and Partly Water-Soluble Binder Systems for Metal Fused Filament Fabrication (MF 3) of Ti-6Al-4V Parts. Polymers (Basel). 2024;16(17):1–12.
80. Singh G, Missiaen J michel, Bouvard D, Chaix J marc. Copper additive manufacturing using MIM feedstock : adjustment of printing , debinding , and sintering parameters for processing dense and defectless parts. Int J Adv Manuf Technol. 2021;115:449–462.
81. Chen G, Wen G, Edmonds N, Cao P, Li Y. Debinding Kinetics of a Water Soluble Binder System for Titanium Alloys Metal Injection Moulding. Key Eng Mater. 2012;520:174–180.
82. Hosseinimehr S, Mohammadpanah A, Benoit MJ, Ester DF, Zang A, Martinez M, et al. Defect evolution and mitigation in metal extrusion additive manufacturing: From deposition to sintering. J Mater Process Technol. 2024;329:1–18.
83. Lotfizarei Z, Mostafapour A, Barari A, Jalili A, Patterson AE. Overview of debinding methods for parts manufactured using powder material extrusion. Addit Manuf. 2023;61:1–27.
84. Caminero MÁ, Romero A, Chacón JM, Núñez PJ, García-Plaza E, Rodríguez GP. Additive manufacturing of 316L stainless-steel structures using fused filament fabrication technology: mechanical and geometric properties. Rapid Prototyp J. 2021;27(3):583–591.
85. Lim K, Hayat MD, Jena KD, Zhang W, Yuan Z, Li L, et al. Environmentally friendly solvent debinding technique of POM binder system for titanium injection molding. J Mater Res Technol. 2024;30(3):1037–1043.
86. Hao S, Li B, Liu Z, Huang W. Catalytic reactions of oxalic acid degradation with Pt /

- SiO₂ as a catalyst in nitric acid solutions. 2023;13:1–11.
87. Damon J, Dietrich S, Gorantla S, Popp U, Okolo B, Schulze V. Process porosity and mechanical performance of fused filament fabricated 316L stainless steel. *Rapid Prototyp J*. 2019 Aug 30;25(7):1319–1327.
88. Ait-Mansour I, Kretschmar N, Chekurov S, Salmi M, Rech J. Design-dependent shrinkage compensation modeling and mechanical property targeting of metal FFF. *Prog Addit Manuf*. 2020;5(1):51–57.
89. Goyer N, Bégin D, Beaudry C. Formaldehyde in the workplace. 2006.
90. Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degrad Stab*. 2008;93(3):561–584.
91. Atre SV, Kuhar AJ, Cronin K, German R. Process modeling of thermal debinding. *Adv Powder Metallurgy Part Mater*. 2001;1:97–104.
92. Altaf K, Qayyum JA, Rani AMA, Ahmad F, Megat-Yusoff PSM, Baharom M, et al. Performance analysis of enhanced 3D printed polymer molds for metal injection molding process. *Metals (Basel)*. 2018;8(6):1–17.
93. Mazeeva A, Masaylo D, Konov G, Popovich A. Multi-Metal Additive Manufacturing by Extrusion-Based 3D Printing for Structural Applications : A Review. *Metals (Basel)*. 2024;14(11):1–53.
94. Ye H, Liu XY, Hong H. Sintering of 17-4PH stainless steel feedstock for metal injection molding. *Mater Lett*. 2008;62(19):3334–3336.
95. Saadatkhah N, Carillo Garcia A, Ackermann S, Leclerc P, Latifi M, Samih S, et al. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can J Chem Eng*. 2020;98(1):34–43.
96. Bracht C, Preitschopf T, Schöneich M, Neff T, Kallfaß C, Finze M. Influence of Crucible Types on Thermal Stability Analysis of Li-Ion Battery Components by Thermogravimetric Analysis–Differential Scanning Calorimetry. *Energy Technol*. 2024;12(8):1–6.
97. Hernández AB, Okonta F, Freeman N. Thermal decomposition of sewage sludge under N₂, CO₂ and air: Gas characterization and kinetic analysis. *J Environ Manage*. 2017;196:560–568.
98. Skrzypek SJ, Przybyłowicz K. Inżynieria metali i technologie materiałowe. Secend.

- Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2019.
99. Lis J, Pampuch R. Sintering. Kraków: AGH - Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne; 2000.
100. Chaudhary RG, Ali P, Gandhare N V., Tanna JA, Juneja HD. Thermal decomposition kinetics of some transition metal coordination polymers of fumaroyl bis (paramethoxyphenylcarbamide) using DTG/DTA techniques. Arab J Chem. 2019;12(7):1070–1082.
101. Danninger H, Gierl C. Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering. Mater Chem Phys. 2001;67(1–3):49–55.
102. German RM. Sintering theory and practice. New York: Wiley & Sons; 1996.
103. Liu ZY, Loh NH, Khor KA, Tor SB. Sintering activation energy of powder injection molded 316L stainless steel. Scr Mater. 2001;44(7):1131–1137.
104. Singh P, Balla VK, Atre S V., German RM, Kate KH. Factors affecting properties of Ti-6Al-4V alloy additive manufactured by metal fused filament fabrication. Powder Technol. 2021;386:9–19.
105. Heaney DF. Handbook of Metal Injection Molding. Sawston: Elsevier; 2018: 1–623.
106. Konstanty J. Teoretyczne podstawy procesów prasowania i spiekania proszków. Rusinek A, editor. Wydawnictwo AGH; 2023; 1–107.
107. Wang Y, Zhang L, Li X, Yan Z. On hot isostatic pressing sintering of fused filament fabricated 316L stainless steel – Evaluation of microstructure, porosity, and tensile properties. Mater Lett. 2021;296.
108. Ortega Varela de Seijas M, Bardenhagen A, Rohr T, Stoll E. Indirect Induction Sintering of Metal Parts Produced through Material Extrusion Additive Manufacturing. Materials (Basel). 2023;16(2):1–24.
109. Manriquez-Frayre JA, Bourell DL. Selective Laser Sintering of Binary Metallic Powder. Proc 1st Solid Free Fabr Symp. 1990;99.
110. Godbey BB, Angstadt DC. Improving Surface Finish Quality of Rapid Tooling via Surface Contact Infiltration of 3-D Printed Metal Parts. Am Soc Mech Eng Manuf Eng Div MED. 2007 Dec 14;73–77.
111. Chang CH, Lin CY, Liu FH, Chen MHC, Lin CP, Ho HN, et al. 3D printing bioceramic porous scaffolds with good mechanical property and cell affinity. PLoS

- One. 2015;10(11).
112. Matus K. TEM Study of the Microstructure of an Alumina / Al Composite Prepared by Gas-Pressure Infiltration. *Materials (Basel)*. 2022;15(17):1–19.
113. Tomiczek B, Kujawa M, Matula G, Kremzer M, Tański T, Dobrzański L. Aluminium AlSi12 alloy matrix composites reinforced by mullite porous preforms. *Materwiss Werksttech*. 2015;46(4–5):368–376.
114. Matula G, Jagoda KW, Błażej T. Application of ceramic injection moulding and pressure infiltration to the manufacturing of alumina/AlSi10Mg composites. *Arch Met Mater*. 2018;63(4):2101–2106.
115. Hodásová L, Sans J, Molina BG, Alemán C, Llanes L, Fargas G, et al. Polymer infiltrated ceramic networks with biocompatible adhesive and 3D-printed highly porous scaffolds. *Addit Manuf*. 2021;39.
116. Cheng Y, Zhang Y, Zhang F, Han Y, Zhang Y, An Y, et al. Using flexible hydrothermal carbon-coated continuous carbon fiber to fabricate Cf/ZrB₂-SiC composites by fused deposition modeling and precursor infiltration pyrolysis. *J Eur Ceram Soc*. 2024;44(2):721–728.
117. Xue H, Linxi Z, Liu Zengqian. Degradation behavior of biomedical partially degradable Ti–Mg composite fabricated by 3D printing and pressureless infiltration. *J Mater Res Technol*. 2024;29:3192–3204.
118. George M, Aroom KR, Hawes HG, Gill BS, Love J. 3D Printed Surgical Instruments: The Design and Fabrication Process. *World J Surg*. 2017;41(1):314–319.
119. Zheng W, Wu JM, Chen S, Yu KB, Hua S Bin, Li CH, et al. Fabrication of high-performance silica-based ceramic cores through selective laser sintering combined with vacuum infiltration. *Addit Manuf*. 2021;48.
120. Mudanyi RK, Cramer CL, Elliott AM, Unocic KA, Guo Q, Kumar D. W-ZrC composites prepared by reactive melt infiltration of Zr₂Cu alloy into binder jet 3D printed WC preforms. *Int J Refract Met Hard Mater*. 2021;94.
121. Nunes H, Emadinia O, Costa J, Madureira R, Soares R, Silva J, et al. Infiltration of aluminum in 3D-printed metallic inserts. *Appl Res*. 2023;2(1):1–9.
122. Huang N, Cook OJ, Warner JD, Smithson RLW, Kube CM, Argüelles AP, et al. Effects of infiltration conditions on binder jet additively manufactured stainless steel

