



**RADA NAUKOWA DYSZYPLINY
INŻYNIERIA MECHANICZNA**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Bartosz Nowinka

**KSZTAŁTOWANIE STRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW
NA OSNOWIE POLIAMIDU W PROCESIE MIKROPORUJĄCEGO
WTRYSKIWANIA**

***FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITES
BASED ON POLYAMIDE MATRIX IN MICROCELLULAR INJECTION
MOLDING PROCESS***

**DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE
DYSZYPLINA: INŻYNIERIA MECHANICZNA**

PROMOTOR PRACY

**dr hab. inż. Dariusz Sykutera, prof. PBŚ
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich**

PROMOTOR POMOCNICZY

**dr inż. Piotr Szewczykowski
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich**

Bydgoszcz, 2024

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania Promotorowi, Panu dr hab. inż. Dariuszowi Sykuterze, prof. PBS za wyrozumiałość i wsparcie, a także czas poświęcony mi podczas realizacji rozprawy doktorskiej. Dziękuję również Promotorowi Pomocniczemu, dr inż. Piotrowi Szewczykowskemu za pomoc i cenne wskazówki, a w szczególności za okazane wsparcie przy badaniach z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego.

Dziękuję Panu prof. dr hab. inż. Markowi Bielińskiemu za wsparcie i cenne wskazówki, udzielone podczas redagowania rozprawy.

Podziękowania składam również Panu Markowi Grabowskiemu, prezesowi firmy GRAFORM za umożliwienie przeprowadzenia eksperymentu w warunkach przemysłowych.

Dziękuję Panu prof. dr hab. inż. Stanisławowi Mrozińskiemu za możliwość przeprowadzenia statycznej próby rozciągania w Laboratorium Badań Materiałów i Konstrukcji Politechniki Bydgoskiej, a także mgr inż. Zbigniewowi Lisowi za pomoc w realizacji tych badań.

Dziękuję również kolegom z Katedry Techniki Wytwarzania, którzy w razie potrzeby zawsze służyli pomocą.

SPIS TREŚCI

1. ANALIZA LITERATURY I STANU WIEDZY	6
1.1. WPROWADZENIE	6
1.2. WTRYSKIWANIE TWORZYW TERMOPLASTYCZNYCH.....	9
1.2.1. Materiały termoplastyczne i ich przetwórstwo.....	9
1.2.2. Parametry procesu wtryskiwania.....	16
1.2.3. Wady wyprasek wtryskowych	23
1.2.4. Ograniczenia konstrukcyjne wyprasek wtryskowych.....	31
1.3. ODMIANY PROCESU WTRYSKIWANIA WYPRASEK O OBNIŻONEJ GĘSTOŚCI POZORNEJ.....	33
1.3.1. Wtryskiwanie wspomagane gazem	33
1.3.2. Wtryskiwanie wspomagane wodą	35
1.3.3. Porowanie chemiczne	35
1.3.4. Porowanie fizyczne	37
1.3.5. Współwtryskiwanie	40
1.4. WŁAŚCIWOŚCI WYPRASEK POROWANYCH FIZYCZNIE ...	41
1.4.1. Czynniki wpływające na strukturę materiałów porowatych ...	41
1.4.2. Właściwości wyprasek polimerowo-gazowych	45
1.5. PODSUMOWANIE ANALIZY STANU WIEDZY	46
2. CEL, ZAKRES PRACY I HIPOTEZA.....	49
2.1.1. Hipoteza.....	49
2.1.2. Cele naukowe pracy.....	49
2.1.3. Zakres pracy	49
3. BADANIA WSTĘPNE.....	52
3.1. CEL BADAŃ WSTĘPNYCH	52
3.2. METODYKA BADAŃ WSTĘPNYCH	52
3.2.1. Wytwarzanie wstępnych próbek przy użyciu technologii wtryskiwania mikroporującego	52
3.2.2. Ocena wielkości porów gazowych w próbkach wstępnych	54

3.2.3.	Weryfikacja dostępnych modeli matematycznych rozrostu porów gazowych w procesie wtryskiwania mikroporującego, pod kątem wielkości uzyskanych porów gazowych	55
3.2.4.	Dobór stałych i zmiennych parametrów procesowych przy wsparciu symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego	56
3.3.	WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH.....	57
3.3.1.	Analiza porównawcza dostępnych modeli matematycznych rozrostu porów gazowych	57
3.3.2.	Dobór stałych i zmiennych parametrów procesowych przy wsparciu symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego	63
4.	BADANIA GŁÓWNE.....	68
4.1.	METODYKA BADAŃ.....	68
4.1.1.	Wytwarzanie próbek badawczych w technologii wtryskiwania mikroporującego	68
4.1.2.	Ocena wpływu parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na orientację włókien szklanych.....	69
4.1.3.	Pomiar skurczu przetwórczego	70
4.1.4.	Statyczna próba rozciągania.....	71
4.1.5.	Badanie udarności	72
4.1.6.	Badanie twardości	74
4.1.7.	Badanie gęstości pozornej.....	75
4.1.8.	Odniesienie właściwości mechanicznych kompozytów PA66GF30 do ich gęstości pozornej.....	75
4.1.9.	Ocena wielkości i rozmieszczenia porów gazowych.....	77
4.1.10.	Analiza statystyczna	78
4.2.	WYNIKI BADAŃ	79
4.2.1.	Ocena wpływu parametrów procesu MIM na orientację włókien szklanych w wypraskach PA66GF30	79
4.2.2.	Wpływ zmiennych parametrów procesowych na skurcz pierwotny grubościennych wyprasek porowatych.....	84
4.2.3.	Oznaczenie właściwości wytrzymałościowych wyprasek porowatych PA66GF30 w próbie statycznego rozciągania.....	86
4.2.4.	Udarność grubościennych wyprasek porowatych	95

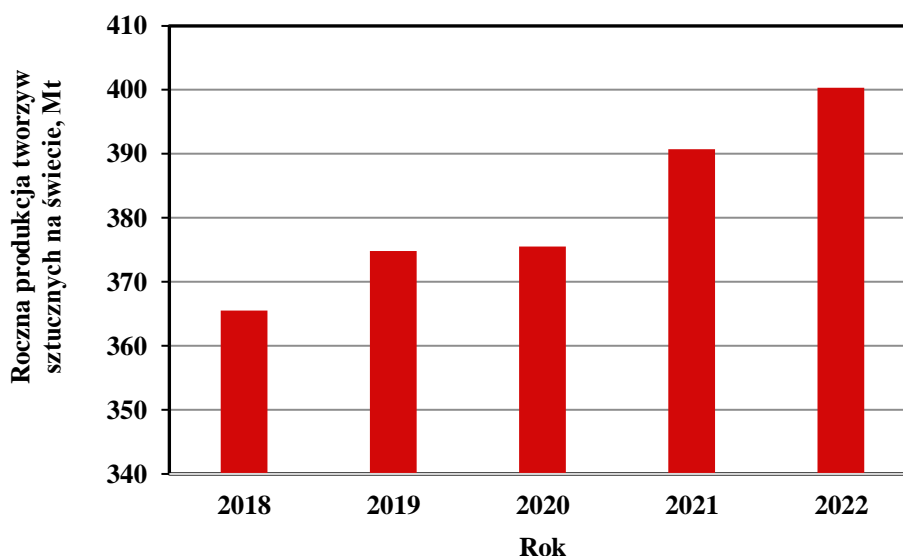
4.2.5.	Twardość grubościennych wyprasek porowatych.....	101
4.2.6.	Gęstość pozorna grubościennych wyprasek porowatych.....	105
4.2.7.	Właściwości mechaniczne grubościennych wyprasek porowatych w odniesieniu do ich gęstości	108
4.2.8.	Analiza mikroporowatej struktury kompozytów PA66GF30, wytworzonych metodą MIM	124
5.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	144
5.1.	PODSUMOWANIE.....	144
5.2.	WNIOSKI	146
5.3.	KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ.....	149
	SPIS LITERATURY	150
	STRESZCZENIE	158
	ABSTRACT	160

1. ANALIZA LITERATURY I STANU WIEDZY

1.1. WPROWADZENIE

Według danych zebranych przez U.S. Energy Information Administration (EIA), przy obecnym, rocznym zużyciu ropy naftowej, jej złoża ulegną wyczerpaniu w roku 2063 [37]. Duże zapotrzebowanie na wydobycie i rafinację ropy naftowej wynika przede wszystkim ze zużycia paliw ciekłych w transporcie, ale także z potrzeby pozyskiwania półproduktów do procesu wytwarzania polimerów [93, 95].

