

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Luka ŠKRJANEC

**KARAKTERIZACIJA POLIOKSIMETILEN
MATERIALA IN DOLOČITEV OPTIMALNEGA
PROCESNEGA OKNA ZA BRIZGANJE
ZOBNIKOV**

Magistrsko delo

Ljubljana, september 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**KARAKTERIZACIJA POLIOKSIMETILEN
MATERIALA IN DOLOČITEV OPTIMALNEGA
PROCESNEGA OKNA ZA BRIZGANJE
ZOBNIKOV**

Magistrsko delo

Študent(ka):	Luka ŠKRJANEC
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	doc. dr. Dragan KUSIĆ
Somentor	izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ

Ljubljana, september 2022

IZJAVA

Podpisani Luka Škrjanec izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom,
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

POVZETEK

Karakterizacija polioksimetilen materiala in določitev optimalnega procesnega okna za brizganje zobnikov

Zaradi dobrih triboloških in mehanskih lastnosti se za brizganje zobnikov največ uporablja polioksimetilen (POM). Da zobnike izboljšamo in jim podaljšamo življenjsko dobo, moramo poznati lastnosti materiala in material optimalno predelati. S tem namenom smo okarakterizirali termične in mehanske lastnosti svežega POM in kompozitov na enaki osnovi. Od mehanskih lastnosti smo izvedli natezne teste v celotnem temperaturnem obratovalnem območju zobnika (20 °C – 80 °C), upogibne teste, teste udarne žilavosti po Charpyu in dinamično mehansko analizo (DMA). Od termičnih lastnosti smo izvedli dinamično diferenčno kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA) ter izmerili toplotno prevodnost. Primerjali smo stopnje kristaliničnosti materialov s površino prototipov ter stopnje kristaliničnosti v odvisnosti od tehnologije brizganja ter parametrov. Ugotovili smo, da z variothermom dosežemo najvišje stopnje kristaliničnosti. Zaradi visokega modula elastičnosti v celotnem temperaturnem območju uporabe zobnikov in najbolj enakomernih lastnosti smo ugotovili, da imajo največji potencial zobniki z bazaltnimi vlakni in volastonitom.

Ključne besede:

karakterizacija, POM, kompoziti, brizganje, zobniki.

SUMMARY

Characterization of polyoxymethylene material and determination of the optimal process window for injection moulding of gears

Due to its good tribological and mechanical properties, polyoxymethylene (POM) is the most used polymer for gear injection molding of gears. To improve gears and extend their service life, we need to know the properties of the material and process the material optimally. For this purpose, we characterized the thermal and mechanical properties of virgin POM and prepared composites on the same basis. From the mechanical properties, we performed tensile tests in the entire temperature operating range of the gears (20 °C – 80 °C), flexural tests, Charpy impact toughness tests, and dynamic mechanical analysis (DMA). From the thermal properties, dynamic differential calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA) were performed, and thermal conductivity was measured. Degrees of crystallinity of materials were studied using DSC and compared to the surface of the prototypes (Flash DSC), as well as studied degrees of crystallinity of prototypes in dependence on technology and processing parameters employed. It was found that variotherm yields the highest degree of crystallinity. Due to high tensile modulus and most constant properties over the whole temperature range, composites with basalt fibers and Wollastonite seem to be the most promising choice for gear production.

Keywords:

characterization, POM, composites, injection molding, gears.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Namen in cilj magistrskega dela	1
1.2 Hipoteze in trditve	2
1.3 Metode dela	2
2 TEORETIČNI DEL	4
2.1 Polioksimetilen (POM)	4
2.1.1 Lastnosti poliacetalov	6
2.1.2 Uporaba poliacetalov	6
2.2 Kompaundiranje	7
2.2.1 Polnila in dodatki	8
2.3 Brizganje	17
2.3.1 Brizganje s stiskanjem	18
2.3.2 Variotherm	19
3 EKSPERIMENTALNI DEL	20
3.1 Uporabljeni materiali	20
3.2 Izdelava vzorcev	20
3.2.1 Brizganje epruвет	20
3.2.2 Brizganje zobnikov	21
3.3 Karakterizacija vzorcev	29
3.3.1 Natezni testi	29
3.3.2 Upogibni test	30
3.3.3 Preizkus udarne in zarezne udarne žilavosti	31
3.3.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)	32
3.3.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in ultra hitra diferenčna dinamična kalorimetrija (Flash DSC)	33
3.3.6 Termogravimetrična analiza (TGA)	35
3.3.7 Toplotna prevodnost	36
3.3.8 Optično skeniranje	37
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	39
4.1 Natezni testi	39
4.2 Upogibni test	44
4.3 Preizkus udarne in zarezne udarne žilavosti	47
4.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)	47
4.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in ultra hitra diferenčna dinamična kalorimetrija (Flash DSC)	49
4.6 Termogravimetrična analiza (TGA)	54
4.7 Toplotna prevodnost	57
5 SKLEP	58
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	60
SEZNAM SLIK	62

SEZNAM TABEL _____	64
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV _____	65
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	66

1 UVOD

Komponente za prenos moči, predvsem zobnike iz kovine, uspešno nadomeščamo z uporabo inženirskih polimerov. Prednosti uporabe polimerov so predvsem lažje komponente in posledično celotni izdelki (prihranki pri transportu oziroma gorivih, bolj trajnostna izbira), tišje obratovanje, nižja cena, boljša odpornost proti koroziji in višja vzdržljivost pri uporabi, kjer je material izpostavljen nižjim napetostim. Polimerni zobniki se veliko uporabljajo v avtomobilski industriji, beli tehniki in pri pisarniški opremi (tiskalniki). Z razvojem in izboljšavami materialov, kakor tudi tehnologij, lahko nadomeščamo kovinske zobnike na mehansko in trajnostno vse zahtevnejših področjih [1].

Za polimerne zobnike se največ uporabljata materiala polioksimetilen (POM) in poliamid (PA), parjena z jeklom ali drug z drugim. POM je od dvojice najbolj zastopan; ima naslednje značilnosti [1]:

- dobra dimenzijska stabilnost in nizka absorpcija vlage,
- visoka trdnost, modul elastičnosti, upogibna odpornost na utrujanje in visoko površinsko trdoto,
- nizek koeficient trenja v paru z jeklom in
- z dodatki (lubrikanti, mazivi) mu lahko še dodatno izboljšamo tribološke lastnosti (trenje in obraba).

Zaradi omenjenih prednosti smo se v okviru magistrskega dela osredotočili na POM. Čisto matrico bomo nabrizgali pod različnimi pogoji in z vpeljavo naprednih verzij tehnologije, kot so variotherm in brizganje s stiskanjem. Tako bomo določili optimalno tehnologijo in procesne parametre za proizvodnjo natančnejših in zmogljivejših zobnikov. Pri tem smo predhodno postavili, da nam bo z variacijami procesa brizganja uspelo nabrizgati geometrijsko natančnejše izdelke, kar bo podaljšalo življenjsko dobo izdelka oziroma najti najustreznejši proces in parametre.

1.1 Namen in cilj magistrskega dela

Glavni cilj magistrskega dela je na osnovi eksperimentalnih analiz ugotoviti kakšna je natančnost simulacije brizganja v primerjavi z realnim stanjem za različne izvedbe procesa brizganja za POM na primeru zobnika. Zanima nas, ali simulacija povzame realno stanje, kako vplivajo različne izvedbe in parametri procesa brizganja na geometrijo in življenjsko dobo izdelka. Z najprimernejšim procesom in parametri bomo nato nabrizgali še materiale z dodatki za tribološke aplikacije in ugotavljali ali smo uspeli z dodatki podaljšati življenjsko dobo izdelka.

Sprotni cilji magistrskega dela so:

- brizganje testnih epruvet in karakterizacija materialov z dodatki,
- na podlagi izvedene karakterizacije zožiti nabor materialov, izbrati najbolj potencialne in nabrizgati zobnike,

- iz čistega POM-a pod različnimi parametri in variacijami procesa nabrizgati zobnike,
- pomeriti geometrijo zobnikov in jo korelirati z rezultati simulacij in s parametri in variacijo procesa, ki bo najučinkovitejša, nabrizgati zobnike iz najbolj potencialnih izbranih materialov,
- izdelkom pomeriti dimenzije in določiti življenjsko dobo zobnikov oziroma izvesti trajnostne teste.

1.2 Hipoteze in trditve

Predpostavili smo, da nam bo uspelo z variacijami procesa brizganja nabrizgati geometrijsko natančnejše izdelke, kar bo podaljšalo življenjsko dobo izdelka.

Predpostavili smo tudi, da bodo rezultati optičnega skeniranja izkazali enake trende kot simulacija in, da nam bo z materiali z ustreznimi dodatki uspelo podaljšati življenjsko dobo izdelka glede na izdelek iz matrice.

1.3 Metode dela

Med pripravo magistrskega dela smo:

- zbrali, pregledali in preštudirali literaturo s področja brizganja, različic procesa, lastnosti materiala in najpomembnejših faktorjev, ki vplivajo na življenjsko dobo zobnikov,
- nabrizgali epruvete za karakterizacijo lastnosti materiala,
- okarakterizirali mehanske in toplotne lastnosti uporabljenih materialov,
- nabrizgali zobnike pod različnimi pogoji in izbrali najbolj optimalne, pod katerimi smo nabrizgali še skompavdirane materiale,
- določili geometrijsko natančnost izdelkov,
- izvedli trajnostne teste zobnikov in
- ovrednotili dobljene rezultate.

Nabrizganim vzorcem smo v laboratorijih FTPO okarakterizirali mehanske in toplotne lastnosti z naslednjimi metodami:

- natezni test (pri različnih temperaturah v območju obratovanja zobnika, skladno z ISO 527),
- upogibni test (skladno z ISO 178),
- merjenje udarne in zarezne udarne žilavosti po Charpyju (ISO 179),
- dinamična mehanska analiza (DMA),
- diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in
- termogravimetrična analiza (TGA).

Magistrsko delo je bilo izvedeno v sklopu projekta Mapgears, ki ga sofinancirata Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport, Republike Slovenije ter Evropski sklad za regionalni razvoj, Evropska unija.

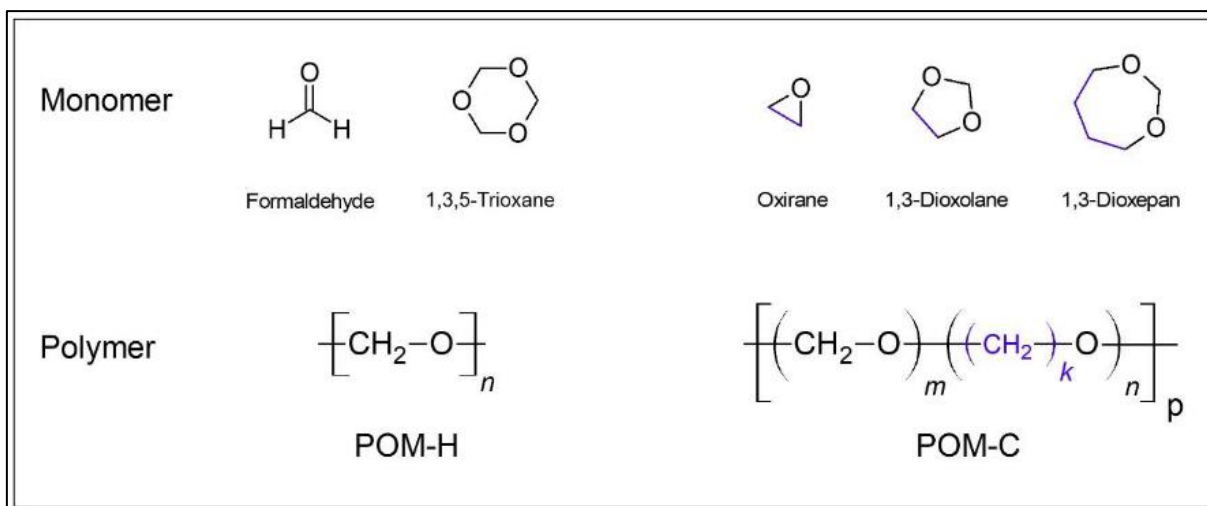
Posebna zahvala gre Tecos-u za brizganje prototipov, izvedbo simulacij in skeniranje prototipov ter podjetju Podkrižnik d. o. o. za izvedbo trajnostnih testov.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Polioksimetilen (POM)

Poliacetali, imenovani tudi polioksimetileni (POM) ali poliformaldehidi, so delnokristalinični inženirski termoplastični homopolimeri ali kopolimeri. Homopolimeri in kopolimeri se med seboj razlikujejo v molekularni strukturi in posledično v lastnostih končnega materiala. Homopolimeri imajo običajno boljše lastnosti; razlika med obojimi se z novimi formulacijami kopolimerov zmanjšuje. Poliacetalni inženirski termoplasti so na trg stopili leta 1956 kot material, ki lahko nadomešča kovine v določenih aplikacijah, kar velja še dandanes [2].

Acetalne homopolimere pridobivamo s polimerizacijo iz prečiščenega brezvodnega formaldehida, acetalne kopolimere pa s kopolimerizacijo iz cikličnega 1,3,5-tri-oksana cikličnega trimera ($C_3H_6O_3$) formaldehida, običajno s cikličnim eterskim komonomerom, kot je etilen oksid. Monomerne in ponavljajoče se enote so prikazane na sliki 1. Formaldehid je monomerna enota (CH_2O), ki je skupna vsem poliacetalnim smolam. V osnovi je formaldehid zelo reaktiven, brezbarven, vnetljiv in škodljiv plin z ostrim vonjem. Nastane z oksidacijo mešanice hlapov metanola in zraka (kisik) ob stiku mešanice s katalizatorjem, kot so kovinski oksid, srebro ali baker. Lahko se pridobi tudi z oksidacijo zemeljskega plina. Temperatura vrelišča formaldehida je $-21\text{ }^{\circ}C$, temperatura tališča pa $-92\text{ }^{\circ}C$. V plinastem stanju formaldehid polimerizira v paraformaldehid, trdno snov, ki se uporablja za zaplinjevanje prostorov. Prečiščen formaldehid nastane s pretvorbo v cikloheksil hemiformaldehid in delno kondenzacijo. Formaldehidni plin se zlahka raztopi v vodi. Take vodne raztopine s koncentracijo od 28 % do 56 % z 1 % do 15 % metanola (stabilizatorja za preprečevanje polimerizacije) se uporabljajo komercialno kot formalin. Metanol poveča topnost formaldehida in preprečuje rast oligomerov. V nizkih koncentracijah monomer formaldehida reagira z vodo in metanolom in tvori dolgoverižne oligomere, poli(oksimitilen glikole) v vodni raztopini in poli(oksimitilen) hemiformale v raztopini metanola. Topen je v alkoholih, acetonih, etrih in benzenu. Ker formaldehid na zraku (v prisotnosti kisika) oksidira in tvori mravljično kislino, raztopine formaldehida med skladiščenjem hranimo v tesno zaprtih posodah, da to preprečimo. Večina formaldehida se porabi za izdelavo polimernih smol. Polimerizira se v melaminske, sečninske ali fenol formaldehidne smole. Uporablja se pri proizvodnji pentaeritritola in drugih poliolov, za proizvodnjo surovin za poliuretane in alkide, za razkužila, antiseptike, fungicide, germicide, tekočine za balzamiranje, dezodorante, barvila, gnojila in konzervanse v medicinskih laboratorijih ter kot korozijski inhibitor v kovinski industriji [2].



Slika 1: Monomeri in ponavljajoče se enote poliacetalov [3]

Formaldehid je močan elektrofil, kar acetalu omogoča polimerizacijo z nukleofilno, anionsko ali kationsko adicijo alkohola na ketenske karbonilne skupine. Relativno šibke baze, kot je piridin, sprožijo anionsko adicijsko polimerizacijo, medtem ko kationsko adicijsko polimerizacijo katalizirajo močne kisline. Kadar se kot komonomer za sintezo acetalnih kopolimerov uporablja ciklični trimer trioksan, polimerizacijo katalizirajo Lewisove kisline, kot je borov trifluorid. V osnovi gre za polimerizacijo aldehida ali ketona, alkohola in kislinkega ali baznega katalizatorja v hemiacetal, ki se nato pretvori v acetal. Hemiacetalna reakcija je reverzibilna [2].

Z verižno polimerizacijo dobimo linearne poliacetalne makromolekule [2].

Acetalni homopolimeri imajo v splošnem T_m okoli 175 °C in gostoto 1,41 g/cm³, acetalni kopolimeri pa T_m okoli 165 °C in gostoto 1,42 g/cm³ [2].

Polimerizacija, s katero dobimo komercialni acetalni homopolimer, se začne s pripravo brezvodnega monomera iz vodne raztopine formaldehida. Voda se upari, pri čemer nastanejo paraformaldehid, polioksimetilen in hemiformal, ki se nato očistijo in termično razgradijo, da nastane brezvodni formaldehid. Metanol in mravljična kislina se odstranita z zamrzovanjem pri temperaturi tik nad temperaturo vrelišča formaldehida ali z izpiranjem z nehlapnim poliolom. Brezvodni formaldehid se dovaja v reaktor, ki vsebuje inertno topilo, iniciator in dispergirno sredstvo, kjer je formaldehid rahlo topen. Poliacetal je najpreprostejša polietrska molekula. Acetalni homopolimer je sestavljen iz ponavljajočih se oksimetilenskih vezi (-O-CH₂-). V reaktor se doda aminski ali drug primeren iniciator in sredstvo za prenos verige. Sredstva za prenos in sredstva za prekinitev verige nadzorujejo molekulsko maso in polimerizacija se zaključi z ustavitvijo monomernega toka formaldehida. Med eksotermno reakcijo topilo izhlapi in privede reakcijo do zaključnega poliacetala, ki se obori in odstrani. Oborjeni trdni acetalni homopolimer, ločen s filtracijo in centrifugiranjem, se zmeša z anhidridom očetne kisline. Mešanico nato refluktiramo, da se zaestrijo končne skupine. S tem postopkom veriga, proizvedena iz ketonov ali aldehydov in alkoholov, dobi končne

acetilne skupine, ki termično stabilizirajo polimerno molekulo. Acetalni homopolimer speremo in posušimo [2].

2.1.1 Lastnosti poliacetalov

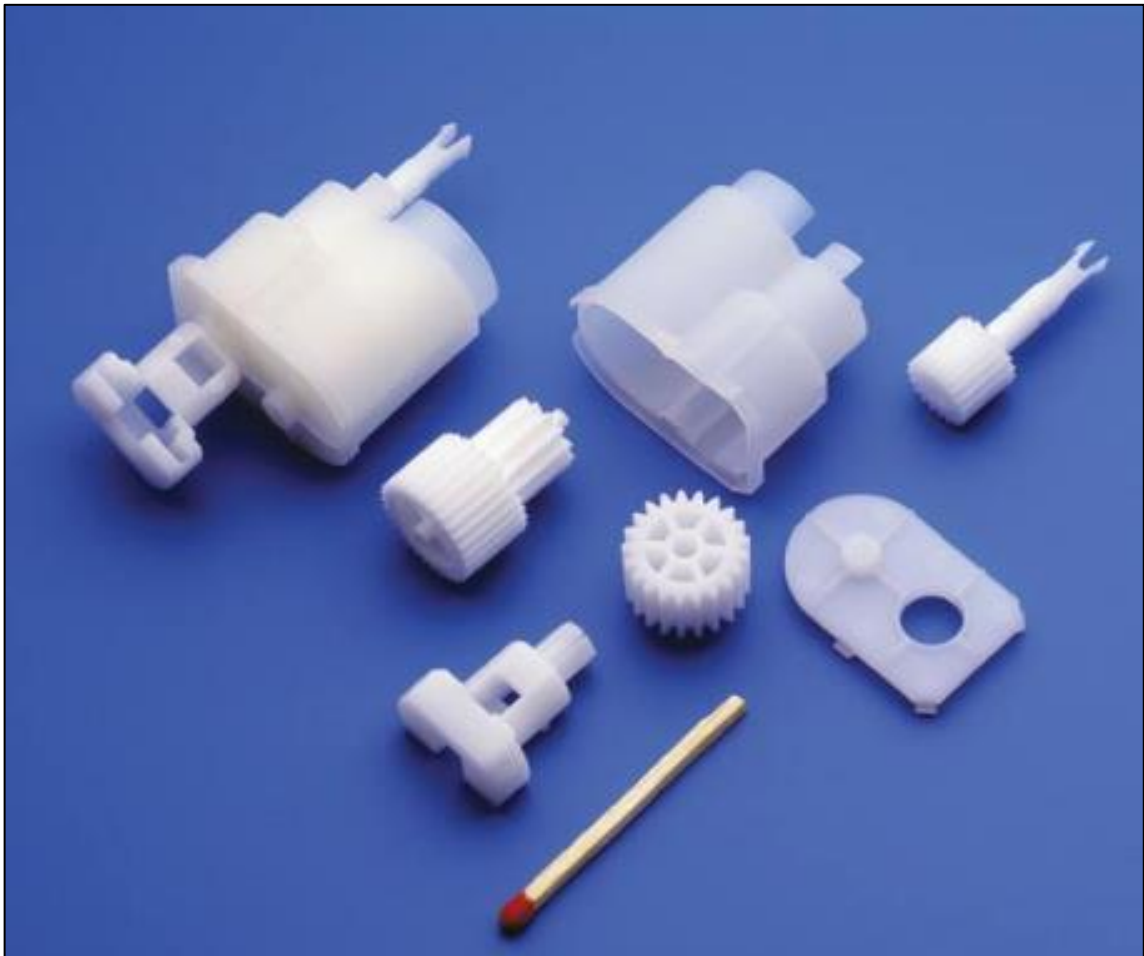
Poliacetali so odporni proti aldehydom, ketonom, alkoholom, estrom, gorivom, mazivom in hidravličnim tekočinam. Tako homopolimere kot kopolimere napadajo oksidanti in močne kisline; oboji izgubljajo lastnosti, če so dlje časa izpostavljeni fenolom in anilinu pri povišanih temperaturah. Za oba tipa je značilno, da imata visoko trdoto, žilavost, togost, odpornost na abrazijo ter obrabo. Te lastnosti so v veliki meri posledica visoke stopnje kristaliničnosti poliacetalov. Acetalni homopolimeri imajo na splošno nekoliko boljše mehanske lastnosti, kopolimeri pa boljše oksidacijsko in toplotno stabilnost. Nemodificirani acetalni homopolimeri imajo običajno večjo trdoto, togost, odpornost proti utrujanju, natezno trdnost, upogibno trdnost in odpornost proti lezenju ter manjši raztezek. Homopolimeri z višjimi molskimi masami so bolj žilavi in imajo večji raztezek. Modificirani acetalni homopolimeri so primerljivo odporni proti hidrolizi kot kopolimeri. Tako homopolimeri, kot kopolimeri so primerni za stik s hrano. Nemodificirani homopolimeri in kopolimeri niso odporni proti UV in drugim oblikam sevanja ali proti koncentriranim kislina, kot sta žveplova kislina (H_2SO_4) in klorovodikova kislina (HCl). Acetalni kopolimeri so manj gorljivi od homopolimera. Kopolimeri imajo v ekstrudiranih izdelkih nižjo sredinsko poroznost, kar poveča enakomernost obarvanosti in strukturno celovitost, zmanjša prepustnost plinov in tekočin ter zmanjša ali odstrani površine za rast bakterij. Pri ekstrudiranju krčenje pri hlajenju povzroči poroznost, ko se koža ohladi hitreje kot jedro [2].