- infiltrated with bronze. *Addit Manuf.* 2022;59.
123. Ikhries II, Al-shawabkeh AF. Novel methods for optimizing CNC aluminum alloy machining parameters in polymer mold cavities. *Int J Light Mater Manuf.* 2024;7(4):507–519.
124. Pedroso AF V, Sebbe NP V, Silva FJG, Campilho RDSG, Sales-contini RCM, Costa RDFS, et al. A Concise Review on Materials for Injection Moulds and Their Conventional and Non-Conventional Machining Processes. *Machines.* 2024;12(4):1–37.
125. Krizma S, Suplicz A, Gere D. Results in Engineering Customised production of injection moulded parts from recycled materials using rapid tooling approach and coupled injection moulding-thermal and mechanical simulation. 2025;26:1–15.
126. Final Report - CO-EXIN (Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastics polymer composites and nanocomposites. Lublin; 2015.
127. ASTM A681 - Standard Specification for Tool Steels Alloy. 2022.
128. Hasib AG, Niauzorau S, Xu W, Niverty S, Kublik N, Williams J, et al. Rheology scaling of spherical metal powders dispersed in thermoplastics and its correlation to the extrudability of filaments for 3D printing. *Addit Manuf.* 2021;41:1–14.
129. Carbon/Sulfur Determinator, LECO CS-200, Instruction Manual. LECO Corporation; 2003; 1–394.
130. Britannica, Archimedes' principle, <https://www.britannica.com/science/Archimedes-principle>, (dostęp 4.2025).
131. ASTM E1461-13, Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. 2013.
132. Pawlak S. Termograficzna metoda oceny rozkładu udziału włókien w kompozytach epoksydowo-węglowych. Politechnika Śląska, Gliwice; 2010.
133. Pawlak S, Tokarski M, Ryfa A, Orlande HRB, Adamczyk W. Measurement of the anisotropic thermal conductivity of carbon-fiber/epoxy composites based on laser-induced temperature field: Experimental investigation and numerical analysis. *Int Commun Heat Mass Transf.* 2022;139:1–12.
134. Parker WJ, Jenkins RJ, Butler CP, Abbott GL. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *J Appl Phys.* 1961;32(9):1679–