Światowa produkcja tworzyw polimerowych, wyrażona w masie przetworzonego materiału wyniosła ponad 400 Mt w roku 2022. W roku 2018 wartość ta wynosiła 365,5 Mt, co oznacza wzrost globalnej ilości przetwarzanego tworzywa o około 9,52% w okresie 4 lat (rys. 1) [82, 83]. Należy zauważyć, iż przyrost produkcji tworzyw jest stabilny, odnotowując coroczne wzrosty na przestrzeni ostatnich lat. Spośród masy tworzyw przetwarzanych w roku 2022, niecałe 10% tych materiałów stanowiły regranulaty, otrzymane w procesach recyklingu produktów użytkowych, a pozostałe 90% to surowce pierwotne, będące w większości produktem przeróbki ropy naftowej [83].



Rys. 1. Roczna, globalna produkcja tworzyw sztucznych, analizowana w latach 2018-2022. Opracowanie własne na podstawie danych Plastics Europe [82, 83]

W związku z powyższym, poszukuje się rozwiązań, pozwalających na ograniczenie zużycia produktów ropopochodnych. Dodatkowo, obniżenie zużycia paliw ciekłych pochodzenia kopalnego spowoduje obniżenie globalnej emisji dwutlenku węgla, co jest zgodne z obecnymi celami klimatycznymi Unii Europejskiej [14].

Jednym z kierunków pozwalających na jednoczesne obniżenie zużycia zarówno paliw ciekłych, jak i tworzyw sztucznych jest zastąpienie elementów pojazdów wykonywanych dotychczas z litych tworzyw termoplastycznych, kompozytami o złożonej strukturze hybrydowej, w których jeden z użytych materiałów charakteryzuje się niższą gęstością od pozostałych. Zabieg ten pozwala na znaczące obniżenie masy pojazdu, co bezpośrednio przekłada się na zmniejszenie zużycia paliwa. Przykładem takich materiałów są tworzywa porowate, gdzie oprócz tworzywa termoplastycznego, którego gęstość mieści się najczęściej w zakresie od 900 do 1500 kg/m³ [2], w strukturze znajdują się pory gazowe o gęstości zbliżonej do 1 kg/m³ [90]. Według jednej z najważniejszych zasad technologiczności w projektowaniu wyprasek z tworzyw termoplastycznych, grubość ich ścian nie powinna być większa niż 4 mm. Wynika to z faktu, że w trakcie przejść tych materiałów ze stanu stałego (twardego) wymuszonej elastyczności do stanu lepkopłynnego obserwuje się efekt wzrostu objętości stopu na skutek rozszerzalności cieplnej, natomiast procesowi ochładzania stopionego materiału w formie wtryskowej towarzyszy skurcz objętościowy. Jest on zwłaszcza istotny dla tworzyw częściowo krystalicznych, gdyż w czasie przetwórstwa, w trakcie uplastyczniania granulatu w układzie uplastyczniającym maszyny, dochodzi do stopienia fazy krystalicznej (wzrost objętości właściwej), a podczas krzepnięcia wypraski do tworzenia i rozrostu fazy regularnej (krystalitów i sferolitów). Dodatkowym ograniczeniem w projektowaniu i przetwórstwie jest możliwość wystąpienia anizotropii skurczowej w objętości wypraski, co wiąże się z wystąpieniem wad w postaci jej deformacji i wypaczeń [108]. Jednym ze sposobów na zmniejszenie znaczenia lub eliminację tych ograniczeń jest modyfikacja technologii wtryskiwania, zmierzająca do wytworzenia wyprasek o strukturze polimerowo-gazowej [134]. Znaną praktyką jest stosowanie w procesie wtryskiwania gazu lub wody w celu wytworzenia wyprasek wewnątrz pustych. Skutecznym sposobem jest także zastosowanie poroforów chemicznych lub gazu obojętnego, co w efekcie prowadzi do wytworzenia porów gazowych w objętości wypraski. Dzięki procesowi wtryskiwania porującego lub mikroporującego można otrzymać wytwory o obniżonej gęstości [134].

Znanym tworzywem termoplastycznym, stosowanym w przemyśle motoryzacyjnym jest poliamid 6 (PA6) oraz 66 (PA66), zwykle modyfikowane krótkimi włóknami szklanymi [2]. Dzięki tym zabiegom, PA66 jest jednym z najczęściej stosowanych termoplastycznych materiałów konstrukcyjnych, ponieważ charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, odpornością chemiczną oraz termiczną [103]. Ciągły postęp w zakresie modyfikacji poliamidu powoduje, że staje się on tworzywem termoplastycznym, zastępującym elementy konstrukcyjne w budowie samochodów oraz samolotów, które dotychczas produkowane były ze stali i aluminium [2, 10]. Odporność termiczna tego materiału (nawet 130 stopni przy długotrwałym użytkowaniu) sprawia, że może on być stosowany w częściach samochodowych narażonych na wysokie temperatury, takich jak: części układu chłodzenia silnika, miski olejowe,

pokrywy zaworów, pokrywy rozrządu, kolektory dolotowe oraz wiele innych [2, 10, 19, 80]. Zastosowanie technologii wtryskiwania mikroporującego w wytwarzaniu elementów z PA 66 lub PA6, pozwala na uzyskanie wyprasek o zmniejszonej gęstości i zadowalających właściwościach mechanicznych, co stanowi atrakcyjną alternatywę dla konwencjonalnych metod wtryskiwania [20, 112, 114].

Porowate tworzywa sztuczne są obiektem badań wielu zespołów naukowych z całego świata od wielu lat, jednak nierozwiązanym problemem pozostaje drastyczny spadek właściwości mechanicznych materiału na skutek zamknięcia w jego strukturze porów gazowych. Związane to jest z tzw. "efektem karbu", który przyspiesza inicjację i propagację pęknięcia w materiale na skutek oddziałujących na niego sił. Dąży się do zminimalizowania tego efektu poprzez dobór odpowiedniego zestawu parametrów w procesie wytwarzania, co jednak często jest niewystarczające. Procesy wytwarzania materiałów tego typu są skomplikowane, a liczba zmiennych wpływających na strukturę i właściwości wyrobu końcowego jest bardzo znacząca. W związku z tym, proces wtryskiwania mikroporującego jest stosowany w przemyśle do wytwarzania wyprasek o stosunkowo dużych gabarytach i niewielkich grubościach ścian w zakresie od 2 do 3 mm. Dostępne modele matematyczne, dotyczące rozrostu porów gazowych w stopie polimerowym nie są w stanie w precyzyjny sposób przewidywać struktury i właściwości takich materiałów [72].