2.1.2 Uporaba poliacetalov

Poliacetali imajo uravnoteženo kombinacijo ugodnih lastnosti za tehnično uporabo, kot so trdota, togost, žilavost, elastičnost in odpornost proti kemikalijam. Področja uporabe se s širjenjem nabora modifikacij povečujejo. Poliacetali se uporabljajo v skoraj vseh industrijskih in tehnoloških sektorjih. Glavna področja uporabe v zahodni Evropi so avtomobilski sektor (36 %) in gospodinjski aparati (36 %), potrošniške dobrine, industrijska uporaba, pri shranjevanju ali transportu tekočin ter v elektrotehnik in industriji elektronike (17 %). Med ostalimi področji najdemo strojništvo, medicinsko tehnologijo, igrače in kozmetiko. Glavni izdelki po področjih so [4]:

- avtomobilski sektor: deli bencinskih črpalk, merilnikov, plovcev, ojačevalcev pri zavorah, verižnih koles, sponk, zapiral rezervoarjev, ločevalnikov vode, ohišij ključavnic, lopatic ventilatorjev, rešetk za zvočnike, modula posode za gorivo in varnostnih pasov;
- elektroindustrija: vse vrste zobnikov (slika 2), ležaji, vzmeti, osi, menjalniki, prenosi, računalniške tipkovnice, vodni kotli in deli za zaščito pred uhajanjem toka iz tokokroga;
- strojništvo: ventili, bati in drsni ležaji;

- sanitarni sektor: razdelilniki, armature, krmilne lopute za splakovalnike WC-ja in funkcionalni deli v števcih vode in plina.



Slika 2: Izdelki iz POM [1]

2.2 Kompaundiranje

Med številnimi komercialno uporabljenimi plastičnimi materiali je polimer običajno le ena izmed več komponent. Takšne materiale pripravimo s kompaundiranjem, to je izraz, s katerim poimenujemo mešanje polimerov z drugimi sestavinami. Te druge sestavine imenujemo dodatki, ki so lahko kemikalije, ki delujejo kot plastifikatorji, različne vrste polnil, stabilizatorjev, antistatikov, barvil, zaviralcev gorenja in drugih sestavin, dodanih za krojenje posebej določenih želenih lastnosti končnemu izdelku. Lastnosti kompaundiranih polimernih materialov se pogosto močno razlikujejo od lastnosti osnovnih polimernih matric, iz katerih izhajajo. Najpomembnejši tipi polnil in dodatkov, ki jih ločimo, so [5]:

- polnila z ojačevalnim delovanjem, kot so razna mineralna polnila in sintetična ter naravna vlakna, ki izboljšajo natezno trdnost ali togost,
- inertna polnila in pigmenti, kot so glina, smukec in kalcijev karbonat, ki olajšajo material, pocenijo in olajšajo njegovo predelavo,

- lubrikanti, kot so mineralna olja, maščobne kisline in estri, ki olajšajo tečenje materiala in
- antioksidanti, običajno amini ali fenoli, ki ustavijo propagacijo pri oksidaciji.

2.2.1 Polnila in dodatki

Polnila imajo ključno vlogo pri izdelavi polimernih materialov. Številni polimeri so sami neuporabni, vendar v kombinaciji s polnili postanejo v zelo uporabni. Na primer, fenolne in aminske smole se skoraj vedno uporabljajo v kombinaciji s snovmi, kot so lesna moka, čista celuloza in sljuda v prahu. Steklena vlakna se uporabljajo kot polnilo za kompozite, ojačane z vlakni, z epoksi ali poliestrskimi smolami. Drug izredno pomemben primer je uporaba saj za gume. Gume bi imele malo vrednost v sodobni industriji, če ne bi prisotnost saj močno izboljšala mehanskih lastnosti, kot so natezna trdnost, togost, odpornost na pretrg in odpornost proti obrabi. Izboljšanje teh lastnosti z uporabo polnila se imenuje ojačitev; polnila, ki imajo ojačevalni učinek, poznamo kot ojačevalna polnila ali krajše ojačevala. Ostala polnila, ki ne vplivajo občutno na mehanske lastnosti, imajo lahko druge prednosti, na primer izboljšajo druge lastnosti polimera, kot so toplotna stabilnost, toplotna prevodnost, tečenje – te lastnosti olajšajo predelavo ali pa zmanjšajo stroške.

Glede na obliko ločimo dva tipa polnil, ki se uporabljajo v plastiki, in sicer polnila v obliki delcev in polnila v obliki vlaken [5].

Volastonit

Volastonit je silikatni mineral naravnega izvora. Ima igličasto strukturo, ki je prikazana na sliki 3 pod 170-kratno povečavo. Poimenovan je bil leta 1822 po angleškem kemiku in mineralogu W. H. Wollastonu. Je kalcijev metasilikat (CaSiO_3), ki spada v družino inosilikatov. Teoretična sestava kalcijevega metasilikata je 48,30 % CaO in 51,70 % SiO_2 . Glede na to in pripadajočo celično strukturo ima volastonit teoretično gostoto $2,96 \text{ g/cm}^3$, vendar v praksi zaradi nečistoč in nepravilnosti ta znaša okoli $2,90 \text{ g/cm}^3$. Za strukturo volastonita so značilne verige, ki so oblikovane iz tetraedrov silicijevega dioksida, ki so med seboj povezani v oktaedrsko koordinacijo s kalcijem. Trdoto po Mohsovi lestvici ima v med 4,5 in 5. Volastonit je v svoji čisti obliki briljantno bel. Nepravilnosti ali nečistoče iz povezanih mineralov ali substitucije elementov lahko spremenijo barvo v kremno, rožnato ali sivo. Volastonit je v splošnem kontaktni metamorfni mineral, vendar ga je mogoče ustvariti tudi magmatsko. V primarni metamorfni tvorbi kristalne strukture volastonita reagirata kalcit in kremen pri zelo visokih temperaturah, pri čemer se izloča ogljikov dioksid. Volastonit lahko nastane tudi s prehodom silikatnih hidrotermalnih raztopin skozi apnenčaste cone. Pri nastanku volastonita lahko nastanejo tudi drugi minerali, vključno z glinenci, diopsidi, granati, kalciti in kremeni, zato predelava volastonita za prodajo vključuje tudi različne tehnike ločevanja in čiščenja, saj je komercialno zanimiv čist produkt. Od poznih petdesetih let je volastonit postal splošno znan kot pomemben industrijski mineral v keramiki in

barvah. Od sedemdesetih let prejšnjega stoletja naprej se je njegova komercialna uporaba še dodatno razširila kot posledica nadomestitve azbesta v več panogah, kot so visoko zmogljivi industrijski premazi, tribološki materiali, keramika, ognjevarni materiali in metalurgija. Uporaba volastonita v plastiki se je znatno začela povečevati v osemdesetih prejšnjega stoletja z uveljavitvijo reakcijskega brizganja ojačenih materialov. Volastonit še vedno pridobiva tudi nove aplikacije, vključno z eno najmlajših, uporabo v biomedicinskih kompozitih [6].



Slika 3: Iglíčasta struktura volastonita pod 170-kratno povečavo [6]

Poleg najpomembnejše lastnosti volastonita – igličaste oblike je volastonit za industrijo polimernih materialov zelo pomemben tudi zaradi ostalih lastnosti, ki so bela barva, nizka absorpcija vlage, dobra toplotna stabilnost, nizek koeficient toplotnega raztezanja in visoka dielektrična konstanta. Tako pri termoplastih kot tudi duroplastih vključitev volastonita v material v celoti izboljša mehanske lastnosti v obliki povečanega upogibnega modula, povečane natezne trdnosti, povečane temperature držanja oblike (HDT) in povečane dimenzijske stabilnosti. Zato se volastonit pogosto uporablja kot ekonomska alternativa ali dodatek steklenim vlaknom za zmanjšanje cene polimernih kompozitov. Pri pripravi in predelavi polimernih kompozitov z volastonitom je glede na njegovo trdoto potrebno paziti pri izbiri materialov procesne opreme, da ne prihaja do prehitre ali prevelike obrabe [6].

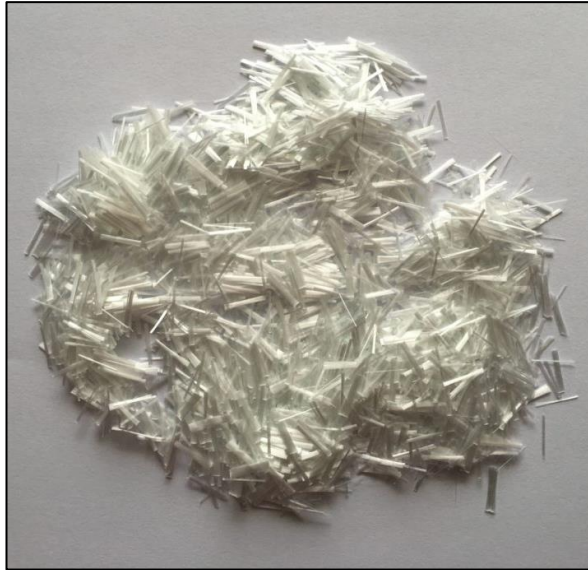
Steklena vlakna

Izraz steklo vključuje širok spekter anorganskih materialov z različnimi strukturami, ki vsebujejo več kot 50 % kremena (SiO_2). Pogosto jih razvrščamo med tekočine v zamrznjenem stanju, ki se imenuje steklasto stanje. Znanost izdelovanja stekla se je

razvila v daljšem časovnem obdobju na podlagi poskusov z mešanico kremenčevega peska in alkalnega veziva. Sčasoma so ugotovili, da je mogoče s spreminjanjem kemične sestave spremeniti mehanske, električne, kemične, optične in toplotne lastnosti in njegovo obdelovalnost, predvsem izdelave vlaken. Pyrex steklo, ki vsebuje približno 80 % SiO_2 in sorazmerno veliko B_2O_3 (običajno 13 %), Na_2O (4 %) ter manjše količine Al_2O_3 in K_2O , je močnejše od natrijevega stekla, ima boljšo kemijsko odpornost in nižji koeficient toplotnega raztezanja, vendar iz njega ni enostavno izdelovati vlaken. Zato so se za namene ojačitve polimernih materialov razvile številne recepture, ki se lažje oblikujejo v vlakna. Na splošno se v polimernih materialih največ uporablja E-steklo in natrijevo-borosilikatno steklo na osnovi Pyrex sestave. Komercializacija steklenih vlaken sredi tridesetih let prejšnjega stoletja in razvoj poliestrskih smol v istem obdobju sta bila ključnega pomena pri uvajanju polimernih kompozitov, ojačenih s steklenimi vlakni in novih konstrukcijskih materialov. Med drugo svetovno vojno so v Združenih državah Amerike dosegli pomemben napredek, ki jim je po vojni sledil prodor na številne trge, kot so avtomobilska, pomorska, letalska industrija, aparati, oprema za rekreacijo in zaščita pred koroziji. Prvotno so se steklena vlakna uporabljala predvsem v kontinuirni obliki (tkanine) za ojačitev duroplastov. Termoplasti, ojačani s steklenimi vlakni, so se prvič pojavili v poznih štiridesetih in zgodnjih petdesetih letih prejšnjega stoletja v kombinaciji z najlonom in polistirenom. Sledila je znatna rast uporabe steklenih vlaken v visokotonažnih kot tudi inženirskih termoplastih [6].

Steklena vlakna (slika 4) imajo visoko trdnost predvsem glede na ceno, če primerjamo z ostalimi, kot so ogljkova in aramidna vlakna, hkrati pa tudi nižjo togost. Vlakna so negorljiva, imajo odlično odpornost proti visokim temperaturam in odpornost proti kemikalijam ter ponujajo kemično afiniteto do različnih polimerov, če jih ustrezno modificiramo, da na površino vežemo silanolske skupine. Fizikalne in kemijske lastnosti posameznih steklenih vlaken določa predvsem sestava stekla. Obstaja več vrst steklenih vlaken z različno kemijsko sestavo in temu primerno se uporabljajo za različne namene. Poznamo naslednje [6]:

- A-steklo – najpogostejša vrsta stekla, ki se uporablja v oknih, steklenicah itd.; v kompozitih se ne uporablja pogosto zaradi slabe odpornosti proti vlagi;
- C-steklo – steklo z visoko kemijsko odpornostjo, ki se uporablja za aplikacije, ki zahtevajo odpornost proti koroziji;
- D-steklo – steklo z izboljšano dielektrično konstanto in manjšo gostoto;
- E-steklo – večnamenski borosilikat in najpogosteje uporabljeno steklo za ojačitev oziroma vlakna in
- S-steklo – po sestavi magnezijevo-aluminijev oksid-silikat z izredno visokim razmerjem med trdnostjo in težo, dražje od E-stekla in se uporablja predvsem za vojaške in vesoljske aplikacije.



Slika 4: Kratka steklena vlakna za kompaundiranje [7]

Obstajajo še druga posebna stekla, kot so R-steklo, ki ima večjo trdnost in modul kot S-steklo, AR-steklo, ki ima visoko vsebnost cirkonija in je veliko bolj odporno proti alkalijam kot E-steklo, in AF-steklo, večnamensko steklo, alkalijski borosilikat z izboljšano dolgoročno obstojnostjo v primerjavi z navadnim borosilikatom [6].

Zaradi omenjenih fizikalnih in mehanskih lastnosti ter razpoložljivosti v visokih aspektnih razmerjih je primarna funkcija kratkih steklenih vlaken izboljšanje mehanskih lastnosti različnih termoplastov in duroplastov. Zaradi značilnosti termoplastičnih kompozitov s steklenimi vlakni, kot so visoko razmerje med trdnostjo in maso, dobra dimenzijska stabilnost, dobra odpornost proti okoljskim vplivom, dobre električne izolacijske lastnosti, enostavnost izdelave in predelave ter sorazmerno nizka cena, so posebej zanimiva za različne namene, kot so avtomobilska industrija, gospodinjski in drugi aparati, poslovna oprema, elektronika, šport in rekreacija [6].

Tipične koncentracije steklenih vlaken v komercialnih termoplastih, inženirskih termoplastih in duroplastih se gibljejo med 10 vol.% in 50 vol.%. Pri večini polimerov pomeni 50 vol.% približno 70 m.% steklenih vlaken, kar je mogoče doseči le z orientacijo vlaken, na primer pri pultruziji. Tako veliki deleži niso pogosti v bolj komercialnih tehnologijah, kjer s prekomernimi deleži vlaken preidemo v drugo skrajnost, kjer vlakna povzročajo močno obrabo procesne opreme, lom vlaken in s tem poslabšanje mehanskih lastnosti kompozita. Učinki vlaken na mehanske lastnosti določenega polimera so v veliki meri odvisni od vrste uporabljenega polimera, deleža polnila, aspektnega razmerja vlaken v končnem izdelku, razporejenosti po matrici in usmerjenosti vlaken ter vrste površinske obdelave vlaken (kompatibilizator, velikost površine). Na splošno se z dodajanjem stekla modul in trdnost kompozita povečata v primerjavi s čistim polimerom. Odpornost proti udarcem se prav tako poveča, z izjemo žilavih PC in PPO smol [6].

Bazaltna vlakna

Širjenje aplikacij polimernih kompozitnih materialov v konstrukcijskih aplikacijah poganja razvoj materialov na vseh področjih, ki na najbolj učinkovit način izpolnjujejo tehnične zahteve. Naraščajoče gospodarske in okoljske zahteve za ojačitve polimernih materialov spodbujajo raziskovalce k razvoju novih ojačeval in struktur. Posledično so se v zadnjih letih začele intenzivne raziskave po vsem svetu glede uporabnosti različnih organskih in anorganskih ojačitvenih vlaken v polimernih matricah, zato bazaltna vlakna, ki so mineralnega izvora, pridobivajo vedno več pozornosti kot ojačitveni material v primerjavi s tradicionalnimi steklenimi in ogljikovimi vlakni. Osnovna surovina za izdelavo bazaltnih vlaken je bazaltna kamnina, ki je vulkanska nadzemna kamnina, ki vsebuje od 45 do 52 % SiO_2 . Kot rezultat te strukture ima bazalt več ugodnih lastnosti. Vlakna iz bazalta imajo poleg visokega modula elastičnosti in odlične odpornosti proti toploti tudi pomembno odpornost proti zvočnemu valovanju ter dobro izolirajo vibracije. Izolacijske lastnosti bazalta se izkoriščajo že dalj časa v gradbeni industriji, saj je bazalt zelo razširjen izolacijski material, ki se uporablja v obliki kamene volne. Osnova kamene volne so bazaltna vlakna, katerih proizvodnja je naslednja – bazaltna kamnina se stali in predela v vlakna, tako da iz taline s temperaturo okoli 1500 °C s pomočjo centrifugalnega pihanja nastanejo vlakna s premerom med 7 μm in 13 μm in dolžino med 60 mm in 100 mm. Ta material je odličen zvočni in toplotni izolator in blažilec vibracij in je tudi nevnetljiv, kemijsko indiferenten, odporen proti koroziji in biološko stabilen. Nekaj člankov, ki obravnavajo polimerne materiale, ojačane s steklom in ogljikovimi vlakni, omenjajo bazaltna vlakna kot potencialno ojačevalo; le redki pa so uspeli ustvariti kompozite bazaltnih vlaken in polimernih matric. Glavni razlog je problem medsebojnih interakcij med vlakni in matrico in visoka občutljivost vlaken na lom [8].

Za bazaltna vlakna (slika 5) so značilni [9]:

- visoka trdnost in togost,
- odlična odpornost proti udarcem,
- nizkocenovna alternativa ogljikovim vlaknom v nekaterih aplikacijah (primerjavo lastnosti bazaltnih, steklenih in ogljikovih vlaken najdemo v tabeli 1),
- odpornost proti visokim temperaturam in svetlobi,
- dobra odpornost proti utrujanju in koroziji,
- ni potrebe po posebni predelovalni opremi,
- enostavna za uporabo, obdelavo in predelavo,
- okolju prijazna,
- lahko se reciklirajo,
- ne predstavljajo nevarnosti za zdravje in okolje,
- kompatibilna so s številnimi polimeri in
- bolj kemijsko odporna kot E-steklo.



Slika 5: Bazaltna vlakna [7]

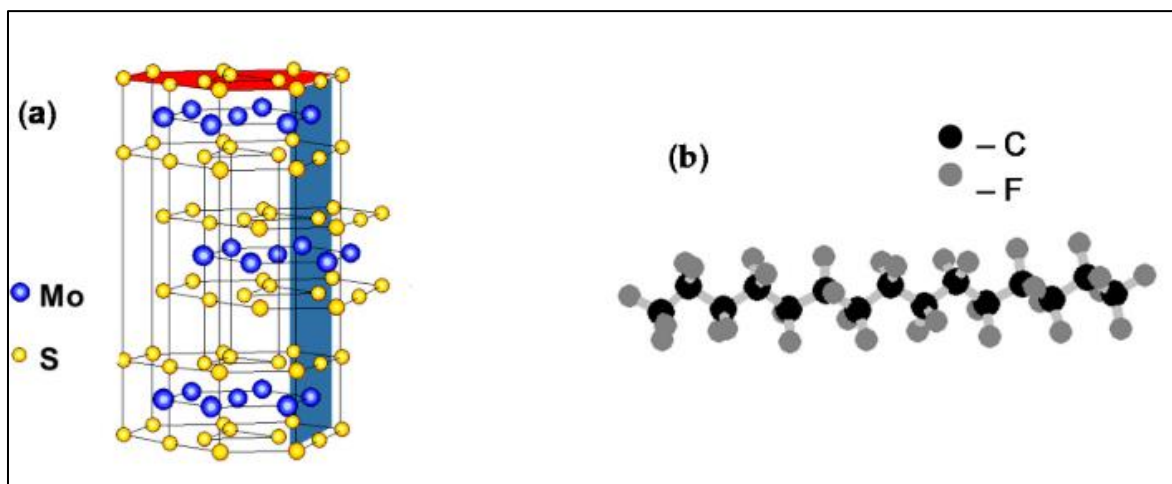
Tabela 1: Primerjava lastnosti vlaken [9]

Lastnost	Kontinuirna bazaltna vlakna	E-steklo	Ogljikova vlakna
Gostota (g/cm ³)	2,63-2,80	2,54-2,57	1,78
Natezna trdnost (MPa)	4100-4840	3100-3800	3500-6000
Modul elastičnosti (GPa)	93,1 - 110	72,5-75,5	230-600
Raztezek pri pretrgu (%)	3,1	4,7	1,5-2,0
Maksimalna delovna temperatura (°C)	650	380	500

Trdni lubrikanti

Za zmanjšanje trenja v triboloških aplikacijah se materialom dodajajo dodatki, ki jih imenujemo trdni lubrikanti. Najbolj poznani in razširjeni glede na uporabo so [6]:

- polnila s slojevito strukturo, kot sta molibdenit ali molibdendisulfid (MoS_2) – slika 6 (a) in grafit,
- polimeri, kot so politetrafluoroetilen (PTFE) – slika 6 (b), poliklorofluoroetilen in silikoni,
- ostali, kamor štejemo keramiko, na primer borov nitrid, aramidna in ogljikova vlakna, kalcijev fluorid, cerijev fluorid, volframov disulfid (WS_2), sljudo, boraks, srebrni sulfat, kadmijev jodid, svinčev jodid in smukec.



Slika 6: Lamelarna struktura MoS₂ (a) in PTFE (b) [10]

Med zgoraj naštetimi materiali prevladujeta MoS₂ in grafit, katerih slojevita (lamelarna) struktura omogoča, da se lamele orientirajo vzporedno s površino v smeri gibanja, zlahka drsijo in tako zmanjšajo koeficient trenja. Na koeficient trenja ugodneje kot MoS₂ vpliva dodatek PTFE, ki se največkrat uporablja kot dodatek polimerom v triboloških aplikacijah. Trdni lubrikanti so posebej uporabni v pogojih, ko običajni tekoči lubrikanti ne pridejo v poštev, in sicer pri visokih temperaturah, pri povratnem gibanju in ekstremnih kontaktnih tlakih [6].

PTFE je perfluoriran, sintetični polimer z visoko molekulsko maso. V nasprotju z večino anorganskih funkcionalnih polnil je PTFE organsko polnilo z edinstveno kombinacijo visoke toplotne in kemijske odpornosti in nizkega koeficienta trenja in tudi visoke čistosti in dielektričnih lastnosti. Značilnosti in prednosti PTFE vključujejo odlične drsne lastnosti, ločilne lastnosti, izboljšano stabilnost pri poliranju in izboljšano odpornost proti obrabi in praskam. Za PTFE obstajajo različni sinonimi in trgovska imena, izmed katerih je najbolj znan teflon. Komercialno se PTFE proizvaja iz monomera tetrafluoroetilena z dvema različnima polimerizacijskima tehnikama, in sicer s suspenzijsko in emulzijsko polimerizacijo, s katerima dobimo kemijsko enak PTFE, ki se razlikuje v fizikalni obliki. S suspenzijsko polimerizacijo dobimo granulato, z emulzijsko pa vodno disperzijo PTFE in po koagulaciji disperzije fini PTFE prah [6].