- 1684.
135. Kasmi S, Ginoux G, Allaoui S, Alix S. Investigation of 3D printing strategy on the mechanical performance of coextruded continuous carbon fiber reinforced PETG. *J Appl Polym Sci.* 2021;138(37):1–27.
136. Dumludag F, Yener MY, Basturk E, Madakbas S, Kahraman V, Umer MA, et al. Effects of boron nitride in thermoplastic polyurethane on thermal, electrical and free volume properties. *Polym Bull.* 2019;76(8):4087–4101.
137. Galantucci LM, Pellegrini A, Guerra MG, Lavecchia F. 3D Printing of parts using metal extrusion: an overview of shaping debinding and sintering technology. *Adv Technol Mater.* 2022;47(1):25–32.
138. Mishra DK, Pandey PM. Experimental investigation into the fabrication of green body developed by micro-extrusion-based 3D printing process. *Polym Compos.* 2020;41(5):1986–2002.
139. Zhou R, Wang D, Shen J, Sun J. Effect of Carbon Addition on the Microstructure and Properties of M3 : 2 High Speed Steels Processed by Powder Metallurgy. *Adv Mater Res.* 2007;30:153–158.
140. Cu99,9E / M1E, Metale kolorowe, miedź, , <https://www.dostal.com.pl/metale-kolorowe-miedz>, (dostęp 3.2025)
141. Material Datasheet Cu-DHP, Aurubis Stolberg, https://www.aurubis.com/en/dam/jcr:1c92bc25-e000-4851-a265-1ffe873ace8f/PNA%20219_Cu-DHP_C12200-E.N.pdf, (dostęp 3.2025)
142. Lin Q, Ma Z, Ran Sui. Wetting and pressureless infiltration behavior of Cu/316L system at 1100°C. *Surfaces and Interfaces.* 2023;42.
143. Aldawoudi K, Baumli DVP. Wetting Transition of Liquid Tin on the Surfaces of Initially Oxidized Steels. *Trans Indian Inst Met.* 2023;77(1):253–259.
144. Madej Marcin, Jan L. Copper infiltrated high speed steel based composites. *Arch Metall Mater.* 2005;50(4):871–877.
145. Li S, Deng H, Lan X, He B, Li X, Wang Z. Developing cost-effective indirect manufacturing of H13 steel from extrusion-printing to post-processing. *Addit Manuf.* 2023;62:1–14.
146. Quadbeck P, Strauß A, Weißga T. Decarburization and Gas Formation During

- Sintering of Alloyed PM Steel Components. *Metall Mater Trans B*. 2024;55(6):4352–4360.
147. Chasoglou D, Hryha E, Nyborg L. Effect of sintering atmosphere on the transformation of surface oxides during the sintering of chromium alloyed steel. *Powder Metall Prog*. 2009;9(3):141–155.
148. Hasselman DPH, Donaldson KY. Effects of detector nonlinearity and specimen size on the apparent thermal diffusivity of NIST 8425 graphite. *Int J Thermophys*. 1990;11(3):573–85.
149. Kolomy S, Maly M, Sedlak J, Zouhar J, Slany M, Hrabec P, et al. Machinability of extruded H13 tool steel: Effect of cutting parameters on cutting forces, surface roughness, microstructure, and residual stresses. *Alexandria Eng J*. 2024;99(5):394–407.
150. Lei F, Wen T, Yang F, Wang J, Fu J, Yang H, et al. Microstructures and Mechanical Properties of H13 Tool Steel Fabricated by Selective Laser Melting. *Materials (Basel)*. 2022;15(7): 1–15.
151. Hirose N, Tanaka SI, Fujiki A, Asami J. Relations of porosity to Young's modulus and tensile strength and correlations between those mechanical properties of sintered steels. *Trans Japan Soc Mech Eng*. 2006;72(6):895–900.
152. Garzon-hernandez S, Garcia-gonzalez D, Jérusalem A, Arias A. Design of FDM 3D printed polymers : An experimental-modelling methodology for the prediction of mechanical properties. *Mater Des*. 2020;188:1–10.
153. Lim T hwan, Lee C soon, Cho I sik, Amanov A. Better Surface Integrity and Tribological Properties of Steel Sintered by Powder Metallurgy. *Materials (Basel)*. 2020;13(14):1–13.
154. Ghatrehsamani S, Akbarzadeh S, Khonsari MM. Tribology International Experimentally verified prediction of friction coefficient and wear rate during running-in dry contact. *Tribol Int*. 2022;170:1–18.
155. Oliveira AP, Ferreira T, Coelho RT, Bolfarini C, Gargarella P. Effect of building direction and heat treatment on the wear behavior of H13 tool steel processed by laser powder bed fusion. *J Mater Res Technol*. 2024;33(9):9802–9810.
156. Pawlus P, Reizer R. Profilometric measurements of wear scars : A review. *Wear*.