W badaniach naukowych opublikowanych dotychczas w zakresie wtryskiwania mikroporującego, wytwarzano wypraski o niewielkich rozmiarach i standardowej grubości ścianki, tj. 1-4 mm [9, 46, 47, 63, 117, 123, 125, 139]. Gómez-Monterde z zespołem badał właściwości wyprasek porowatych o grubości 5 mm, wykonanych z polipropylenu napełnionego włóknem szklanym [27]. Zespół Zhao zajmował się wypraskami z nienapełnionego polipropylenu o grubości równej 6 mm, jednak skupiał się głównie na metodach charakteryzowania struktury porowatej [141]. Wu z zespołem zajmował się wypraskami z termoplastycznego poliuretanu o grubości 11 mm. Wypraski o największej grubości ścianki badał Hou z zespołem, który podjął temat mikroporującego wtryskiwania polipropylenu. Badane przez niego wypraski charakteryzowały się grubością ścianki na poziomie 15 mm. Prace dotyczące wtryskiwania mikroporującego, opublikowane w literaturze naukowej dotyczą opisu efektów porowania głównie dla wyprasek z napełnionego i nienapełnionego polipropylenu [27, 30, 36, 46, 47, 52, 63, 64, 71, 117, 125, 139]. Część publikacji dotyczy poliwęglanu [9], mieszaniny poliwęglanu i akrylonitrylu butadienu styrenu [116], termoplastycznych elastomerów [131, 132], polioksymetylenu [20, 144], polilaktydu [123]. Spośród publikacji dotyczących poliamidów można wyróżnić pracę zespołu Wanga [127], który zbadał wpływ parametrów procesowych, takich jak prędkość wtrysku, temperatura stopu i objętość wtrysku na redukcję masy, wytrzymałość na rozciąganie oraz stałą dielektryczną poliamidu 610, napełnionego krótkimi włóknami szklanymi w 30% mas. Warto podkreślić, że autorzy wytwarzali

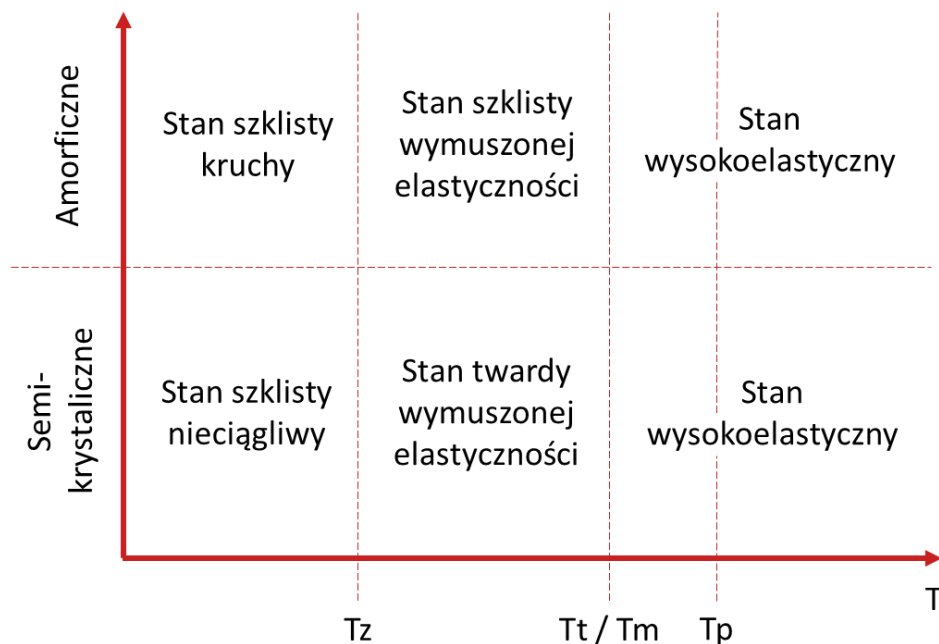
próbki o grubości poniżej 4 mm. Zespół Ryu [101] zajmował się skurczem i deformacjami wyprasek wykonanych z poliamidu 610, zawierającego 18% mas. włókien szklanych oraz napełniacze mineralne w ilości 22% mas. Zespół Fenga [20] zajmował się dokładnością wymiarową kół zębatych wytwarzanych z poliamidu 66 w technologii wtryskiwania mikroporującego, jednakże porównywał jedynie efekty porowania w odniesieniu do wyprasek litych, przy zachowaniu stałych parametrów procesu wtryskiwania.

W związku z przytoczonymi wyżej faktami, istnieje potrzeba dalszych badań w zakresie wytwarzania konstrukcyjnych wyprasek porowatych, zwłaszcza grubościennych, z poliamidu modyfikowanego włóknami krótkimi. Uzyskane zależności pomiędzy parametrami procesu wtryskiwania mikroporującego a strukturą porowatą wyprasek oraz właściwościami mechanicznymi i jakością wyprasek będzie podstawą do jeszcze szerszego stosowania lekkich kompozytów poliamidowych jako elementów konstrukcyjnych dla branży samochodowej.

1.2. WTRYSKIWANIE TWORZYW TERMOPLASTYCZNYCH

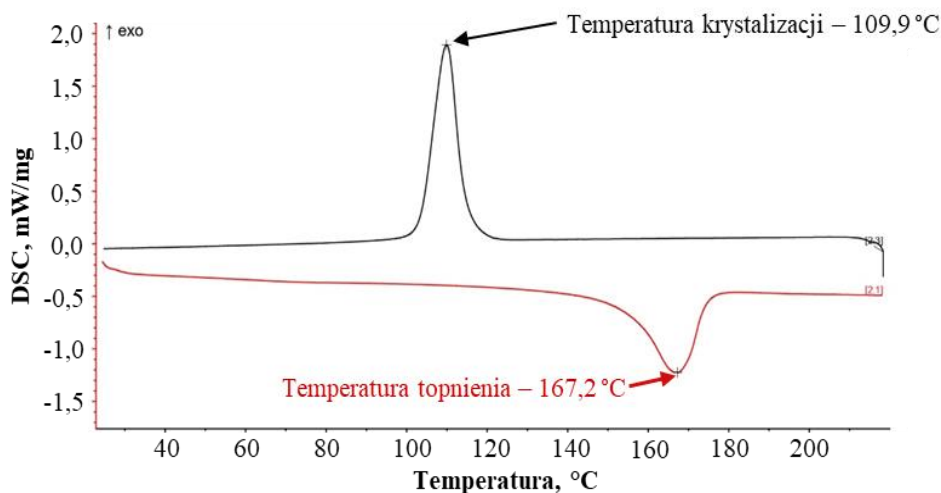
1.2.1. Materiały termoplastyczne i ich przetwórstwo

Cechą, która odróżnia tworzywa termoplastyczne od duroplastów czy elastomerów jest zdolność do wielokrotnej zmiany stanu fizycznego na skutek zmiany temperatury. Stany fizyczne, przyjmowane przez termoplasty różnią się w zależności od struktury molekularnej polimeru, która może przyjmować postać amorficzną (nieuporządkowaną) lub częściowo krystaliczną [26]. Uproszczony schemat możliwych stanów fizycznych polimerów na skutek zmiany temperatury przedstawiono na rysunku 2. Istotną różnicą pomiędzy tworzywami amorficznymi i częściowo krystalicznymi jest obecność w strukturze tych drugich fazy uporządkowanej, która ulega topnieniu po osiągnięciu charakterystycznej wartości temperatury. Topnienie materiału polimerowego jest przemianą endotermiczną, po której następuje skokowy spadek lepkości pozornej tworzywa [24, 129], czyli tarcia wewnętrznego, występującego podczas przepływu. Tym zjawiskom towarzyszy wzrost objętości stopu [103, 120]. W przypadku tworzyw amorficznych nie można wyznaczyć charakterystycznej wartości temperatury topnienia. Z tego powodu, zachowanie tych tworzyw podczas ogrzewania charakteryzuje się są poprzez eksperymentalne oznaczenie temperatury mięknięcia metodą Vicata. Badanie polega na obciążaniu materiału w warunkach jednostajnie wzrastającej temperatury i oznaczeniu wartości temperatury, powyżej której zdefiniowany wgłębnik walcowy o określonym przekroju zagłębi się w próbkę na głębokość 1 mm [89].