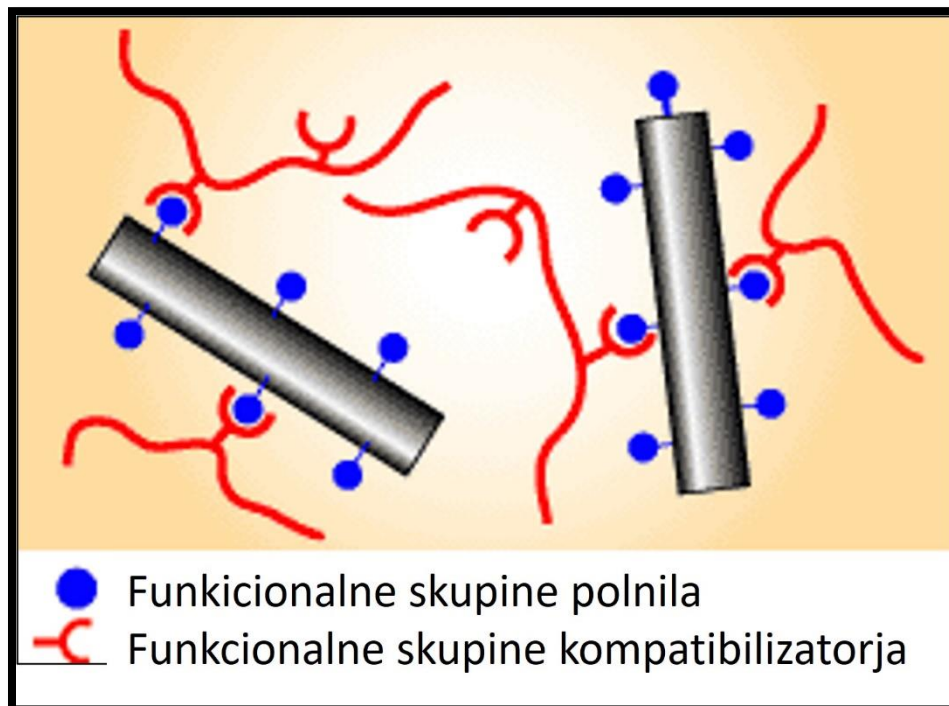
PTFE spada med termoplastične polimere, vendar pa ohranja zelo visoko viskoznost tudi pri visokih temperaturah, v rangu tališča pri 327 °C. Uporablja se lahko pri kateri koli temperaturi od - 200 °C do 260 °C. Dodatek PTFE v prahu neojačenim in ojačenim polimernim materialom močno zviša odpornost proti površinski obrabi in abraziji. PTFE ima zelo nizek koeficient trenja in je zato koristen tudi kot interni lubrikant pri predelavi. Ker so delci PTFE inertni, ne vplivajo negativno na predelovalne in fizikalne lastnosti termoplastičnih materialov. Optimalni masni delež je običajno med 15 % in 20 % PTFE. Zaradi izboljšane odpornosti proti obrabi z dodatkom PTFE termoplastični izdelki med uporabo ohranijo lepši videz površine dalj časa [6].

PTFE je eden najbolj toplotno stabilnih polimernih materialov. Šele pri 260 °C se minimalno nakaže razgradnja. PTFE ohranja večino svojih lastnosti; opazen razpad se začne šele nad 400 °C. Razporeditev molekul PTFE (kristalna struktura) se spreminja v odvisnosti od temperature. Poznani so različni prehodi, pri čemer so najpomembnejši pri 19 °C, ki ustreza relaksaciji kristalov, in pri 327 °C, kar ustreza taljenju kristalne strukture. Nad 327 °C je PTFE amorfen, vendar še vedno ohranja svojo lastno geometrijsko obliko. Koeficient linearnega toplotnega raztezanja se spreminja glede na temperaturo. Nasprotno pa se toplotna prevodnost PTFE ne spreminja s temperaturo in je razmeroma visoka za izolator. Molekularna konfiguracija PTFE je zelo antiadhezivna in zaradi istega razloga so te površine slabo omočljive. PTFE ima najnižji koeficient trenja trdnih materialov, med 0,05 in 0,09. Koeficienti statičnega in dinamičnega trenja so skoraj enaki. Obraba je odvisna od stanja in vrste druge drsne površine ter od hitrosti in velikosti obremenitve. PTFE je praktično inerten proti znanim elementom in spojinam. Napadajo ga le alkalne kovine v osnovnem stanju ter klorov trifluorid in fluor pri visokih temperaturah in tlakih. PTFE ni topen v praktično nobenem topilu pri temperaturah do približno 300 °C; precej slabo je odporen proti visokemu energijskemu sevanju [6].

V skladu z direktivami Evropske komisije PTFE ni razvrščen kot nevaren. Z njim je treba ravnati v skladu z dobro industrijsko higijensko in varnostno prakso. Material ni preizkušen glede vplivov na okolje in v skladu z Mednarodno agencijo za raziskave raka (IARC) spada v skupino 3 materialov, ki jih ni mogoče razvrstiti glede rakotvornosti za ljudi. Posebna previdnost je potrebna pri toplotnem razkroju PTFE, kjer je potrebno nadzorovati zrak, saj se izločajo toksični monomeri, mono- in difluoroocetna kislina, trifluoroacetat, heksafluoropropen in podobno [6].

Kompatibilizatorji

Pri mešanju polimerov z drugimi komponentami, najsi gre za polnila ali druge polimere, ti dve ali več komponent ne bodo nujno kompatibilne ali mešljive. V večini primerov bo prišlo do odbijajočih sil in zelo slabe adhezije. Analogija iz resničnega sveta bo mešanje olja in vode; brez mešanja se komponente ločijo; podoben primer v svetu polimerov sta poliamid in polietilen. Za izboljšanje adhezije lahko dodamo promotorje adhezije, ki jih lahko imenujemo tudi kompatibilizatorji. Delujejo podobno kot površinsko aktivne snovi, na primer detergent v prahu kot površinsko aktivna snov, ki združi umazanijo z vodo v pralnem stroju in olajša odstranjevanje umazanije. Kompatibilizator je spojina, ki poveže polimerno matrico s polnilom. Kompatibilizatorji so lahko reaktivni ali nereaktivni, odvisno od tega, ali imajo funkcionalne skupine, ki lahko kemijsko reagirajo s substrati ali ne. Pomembni so zato, ker se običajno polimeri in polnila neradi povežejo; s kompatibilizatorjem te povezave izboljšamo in posledično izboljšamo mehanske lastnosti materiala. Kompatibilizatorji morajo biti kompatibilni s polimerom; najbolje je, da so enake kemijske vrste. Po drugi strani morajo tvoriti interakcije s polnilom (slika 7), da ga povežejo s polimerom [11].



Slika 7: Princip delovanja kompatibilizatorja [11]

Glavni tipi kompatibilizatorjev, ki jih poznamo, so [11]:

- organo-funkcionalizirani silani,
- organo-titanati,
- organo-cirkonati in
- funkcionalizirani polimeri.

Organo-funkcionalizirani silani so poznani že več kot 50 leti kot kompatibilizatorji za steklena vlakna. Kasneje so se izkazali kot enako uspešni za kompatibilizacijo mineralnih polnil. Njihov uspeh je posledica njihove sposobnosti reagiranja s široko paleto polnil in smol. Lahko se proizvedejo, lahko se dispergirajo, imajo stabilno pritrjene organske funkcionalne skupine in so zaradi narave silicijevega atoma na splošno neškodljivi tako z vidika toksičnosti kot razgradnje polimerov [11].

Organotitanati premagajo številne omejitve silanov kot kompatibilizatorjev za polnila. Tako kot silani imajo štiri funkcionalne skupine, toda kjer imajo silani samo eno obesno organsko funkcionalno Y skupino, imajo titanati tri; poleg tega se mehanizem, s katerim se povezujejo z anorganskimi površinami, razlikuje in so zato primerni tudi za karbonate, saje in ostala polnila, ki se ne povezujejo s silani [11].

Kemijska zgradba in uporaba alkoksi cirkonatov sta popolnoma podobni tisti v alkoksi titanatih. Za razliko od titanatov ne razbarvajo materialov v prisotnosti fenolov (z izjemo nitrofenolov) in tudi ne reagirajo na ovirane amine (HALS). Pri nepolnjeni plastiki pogosto izboljšajo tudi UV stabilnost v primerjavi s titanati. Neoalkoksi cirkonati omogočajo tudi spajanje fluoriranih polimerov s kovinskimi podlagami. Čeprav so se

stroški izdelave cirkonatov od njihove uvedbe leta 1986 znatno zmanjšali, so še vedno običajno približno dvakrat dražji od titanatov [11].

Funkcionalizirani polimeri so najnovejši tip kompatibilizatorjev. Koncept povezave temelji na tem, da s takim kompatibilizatorjem dobimo reaktivne skupine na molekulah matrice ali z matrico kompatibilnega polimera. Tako izboljšamo kompatibilnost matrice in polnila, vendar pa oviro predstavlja proizvodnja učinkovitih funkcionaliziranih polimerov, saj je takšne skupine težko in drago spraviti v polimerne verige. Najlažji kompatibilizatorji izmed funkcionaliziranih polimerov za izdelavo so verjetno kislinsko funkcionalizirani polimeri, zlasti tisti z graftiranimi ali kopolimeriziranimi anhidridnimi skupinami, kot so karboksilirani polietilen in polipropilen in polibutadieni z malenskimi skupinami. Glavna uporaba funkcionaliziranih polimerov kot kompatibilizatorjev je za povezavo steklenih vlaken (predhodno obdelanih z aminosilani); sledi kompatibilizacija sljude v kompozitih na osnovi poliolefinov. Poleg karbonatov in kovinskih hidroksidov naj bi reagirali tudi s površino smukca in celuloznih polnil [11].

2.3 Brizganje

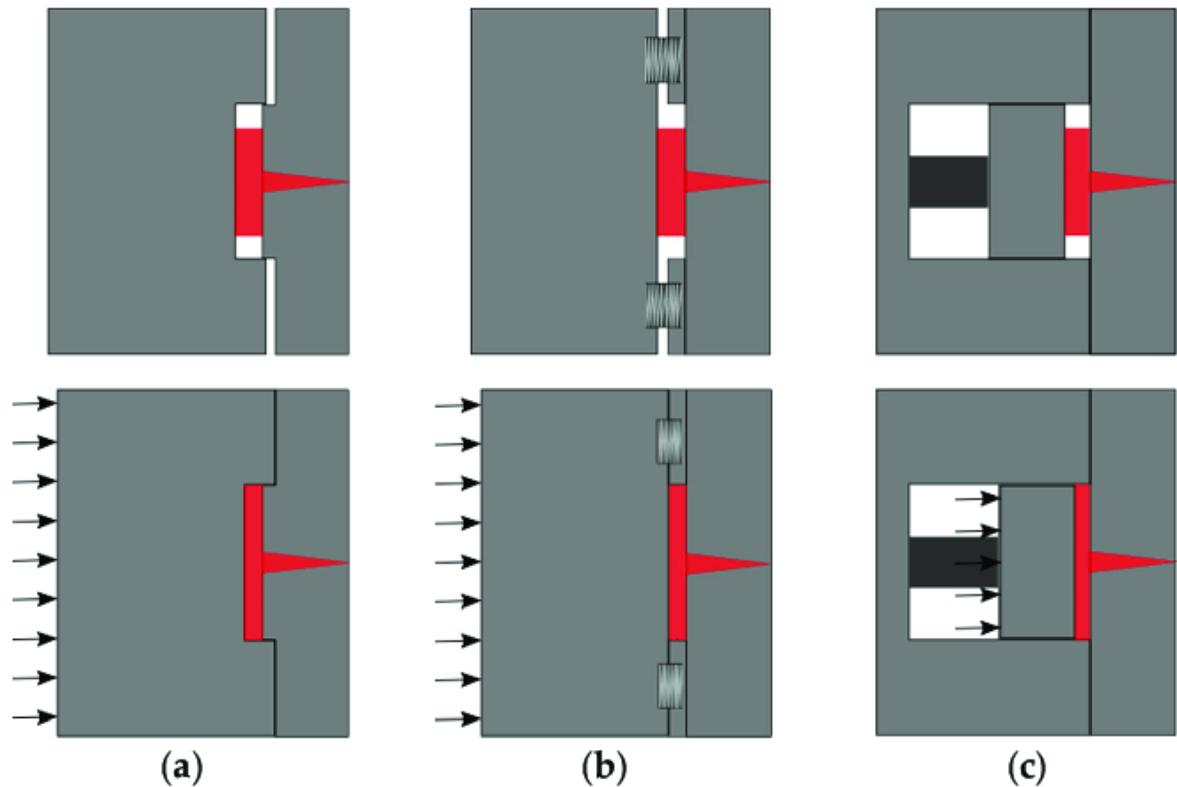
Brizganje je ena izmed najbolj razširjenih tehnologij predelave polimernih materialov zaradi visoke produktivnosti in nizkih stroškov. Polimerni izdelki, izdelani z brizganjem, pa so pogosto podvrženi k različnim napakam, kot so geometrijske napake, napake, povezane z obliko – deformacije in optične napake. Brizganje je dobro uveljavljen in dobro razvit proizvodni postopek, ki se uporablja za izdelavo različnih plastičnih izdelkov preprostih in kompleksnejših oblik. Z brizganjem se predela največ termoplastov, kot so polietilen nizke gostote (LDPE), polietilen visoke gostote (HDPE) in polipropilen (PP), ki so zelo razširjeni polimerni materiali za proizvodnjo izdelkov široke potrošnje. Visoko zmogljivi inženirski termoplasti, kot so poliacetali, najloni in polieter-eter-ketoni (PEEK), pa se vse več uporabljajo za brizganje zobnikov, ki zamenjujejo kovinske zobnike v vseh aplikacijah, kjer zadostijo zahtevam izdelka. Običajno gre za aplikacije z manjšimi obremenitvami. Polimerni zobniki ponujajo tudi različne prednosti pred kovinskimi zobniki, kot so zmanjšanje teže, zmanjšanje hrupa, zmanjšanje navora in manjše potrebe po mazanju. POM je eden izmed zelo pogosto uporabljenih visoko zmogljivih inženirskih termoplastov zaradi svoje natezne trdnosti, visoke togosti, visoke žilavosti, odlične kemijske odpornosti in dobrih triboloških lastnosti. Ena glavnih pomanjkljivosti materiala je velik skrček pri ohlajanju po brizgu v orodje. Krčenja pri brizganju ni mogoče popolnoma odpraviti, kar je posledica dejstva, da se bodo vsi polimerni materiali ob ohlajanju do določene mere skrčili. Toda krčenje lahko zmanjšamo z nadzorom in optimizacijo parametrov procesa brizganja, kot so temperatura taline, temperatura orodja, čas polnjenja, tlak brizganja, naknadni tlak in čas hlajenja, ter tako proizvajamo kose oziroma zobnike z natančnejšo geometrijo [11].

Vpliv parametrov brizganja na geometrijo

R. Ramakrishnan in Ken Mao sta zasnovala dizajn eksperimenta (DOE), s katerim sta proučevala vpliv parametrov brizganja na geometrijo zobnika iz POM. Ugotovila sta, da je parameter, ki najbolj vpliva na volumetrični skrčec, temperatura taline, od katere je odvisno približno 95 % vrednosti, čemur sledi naknadni tlak, ki prispeva 3 %. Ostali parametri, vključno s časom zapolnjevanja, temperaturo orodja in časom hlajenja, so nakazali zanemarljivo nizke vplive. Za zmanjšanje volumetričnega skrčka priporočajo brizganje s temperaturo taline nad 210 °C in naknadnim tlakom pod 100 MPa [11].

2.3.1 Brizganje s stiskanjem

Brizganje s stiskanjem je variacija procesa brizganja, pri kateri v orodje nabrizgamo talino in na talino nato delujemo s pritiskom z orodjem oziroma delom orodja. Čeprav je brizganje s stiskanjem v osnovi brizganje z dodatnim korakom, stiskanjem, ima le to lahko velik vpliv na končni izdelek. Pri brizganju polimerno talino vbrizgamo v zaprto votlino kalupa z dimenzijami in geometrijo končnega dela, pri brizganju s stiskanjem se talina vbrizga v odprto votlino, pri čemer sta dve polovici kalupa na začetku ločeni druga od druge. Kalup se nato zapre med fazo stiskanja na koncu zaporedja cikla brizganja ali že vzporedno s fazo brizganja. Dodatna reža med orodnima polovicama se imenuje kompresijska reža in zagotavlja potreben hod za izvedbo stiskanja. Kompresijska reža se doseže na različne načine, ki so prikazani na sliki 8. Glavna prednost brizganja s stiskanjem je možnost zmanjšanja napetosti v izdelku, saj s stiskanjem zagotovimo enakomerno porazdelitev napetosti znotraj votline med ohlajanjem [12].



Slika 8: Različne izvedbe kompresijske reže, pod a brizganje v delno odprto orodje, b reža s kompresijskimi vzmetmi in c neodvisno kompresijsko jedro [12]

2.3.2 Variotherm

Izraz variotherm se nanaša na tehnologijo oziroma proces, ki se uporablja v povezavi z brizganjem. Gre za dinamično temperiranje orodja. Namesto klasičnega ohlajanja taline na izbrano temperaturo, pri uporabi variotherma orodje segrevamo nad temperaturo steklastega prehoda za vbrizg taline v orodje in šele nato ohladimo. S segrevanjem orodja zmanjšamo temperaturno razliko med orodjem in talino ter upočasnimo ohlajanje. Tako dosežemo bolj enakomerno morfologijo in manj napetosti v kosu, saj se kos ohlaja bolj enakomerno za razliko od klasičnega ohlajanja, kjer se zunanja stena izdelka hitro ohladi, notranjost pa se počasi ohlaja. Posledično dobimo kose z boljšimi mehanskimi lastnostmi in daljšo življenjsko dobo. Poleg tega z variothermom izboljšamo trdnost hladnih spojev in kvaliteto površine. Proces je neugoden z vidika podaljšanja časa cikla in porabe energije [13].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Pripravljeni kompoziti so bili osnovani na polimerni matrici POM Delrin 100 NC010 proizvajalca DuPont. Od polnil oziroma vlaken, ki so se dodala v 30-odstotnem masnem deležu, smo uporabili Volastonit Aspect 3992 (Nyco Minerals), steklena vlakna DS 128-10N (Binani) in bazaltna vlakna RBR-18-T5/5 (Technobasalt). Kot lubrikant je bil v 15-odstotnem deležu dodan teflon Fluon FL1690 (AGC Chemicals). Kompozitom s polnili smo dodali 3 % kompatibilizatorja Fusabond N416, ki je modificiran elastomer na etilenski osnovi (DuPont). V tabeli 2 so prikazani pripravljene vzorci, ki so bili skompaundirani na Oddelku za polimerno inženirstvo Fakultete za strojništvo v Budimpešti.

Tabela 2: Vzorci in njihova sestava

Vzorec	Sestava
POM	POM Delrin 100 NC010
POM ekstrudirani	POM Delrin 100 NC010 ekstrudiran pred brizganjem
POM15PTFE3K	POM, 15 % PTFE in 3 % kompatibilizatorja
POM15PTFE30WF3K	POM, 15 % PTFE, 30 % volastonita in 3 % kompatibilizatorja
POM15PTFE30GF3K	POM, 15 % PTFE, 30 % steklenih vlaken in 3 % kompatibilizatorja
POM15PTFE30BF3K	POM, 15 % PTFE, 30 % bazaltnih vlaken in 3 % kompatibilizatorja
POM30WF3K	POM, 30 % volastonita in 3 % kompatibilizatorja
POM30GF3K	POM, 30 % steklenih vlaken in 3 % kompatibilizatorja
POM30BF3K	POM, 30 % bazaltnih vlaken in 3 % kompatibilizatorja

3.2 Izdelava vzorcev

3.2.1 Brizganje epruvet

Iz pripravljenih kompozitov smo na Fakulteti za tehnologijo polimerov na brizgalnem stroju Krauss-Maffei CX50-180 (slika 9) s premerom polža 30 mm in zapiralno silo 50 t nabrizgali testne epruvete oblik, skladnih z ISO 527, ISO 178 in ISO 170. Pred brizganjem smo material posušili pod 0,05 % vlage v sušilniku na temperaturi 80 °C. Brizgali smo z naslednjimi parametri:

- temperatura orodja: 90 °C,
- temperature cilindra od šobe proti vstopni coni: 215, 210, 205, 200, 195 °C,
- temperatura prirobnice: 70 °C,
- obrati plastificiranja: 30 rpm⁻¹,
- protitlak: 20 bar,
- pot: 21 mm, dekompresija 1 mm,
- točka preklopa: 8,5 mm,
- hitrost brizganja: 50 mm/s, zadnja 2,5 mm 20 mm/s,
- profil naknadnega tlaka: 50 bar 0,5 s, 1500 bar 10 s, 600 bar 1 s in
- čas hlajenja: 20 s.



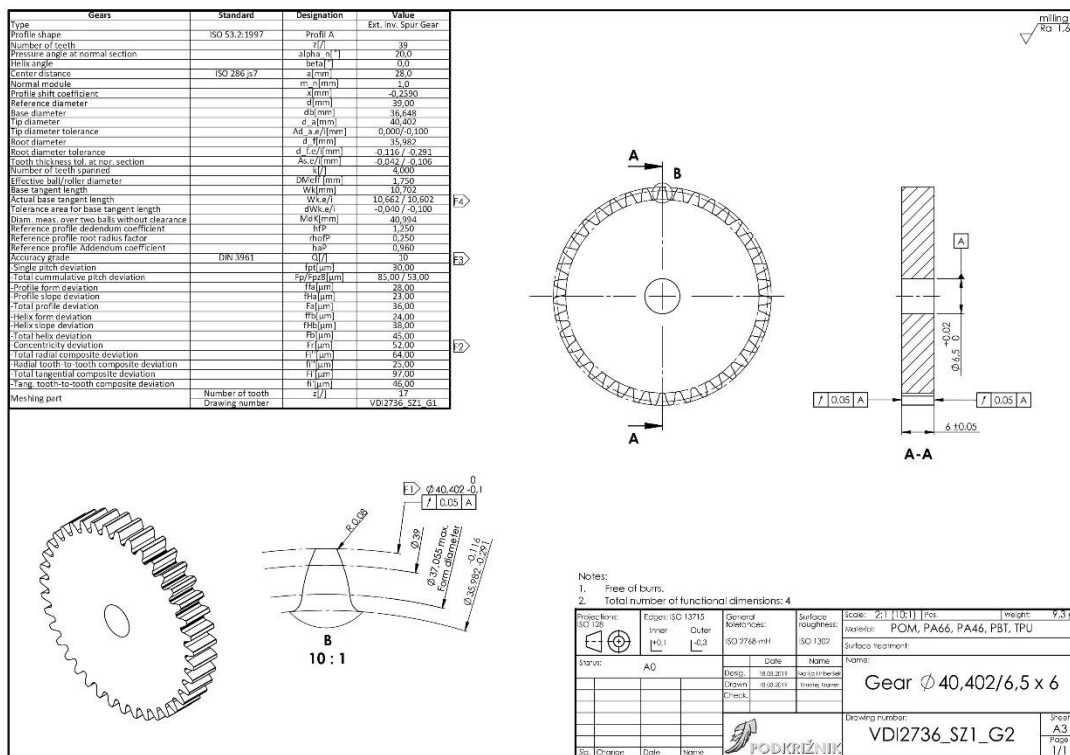
Slika 9: Brizgalni stroj KraussMaffei CX50-180 [14]

Vse vzorce smo nabrizgali pod istimi parametri z izjemo vzorcev POM15PTFE30GF3K in POM15PTFE30BF3K, kjer je bilo potrebno prvo stopnjo v profilu naknadnega tlaka podaljšati iz 0,5 s na 2,5 s zaradi prelivanja kosa pri krajšem času.