- 2023;534–535:1–16.
157. Kariminejad M, McAfee M, Kadivar M, Zluhan B, Raghavendra R, Tormey D. Sensorised metal AM injection mould tools for in-process monitoring of cooling performance with conventional and conformal cooling channel designs. *J Manuf Process*. 2024;116:25–39.
158. Matula G, Dobrzański L, Várez A, Levenfeld B. Development of a feedstock formulation based on PP for MIM of carbides reinforced M2. *J Achiev Mater Manuf Eng*. 2008;27(2):195–198.
159. Ch'ng HN, Pan J. Sintering of particles of different sizes. *Acta Mater*. 2007;55(3):813–824.
160. Ul I, Lager D, Gierl C, Hohenauer W, Danninger H. Thermo-kinetics study of MIM thermal de-binding using TGA coupled with FTIR and mass spectrometry. *Thermochimica Acta*. 2010;503–504(5):40–45.
161. Rojas-González AF, Carrero-Mantilla JI. Thermal degradation kinetic of polylactic acid in multiple extrusions. *Ing Univ*. 2015;19(1):189–206.
162. Lacorne J, Etienne A, Boulnat X, Faye R, Nkou-bouala GI, Trillaud V, et al. Influence of sintering temperature and atmosphere on densification behaviour and microstructure of the H13 tool steel. *Powder Metall*. 2025;1–23.
163. Widomski P, Kaszuba M, Dobras D, Terefinko D. Comparative Study of Different Additive Manufacturing Methods for H13 Tool Steel. *Materials (Basel)*. 2025;18:1–19.
164. Dzukey GA, Yang K, Wang Q, Zhuang B, Hou W. Porosity, Hardness, Friction and Wear Performance Analysis of H13 SLM-Formed Samples. *J Mater Eng Perform*. 2020;29(8):4957–4966.
165. Krell J, Röttger A, Geenen K, Theisen W. General investigations on processing tool steel X40CrMoV5-1 with selective laser melting. *J Mater Process Technol*. 2018;255:679–688.
166. Zhou L, Holec D, Mayrhofer PH. Ab initio study of the alloying effect of transition metals on structure, stability and ductility of CrN. *J Phys D Appl Phys*. 2013;46:1–19.
167. Yang X, Li C, Yang B, Wang W, Qian Y. Thermal nitridation synthesis of MN (M=Ti,

- V and Cr) nanocrystals from metals and NH₄Cl. Mater Res Bull. 2004;39(7):957–962.
168. Katancik M, Mirzababaei S, Ghayoor M, Pasebani S. Selective laser melting and tempering of H13 tool steel for rapid tooling applications. J Alloys Compd. 2020;849:1-12.
169. Pawlyta M, Tomiczek B, Dobrzański LA, Kujawa M, Bierska-piech B. Characterization Transmission electron microscopy observations on phase transformations during aluminium / mullite composites formation by gas pressure infiltration. Materials (Basel). 2016;114:9–17.

Streszczenie

Niniejsza praca doktorska pt. „Struktura i własności nowo opracowanych materiałów kompozytowych na formy wtryskowe wytwarzane technologią przyrostową” przedstawia technologię wytwarzania oraz wyniki badań kompozytów stal-miedź, które mogą być stosowane na elementy form wtryskowych takich jak wkładki matrycowe, co pozwoli na zwiększenie szybkości chłodzenia formowanych wtryskowo tworzyw sztucznych. Wytwarzanie nowoczesnych form wtryskowych, zawierających zintegrowane układy chłodzące, otwory na termopary oraz wnęki formujące, tradycyjną technologią obróbki ubytkowej jest czasochłonne i kosztowne, stąd coraz większe znaczenie zyskują technologie przyrostowe. Umożliwiają one uzyskanie konformalnych kanałów chłodzących w formach, co jest istotne w procesie formowania wtryskowego tworzyw sztucznych, w szczególności podczas chłodzenia produktu. W niniejszej pracy zaproponowano inne rozwiązanie polegające na możliwości zwiększenia efektywności chłodzenia przez zastosowanie kompozytowych wkładek matrycowych stal-miedź o wysokiej przewodności cieplnej. W tym celu przyjęto tezę, że: *Zastosowanie druku 3D do produkcji lito-porowatych kształtek ze stali narzędziowej X40CrMoV5-1 oraz ich infiltracji miedzią pozwoli na wytworzenie kompozytów o ściśle zaprojektowanej strukturze i własnościach predestynujących je do zastosowań na wkładki matrycowe form wtryskowych.* Do realizacji celu pracy wybrano mniej popularną ale bardziej dostępną i tańszą od technologii SLM metodę MFDM, która również pozwala na wydruk lito-porowatych elementów stalowych, które następnie poddano infiltracji ciekła miedzią. Wykazano, że na własności spieków wytworzonych metodą MFDM silnie wpływa zastosowane lepiszcze, w szczególności węgiel reszkowy który pozostaje po jego degradacji. Zastosowane autorskie lepiszcze w stosunku do komercyjnego charakteryzuje się niższą energią potrzebną do jego degradacji ale pozostawia więcej węgla reszkowego, co obniża temperaturę spiekania i zwiększa twardość i kruchość spieków. Istotna dla otrzymania wysokiej gęstości i niskiej porowatości które dalej wpływają na własności mechaniczne i przewodność cieplną niewątpliwie jest atmosfera spiekania. Wyniki badań wskazują, że najbardziej korzystną jest atmosfera $N_2-10\%H_2$. Zastosowanie atmosfery zawierającej azot, powoduje wydzielanie się azotków wanadu, które umacniają ośnowę i poprawiają odporność na zużycie ścierne oraz mikrotwardość. Ponadto wodór jako drugi składnik atmosfery redukuje tlenki na powierzchni cząstek proszku, zwiększając gęstość i obniżając porowatość wytworzonych spieków, co