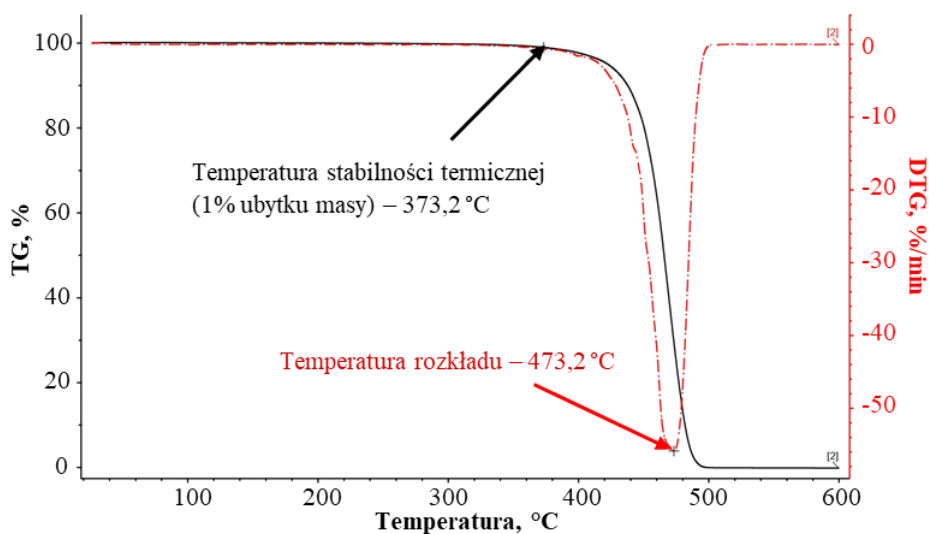
Rys. 2. Stany fizyczne polimerów. T_z – temperatura zeszklenia, T_t – temperatura topnienia (dotyczy tworzyw częściowo krystalicznych), T_m – temperatura mięknięcia, T_p – temperatura przetwórstwa. Opracowanie własne

W przypadku tworzyw częściowo krystalicznych, oznaczanie temperatury topnienia i krystalizacji przeprowadza się najczęściej metodą skaningowej kalometrii różnicowej (DSC) [85, 87]. Metoda ta polega na pomiarze ilości energii cieplnej, która musi zostać dostarczona do komory w celu ogrzania próbki o 1 Kelwin oraz porównania wyniku do energii potrzebnej do uzyskania tego samego efektu dla próbki referencyjnej o znanym cieple właściwym i masie. Na tej podstawie określana jest ilość energii pochłaniana/wydzielana przez badaną próbkę w trakcie jej ogrzewania oraz schładzania. Pozwala to na zarejestrowanie zmian w ilości dostarczanej energii w funkcji temperatury. Na tej podstawie można oznaczyć charakterystyczne maksimum i minimum na krzywej cyklu podczas podgrzewania i schładzania (rys. 3), określające temperaturę przemiany endotermicznej (topnienie fazy krystalicznej) lub egzotermicznej (tworzenie się fazy krystalicznej). Na podstawie krzywych DSC możliwe jest wyznaczenie temperatury topnienia, krystalizacji oraz zeszklenia i odszklenia [85, 86, 87]. Dodatkowo, możliwe jest wyznaczenie entalpii topnienia oraz krystalizacji, co pozwala na określenie ilości energii pochłanianej oraz wydzielanej przez materiał podczas jego przemian fazowych [87].



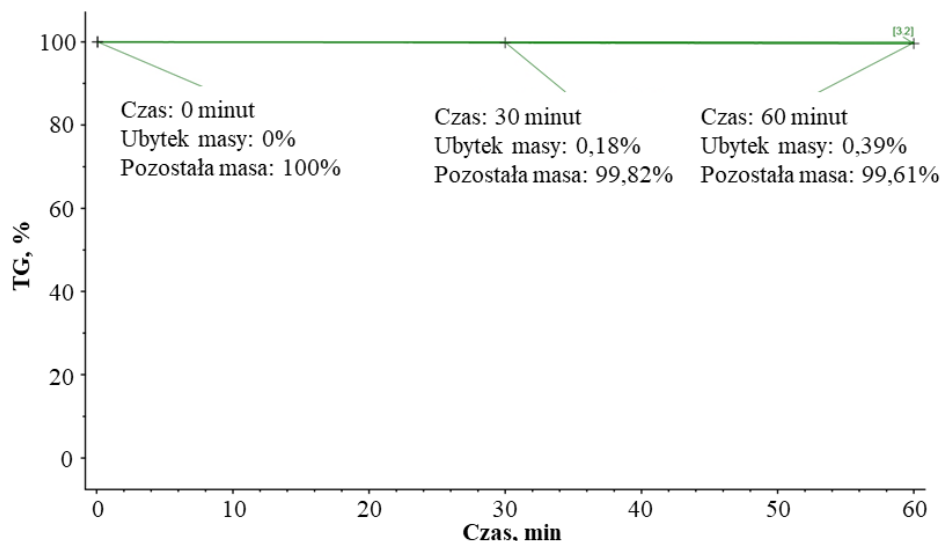
Rys. 3. Przykładowe krzywe DSC dla polipropylenu (czarna – chłodzenie, czerwona – grzanie) z oznaczoną temperaturą topnienia oraz krystalizacji. Opracowanie własne

Temperatura mięknięcia determinuje bezpieczny zakres użytkowania materiału, w którym zachowa on odpowiednią sztywność i nie ulegnie niepożądanym, trwałym odkształceniom plastycznym. Zarówno wartość temperatury mięknięcia jak i topnienia nie są jednak wyznacznikiem pozwalającym na określenie zakresu temperatury przetwórstwa tworzywa polimerowego. Zakres ten w dużej mierze zależy od lepkości pozornej materiału, która maleje wraz ze wzrostem temperatury oraz szybkości ścinania. Materiał musi mieć odpowiednio niską lepkość pozorną, aby możliwe było jego formowanie przy użyciu standardowych technik. Jednakże, górna granica temperatur przetwórstwa jest dyktowana przez skłonność polimeru do degradacji termicznej. Materiały polimerowe charakteryzowane są poprzez temperaturę degradacji, przy której następuje gwałtowny spadek masy [98]. Przykładowe krzywe termogravimetryczne, ukazujące przebieg rozkładu termicznego polipropylenu przedstawiono na rysunku 4. Temperatura degradacji na przykładzie polipropylenu wynosi 473,2 °C. Jest to temperatura, przy której pochodna masy względnej w czasie osiąga minimum lokalne, tzn. ubytek masy jest najbardziej intensywny. Jednakże, temperatura stabilności termicznej, określana jako temperatura, przy której ubytek masy próbki wynosi 1%, wyniosła 373,2 °C. Oznacza to, że rozkład termiczny ma początek w temperaturze o wiele niższej niż temperatura rozkładu, jednak jego intensywność jest znacznie mniejsza.