3.2.2 Brizganje zobnikov

Vse vzorce zobnikov smo nabrizgali na Tecosu. Na sliki 10 je tehnična risba brizganega zobnika, iz katere je razviden nominalni premer 40,402 mm, ki je ena najpomembnejših veličin pri popisovanju natančnosti izdelave zobnika. Premere nabrizganih zobnikov smo določali z optičnim skeniranjem. S tehnologijo klasičnega brizganja smo nabrizgali zobnike iz kompozitov ter izvedli dizajn eksperimenta z različnimi parametri s čistim POM. Brizganje s stiskanjem in variotherm sta bila prav tako preizkušena z uporabo različnih parametrov s čistim POM. Predhodno so bile na

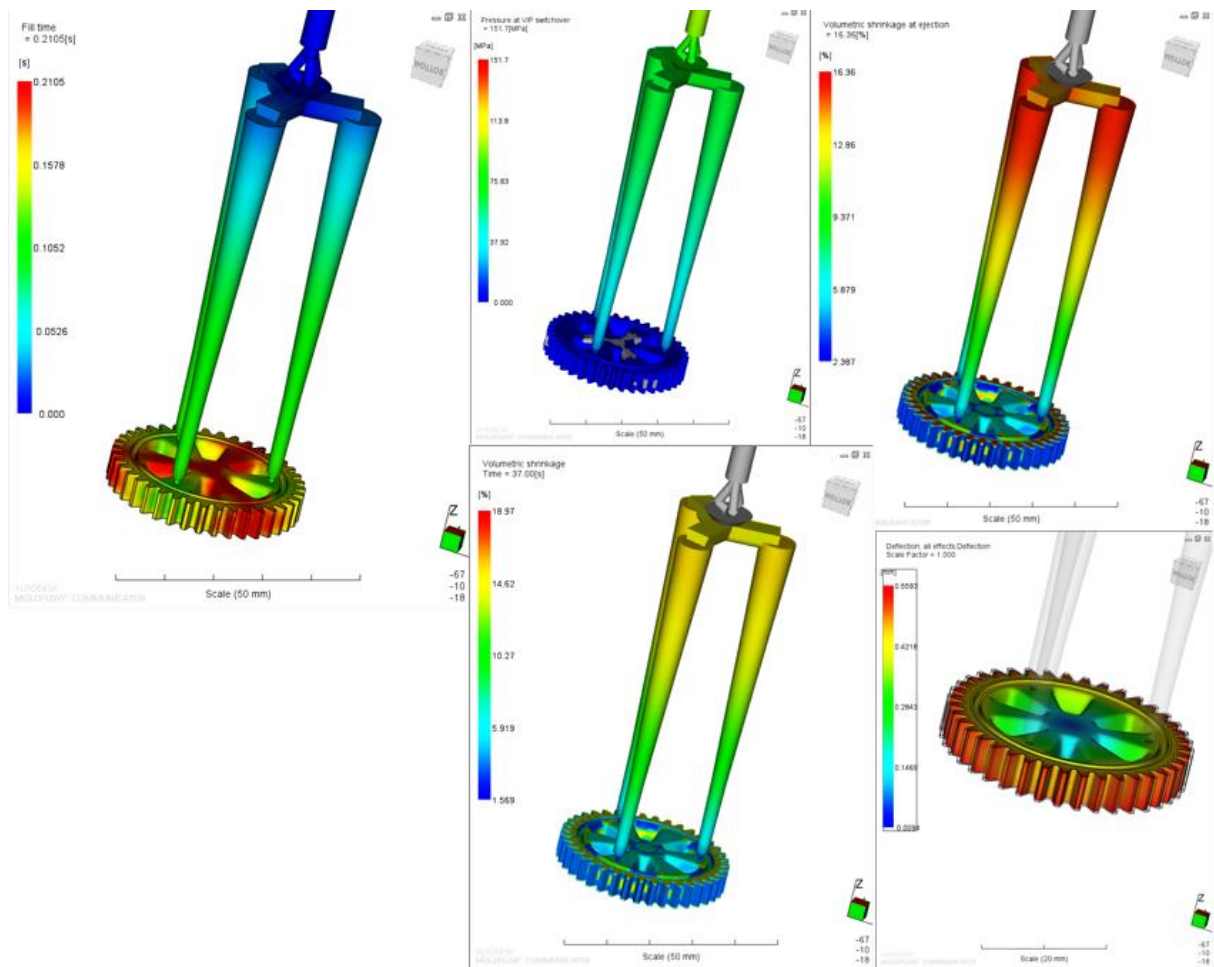
Tecosu izvedene simulacije procesov, ki so pokazale, da se kot boljša izkaže izvedba tritočkovnega dolivka namesto enotočkovnega; rezultati so prikazani na sliki 11, parametri uporabljeni za simulacijo pa v tabeli 3. Naknadno so bili zobniki poskenirani, da smo dobili informacije o premeru. Premere smo predstavili v tabelah s stopnjami kristaliničnosti, da najdemo morebitno povezavo med dimenzijo zobnika in stopnjo kristaliničnosti. Zobniki so šli v končni fazi še na trajnostne teste, ki so jih izvedli v podjetju Podkrižnik d. o. o.



Slika 10: Načrt zobnika

Tabela 3: Parametri simulacij

Material	POM Delrin 100 NC010
Temperatura orodja	90 °C
Temperatura taline	215 °C
Čas polnjenja	avtomatsko
Naknadni tlak	8 s, 400 bar 7 s, 300 bar
Čas hlajenja	20 s
Temperatura izmetavanja	137 °C



Slika 11: Rezultati simulacij za klasično brizganje

Brizganje

Na Tecosu smo brizgali zobnike na brizgalnem stroju KraussMaffei CX80-380 z zapiralno silo 80 t. Za brizganje zobnikov smo uporabili naslednje parametre:

- temperature cilindra od šobe proti vstopni coni: 205 °C, 200 °C, 195 °C, 190 °C, 185 °C, 180 °C,
- temperaturo prirobnice: 45 °C,
- obrate plastificiranja: 100 rpm⁻¹,
- protitlak: 50 bar,
- pot: 27 mm, dekompresija 5 mm,
- hitrost brizganja: 40 mm/s,
- naknadni tlak: 500 bar 0,5 s in
- čas hlajenja: 16 s.

Na sliki 12 so nabrizgani prototipi zobnikov iz pripravljenih kompozitov.



Slika 12: Nabrizgani zobniki

V tabeli 4 so predstavljeni parametri brizganja zobnikov iz čistega POM po dizajnu eksperimenta. V tabeli 13 pa so naknadno izmerjeni premeri zobnikov, nominalna vrednost premera znaša 40,402 mm. Najbližje nominalni vrednosti sta bila vzorca 3 in 10.

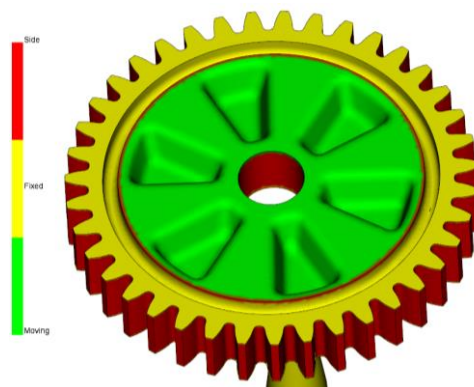
Tabela 4: Parametri brizganja

Vzorec	T taline (°C)	T orodja (°C)	Hitrost brizganja (mm/s)	Naknadni tlak (bar)	Čas naknadnega tlaka (s)	Čas hlajenja (s)
1	205	90	10	900	6	30
2	205	90	10	900	7	40
3	205	90	10	900	8	50
4	205	100	30	1000	6	30
5	205	100	30	1000	7	40
6	205	100	30	1000	8	50
7	205	120	50	1100	6	30
8	205	120	50	1100	7	40
9	205	120	50	1100	8	50
10	215	90	30	1100	6	40
11	215	90	30	1100	7	50
12	215	90	30	1100	8	30
13	215	100	50	900	6	40
14	215	100	50	900	7	50
15	215	100	50	900	8	30
16	215	120	10	1000	6	40
17	215	120	10	1000	7	50
18	215	120	10	1000	8	30
19	225	90	50	1000	6	50
20	225	90	50	1000	7	30
21	225	90	50	1000	8	40
22	225	110	10	1100	6	50
23	225	110	10	1100	7	30
24	225	110	10	1100	8	40
25	225	120	30	900	6	50
26	225	120	30	900	7	30
27	225	120	30	900	8	40
28	215	100	30	1000	7	40
29	225	120	50	1100	8	50

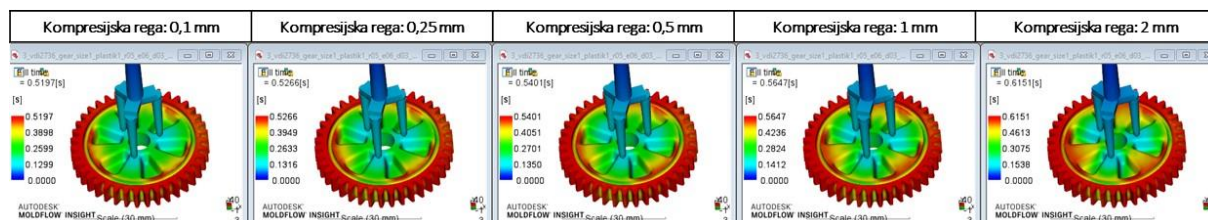
Brizganje s stiskanjem

V tabeli 5 so predstavljeni parametri brizganja, s katerimi so bili nabrizgani vzorci predstavljeni v tabeli 6. Vzorci so se razlikovali med seboj v parametrih stiskanja. Prvo število v poimenovanju vzorca predstavlja hod stiskanja v mm (npr. pri vzorcu 1.1 je bil hod 1 mm, pri 2.1 2 mm in tako naprej). Orodje je bilo izvedeno z uporabo kompresijskega jedra; površina stiskanja je prikazana na sliki 13, na sliki 14 pa razlike v času polnjenja glede na kompresijsko rego določene s simulacijami. Izmerjeni premeri so navedeni v tabeli 14. Najbližje nominalni vrednosti je bil vzorec 4.3. Z nižjim razmerjem v/p se bolj približamo nominalnem premeru. Na osnovi variiranja

parametrov brizganja smo s klasičnim postopkom brizganja najprej nabrizgali 29 vzorcev zobnikov po 10 ponovitev, iz katerih smo potem zbrali najoptimalnejše (določene na osnovi skeniranja zobnika 40,38 mm – klasično brizganje vzorec 20) ter s tistimi nadaljevali pri tehnologiji brizganja s stiskanjem (tabela 5). Teste smo izvedli na stroju Krauss-Maffei CX80-380. Naknadni tlak je bil nastavljen na 500 bar, da se masa ni vračala v dolivek; tlak stiskanja smo dosegli s pomikom cilindra od 1 mm do 5 mm, kot je prikazano v tabeli 6; pri ostalih regah ni bilo mogoče nabrizgati zobnikov. Na sliki 13 zelena barva predstavlja površino stiska cilindra na zobnik.



Slika 13: Prikaz površine stiskanja (zelena barva)



Slika 14: Čas polnjenja pri različnih kompresijskih regah

Tabela 5: Parametri brizganja

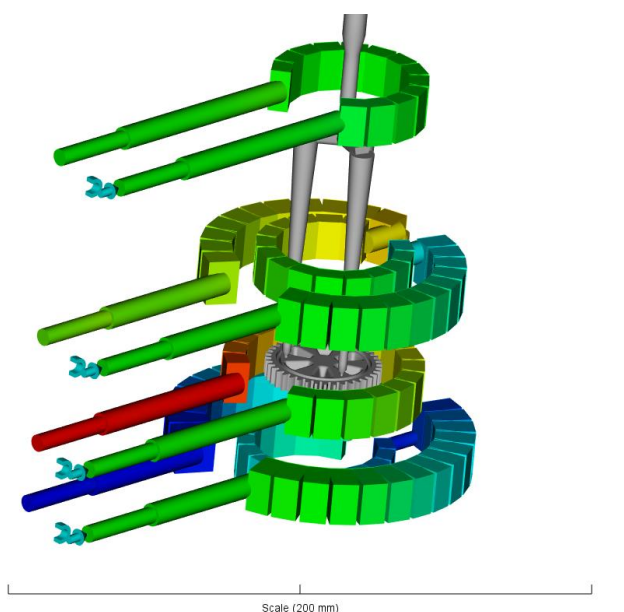
T taline (°C)	T orodja (°C)	Hitrost brizganja (mm/s)	Naknadni tlak (bar)	Čas naknadnega tlaka (s)	Čas hlajenja (s)
225	90	50	500	0,5	30

Tabela 6: Parametri stiskanja

Številka vzorca	v/p	Tlak cilindra (bar)	Pomik cilindra (mm)
1.1	13	20	1
1.2	12	20	
2.1	13	20	2
2.2	12	20	
2.3	11	20	
3.1	13	20	3
3.2	12	20	
3.3	11	20	
4.1	13	20	4
4.2	12	20	
4.3	11	20	
5.1	13	20	5
5.2	12	20	
5.3	11	20	

Variotherm

V tabeli 7 so predstavljeni parametri brizganja nabrizganih zobnikov z uporabo variotherma; shema ohlajanja je predstavljena na sliki 15 in nato na sliki 16 temperirki. Izmerjeni premeri so v tabeli 15. Nominalni premer je prav tako 40,402 mm; najbližje optimalnemu sta vzorec V3, nabrizgan z nizko temperaturo taline, z nizko hitrostjo brizganja, nizkim naknadnim tlakom, daljšim časom delovanja naknadnega tlaka in daljšim časom hlajenja. Povprečen cikel brizganja pri variotherm procesu je trajal 2 min. Krmiljenje je bilo izvedeno preko krmilne enote tipa TT-SB2C (Tool Temp AG, slika 17), povezane z brizgalnim strojem, ki proži signale za izvedbo krmiljenja.



Slika 15: Prikaz izvedbe hlajenja za variotherm



Slika 16: Temperirki za variotherm



Slika 17: Krmilje za variotherm

Tabela 7: Parametri brizganja zobnikov nabrizganih z uporabo variotherma

Številka vzorca	T taline (°C)	Hitrost brizganja (mm/s)	Naknadni tlak (bar)	Čas naknadnega tlaka (s)	Čas hlajenja (s)	Temperirka 1 (°C)	Temperirka 2 (°C)
V1	205	50	900	8	40	40	160
V2	205	30	1000	8	30		
V3	205	10	900	8	50		
V4	215	30	1100	6	40		
V5	215	50	900	7	30		
V6	215	30	1000	7	20		
V7	225	50	1000	6	40		
V8	225	30	1000	7	20		
V9	225	50	1000	8	30		

Na osnovi meritev zobnikov, nabrizganih s klasičnim brizganjem, smo izbrali tistih 9 kombinacij parametrov, ki so dale optimalne rezultate. Izmed teh 9 kombinacij, nabrizganih z variothermom, so bili vzeti vzorci, ki smo jim najprej izmerili premer in nato določili stopnjo kristaliničnosti (tabela 15). Kot je prikazano v nadaljevanju eksperimentalnega dela, opravljenega na variotherm postopku, smo ugotovili, da je najboljši nabrizgan vzorec V5, kjer je bila dosežena najvišja stopnja kristaliničnosti (to je bil ključni kriterij za izbiro optimalnega procesnega okna pri variotherm postopku in osnova za izdelavo nove zobnice, ki bo mersko ustrezna na ugotovljene optimalne parametre).

3.3 Karakterizacija vzorcev

3.2.3 Natezni testi

Natezni test je test, kjer vzorec vpne v čeljusti, ki se razmikajo s konstantno hitrostjo, dokler ne pride do zloma vzorca. Vzorec je pri tem obremenjen enoosno. Čeprav so izdelki običajno obremenjeni z različnimi tipi obremenitev, je vseeno natezni test najbolj razširjena metoda za karakterizacijo mehanskih lastnosti polimernih materialov [15].

Natezne teste smo izvedli skladno s standardom ISO 527. Uporabili smo epruvete tipa 1 BA. Teste smo izvajali na trgalnem stroju Shimadzu AG – X plus (slika 18) z 10 kN merilno celico. Test je potekal s hitrostjo 1 mm/min do 0,25 % raztezka in s hitrostjo 50 mm/min do pretrga. Za določanje modula elastičnosti smo uporabili optični ekstenziometer. Skladno z ISO 527 smo v poročilo izvozili grafe napetost-raztezek in tabelo z izmerjenimi količinami:

- natezni modul elastičnosti (E_t) – razmerje med napetostjo in raztezkom v območju elastične deformacije,
- natezna trdnost (σ_m) – napetost pri prvem maksimumu,
- raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m) – raztezek pri prvem maksimumu in
- raztezek pri pretrgu (ϵ_b) – raztezek tik pred pretrgom vzorca.



Slika 18: Trgalni stroj s čeljustmi za natezni test

3.2.4 Upogibni test

Ob nateznem se za določanje mehanskih lastnosti najbolj pogosto uporablja upogibni test. Poznanih je več tipov upogibnih obremenitev; za polimerne materiale se najbolj uporablja test s tritočkovnim upogibanjem, kjer sta dve točki podpora, s tretjo pa na sredini pritiskamo na vzorec in ga tako upogibamo. Tak test je standardiziran s standardom ISO 178, po katerem poleg grafa napetost-raztezek kot rezultate navajamo še [15]:

- upogibni modul elastičnosti (E_f),
- upogibno trdnost (σ_{fm}) in
- raztezek pri upogibni trdnosti (ε_{fm}).

Upogibne teste smo izvedli skladno s standardom ISO 178. Teste smo izvajali na trgalnem stroju Shimadzu AG – X plus z 10 kN merilno celico. Test je potekal s hitrostjo 2 mm/min; razdalja med podporama (slika 19) je bila 64 mm.



Slika 19: Podpore za upogibni test [16]

3.2.5 Preizkus udarne in zarezne udarne žilavosti

Izdelki iz polimernih materialov se v realnem okolju velikokrat znajdejo pod vplivom sunkovitih udarcev. Odpornost materiala na take obremenitve testiramo z Izodovim ali Charpyevim testom, ki se med seboj razlikujeta v načinu vpetja vzorca; obema je skupno, da spustimo nihajno kladivo, ki udari po vzorcu in ga pri tem prelomi. Razlika v energiji med praznim spustom kladiva in kladiva, ki je prelomilo vzorec, na presek vzorca nam pove udarno žilavost vzorca. Če smo testirali vzorce z zarezo, je rezultat meritve zarezna udarna žilavost. Obe podajamo v kJ/m^2 [15].

Udarno in zarezno udarno žilavost smo testirali skladno s standardom ISO 179 na napravi LIYI LY-XJJD5 (slika 20). Razdalja med podporama je bila 60 mm. Uporabili smo 5 J kladivo za vzorce brez zareze, za vzorce z zarezo pa 2 J oziroma 1 J za vzorce POM15PTFE30WF3K, POM15PTFE30GF3K in POM15PTFE30BF3K.



Slika 20: Naprava za testiranje udarne žilavosti LIYI LY-XJJD5

3.2.6 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Dinamična mehanska analiza (DMA) je eno najboljših orodij, ki so na voljo za preučevanje vedenja polimernih materialov. Preprosto povedano, DMA meri viskoelastične lastnosti trdnih materialov. Ker so vsi polimeri po naravi viskoelastični, je ta analitična metoda popolnoma primerna za poglobljene študije palete pojavov, ki nam jih predstavljajo polimerni materiali. Z DMA lahko določamo modul akumulacije energije oziroma dinamični modul elastičnosti in modul izgub v odvisnosti od temperature, frekvence oziroma časa. Graf dinamičnega modula elastičnosti in modula izgub materiala glede na temperaturo je v bistvu grafični prikaz elastičnosti in dušenja materiala v odvisnosti od temperature ali frekvence. To nam omogoča tudi določanje toplotnih prehodov [17, 18].

DMA smo izvedli na Perkin Elmer DMA 8000 (slika 21) z dvojno prižemo skladno s standardom ASTM D4065. Parametre meritve smo nastavili:

- amplituda 0,02 mm,
- frekvenca 1 Hz in
- segrevanje vzorca od 27 °C do 130 °C s hitrostjo 2 °C/min.



Slika 21: Pekin Elmer DMA 8000 [19]

3.2.7 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in ultra hitra diferenčna dinamična kalorimetrija (Flash DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je metoda termične analize, s katero preučujemo, kako se spreminja toplotna kapaciteta materiala (c_p). Vzorec znane mase segrevamo ali ohlajamo; spremembo njegove toplotne kapacitete spremljamo kot spremembe v toplotnem toku. To omogoča zaznavanje prehodov, kot so tališča (T_m), temperature steklastega prehoda (T_g), fazne spremembe in kemijske reakcije. DSC se uporablja v številnih panogah, vključno s farmacevtskimi izdelki, polimeri, hrano, papirjem, tiskarstvom, predelovalnimi dejavnostmi, kmetijstvom, polprevodniki in elektroniko, saj ima večina materialov nekakšen toplotni prehod [20].

DSC smo izvedli skladno s standardom ISO 11357 na napravi Mettler Toledo DSC 2 (slika 22). Vzorce smo dvakrat segrevali in ohlajali od -50 °C do 220 °C s hitrostjo 10 °C/min in pretokom dušika 20 ml/min .



Slika 22: Mettler Toledo DSC 2

Z Mettler Toledo Flash DSC 1 (slika 23) smo prototipom – zobnikom, nabrizganim iz kompozitov na izbrani točki na površini kosa (vrh zoba), določili stopnjo kristaliničnosti. Uporabljena metoda je bila sestavljena iz 8 segmentov. Prvi je bil izotermni pri 20 °C 1 s; sledilo je segrevanje od 20 °C do 250 °C s 3000 K/s in nato izotermni segment pri 250 °C 0,5 s. V 3. segmentu vzorec ohlajamo z 0,5 K/s oz. 30 K/min od 250 °C do 20 °C; sledi izotermni segment pri 20 °C 1 s; nato vzorec še enkrat segrejemo in ohladimo. Prvo segrevanje uporabimo za določitev stopnje kristaliničnosti na površini zobnika, drugo pa za določitev mase s pomočjo klasičnega DSC.



Slika 23: Mettler Toledo Flash DSC 1

3.2.8 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je metoda, pri kateri spremljamo maso snovi v odvisnosti od temperature ali časa, saj je vzorec pod nadzorovanim temperaturnim programom v nadzorovani atmosferi. Pri tem se masa vzorca poveča ali zmanjša. TGA je sestavljen iz posode za vzorec, ki jo podpira natančna tehtnica. Ta posoda je v pečici, ki se med analizo segreva ali ohlaja; pri tem beleži maso vzorca. Analiza poteka v nadzorovani atmosferi s pretokom izbranega plina. Ta plin je lahko inerten ali reaktivni plin, ki teče skozi pečico in izstopa skozi izpuh [21].

TGA smo izvajali na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (slika 24). Uporabili smo metodo, s katero smo vzorec segrevali od 25 °C do 600 °C s pretokom dušika 20 mL/min in s hitrostjo segrevanja 10 °C/min; sledil je izotermni segment pri 600 °C 30 min s pretokom kisika 20 mL/min.