poprawia ich dyfuzyjność cieplną i wytrzymałość na rozciąganie. Również sposób infiltracji ciekłą miedzią ma wpływ na wypełnienie kanałów i porów otwartych w otrzymanych lito-porowatych spiekach. Ustalono, że infiltracja powinna przebiegać w wysokiej próżni, co zapewnia wysoką skuteczność wypełnienia lito-porowatego, stalowego spieku ciekłą miedzią przy relatywnie niskich kosztach. Końcowa obróbka cieplna zwiększa twardość i odporność na zużycie ścierne stalowej osnowy.

Abstract

This doctoral thesis entitled "Structure and properties of newly developed composite materials for injection molds manufactured using additive technology" presents the manufacturing technology and test results of steel-copper composites that can be used for injection mold components such as die inserts, which will increase the cooling rate of injection-molded plastics. The production of modern injection molds containing integrated cooling systems, thermocouple holes, and molding cavities using traditional subtractive machining technology is time-consuming and costly, which is why additive technologies are becoming increasingly important. They enable the creation of conformal cooling channels in molds, which is important in the plastic injection molding process, especially during product cooling. This paper proposes a different solution consisting in the possibility of increasing cooling efficiency by using composite steel-copper mold inserts with high thermal conductivity. To this end, the following thesis was adopted: *The use of 3D printing for the production of lithoporous fittings made of X40CrMoV5-1 tool steel and their copper infiltration will allow the production of composites with a precisely designed structure and properties predestined for use in injection mold inserts.* To achieve the objective of the work, the MFDM method was chosen, which is less popular but more accessible and cheaper than SLM technology, and which also allows for the printing of lithoporous steel elements, which were then infiltrated with liquid copper. It has been shown that the properties of sintered materials produced using the MFDM method are strongly influenced by the binder used, in particular the residual carbon that remains after its degradation. Compared to commercial binders, the proprietary binder used requires less energy for degradation but leaves more residual carbon, which lowers the sintering temperature and increases the hardness and brittleness of the sintered products. The sintering atmosphere is undoubtedly important for achieving high density and low porosity, which further affect mechanical properties and thermal conductivity. Research results indicate that the most favorable atmosphere is N_2 -10% H_2 . The use of a nitrogen-containing atmosphere causes the release of vanadium nitrides, which strengthen the matrix and improve abrasion resistance and microhardness. In addition, hydrogen as the second component of the atmosphere reduces oxides on the surface of the powder particles, increasing the density and reducing the porosity of the sintered products, which improves their thermal diffusivity and tensile strength. The method of liquid copper infiltration also affects the filling of channels and open pores in the

resulting lithoporous sintered products. It has been established that infiltration should take place in a high vacuum, which ensures high efficiency of filling lithoporous steel sintered products with liquid copper at relatively low cost. Final heat treatment increases the hardness and abrasion resistance of the steel matrix.