Rys. 4. Przykładowe krzywe TG dla polipropylenu (czarna – masa względna, czerwona – pochodna masy względnej w czasie) z oznaczoną temperaturą rozkładu oraz stabilności termicznej. Opracowanie własne

Polimery ulegają degradacji również w temperaturze przetwórstwa, a czynnikiem, który na to wpływa jest czas, przez jaki materiał jest utrzymywany w danych warunkach termicznych np. w układzie uplastyczniającym. Tworzywa polimerowe poddawane działaniu nawet stosunkowo małych wartości temperatury mogą ulec degradacji, gdy oddziaływanie to trwa przez długi czas [19]. Zjawisko degradacji termicznej występuje również podczas suszenia materiału, gdy czas suszenia jest zbyt długi. Na rysunku 5 przedstawiono krzywą rozkładu dla polipropylenu w warunkach izotermicznych, przy stałej temperaturze wynoszącej 230 °C, co jest odwzorowaniem standardowej temperatury przetwórstwa dla tego tworzywa. Polipropylen jest uważany za materiał stabilny termicznie. W temperaturze 230 °C ubytek masy wyniósł około 0,4% na godzinę, co nie jest dużą wartością w procesach przetwórstwa surowca pierwotnego. Jednakże, nawet taki stopień rozkładu może mieć znaczenie w kontekście wtórnego przetwarzania regranulatu, który był wcześniej poddawany wielokrotnym obciążeniom termicznym.



Rys. 5. Przykładowa krzywa izotermiczna TG dla polipropylenu w stałej temperaturze 230 °C. Oznaczono ubytek masy po 30 oraz po 60 minutach. Opracowanie własne

Przetwórstwo tworzyw termoplastycznych wymaga dostarczenia materiałowi pewnej ilości energii cieplnej (zgodnie z nastawami procesowymi) oraz nadania mu kształtu przy użyciu odpowiedniego narzędzia, w którym następuje intensywny odbiór energii cieplnej, powodując krzepnięcie wytworu. W przypadku technologii przyrostowych, rolę narzędzia przejmuje precyzyjny układ sterowany numerycznie, o co najmniej 3 stopniach swobody, pozwalający na kształtowanie materiału zgodnie z pożądanym schematem. Przetwórstwo tworzyw częściowo krystalicznych wymaga dostarczenia większej ilości energii cieplnej w celu osiągnięcia tej samej temperatury niż w przypadku tworzyw bezpostaciowych, ze względu na endotermiczne topnienie [67]. Schładzanie polimerów częściowo krystalicznych wiąże się także z potrzebą odebrania większej ilości ciepła niż ma to miejsce w przypadku tworzyw amorficznych [24, 104]. Związane to jest z powstawaniem struktur krystalicznych w budowie polimeru, co jest przemianą egzotermiczną, powodującą wydzielanie się dodatkowego ciepła. Obecność struktury krystalicznej w polimerach wiąże się również z większą zmianą jego objętości podczas topnienia krystalitów oraz podczas krystalizacji w wyniku schładzania. Z tego powodu, tworzywa częściowo krystaliczne cechują się większym skurczem przetwórczym, aniżeli tworzywa bezpostaciowe [22].

Do najważniejszych technologii przetwórstwa tworzyw termoplastycznych zalicza się:

a) wtryskiwanie – proces polegający na cyklicznym wprowadzaniu uplastycznionego tworzywa sztucznego do formy wtryskowej, której geometria gniazda formującego odzwierciedla kształt produktu końcowego. Oprócz

nadania kształtu, forma wtryskowa odpowiada także za odbiór energii cieplnej od materiału, dzięki czemu zostaje on zestalony [129]. Po zestaleniu tworzywa forma wtryskowa jest otwierana, a produkt jest usuwany z jej wnętrza. Czas trwania pojedynczego cyklu w dużej mierze zależy od ilości energii cieplnej, którą należy odebrać od materiału, aby skutecznie go rozformować. Technologia ta pozwala na wytwarzanie elementów o skomplikowanych kształtach, np. zderzaki samochodowe, zabawki, obudowy, opakowania. Proces wtryskiwania pozwala na bardzo szybkie wytwarzanie (nawet kilkadziesiąt wytworów na sekundę) wysokiej jakości elementów, jednakże wymaga on specjalistycznego narzędzia, którego wytworzenie jest kosztowne oraz długotrwałe [15, 137].

b) wytłaczanie - proces o charakterze ciągłym, polegający na jednostajnym podawaniu tworzywa do głowicy wytłaczarskiej, która nadaje kształt przekroju poprzecznego wytwarzanym elementom. Tworzywo, najczęściej w postaci granulatu jest uplastyczniane w układzie uplastyczniającym maszyny, pod wpływem temperatury. Następnie, za pomocą ruchu obrotowego ślimaka, tworzywo jest przemieszczane w kierunku głowicy wytłaczarskiej. Długość produktu uzyskiwanego w tej technologii determinowana jest poprzez moment odcięcia wytłoczyny. Technologia ta pozwala na wytwarzanie elementów o stałym przekroju poprzecznym, np. panele podłogowe, profile okienne, rury, płyty, taśmy. Linia wytłaczarska najczęściej składa się z wytłaczarki, głowicy, urządzenia kalibrującego, układu chłodzenia, zestawu urządzeń do obierania, odcinania i transportowania lub nawijania wytłoczyn [130]. Technologia wytłaczania pozwala na szybkie i stosunkowo tanie wytwarzanie, ale dostosowanie linii produkcyjnej do konkretnego produktu wymaga dużych nakładów finansowych oraz jest czasochłonne [121].

c) termoformowanie – proces cykliczny, w którym materiał wejściowy występuje w postaci arkuszy prostokątnych, wykonanych z tworzyw sztucznych. W przeciwieństwie do technologii wtryskiwania czy wytłaczania, technologia ta wymaga zastosowania półfabrykatu (płyty lub folii), który najczęściej wytwarzany jest w technologii wytłaczania. Arkusz jest podgrzewany powyżej temperatury mięknięcia lub topnienia (odpowiednio dla tworzyw bezpostaciowych i częściowo krystalicznych), aby następnie pod wpływem ciśnienia lub podciśnienia odzwierciedlić kształt odpowiedniej matrycy lub stempla [130]. Technologia ta jest stosowana do produkcji opakowań, tacek do żywności, osłon ochronnych. W celu wytwarzania pożądanego produktu w technologii termoformowania, należy stworzyć odpowiednie narzędzie (stosunkowo proste i tanie w porównaniu do formy wtryskowej), a samo wytworzenie pojedynczego produktu trwa najczęściej poniżej minuty. Znaczącą wadą tej technologii jest wysoki udział odpadów produkcyjnych [53]. Zaletą natomiast jest możliwość stosunkowo taniego wytwarzania elementów wielkogabarytowych, co w technologii wtryskiwania wymagałoby stosowania maszyn o ogromnych siłach zwarcia oraz drogich form wtryskowych.