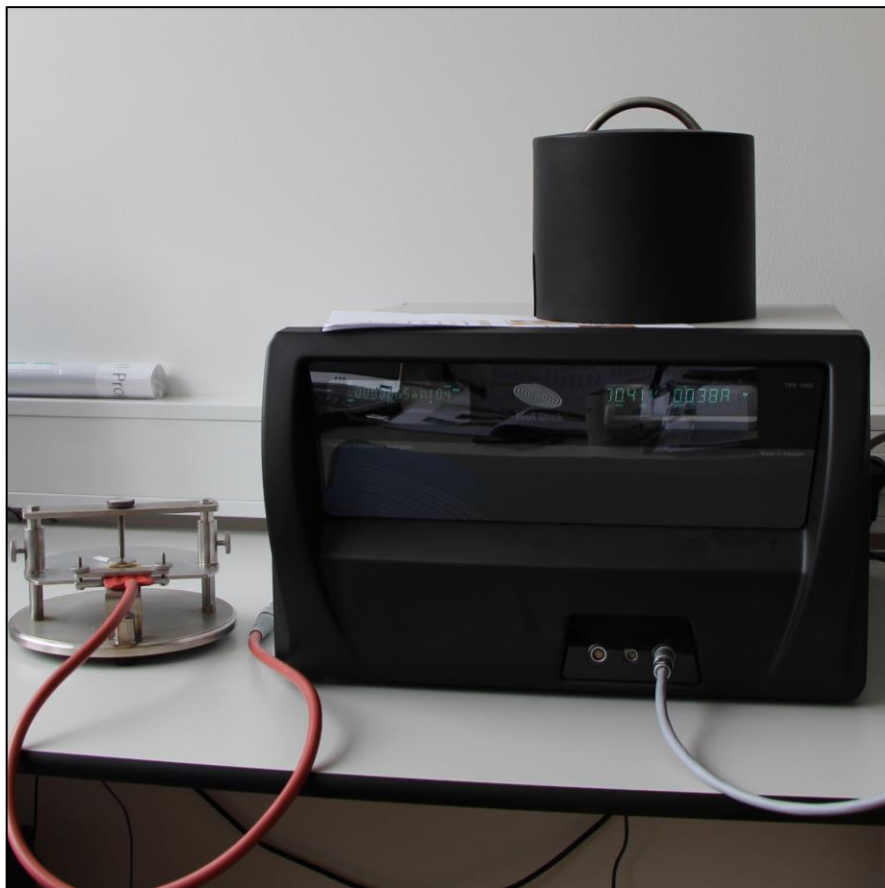


Slika 24: Mettler Toledo TGA/DSC 3+

3.2.9 Toplotna prevodnost

Za hkratno določanje toplotne prevodnosti in toplotne difuzivnosti kompleksnih materialov se uporablja metoda prehoda iz ravninskega vira (TPS). Metoda temelji na postopku prehodno ogrevanega ravninskega senzorja. Naprava, ki to omogoča, je HotDisk. HotDisk senzor je sestavljen iz električno prevodnega vzorca v obliki dvojne spirale, iztisnjene iz tanke kovinske (nikljeve) folije. Ta spirala je stisnjena med dve tanki foliji izolacijskega materiala (kapton, mica, ipd.). Pri merjenju je med dvema deloma vzorca nameščen ravninski senzor. Z vodenjem električnega toka, ki je dovolj močan, da zviša temperaturo senzorja med delci stopinje do več stopinj, senzor hkrati zabeleži povečanje upora (temperature) v odvisnosti od časa. Senzor se tako uporablja kot vir toplote kot dinamični temperaturni senzor. Z uporabo metode TPS merimo toplotno prevodnost (λ), ki je opredeljena kot lastnost materiala, da prevaja toploto. Natančneje, gre za količino toplote na enoto časa in enoto površine, ki jo lahko vodimo skozi ploščo debeline enote [22].

Merjenje toplotne prevodnosti smo izvedli na napravi HotDisk TPS1500 (slika 25) pri temperaturi okolice 25 °C. Uporabili smo senzor Kapton s premerom 3,189 mm. Čas meritve je bil 40 s, moč pa 10 mW.



Slika 25: HotDisk TPS 1500 [23]

3.2.10 Optično skeniranje

Med številnimi osnovnimi lastnostmi so za svetlobo značilne lastnosti širjenja, valovna dolžina in hitrost. Z zgodovinske perspektive se je optično meroslovje začelo v času, ko so ugotovili, da je mogoče izmeriti širino in višino nedostopnega predmeta s črto triangulacije mesta. To osnovno načelo skoraj linearnih geometrijskih lastnosti svetlobe in sence je osnova za sodobne aplikacije v nešteti instrumentih danes, od teodolita geodetov do tesarских laserjev. S pomočjo lomnih in odsevnih optičnih komponent je v bistvu ista ideja osnova za optične primerjalnike, avtokolimatorje, bočne merilne mikroskope in senzorje valov, ki temeljijo na merjenju naklona žarka [24].

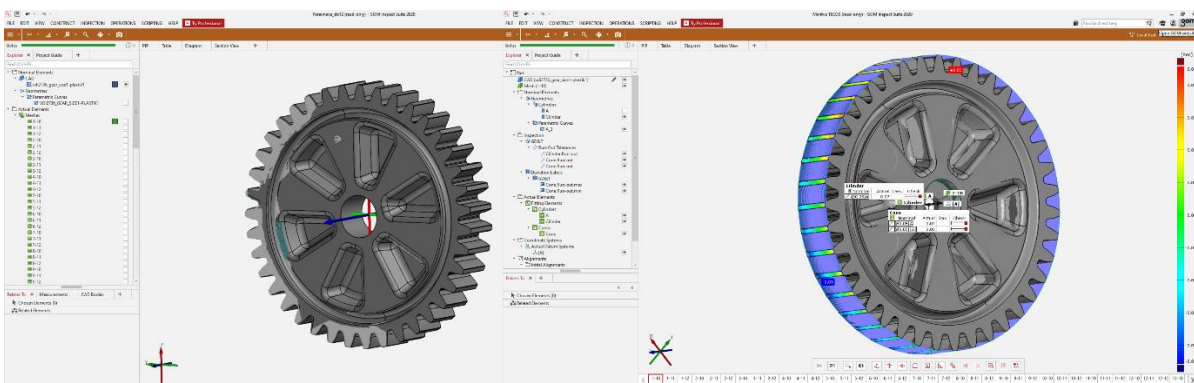
Optične meritve geometrije zobnikov smo izvedli na Tecosu na napravi ATOS CS 5M (slika 26). Produktna linija CS pomeni "Compact Scan", kar pomeni prenosno različico njihovega paradnega konja. Sistem ATOS CS je fleksibilen – možnost skeniranja majhnih in velikih objektov na terenu, robusten – povratna zanka skrbi za preverjanje kalibracije in s tem zagotavlja točnost merjenja, hiter – en posnetek je narejen v približno 1 s, natančen – dosegljiva resolucija 0,005 mm zagotavlja kakovost podatkov – zaradi zajemanja površin (dotični skenerji zajemajo točke, laserski linije). Ima 2 visoko ločljivi CCD kameri s 5 megapiksli. Osredotočili smo se na merjenje premera

zobnikov, nabrizganih s tremi dolivki. Izmerjene premere smo primerjali s stopnjami kristaliničnosti zobnikov.



Slika 26: Atos CS 5M [25]

Na sliki 27 so prikazani primeri skenov.

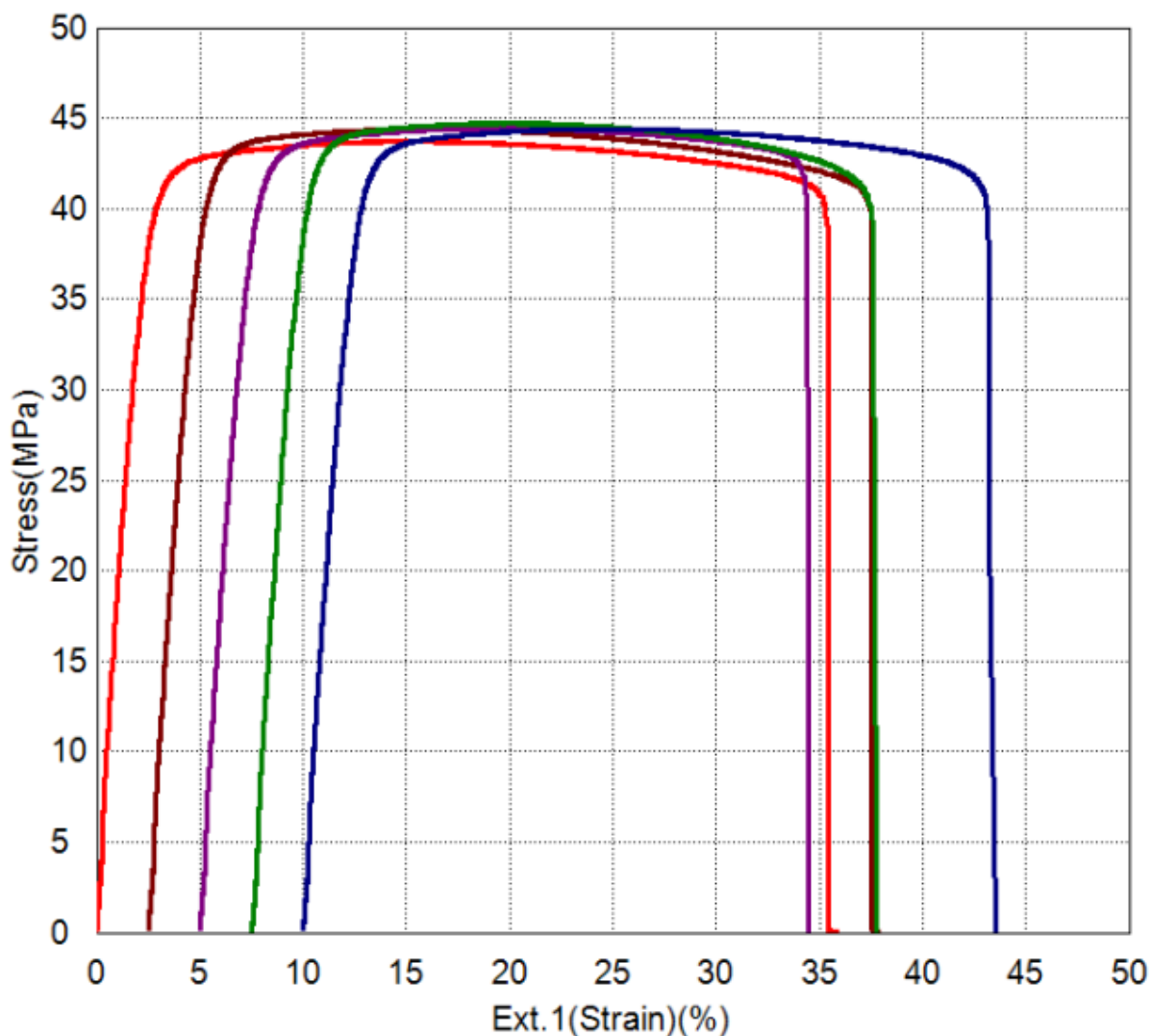


Slika 27: Primer pomerjenega zobnika z Atos-om

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezni testi

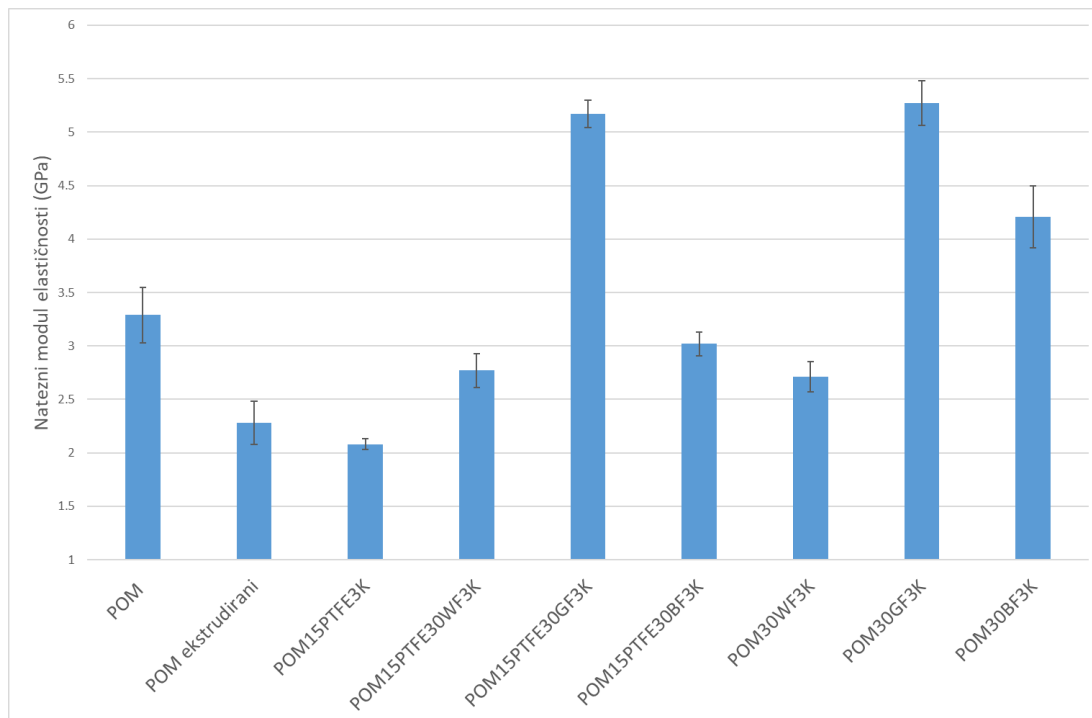
Na sliki 28 je predstavljen primer krivulje napetost-raztezek nateznega testa vzorca POM ekstrudirani. Vsi ostali vzorci so imeli podobne krivulje; niti vzorci ojačani z vlakni niso imeli čisto krhkega loma, ki ga prepoznamo po izrazito koničastem vrhu – natezna trdnost je dosežena tik pred pretrgom vzorca.



Slika 28: Primer grafa napetost (MPa) – raztezek (%) nateznega testa vzorca POM ekstrudirani

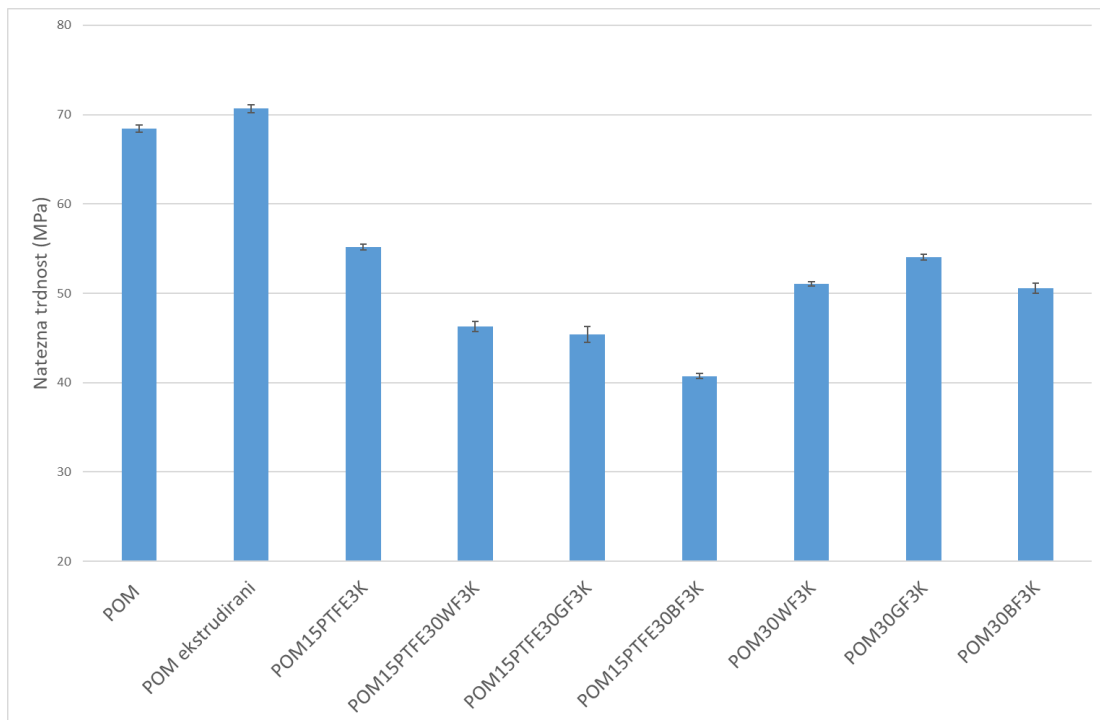
Na sliki 29 je graf z rezultati nateznih modulov elastičnosti pri sobni temperaturi. Po ekstruziji material degradira in mu modul pade. Dodatek PTFE ne vpliva bistveno na modul elastičnosti. Vlakna in polnila dvignejo modul elastičnosti. PTFE pa v kombinaciji z bazaltnimi vlakni zniža modul kompozita. Najvišji modul imajo kompoziti s steklenimi vlakni. Glede na to, da imajo steklena in bazalna vlakna primerljive mehanske

lastnosti, medtem ko je modul kompozitov z bazaltnimi bistveno nižji, lahko sklepamo, da so bazalna vlakna manj kompatibilna z matrico kot steklena.



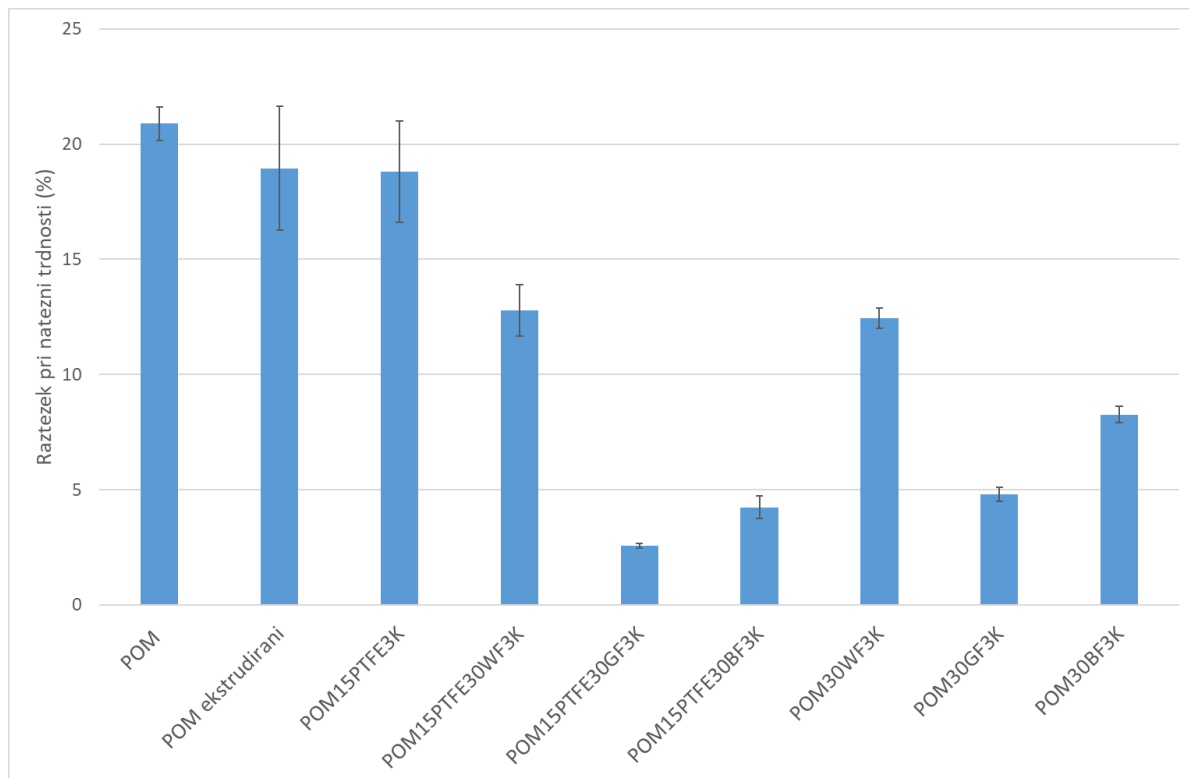
Slika 29: Moduli elastičnosti pri sobni temperaturi

Na sliki 30 so predstavljene natezne trdnosti kompozitov, izmerjene pri sobni temperaturi. Presenetljivo imata POM in ekstrudiran POM najvišje natezne trdnosti. Sledi POM s PTFE in kompatibilizatorjem. PTFE pri kompozitih poslabša natezno trdnost. Čeprav bi s polnili morali doseči večjo natezno trdnost, do tega ne pride, ker ima matrica očitno slabe interakcije s PTFE in kompatibilizatorjem.



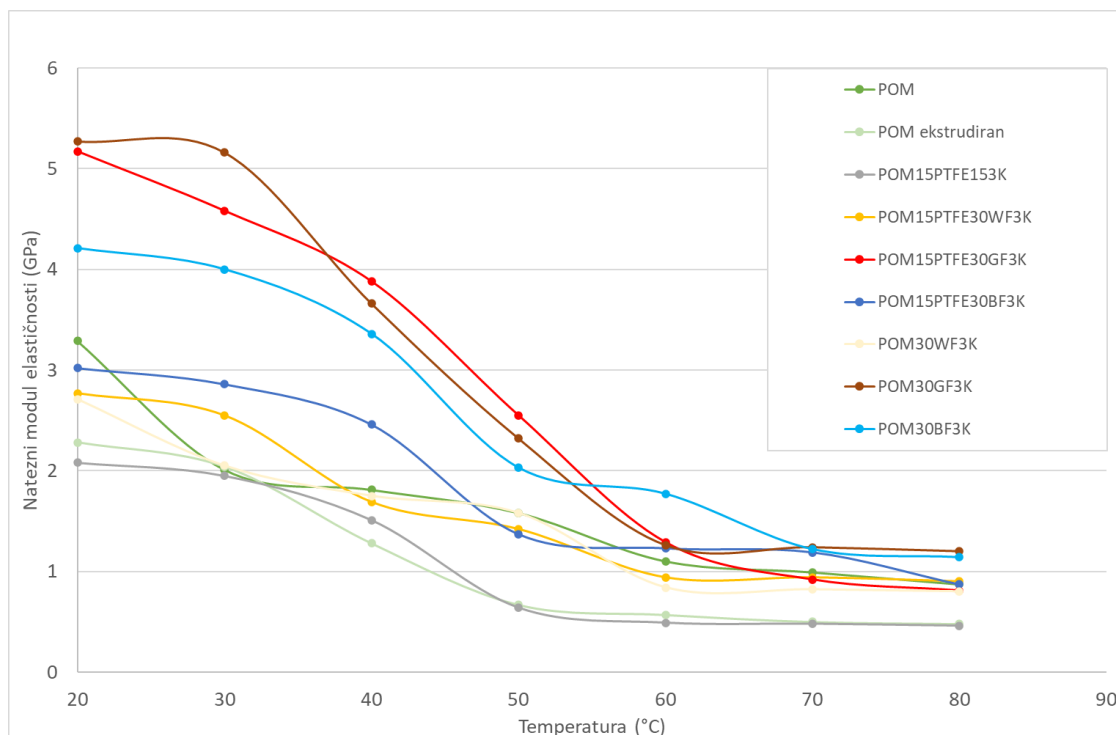
Slika 30: Natezne trdnosti pri sobni temperaturi

Na sliki 31 so predstavljeni raztezki pri natezni trdnosti. Raztezki svežega, ekstrudiranega in POM15PTFE3K so na podobnem nivoju. Z dodatkom polnil se raztezki znižajo, najbolj pri polnilih v obliki vlaken. Dodatek PTFE zniža raztezke pri kompozitih z vlakni, pri volastonitu pa ne. Kompoziti s steklenimi vlakni imajo nižje raztezke kot kompoziti z bazaltnimi vlakni.