d) odlewanie rotacyjne – z ang. rotomolding, to proces cykliczny, który polega na obracaniu formy wypełnionej tworzywem termoplastycznym w trzech

płaszczyznach podczas ogrzewania i chłodzenia, w celu rozprowadzenia materiału na podgrzanych powierzchniach formujących. Proces ten pozwala na wytwarzanie elementów o strukturze skorupy, pustych w środku. Technologia rotomoldingu stosowana jest w dużej mierze do produkcji wielkogabarytowych zbiorników oraz kajaków. Formy stosowane w rotomoldingu są stosunkowo tanie i proste w konstrukcji. Proces wytwarzania pojedynczego produktu zazwyczaj jest długotrwały (co najmniej kilka minut), a materiały przeznaczone do odlewania rotacyjnego są kosztowne [73, 130].

e) techniki przyrostowe 3D – w przypadku standardowej metody FDM (z ang. Fused Deposition Modeling), polegającej na wytwarzaniu elementów z materiałów termoplastycznych, technologia ta polega na wytłaczaniu strugi uplastycznionego tworzywa przez dyszę o małej średnicy (najczęściej poniżej 1 mm [16]) podczas zaprogramowanych ruchów układu dysza - platforma robocza w 3 osiach. Materiał nakładany jest warstwowo, na początku układ porusza się w osiach X i Y, dzięki czemu nakładana jest jedna warstwa materiału o stałej grubości. Następnie układ przesuwany jest o zadaną odległość w osi Z i powtarza sekwencję wytwarzania kolejnej warstwy na płaszczyźnie XY. W technologii tej nie są wymagane specjalistyczne narzędzia w celu wytworzenia odpowiedniego produktu, a jedynie model 3D. Dzięki odpowiedniemu oprogramowaniu, przetwarzającemu model 3D na sekwencję ruchów drukarki, możliwe jest wytworzenie produktu w krótkim odstępie czasu od powstania jego koncepcji. Sam proces wytworzenia pojedynczego produktu jest stosunkowo długotrwały i silnie zależy od objętości zawartego w nim materiału [40].

f) wytłaczanie z rozdmuchiwaniem – specjalistyczna odmiana technologii wytłaczania, gdzie wytłoczyna o przekroju rurowym jest szczelnie zamykana w specjalnej formie, a następnie trzpień rozdmuchowy wprowadza powietrze pod ciśnieniem do środka wytłoczyny [75]. Zabieg ten pozwala na uzyskanie elementu pustego w środku w jednym procesie. Technologia ta jest wykorzystywana do wytwarzania butelek, kanistrów, kanałów wentylacyjnych (przemysł motoryzacyjny) czy zbiorników paliwowych [103]. Wytworzenie produktu wymaga skonstruowania odpowiedniej formy rozdmuchowej, przeznaczonej do tego procesu. Cykl wytworzenia jednego produktu w tej technologii trwa standardowo od kilkunastu do kilkudziesięciu sekund. Wadą tego procesu, podobnie jak w przypadku termoformowania, jest duży odpad produkcyjny [99].

Parametrem, który w dużej mierze determinuje podatność materiału na przetwórstwo jest jego lepkość pozorna w zakresie temperatur przetwórstwa. Lepkość pozorna materiału polimerowego zależy nie tylko od jego temperatury, ale także od naprężeń ścinających i szybkości ścinania, zgodnie ze wzorem:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

gdzie:

- η – lepkość pozorna, Pa*s,
- τ – naprężenia ścinające, Pa,

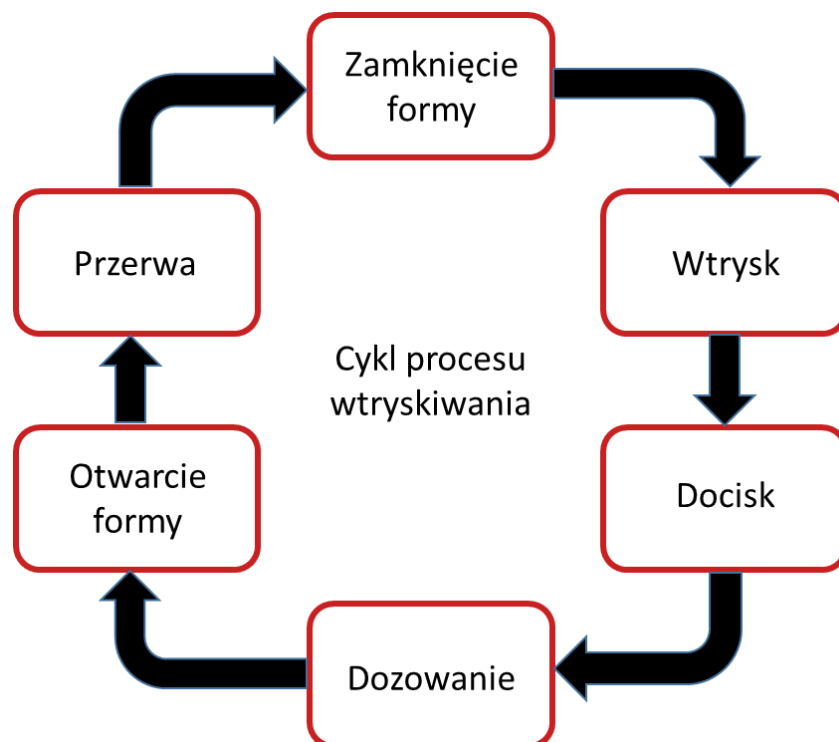
$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, 1/s [76].

Zaawansowanym rozwiązaniem, pozwalającym na pomiar lepkości stopu polimerowego w formie wtryskowej podczas rzeczywistego procesu wytwórczego jest system PRIAMUS [111]. Lepkość pozorna stopu polimerowego może zostać również zmierzona za pomocą reometru kapilarnego, który pozwala na odwzorowanie wysokich szybkości ścinania, występujących w procesach wytłaczania oraz formowania wtryskowego [70]. Jednakże, ze względu na trudności w pomiarze naprężeń ścinających, w przemyśle przetwórczym stosowany jest uproszczony parametr w postaci wskaźnika szybkości płynięcia (ang. Melt Flow Index, MFI). Wyznaczanie tego parametru zostało znormalizowane i opisane w normie ISO 1133 [84]. Badanie wskaźnika szybkości płynięcia rozpoczyna się od umieszczenia surowca w cylindrze pomiarowym o określonych rozmiarach. Podczas napełniania cylindra, materiał jest ubijany, a następnie ogrzewany przez określony czas (zazwyczaj 5 minut). Po nagraniu, materiał jest wytłaczany za pomocą tłoka pod obciążeniem, dobieranym do badanego materiału. Tworzywo jest wytłaczane przez dyszę o średnicy otworu równej 2,095 mm oraz mierzony jest przepływ tworzywa w określonych odstępach czasowych. Zazwyczaj wytłoczyna jest odcinana co dany odstęp czasowy, a następnie odcinki pomiarowe są ważone. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia wyrażany jest w gramach na 10 minut, oznacza to masę tworzywa, która zostałaby przetłoczona przez dyszę pomiarową w czasie 10 minut. Z reguły pomiar trwa krócej, a na podstawie znanej masy i czasu badania oblicza się wynik pomiaru. Zamiast pomiaru masy możliwy jest pomiar przemieszczenia tłoka, na podstawie którego wyznaczany jest objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia, wyznaczany w $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