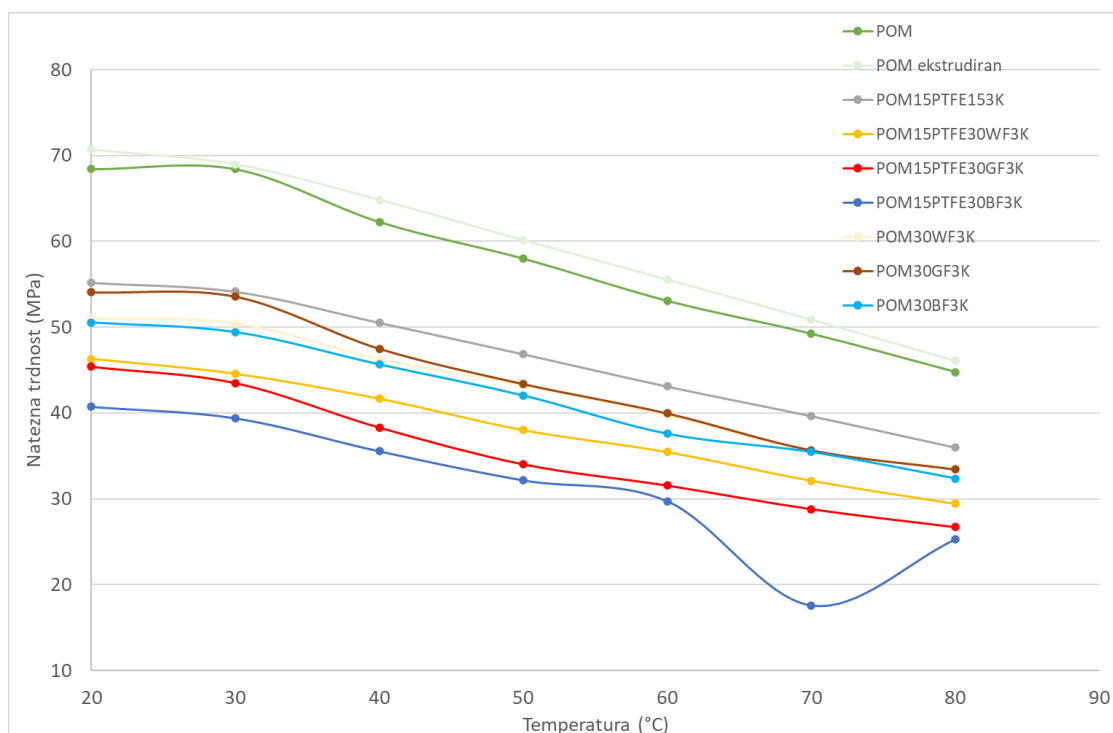
Slika 31: Raztezki pri natezni trdnosti pri sobni temperaturi

Na sliki 32 so predstavljeni natezni moduli elastičnosti v odvisnosti od temperature od 20 °C do 80 °C. Moduli z višanjem temperature padajo. Najvišji modul elastičnosti pri sobni temperaturi smo izmerili pri vzorcu POM s steklenimi vlakni in kompatibilizatorjem. Najnižji modul elastičnosti ima POM s teflonom in kompatibilizatorjem; sledijo kompoziti s teflonom. Najvišje module imajo kompoziti s steklenimi vlakni. V vmesnem območju najdemo kompozite z bazaltnimi vlakni, ki pa pri višjih temperaturah (90 °C) presežejo vse ostale.



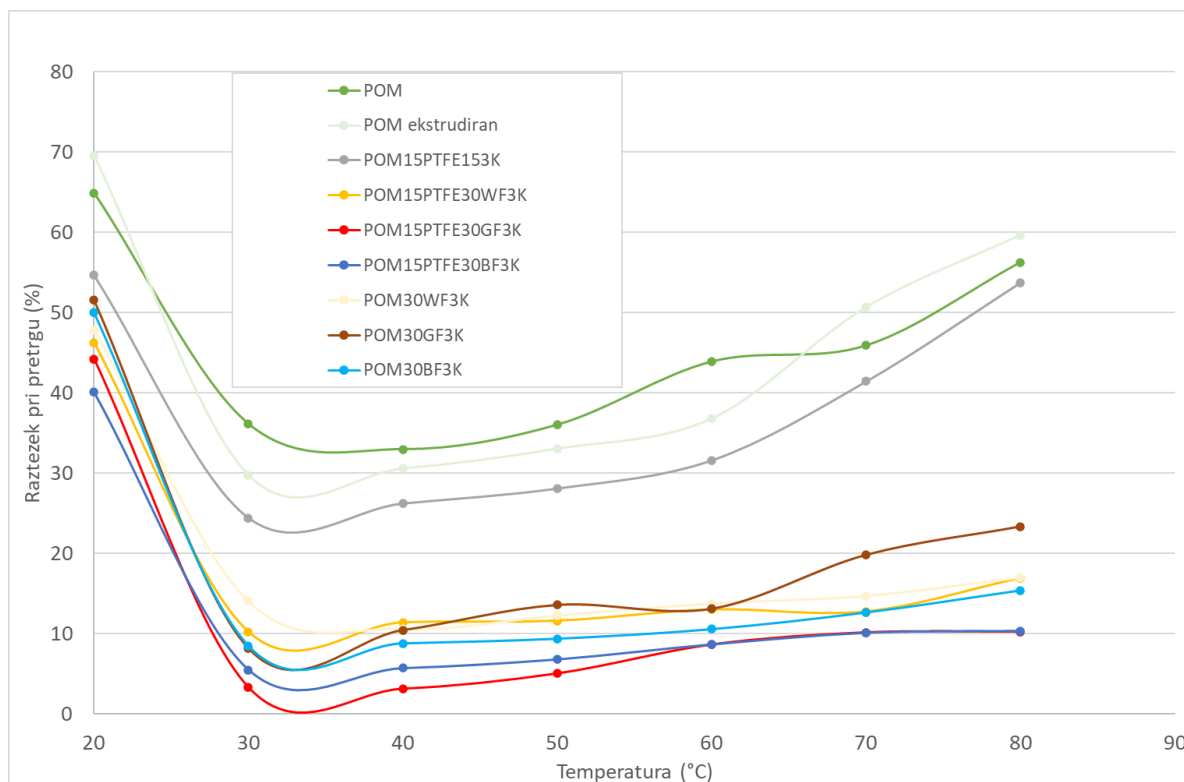
Slika 32: Natezni modul elastičnosti v odvisnosti od temperature

Na sliki 33 je graf, ki prikazuje natezno trdnost v odvisnosti od temperature. Najvišjo natezno trdnost izkazujejo kompoziti s steklenimi vlakni; sledijo kompoziti z bazaltnimi vlakni. Najnižjo natezno trdnost smo izmerili pri vzorcih brez polnil. Natezne trdnosti se od 20 °C do 30 °C ne poslabšajo bistveno; nato z višanjem temperature padajo skoraj linearno.



Slika 33: Natezna trdnost v odvisnosti od temperature

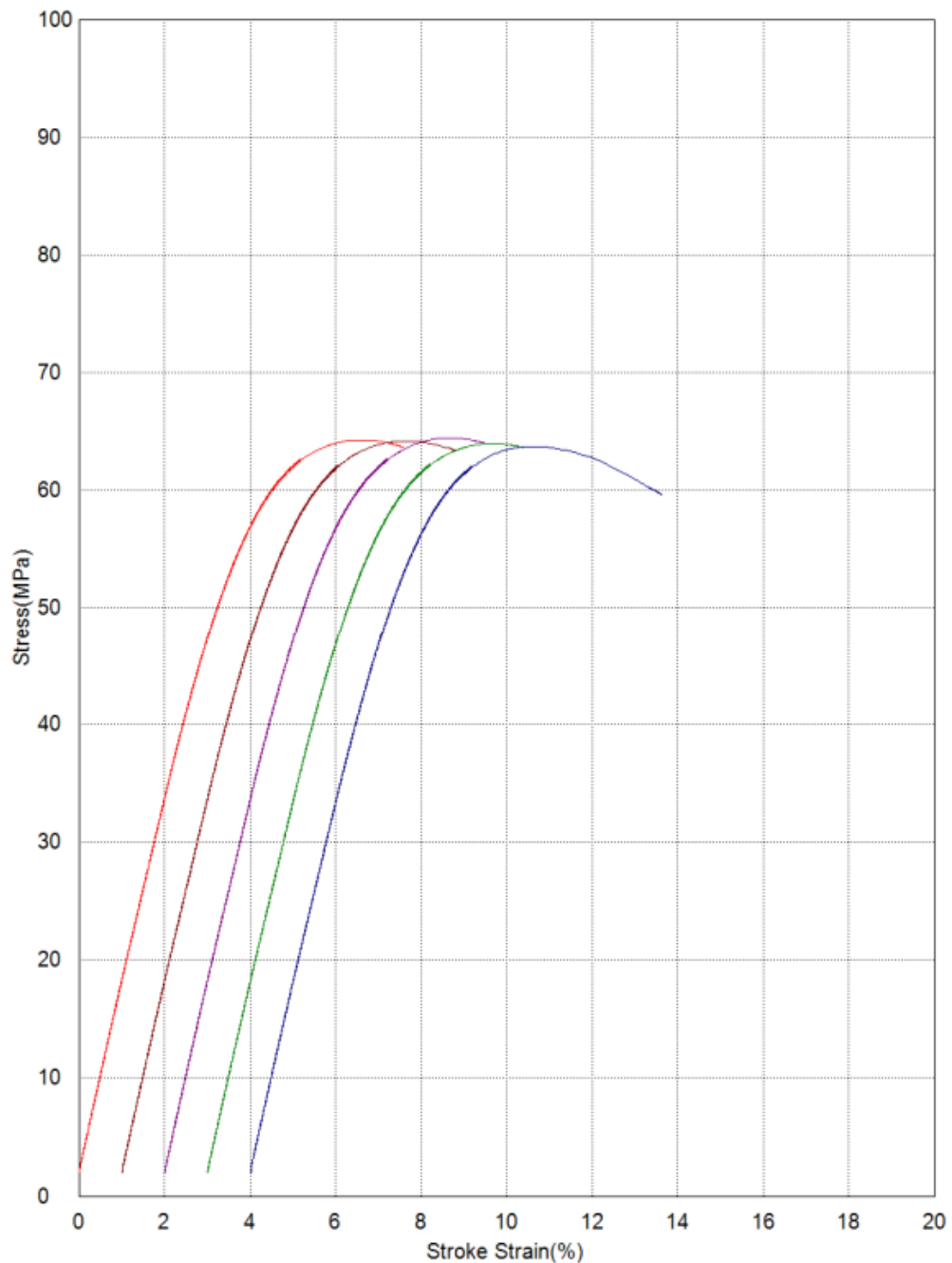
Na sliki 34 so prikazani raztezki pri pretrgu v odvisnosti od temperature. Tukaj imamo kot pričakovano obraten trend. Najvišje raztezke imajo kompoziti s polnili z nizkim aspektnim razmerjem, najnižje pa kompoziti z vlakni. Raztezek se iz 20 °C do 30 °C zniža, nato pa z višanjem temperature začne nazaj naraščati, vendar pa niti pri 80 °C ne preseže raztezka, ki ga je dosegel pri 20 °C.



Slika 34: Raztezek pri pretrgu v odvisnosti od temperature

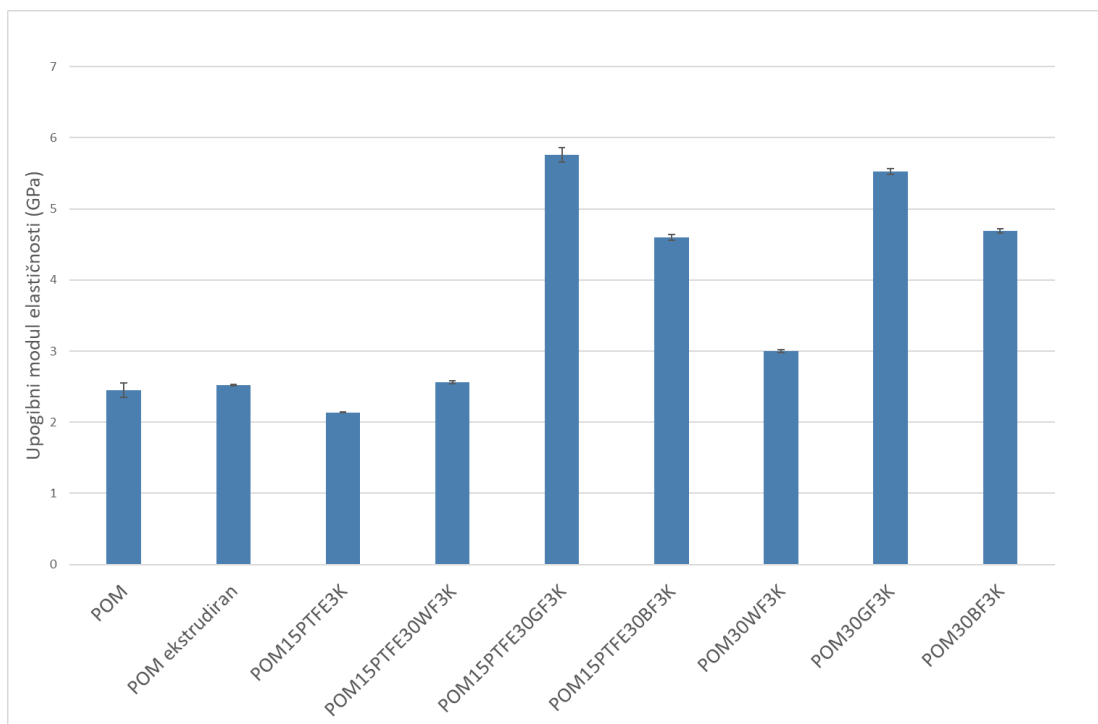
4.2 Upogibni test

Na sliki 35 je predstavljen primer grafa napetost-raztezek upogibnega testa za vzorec POM ekstrudirani. Ostali vzorci so imeli podobne krivulje. Iz krivulj vidimo, da se vzorci ne lomijo krhko, ampak se vedejo žilavo, saj se po doseženi maksimalni napetosti ne zlomijo takoj, ampak se upogibajo še naprej. Z drugimi besedami, krivulja nima ostrega ampak zaobljen vrh.



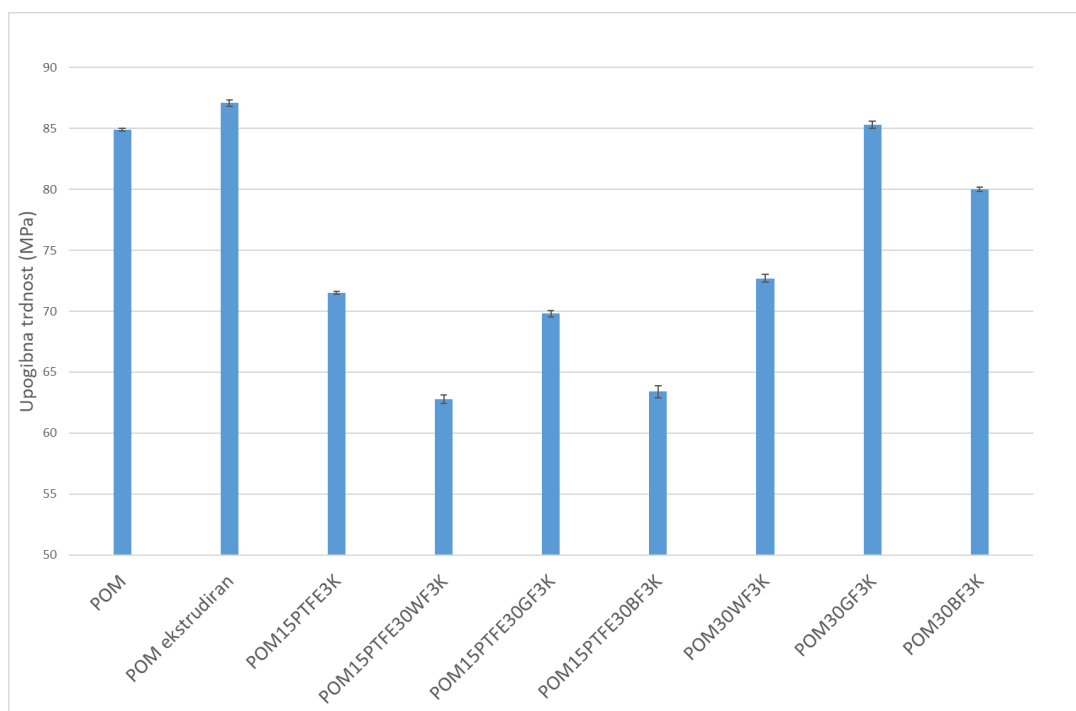
Slika 35: Primer grafa napetost (MPa) – raztezek (%) upogibnega testa vzorca POM ekstrudirani

Na sliki 36 so predstavljeni rezultati upogibnega modula elastičnosti. Najnižji upogibni modul elastičnosti smo izmerili pri kompozitu s teflonom in kompatibilizatorjem. Najvišja upogibna modula elastičnosti imata kompozita s steklenimi vlakni; sledita kompozita z bazaltnimi vlakni. Kompozita z volastonitom imata le nekoliko višji upogibni modul elastičnosti kot vzorci brez polnil.



Slika 36: Rezultati upogibnega modula elastičnosti

Na sliki 37 so predstavljeni rezultati upogibne trdnosti kompozitov. POM, POM ekstrudirani in pa POM s steklenimi vlakni ter kompatibilizatorjem imajo najvišje upogibne trdnosti. PTFE trdnosti poslabša; prav tako očitno kompatibilizator ali pa kombinacija kompatibilizatorja in PTFE neugodno vplivajo na trdnost, saj bi morali imeti vzorci, ojačani z vlakni, višjo trdnost kot čisti polimer.



Slika 37: Upogibna trdnost kompozitov

4.3 Preizkus udarne in zarezne udarne žilavosti

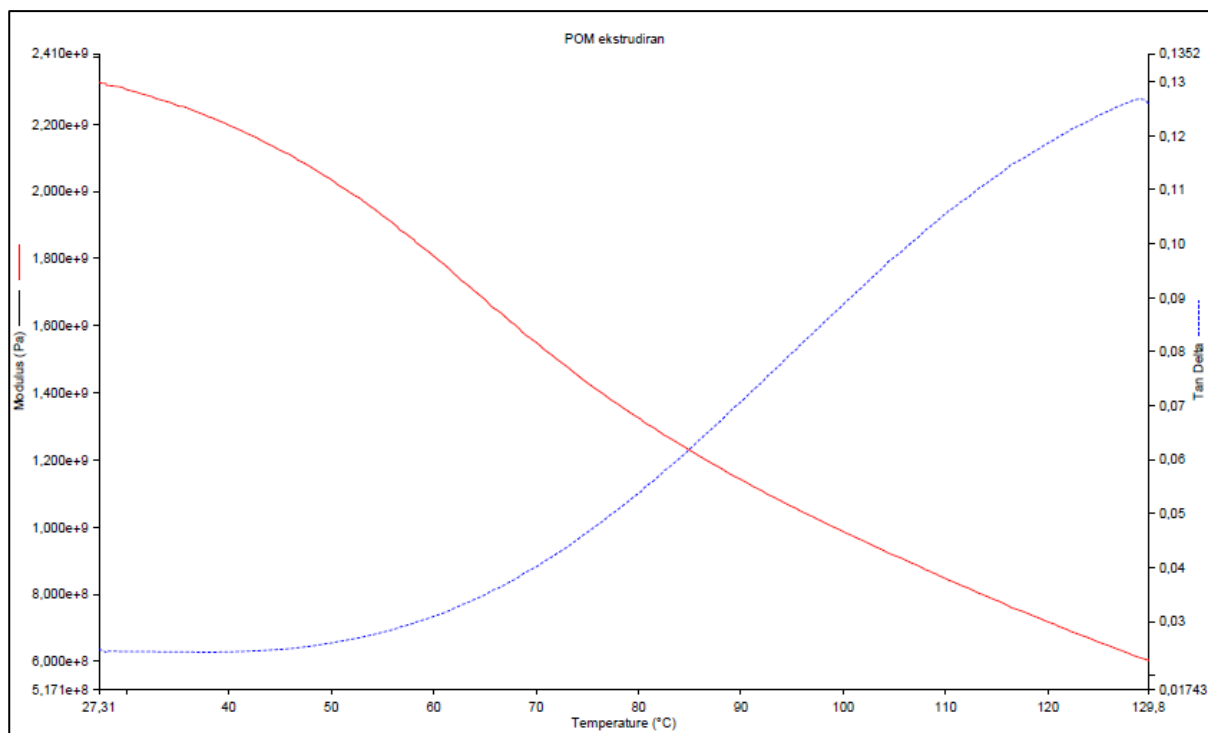
V tabeli 8 so predstavljene vrednosti meritev udarne in zarezne udarne žilavosti. Vzorci brez polnil imajo najvišjo udarno žilavost, saj vzorci pri meritvi ne počijo. Sledijo kompoziti z volastonitom in bazaltnimi vlakni, medtem ko so kompoziti s steklenimi vlakni najbolj krhki. PTFE poslabša udarno žilavost kompozitov z vlakni, medtem ko vpliva na kompozit z volastonitom ne kaže, saj sta si rezultata podobna. Pri zarezni udarni žilavosti opazimo vpliv ekstruzije in dodatka PTFE, ki poslabšata zarezno udarno žilavost materiala. Pri materialih z vlakni je vpliv PTFE na udarno žilavost višji; poslabša jo na skoraj polovico vrednosti. Pri zarezni udarni žilavosti kompozitov s PTFE glede na referenčni vzorec s PTFE in kompatibilizatorjem se zarezna udarna žilavost zniža, ko dodamo polnila. Glede na ostale mehanske lastnosti pri udarni žilavosti in zarezni udarni žilavosti od polnil najboljše vplivajo bazalna vlakna. To je najverjetneje zato, ker imajo od polnil najslabše interakcije z matrico, saj imajo vlakna mehanske lastnosti boljše od steklenih vlaken, kompoziti pa slabše. Prav tako PTFE glede na rezultate žilavosti ne deluje kot lubrikant ampak kot tujek, saj žilavost zniža. Pri primerjavi rezultatov udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti trendi niso popolnoma ujemajoči, saj se materiali na koncentrirane napetosti, ki jih ustvarimo v materialu z zarezo, ne odzivajo enako.

Tabela 8: Rezultati udarne žilavosti

Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m ²)	Zarezna udarne žilavost (kJ/m ²)
POM	Ne počí	12,61 ± 0,76
POM ekstrudirani	Ne počí	10,38 ± 0,36
POM15PTFE3K	Ne počí	5,93 ± 0,71
POM15PTFE30WF3K	62,96 ± 9,42	5,59 ± 0,39
POM15PTFE30GF3K	25,57 ± 1,59	5,18 ± 0,44
POM15PTFE30BF3K	33,26 ± 3,83	6,98 ± 0,38
POM30WF3K	63,23 ± 12,62	7,16 ± 0,40
POM30GF3K	57,33 ± 5,71	7,41 ± 0,45
POM30BF3K	65,95 ± 7,46	8,74 ± 0,82

4.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Na sliki 38 je primer rezultata DMA meritve, kjer rdeča krivulja predstavlja dinamični modul elastičnosti, modra pa faktor izgub za vzorec POM ekstrudirani. V osnovi so bili vsi grafi enake oblike in jim glede na to, da krivulja faktorja izgub v območju ni imela vrha, nismo mogli določiti temperature steklastega prehoda, saj smo meritve izvajali od sobne temperature.