1.2.2. Parametry procesu wtryskiwania

Standardowym założeniem procesu wtryskiwania jest uzyskanie uplastycznionego, odgazowanego stopu polimerowego, który jest wtryskiwany pod ciśnieniem do gniazda formującego formy wtryskowej, aby następnie zostać schłodzonym do odpowiednio niskiej temperatury, pozwalającej na usunięcie go z formy wtryskowej. Przyjęto, że proces ten składa się z 6 podstawowych faz (rys. 6) [39]. Każda faza ma określone zadanie w cyklu produkcyjnym. Zamknięcie formy przygotowuje narzędzie do wprowadzenia precyzyjnej dozy tworzywa do gniazda formującego. Podczas fazy wtrysku dana objętość materiału jest wprowadzana do formy wtryskowej, w której matryca i stempel decydują o końcowym kształcie wytworu. Podczas fazy docisku, w sposób długotrwały dozuje się statycznie kolejne objętości stopu do części rdzeniowej, dzięki czemu redukuje się efekty skurczu objętościowego tworzywa podczas jego krzepnięcia w gnieździe formującym. Zachodzące w wyprasce zmiany strukturalne są przyczyną wzrostu jej gęstości, któremu towarzyszy zmniejszenie objętości właściwej. Faza dozowania odpowiada za homogenizację oraz uplastycznienie stopu oraz przemieszczenie się zadanej objętości materiału przed

czoło ślimaka. W tym samym czasie, w zamkniętym narzędziu przetwórczym trwa faza chłodzenia wytworu. Otwarcie formy pozwala na usunięcie wypraski z gniazda formującego. Faza przerwy najczęściej ma za zadanie umożliwienie robotowi lub operatorowi maszyny odebrania wypraski z gniazda formującego.



Rys. 6. Uproszczony schemat faz procesu wtryskiwania tworzyw termoplastycznych (opracowanie własne) [69]

Każda z faz realizowana jest poprzez pracę odpowiednich układów maszyny wtryskowej. Standardowa wtryskarka składa się z następujących układów [23, 75, 77, 130, 137]:

a) układ uplastyczniający - rolą tego układu jest uplastycznienie, homogenizacja oraz odgazowanie tworzywa polimerowego, a także zadozowanie odpowiedniej ilości tworzywa w odniesieniu do objętości wytwarzanego elementu i wprowadzenie stopu polimerowego do formy wtryskowej [23, 75, 77, 130, 137]. Początkowo układ składał się z ogrzewanego cylindra i tłoka. Rozwiązanie takie nie zapewnia jednak odpowiedniej homogenizacji i odgazowania tworzywa, dlatego tłok został zastąpiony ślimakiem, którego czoło wyposażone jest w zawór zwrotny [130]. Ślimak jest zdolny zarówno do ruchu obrotowego jak i posuwisto-zwrotnego. Dzięki takiemu rozwiązaniu ślimak pełni rolę elementu odpowiedzialnego za dozowanie tworzywa, a podczas fazy wtrysku przyjmuje funkcję tłoka. Układ uplastyczniający realizuje fazę wtrysku,

docisku oraz dozowania. Dobierając odpowiednią geometrię ślimaka (stosunek długość/średnica (L/D), głębokość zwojów, strefy mieszające) dostosowuje się układ uplastyczniający do konkretnego materiału. Najważniejszymi cechami układu uplastyczniającego są: średnica ślimaka, stosunek L/D, objętość skokowa, maksymalna prędkość liniowa, maksymalne ciśnienie wtrysku [23, 77]

b) układ zamykania formy - układ ten ma za zadanie umożliwienie zamykania oraz otwierania formy wtryskowej, a także najczęściej usunięcie wypraski z gniazda formującego. Dodatkowo, po zamknięciu formy wtryskowej, układ narzędziowy musi zapewnić wysoką siłę zamknięcia narzędzia, która zapobiegnie otwarciu formy na skutek ciśnienia powstającego wewnątrz gniazda formującego podczas wtrysku tworzywa [23, 75, 77, 130, 137]. Układ ten jest głównie charakteryzowany poprzez maksymalną siłę zamykania (zwarcia) formy. Przy bardzo krótkich cyklach istotna może być również prędkość otwierania i zamykania formy, a także prędkość wyrzutnika, odpowiedzialnego za usuwanie wyprasek z gniazda formującego.

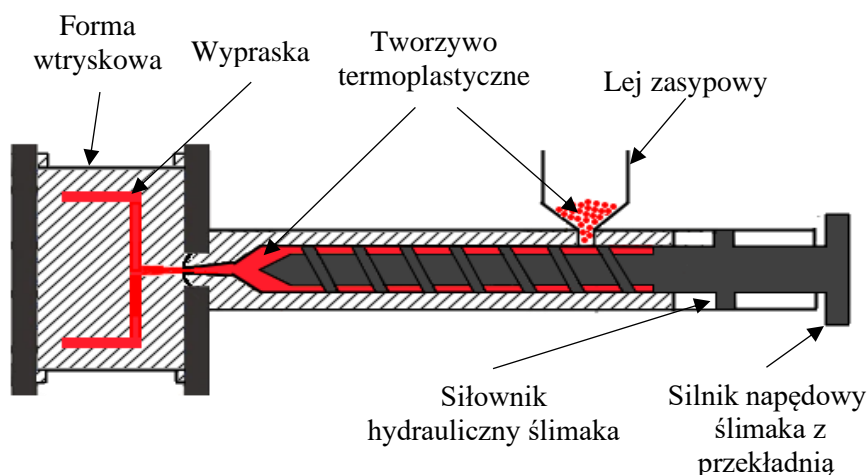
c) układ napędowy – w zależności od rodzaju zastosowanych napędów, które mogą mieć charakter hydrauliczny, elektryczny lub hybrydowy, układ ten może składać się z pompy hydraulicznej i elementów wykonawczych, zasilanych olejem hydraulicznym lub z siłowników i silników elektrycznych. Układ ten odpowiada za napędzanie ruchu obrotowego oraz posuwisto-zwrotnego ślimaka, dojazdu oraz odjazdu układu uplastyczniającego, ruchów zamykania i otwierania formy wtryskowej oraz ruchów wyrzutnika [39, 77].

d) układ sterowania – odpowiada za pomiar oraz przetwarzanie sygnałów pochodzących z czujników temperatury, ciśnienia, siły, przemieszczenia, położenia oraz sterowanie elementami wykonawczymi w celu utrzymania parametrów nastawnych na zadanym poziomie [23, 75, 77, 130, 137].

Dodatkowo, wtryskarka może być wyposażona w układ chłodzenia formy, składający się najczęściej z urządzenia termostatującego oraz agregatu chłodniczego, a także w układ odbierania wyprasek z formy w postaci robota, cobota lub manipulatora, wyposażonych w ramię zdolne chwycić wypraskę i przenieść ją we wskazane położenie.