Slika 38: Primer DMA meritve za vzorec POM ekstrudirani

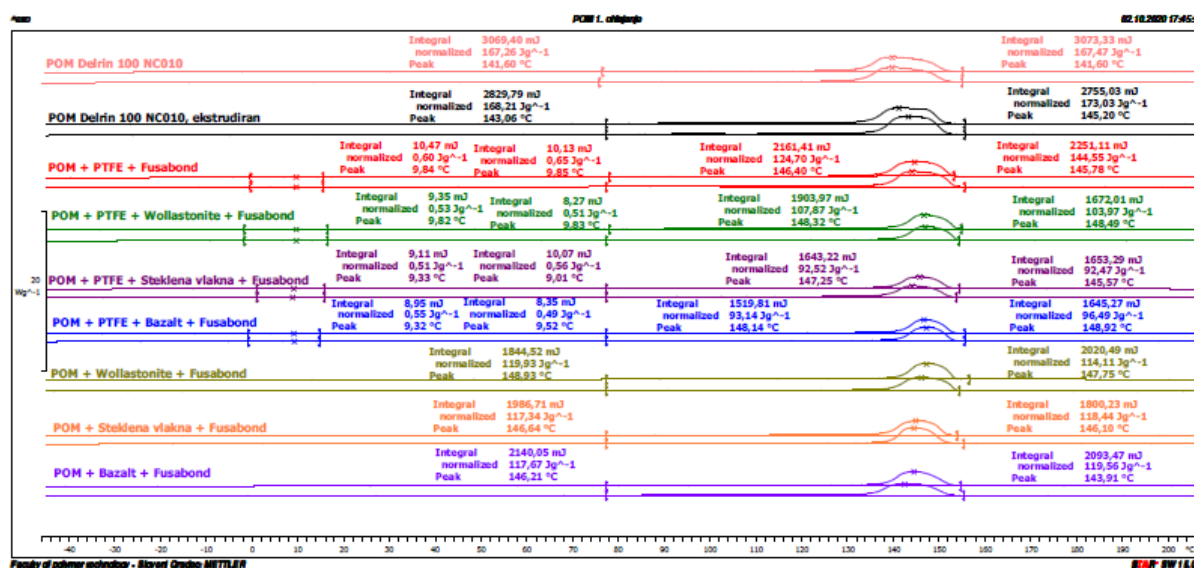
V tabeli 9 so predstavljeni rezultati dinamičnega modula elastičnosti pri 30 °C in 120 °C. Najvišji dinamični modul elastičnosti pri 30 °C smo izmerili kompozitu s steklenimi vlakni in PTFE, in sicer 4,28 GPa, najnižjega pa kompozitu s PTFE in kompatibilizatorjem, in sicer 1,98 GPa. Sveži POM ima dinamični modul elastičnosti pri 30 °C 2,29 GPa, po ekstruziji pa nekoliko nižjega, in sicer 2,23 GPa. PTFE ali ne vpliva ali pa vpliva negativno na dinamični modul elastičnosti v vseh primerih razen pri ojačitvi s steklenimi vlakni. Pri ojačitvi z bazaltnimi vlakni nima vpliva, pri ojačitvi z volastonitom pa ima celo negativen vpliv. Tudi pri dodatku PTFE čistemu materialu se dinamični modul elastičnosti zniža, kar pomeni, da je material na račun dodatka PTFE manj tog. Pri dinamičnem modulu elastičnosti pri 120 °C opazimo podobne trende kot pri 30 °C ob tem, da se razlike med dinamičnimi moduli elastičnosti kompozitov ojačenih z vlakni, z in brez PTFE, približajo, saj se mobilnost molekul matrice že toliko poveča, da manjši delež obremenitev prenaša na ojačitev oziroma jih absorbira matrica.

Tabela 9: Rezultati dinamičnega modula elastičnosti

Vzorec	E' pri 30 °C (GPa)	E' pri 120 °C (GPa)
POM	2,29	0,75
POM ekstrudirani	2,23	0,69
POM15PTFE3K	1,98	0,65
POM15PTFE30WF3K	2,60	0,79
POM15PTFE30GF3K	4,28	1,55
POM15PTFE30BF3K	3,89	1,34
POM30WF3K	3,02	0,90
POM30GF3K	3,96	1,51
POM30BF3K	3,86	1,34

4.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in ultra hitra diferenčna dinamična kalorimetrija (Flash DSC)

Na sliki 39 so predstavljene DSC krivulje obeh paralelk prvega ohlajanja vzorcev. Pri materialih s PTFE zaznamo pri 9 °C prehod kristalne strukture; pri kristalizaciji POM opazimo zoženje vrhov kristalizacije, iz česar lahko sklepamo, da polnila najverjetneje pospešujejo kristalizacijo. Opazimo tudi minimalne zamike celotnih vrhov proti višjim temperaturam.



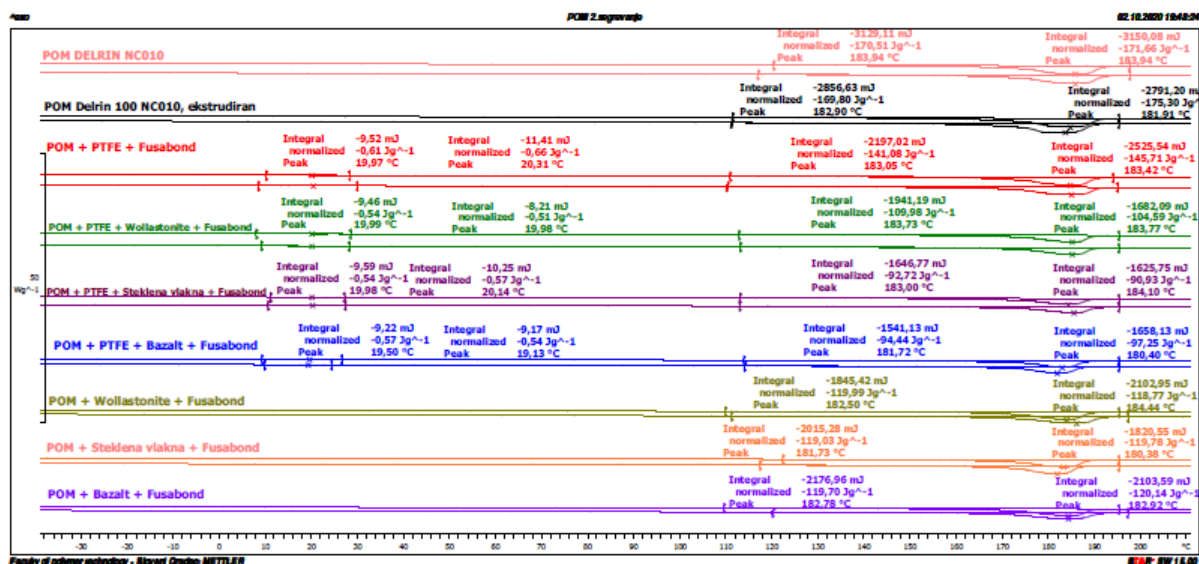
Slika 39: Prvo ohlajanje

V tabeli 10 so predstavljeni rezultati prvega ohlajanja z DSC. Med 9 °C in 10 °C smo pri kompozitih s PTFE zaznali prehod kristalnega stanja PTFE. Temperature kristalizacije kompozitov v odnosu do neojačenih materialov se nekoliko dvignejo, kar pomeni, da z dodatkom polnil pospešimo kristalizacijo oziroma da polnila delujejo kot pospeševalci kristalizacije ali nukleacijska sredstva.

Tabela 10: Rezultati prvega ohlajanja

Vzorec	T_t (PTFE)	ΔH_t (PTFE)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
POM	-	-	141,6	167,4
POM ekstrudirani	-	-	144,1	170,6
POM15PTFE3K	9,8	0,6	146,1	134,6
POM15PTFE30WF3K	9,8	0,5	148,4	105,9
POM15PTFE30GF3K	9,2	0,5	146,4	92,5
POM15PTFE30BF3K	9,4	0,5	148,5	94,8
POM30WF3K	-	-	148,3	117,0
POM30GF3K	-	-	146,4	117,9
POM30BF3K	-	-	145,1	118,6

Na sliki 40 so prikazane krivulje drugega segrevanja vzorcev. Ponovno pri vzorcih s PTFE opazimo spremembo kristalne strukture PTFE. Pri temperaturah tališča ne opazimo bistvenih razlik, saj so vse v območju $182\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.



Slika 40: Drugo segrevanje

V tabeli 11 so rezultati drugega segrevanja. Glede na rezultate ugotavljamo, da na temperaturo tališča z dodatki ne vplivamo bistveno. Stopnja kristaliničnosti se s polnili dvigne, saj imata neojačana materiala najnižjo stopnjo kristaliničnosti. Najvišjo stopnjo kristaliničnosti ima vzorec z volastonitom in PTFE, in sicer 63,3 %.

Tabela 11: Rezultati drugega segrevanja

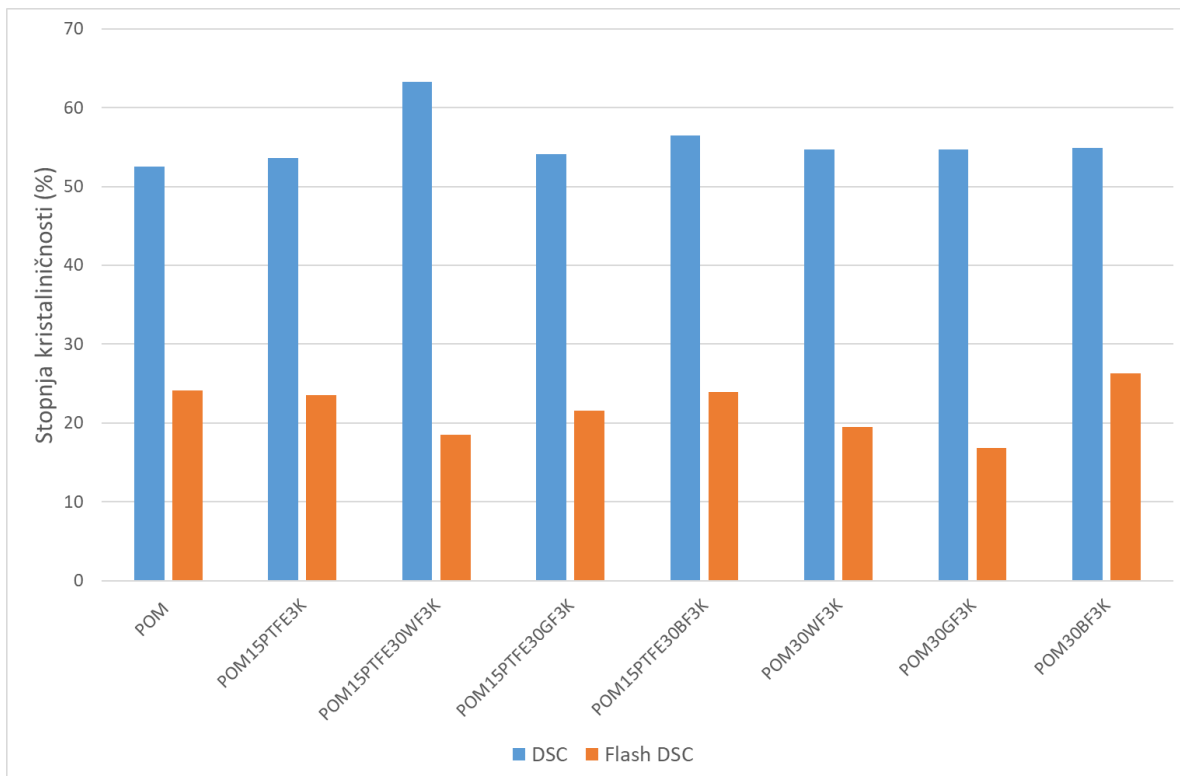
Vzorec	T _t (PTFE)	ΔH _t (PTFE)	T _m (°C)	ΔH _m (°C)	X _c (%)
POM	-	-	183,9	171,1	52,5
POM ekstrudirani	-	-	183,2	172,6	52,9
POM15PTFE3K	20,1	0,6	183,2	143,4	53,6
POM15PTFE30WF3K	20,0	0,5	183,7	107,3	63,3
POM15PTFE30GF3K	20,1	0,6	183,6	91,8	54,1
POM15PTFE30BF3K	19,3	0,6	181,1	95,8	56,5
POM30WF3K	-	-	183,5	119,4	54,7
POM30GF3K	-	-	181,1	119,4	54,7
POM30BF3K	-	-	182,9	119,9	54,9

Rezultati stopenj kristaliničnosti materialov na površini prototipov – zobnikov iz kompozitov so predstavljeni v tabeli 12. S primerljivimi parametri nabrizgan prototip iz svežega POM Delrin 100 ima stopnjo kristaliničnosti 22,87 %. Glede na izhodiščno vrednost stopnje kristaliničnosti prototipov iz svežega materiala dodatek PTFE in bazaltnih vlaken dvigne stopnjo kristaliničnosti oziroma pospeši kristalizacijo materiala. Pri ostalih materialih dobimo nižje stopnje kristaliničnosti, najnižje pri kompozitih s steklenimi vlakni in volastonitom, ki očitno zavirajo kristalizacijo POM.

Tabela 12: Stopnje kristaliničnosti površine prototipov

Vzorec	Stopnja kristaliničnosti (%)
POM15PTFE3K	23,5
POM15PTFE30WF3K	18,5
POM15PTFE30GF3K	21,6
POM15PTFE30BF3K	23,9
POM30WF3K	19,5
POM30GF3K	16,8
POM30BF3K	26,3

Na sliki 41 je grafično predstavljena primerjava stopenj kristaliničnosti kompozitov, določena z DSC in stopnjo kristaliničnosti na površini nabrizganih zobnikov. Kot pričakovano, je stopnja na površini, kjer se talina ohladi na temperaturo orodja, skoraj polovična v primerjavi s stopnjo kristaliničnosti materiala, ki se ohlaja počasi. Stopnje kristaliničnosti, določene z DSC, so med 52 % in 65 %. S Flash DSC smo na površini določili stopnje kristaliničnosti med 18 % in 27 %. Najbolj izrazit razkorak med stopnjama kristaliničnosti smo izmerili pri vzorcu z volastonitom, najmanjši pa pri vzorcu z bazaltnimi vlakni. Na podlagi tega lahko sklepamo, da bazalna vlakna pospešujejo kristalizacijo.



Slika 41: Primerjava stopenj kristaliničnosti materialov in površin prototipov

V tabeli 13 so predstavljene stopnje kristaliničnosti zobnikov, nabrizganih s klasičnim brizganjem, določene s Flash DSC. Najvišjo stopnjo kristaliničnosti smo dosegli pri vzorcu 29, in sicer 32,9 %. Vzorec je bil nabrizgan z uporabo visoke temperature taline, visoko temperaturo orodja, visoko hitrostjo brizganja, visokim naknadnim tlakom in dolgim časom delovanja naknadnega tlaka ter daljšim časom hlajenja. Najnižjo stopnjo kristaliničnosti smo izmerili vzorcu 20, ki je bil nabrizgan z visoko temperaturo taline in visoko hitrostjo brizganja v hladno orodje; uporabljene so bile srednje vrednosti naknadnega tlaka in kratek čas hlajenja. Na podlagi meritev ugotovimo, da imata na stopnjo kristaliničnosti največji vpliv temperatura orodja in čas hlajenja.

Tabela 13: Stopnje kristaliničnosti zobnikov, nabrizganih s klasičnim brizganjem z različnimi parametri

Vzorec	Stopnja kristaliničnosti (%)	Premer (mm)
1	22,9	40,32
2	25,7	40,36
3	29,6	40,39
4	24,1	40,18
5	25,6	40,28
6	27,7	40,34
7	26,6	39,95
8	29,4	40,10
9	30,8	40,20
10	25,0	40,39
11	29,1	40,48
12	23,5	40,43
13	28,5	40,18
14	29,6	40,29
15	24,1	40,19
16	28,8	40,03
17	30,6	40,17
18	27,0	40,21
19	26,7	40,38
20	21,6	40,38
21	24,8	40,38
22	28,5	40,26
23	24,5	40,56
24	26,1	40,55
25	31,5	40,05
26	27,1	39,94
27	28,7	40,10
28	27,2	40,25
29	32,9	40,20

V tabeli 14 so predstavljene izmerjene stopnje kristaliničnosti vzorcev, nabrizganih s tehnologijo brizganja s stiskanjem in referenčni vzorec nabrizgan s klasičnim brizganjem. Izmed vzorcev, nabrizganih s tehnologijo brizganja s stiskanjem, sta bila izbrana dva med seboj najbolj različna vzorca in ker sta imela praktično enako stopnjo kristaliničnosti meritev nismo nadaljevali. Z brizganjem s stiskanjem smo sicer dosegli višjo stopnjo kristaliničnosti kot s klasičnim brizganjem; med vzorci (med vzorcem stiskanim 1 mm in 5 mm) ni prišlo do razlike v stopnji kristaliničnosti. Na podlagi tega sklepamo, da pot stiskanja ne vpliva na stopnjo kristaliničnosti.

Tabela 14: Stopnje kristaliničnosti zobnikov, nabrizganih s stiskanjem, in referenčni vzorec nabrizgan s klasičnim brizganjem

Vzorec	Stopnja kristaliničnosti (%)	Premer (mm)
1 (referenca)	22,9	40,32
1.2	25,4	39,98
5.2	25,0	40,03

V tabeli 15 so predstavljene stopnje kristaliničnosti vzorcev nabrizganih z variothermom. Z variothermom dosežemo najvišje stopnje kristaliničnosti izmed vseh tehnologij. Najvišja stopnja kristaliničnosti, ki smo jo izmerili vzorcu V5, znaša 40,5 %, kar je bistveno bližje stopnji kristaliničnosti v notranjosti materiala oziroma stopnji določeni z DSC.

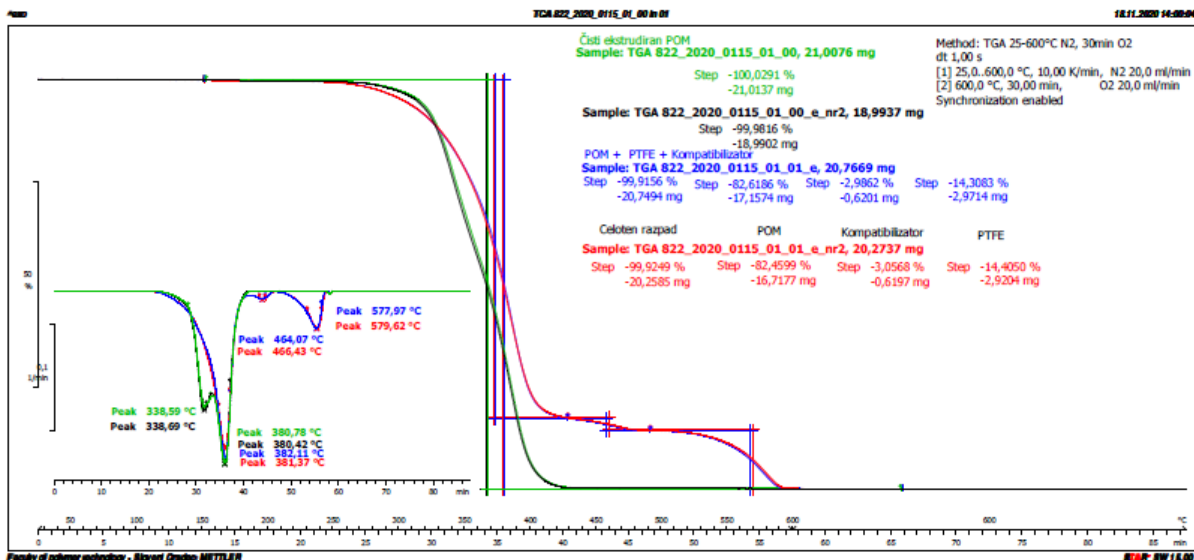
Tabela 15: Stopnje kristaliničnosti vzorcev nabrizganih z variothermom

Vzorec	Stopnja kristaliničnosti (%)	Premer (mm)
V1	23,5	40,25
V2	34,5	40,21
V3	36,4	40,28
V4	37,3	40,25
V5	40,5	40,16
V6	38,7	40,10
V7	38,0	40,20
V8	36,7	40,10
V9	37,2	40,21

Pričakovali bi, da bodo vzorci z višjo stopnjo kristaliničnosti imeli manjši premer, saj se bolj skrčijo, vendar povezave med premeri in stopnjo kristaliničnosti nismo potrdili.

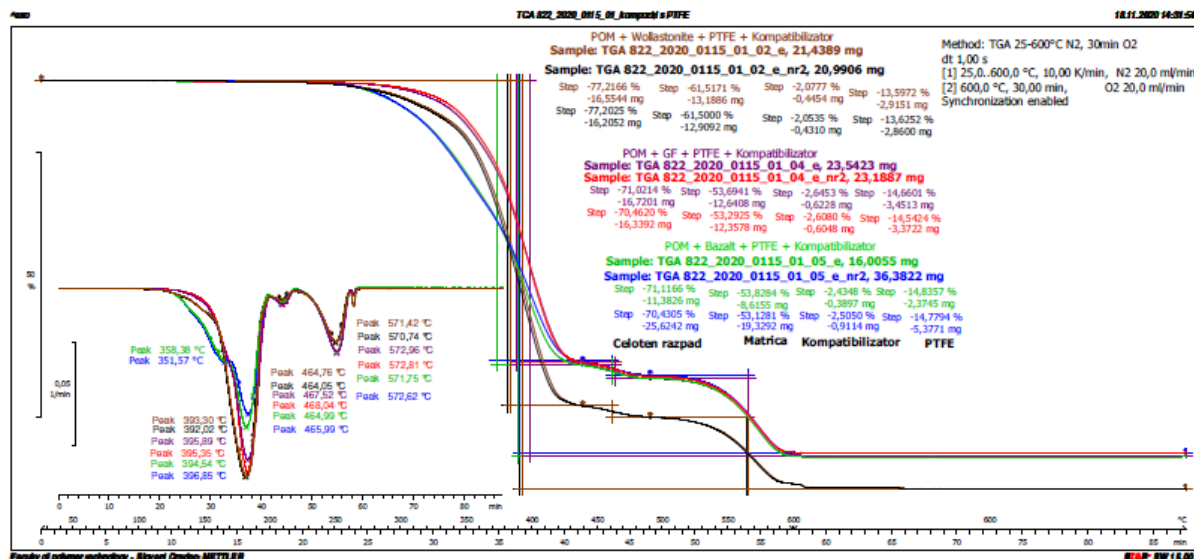
4.6 Termogravimetrična analiza (TGA)

Na sliki 42 so predstavljene TGA krivulje referenčnih vzorcev. Opazimo, da razpad čistega ekstrudiranega POM poteka v dveh korakih za razliko od POM s PTFE, kjer je razpad matrice enostopenjski, kar pomeni, da v tem primeru PTFE dvigne temperaturo degradacije POM. Enostopenjskemu razpadu matrice pri vzorcu POM15PTFE3K sledi razpad kompatibilizatorja pri okoli 465 °C in razpad PTFE pri 578 °C.



Slika 42: TGA referenčnih vzorcev

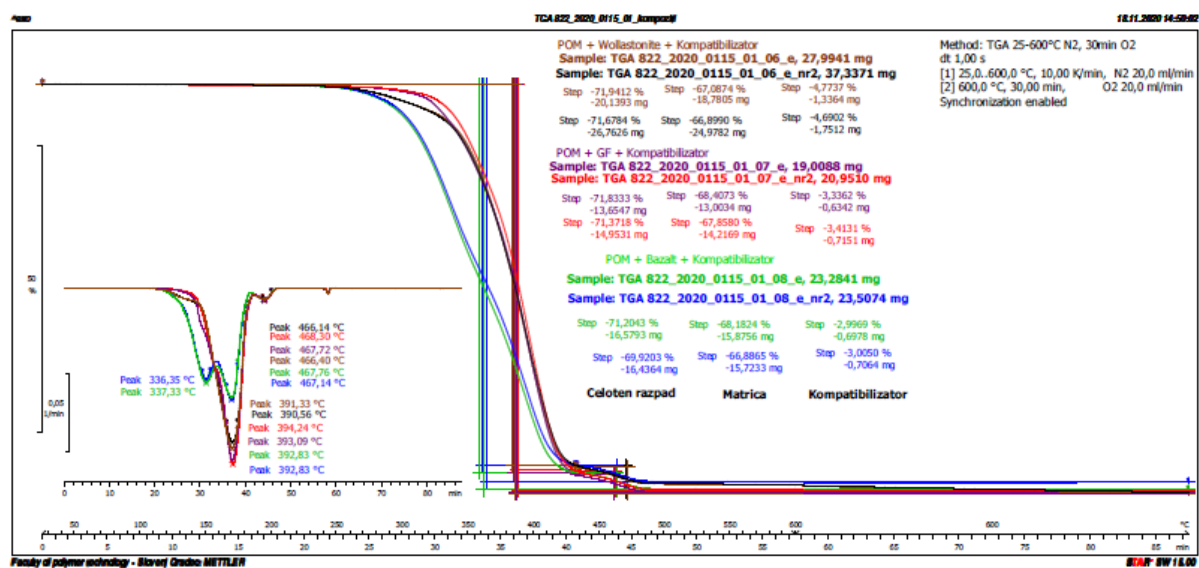
Na sliki 43 so prikazane TGA krivulje in prvi odvodi krivulj kompozitov s PTFE. V primeru ojačitve kompozita z bazaltnimi vlakni ponovno opazimo dvostopenjski razpad POM matrice. Volastonit in steklena vlakna pozitivno vplivajo na toplotno stabilnost materiala in razpad matrice pomaknejo k višjim temperaturam in iz dveh vrhov razpada nastane eden – do razpada matrice pride v enem koraku. Steklena vlakna vplivajo na toplotno stabilnost še nekoliko bolje kot volastonit. Do razpada PTFE pride pri kompozitih pri temperaturah med 570 °C in 573 °C, kar je nižje kot pri referenčnem vzorcu s kompatibilizatorjem. Kompatibilizator razpada pri enakih temperaturah.



Slika 43: TGA kompozitov s PTFE

Na sliki 44 so prikazane krivulje TGA s prvimi odvodi za kompozite brez PTFE. Iz krivulj razberemo podoben trend kot pri kompozitih s PTFE z izjemo, da je tukaj dvostopenjski razpad POM matrice pri kompozitu z bazaltnimi vlakni še bolj izrazit, kar vidimo iz odvoda TGA krivulje, ki ima dva vrhova, in sicer prvi vrh med 336 °C in 338 °C, drugi

vrh pa med 390 °C in 395 °C. Do prvega vrha razpada pride pri enaki temperaturi kot pri referenčnem vzorcu, torej bazalna vlakna ne vplivajo na toplotno stabilnost materiala. Pri kompozitu s steklenimi vlakni in volastonitom pa ima odvod le en vrh, ki se pojavi le pri višjih temperaturah (med 390 °C in 395 °C). Glede na prevoj TGA krivulje in vrhove odvodov je kompozit s steklenimi vlakni bolj toplotno odporen kot kompozit z volastonitom. Glede na delež razpada sklepamo, da pri temperaturah med 466 °C in 468 °C razpada kompatibilizator. Če primerjamo s kompoziti s PTFE, dodatek PTFE najbolj dvigne temperaturno odpornost kompozitu z bazalnimi vlakni, in sicer za okoli 15 °C do 20 °C. Pri ostalih kompozitih se temperature dvignejo minimalno. Kompatibilizator prav tako razpada pri enakih temperaturah kot pri referenčnih vzorcih in kompozitih s PTFE.



Slika 44: TGA kompozitov brez PTFE

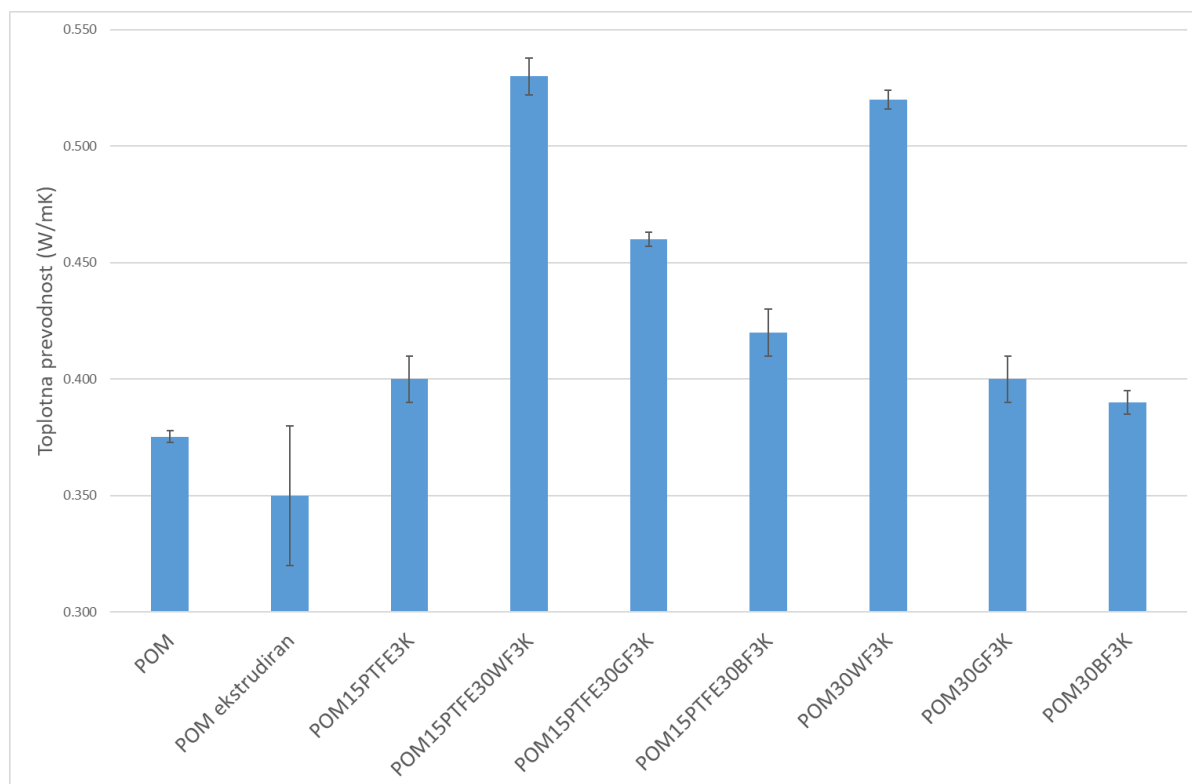
V tabeli 16 so predstavljeni rezultati termogravimetrične analize. S TGA smo določili pričakovane deleže komponent in ugotovili, da ojačitev matrice dvigne temperature degradacije kompozitov; le pri bazaltnih vlaknih temperatura ostane enaka. Če dodamo PTFE, se temperature dvignejo. Kompatibilizator vedno razpada pri enakih temperaturah.

Tabela 16: Rezultati termogravimetrične analize

Vzorec	T _{dM} (°C)	ΔY _M (%)	T _{dKomp} (°C)	ΔY _{Komp} (%)	T _{dPTFE} (°C)	ΔY _{PTFE} (%)	Ostanek (%)
POM	323,9	99,98	-	-	-	-	0,02
POM ekstrudirani	380,6	100,00	-	-	-	-	-
POM15PTFE3K	381,7	82,54	465,3	3,02	578,8	14,36	0,10
POM15PTFE30WF3K	392,7	61,51	464,4	2,07	571,1	13,61	22,79
POM15PTFE30GF3K	395,6	53,97	467,8	2,63	572,9	14,60	29,26
POM15PTFE30BF3K	355,0	53,48	465,5	2,47	572,2	14,81	29,23
POM30WF3K	390,9	66,99	466,3	4,73	-	-	28,19
POM30GF3K	393,7	67,53	468,0	3,37	-	-	28,40
POM30BF3K	336,8	67,53	467,5	3,00	-	-	29,44

4.7 Toplotna prevodnost

Na sliki 45 so predstavljene toplotne prevodnosti kompozitov. Tako z dodatkom PTFE, kot z dodatkom volastonita ali vlaken dvignemo toplotno prevodnost, saj je toplotna prevodnost v primeru kompozitov običajno mešanica toplotnih prevodnosti komponent. Najvišjo toplotno prevodnost imata kompozita z volastonitom; sledita kompozita s steklenimi vlakni, nato pa bazalt. Najnižje vrednosti smo izmerili pri svežem in pred brizganjem ekstrudiranega POM.



Slika 45: Toplotna prevodnost

5 SKLEP

V magistrski nalogi smo se osredotočili na karakterizacijo kompozitov s POM matrico, ki se največ uporablja za zobnike zaradi dobrih lastnosti. Proučevali smo vpliv različnih dodatkov, kot so volastonit, steklena vlakna in bazaltna vlakna, na lastnosti materiala. Proučevali smo tudi vpliv lubrikanta na kompozite in njihove lastnosti. Iz čiste matrice smo z različnimi variacijami procesa brizganja in uporabo različnih parametrov nabrizgali zobnike in izvedli optične meritve kosov ter določili stopnjo kristaliničnosti na površini prototipov.

Pri meritvah mehanskih lastnosti smo ugotovili, da z dodatkom polnil povečamo togost materiala, trdnosti pa ne, kar potrjujejo natezni test, upogibni test in DMA. Določili smo vpliv povišanih temperatur na natezne lastnosti materialov. Z višanjem temperature padata trdnost in togost; raztezki se višajo, saj narašča žilavost matrice.

Pri termičnih lastnostih na toplotne prehode z DSC nismo zaznali znatnih vplivov. S Flash DSC smo ugotovili, da je stopnja kristaliničnosti na površini prototipa približno pol nižja kot pri počasnem ohlajanju materiala oziroma v notranjosti. Od parametrov na stopnjo kristaliničnosti najbolj vplivata temperatura orodja in čas hlajenja. Stiskanje pri brizganju dvigne stopnjo kristaliničnosti in parametri stiskanja nanjo ne vplivajo. Pri variothermu dosežemo najvišjo stopnjo kristaliničnosti. S TGA pa smo ugotovili, da dodatek polnil poviša toplotno stabilnost kompozitov; poviša jo tudi dodatek lubrikanta. Toplotna prevodnost se z dodatkom polnil pričakovano poveča, saj imajo polnila višjo toplotno prevodnost kot matrica.

Od predpostavk smo prvo, torej da nam bo uspelo z variacijami procesa brizganja nabrizgati geometrijsko natančnejše izdelke, kar bo podaljšalo življenjsko dobo izdelka, potrdili, saj so zobniki na trajnostnih testih imeli približno 10 % daljšo življenjsko dobo.

Predpostavili smo tudi, da bodo rezultati optičnega skeniranja izkazali enake trende kot simulacija. Hipotezo smo potrdili, saj so se trendi premerov glede na simulacije skladali z meritvami optičnega skeniranja za Delrin 100. Za kompozite simulacije niso bile izvedene, saj bi morali materiale najprej ustrezno popisati in dodati v bazo podatkov.

Tretje predpostavke, in sicer, da nam bo z materiali z ustreznimi dodatki uspelo podaljšati življenjsko dobo izdelka glede na izdelek iz matrice, nismo potrdili, saj zobniki iz kompozitov niso bili testirani na življenjsko dobo.

Kar se tiče procesnega okna, smo ugotovili, da se najbolje obnese procesa brizganja z variothermom. Najbolj optimalno geometrijo smo dobili pri vzorcu V3, nabrizganem z nizko temperaturo taline, hitrostjo brizganja, višino naknadnega tlaka in daljšim časom delovanja naknadnega tlaka ter časa hlajenja. V splošnem se je čas hlajenja ne glede na proces največkrat izkazal pozitiven vpliv na geometrijsko natančnost kosov.

Ugotovili smo, da postopek variotherm da najboljše rezultate stopnje kristaliničnosti, ki je bila kriterij za določitev najbolj optimalne tehnologije brizganja.

Za nadaljnje delo bi bilo zanimivo nabrizgane zobnike iz najprimernejših kompozitov testirati na življenjsko dobo. Glede na rezultate karakterizacije bi kot najbolj primerne izbrali kompozite z bazaltnimi vlakni zaradi visokega modula elastičnosti pri povišanih temperaturah in visoke stopnje kristaliničnosti ter kompozite z volastonitom zaradi dobre žilavosti in najenakomernejših lastnosti čez celotno široko temperaturno območje obratovanja zobnika. Prav tako bi bilo smotrno preskusiti zobnike z maksimalnimi in minimalnimi premeri, saj se pri tistih z minimalnim premerom masa najbolj skrči in imajo najverjetneje višjo stopnjo kristaliničnosti ter s tem boljše lastnosti; pri tistih z višjim premerom najverjetneje pride do najmanjšega skrčka in imajo posledično natančnejšo geometrijo.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] D. Pont, Engineering Polymers for High Performance Filters Engineering Polymers for Nonwoven Applications, (2007) 1–2. [http://www.emcoplastics.com/assets/pdf/delrin/Delrin Gear Brochure Dupont_10_2007.pdf](http://www.emcoplastics.com/assets/pdf/delrin/Delrin_Gear_Brochure_Dupont_10_2007.pdf).
- [2] J. Margolis, McGraw-Hill, James Margolis, 2006.
- [3] O. Schierz, L. Schmohl, S. Hahnel, A. Rauch, Polyoxymethylene as Material for Removable Partial Dentures—A Literature Review and Illustrating Case Report, *J. Clin. Med.* 10 (2021) 1458. <https://doi.org/10.3390/jcm10071458>.
- [4] B. Elvers, Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes, Wiley-VCH, 2016.
- [5] M. Chanda, S. Roy, *Plastics Technology Handbook*, 4th Ed., Chem. - A Eur. J. 23 (2006) 15.
- [6] C. DeArmitt, *Functional Fillers for Plastics*, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8.00023-7>.
- [7] Sanjay Impex, Construction Fibers, (2021). <https://sanjayimpex.com/products/building/construction-fibers/>.
- [8] T. Czigány, J. Vad, K. Pölöskei, Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites, *Period. Polytech. Mech. Eng.* 49 (2005) 3–14.
- [9] L.B. Import-Export, Basalt Fibers B, (n.d.) 1–6.
- [10] J.R. Lince, Effective Application of Solid Lubricants in Spacecraft Mechanisms, *Lubricants.* 8 (2020) 74. <https://doi.org/10.3390/lubricants8070074>.
- [11] R. Ramkumar, M. Ken, Minimization of shrinkage in plastic injection molding process using Taguchi optimization and ANOVA method, 4 (2017) 72–79.
- [12] D. Loaldi, D. Quagliotti, M. Calaon, P. Parenti, M. Annoni, G. Tosello, Manufacturing signatures of injection molding and injection compression molding for micro-structured polymer fresnel lens production, *Micromachines.* 9 (2018). <https://doi.org/10.3390/mi9120653>.
- [13] G. Wang, G. Zhao, H. Li, Y. Guan, Research on a new variotherm injection molding technology and its application on the molding of a large LCD panel, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 48 (2009) 671–681. <https://doi.org/10.1080/03602550902824549>.
- [14] F. za tehnologijo Polimerov, STROJ ZA BRIZGANJE (KRAUSS MAFFEI, CX 50-180, 50 T ZAPIRALNE SILE), (2021). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/stroj-za-brizganje-krauss-maffei-cx-50-180-50-t-zapiralne-sile>.
- [15] W. Grellmann, M. Bauer, A. Schönhals, *Polymer Testing*, n.d.
- [16] Shimadzu, Bending Deflectometers for ISO 178, JIS K 7171, and ASTM D790 Compliant Testing, (n.d.). <https://www.shimadzu.com/an/products/materials-testing/uni-ttm-consumables/bending-deflectometers-for-iso-178-jis-k-7171-and-astm-d790-compliant-testing/index.html>.
- [17] C.K. Schoff, *Dynamic mechanical analysis*, 2008.

- <https://doi.org/10.1201/9780429190308>.
- [18] ASTM International, Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and, Annu. B. ASTM Stand. i (2008) 1–7. <https://doi.org/10.1520/D4065-12.1.8>.
- [19] PerkinElmer Inc., Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - A Beginner's Guide, Introd. to DMA. (2008) 1–23. https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf.
- [20] PerkinElmer, Differential Scanning Calorimetry Beginner's Guide, Differ. Scanning Calorim. DSC. (2013) 1–9. http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/46-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf.
- [21] D.M. Finkelstein, R.E. Schumacker, R.G. Lomax, A Beginner's Guide to Thermogravimetric Analysis, Technometrics. 47 (2015) 522–522. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1198/tech.2005.s328>.
- [22] A. Ashraf, Measurement of Thermal Conductivity and Diffusivity of Different Materials by the Transient Plane Source Method Using Hot Disk Thermal Constants Analyzer, Therm. Conduct. Meas. by Hot Disk Anal. 10 (2014) 3655–2484. <https://www.researchgate.net/publication/271840994>.
- [23] Fakulteta za tehnologijo polimerov, Naprava za merjenje toplotne prevodnosti (Hot Disk TPS 1500), (2021).
- [24] P. deGroot, Optical Metrology, 2004. <https://doi.org/10.1002/3527600434.eap638>.
- [24] P. deGroot, Optical Metrology, 2004. <https://doi.org/10.1002/3527600434.eap638>.
- [25] GOM, Atos Compact Scan, (n.d.). <https://www.gom.com/en/products/3d-scanning/atos-compact-scan>.

SEZNAM SLIK

<i>Slika 1: Monomeri in ponavljajoče se enote poliacetalov [3]</i>	5
<i>Slika 2: Izdelki iz POM [1]</i>	7
<i>Slika 3: Igličasta struktura volastonita pod 170-kratno povečavo [6]</i>	9
<i>Slika 4: Kratka steklena vlakna za kompaundiranje [7]</i>	11
<i>Slika 5: Bazaltna vlakna [7]</i>	13
<i>Slika 6: Lamelarna struktura MoS₂ (a) in PTFE (b) [10]</i>	14
<i>Slika 7: Princip delovanja kompatibilizatorja [11]</i>	16
<i>Slika 8: Različne izvedbe kompresijske reže, pod a brizganje v delno odprto orodje, b reža s kompresijskimi vzmetmi in c neodvisno kompresijsko jedro [12]</i>	19
<i>Slika 9: Brizgalni stroj KraussMaffei CX50-180 [14]</i>	21
<i>Slika 10: Načrt zobnika</i>	22
<i>Slika 11: Rezultati simulacij za klasično brizganje</i>	23
<i>Slika 12: Nabrizgani zobniki</i>	24
<i>Slika 13: Prikaz površine stiskanja (zelena barva)</i>	26
<i>Slika 14: Čas polnjenja pri različnih kompresijskih regah</i>	26
<i>Slika 15: Prikaz izvedbe hlajenja za variotherm</i>	27
<i>Slika 16: Temperirki za variotherm</i>	28
<i>Slika 17: Krmilje za variotherm</i>	28
<i>Slika 18: Trgalni stroj s čeljustmi za natezni test</i>	30
<i>Slika 19: Podpore za upogibni test [16]</i>	31
<i>Slika 20: Naprava za testiranje udarne žilavosti LIYI LY-XJJD5</i>	32
<i>Slika 21: Pekin Elmer DMA 8000 [19]</i>	33
<i>Slika 22: Mettler Toledo DSC 2</i>	34
<i>Slika 23: Mettler Toledo Flash DSC 1</i>	35
<i>Slika 24: Mettler Toledo TGA/DSC 3+</i>	36
<i>Slika 25: HotDisk TPS 1500 [23]</i>	37
<i>Slika 26: Atos CS 5M [25]</i>	38
<i>Slika 27: Primer pomerjenega zobnika z Atos-om</i>	38
<i>Slika 28: Primer grafa napetost (MPa) – raztezek (%) nateznega testa vzorca POM ekstrudirani</i>	39
<i>Slika 29: Moduli elastičnosti pri sobni temperaturi</i>	40
<i>Slika 30: Natezne trdnosti pri sobni temperaturi</i>	41
<i>Slika 31: Raztezki pri natezni trdnosti pri sobni temperaturi</i>	42
<i>Slika 32: Natezni modul elastičnosti v odvisnosti od temperature</i>	43
<i>Slika 33: Natezna trdnost v odvisnosti od temperature</i>	43
<i>Slika 34: Raztezek pri pretrgu v odvisnosti od temperature</i>	44
<i>Slika 35: Primer grafa napetost (MPa) – raztezek (%) upogibnega testa vzorca POM ekstrudirani</i>	45
<i>Slika 36: Rezultati upogibnega modula elastičnosti</i>	46
<i>Slika 37: Upogibna trdnost kompozitov</i>	46
<i>Slika 38: Primer DMA meritve za vzorec POM ekstrudirani</i>	48
<i>Slika 39: Prvo ohlajanje</i>	49

<i>Slika 40: Drugo segrevanje</i>	<i>50</i>
<i>Slika 41: Primerjava stopenj kristaliničnosti materialov in površin prototipov</i>	<i>52</i>
<i>Slika 42: TGA referenčnih vzorcev</i>	<i>55</i>
<i>Slika 43: TGA kompozitov s PTFE</i>	<i>55</i>
<i>Slika 44: TGA kompozitov brez PTFE</i>	<i>56</i>
<i>Slika 45: Toplotna prevodnost</i>	<i>57</i>

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Primerjava lastnosti vlaken [9]	13
Tabela 2: Vzorci in njihova sestava	20
Tabela 3: Parametri simulacij.....	22
Tabela 4: Parametri brizganja	25
Tabela 5: Parametri brizganja	26
Tabela 6: Parametri stiskanja	27
Tabela 7: Parametri brizganja zobnikov nabrizganih z uporabo variotherma.....	29
Tabela 8: Rezultati udarne žilavosti	47
Tabela 9: Rezultati dinamičnega modula elastičnosti	49
Tabela 10: Rezultati prvega ohlajanja.....	50
Tabela 11: Rezultati drugega segrevanja	51
Tabela 12: Stopnje kristaliničnosti prototipov	51
Tabela 13: Stopnje kristaliničnosti zobnikov nabrizganih s klasičnim brizganjem z različnimi parametri.....	53
Tabela 14: Stopnje kristaliničnosti zobnikov nabrizganih s stiskanjem in referenčni vzorec nabrizgan s klasičnim brizganjem.....	54
Tabela 15: Stopnje kristaliničnosti vzorcev nabrizganih z variothermom	54
Tabela 16: Rezultati termogravimetrične analize	57

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

$^{\circ}\text{C}$ - stopinja Celzija
 T_m - temperatura tališča
 rpm^{-1} - obratov na minuto
 mm - milimeter
 s - sekunda
 E_t - modul elastičnosti
 σ_m - natezna trdnost
 ε_m - raztezek pri natezni trdnosti
 ε_b - raztezek pri pretrgu
 E_f - upogibni modul elastičnosti
 σ_{fm} - upogibna trdnost
 ε_{fm} - raztezek pri upogibni trdnosti
 Hz - Hertz
 c_p - toplotna kapaciteta
 T_g - temperatura steklastega prehoda
 mL - mililiter
 K - kelvin
 mW - milivat

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

POM - polioksimetilen

PA - poliamid

PTFE - poli tetrafluoro etilen

HDT - temperatura držanja oblike

LDPE - polietilen nizke gostote

HDPE - polietilen visoke gostote

PP - polipropilen

PEEK - polieter-eter-ketoni

DOE - dizajn eksperimenta