Wtryskarki można podzielić w zależności od zastosowanych rodzajów napędów na hydrauliczne, elektryczne oraz hybrydowe [49]. Wtryskarka hydrauliczna wyposażona jest w pompę, rozdzielacz, siłowniki oraz silniki hydrauliczne, które odpowiedzialne są za wszystkie ruchy realizowane przez układy maszyny. W przypadku wtryskarek elektrycznych, układ hydrauliczny zastępowany jest silnikami oraz siłownikami elektrycznymi co znacząco zwiększa precyzję pracy maszyny oraz redukuje generowany hałas [92]. Jednakże, wtryskarki elektryczne są znacznie droższe od hydraulicznych. W przypadku wtryskarek hybrydowych, część ruchów wykonywana jest przez elektryczne elementy wykonawcze, a część przez hydrauliczne. Rozwiązanie takie pozwala znaleźć złoty środek pomiędzy precyzją maszyny, a jej kosztem, hałasem i zużyciem energii [119]. Zaletą napędów hydraulicznych jest niższy koszt wykonania, natomiast wadą jest konieczność nagrzewania oleju

hydraulicznego przed rozpoczęciem cyklu produkcyjnego oraz stosunkowo niska precyzja wykonywanych ruchów. Napędy elektryczne cechują się wysoką precyzją ruchów, małym poziomem hałasu, ale koszt ich wykonania jest znacznie wyższy [49]. Ideowy schemat działania wtryskarki przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat ideowy wtryskarki hybrydowej, wyposażonej w silnik elektryczny do realizacji ruchu obrotowego ślimaka oraz siłownik hydrauliczny do wykonywania ruchu liniowego ślimaka (opracowanie własne)

Uzyskanie wypraski wolnej od wad technologicznych wymaga dobrania szeregu nastaw procesowych pod kątem przetwarzanego materiału, geometrii wytwarzanego elementu oraz wymagań odbiorcy końcowego. Dodatkowo, dąży się do uzyskania możliwie niskiego czasu cyklu, co przekłada się na obniżenie kosztów produkcji. Do najistotniejszych parametrów procesowych, mających znaczący wpływ na proces należą:

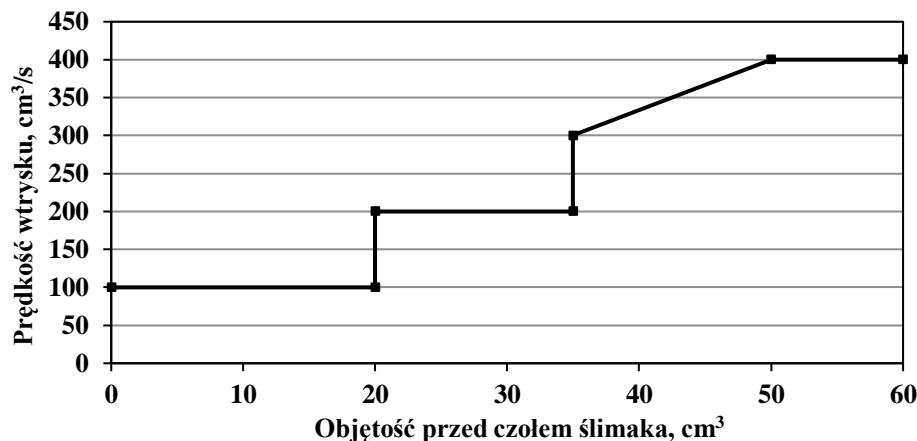
a) temperatura układu uplastyczniania – dobór temperatury poszczególnych stref układu uplastyczniania zależy przede wszystkim od przetwarzanego materiału. Z reguły stosuje się rosnący profil temperatury, przy czym najniższa wartość temperatury występuje w obszarze leja zasypowego, następnie stopniowo rośnie, aż do uzyskania maksimum w obszarze dyszy wtryskowej [137]. Stopniowanie temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego ma na celu zapobieganie degradacji materiału oraz przedłużenie czasu pracy wtryskarki. Profil temperatury musi być tak dobrany, aby tworzywo uległo pełnemu uplastycznieniu i homogenizacji przed dotarciem do strefy dozowania ślimaka oraz aby dozowana objętość tworzywa przed czołem ślimaka osiągnęła pożądaną i stałą temperaturę po fazie dozowania. Temperatura przetwórstwa jest parametrem pozwalającym na modyfikację lepkości przetwarzanego materiału, co ma duże znaczenie w kontekście jakości wypełniania gniazda formującego, a także panującego w nim ciśnienia podczas

realizacji fazy wtrysku [129]. Na wartość temperatury stopu polimerowego, obok profilu temperatury, duży wpływ mają siły tarcia występujące podczas ruchu obrotowego ślimaka, a także podczas realizacji fazy wtrysku [137]. Wartość generowanego przez tarcie ciepła zależy od prędkości obwodowej ślimaka, ciśnienia uplastyczniania, lepkości tworzywa, a także od cech geometrycznych ślimaka [5].

b) temperatura formy wtryskowej – właściwym parametrem nastawnym w tym przypadku jest temperatura medium chłodzącego, przepływającego przez kanały chłodząco-ogrzewające formy wtryskowej. Gniazdo formujące przyjmuje temperaturę równowagi termodynamicznej, na którą wpływa zarówno temperatura medium chłodzącego jak i czynniki zewnętrzne, np. temperatura otoczenia [5, 13]. W automatycznym cyklu pracy, gniazdo formujące przez większość czasu ma kontakt z gorącym tworzywem, odbierając od niego energię cieplną. Temperatura gniazda formującego wynika zatem z temperatury medium chłodzącego, temperatury stopu, rodzaju tworzywa, geometrii wypraski, a przede wszystkim z czasu cyklu i odstępu czasowego pomiędzy usunięciem wypraski z formy wtryskowej a kolejną fazą wtrysku. Utrzymywanie stałej wartości temperatury formy i jej mały rozrzut w gniazdach formujących ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia powtarzalności realizacji cyklu przetwórczego oraz właściwości wyprasek [137]. Możliwe jest to jedynie w automatycznym cyklu pracy po kilkudziesięciu lub nawet kilkuset cyklach produkcyjnych, gdy forma wtryskowa osiągnie stan równowagi termodynamicznej. Zastosowanie odpowiedniej temperatury medium chłodzącego ma bardzo duże znaczenie w kontekście wypełnienia gniazda formującego, stanu powierzchni wyprasek, a przede wszystkim czasu potrzebnego do schłodzenia wypraski do temperatury rozformowania. W przypadku tworzyw częściowo krystalicznych, temperatura formy decyduje o uzyskanym stopniu krystaliczności polimeru, gdyż wpływa na tempo schładzania materiału i jego czas przebywania w warunkach sprzyjających krystalizacji [24, 96]. Wysoka temperatura formy wpływa jednak niekorzystnie na czas cyklu poprzez wydłużenie czasu chłodzenia. Zwykle jest stosowana podczas przetwórstwa tworzyw częściowo krystalicznych lub w produkcji wyprasek o wysokiej jakości. Wytwory uzyskane w takich warunkach charakteryzują się stabilnością wymiarową, większym skurczem pierwotnym i mniejszym wtórnym (po 16 godzinie od usunięcia z formy wtryskowej) oraz mniejszą podatnością na deformacje i naprężenia własne. W przypadku tworzyw częściowo krystalicznych większość właściwości wytrzymałościowych jest lepsza w porównaniu do wyprasek uzyskiwanych w formach zimnych.

c) prędkość wtrysku – wyrażana poprzez prędkość przemieszczania się ślimaka (mm/s) lub po uwzględnieniu średnicy ślimaka, w jednostkach objętości wtryskiwanego stopu polimerowego w określonej jednostce czasu (cm^3/s). Odpowiednio dobrana prędkość wtrysku pozwala na równomierne wypełnianie gniazda formującego, zapewniając stałą prędkość przepływu stopionego tworzywa, która wynika nie tylko z prędkości wtrysku, ale też z pola przekroju wypraski w danym obszarze [137]. Nowoczesne maszyny oferują możliwość

stosowania profilu prędkości, tj. zmiany wartości prędkości w zależności od aktualnego położenia ślimaka (lub pozostałej objętości tworzywa przed czołem ślimaka). Przykładowy profil prędkości wtrysku przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Przykładowy profil prędkości wtrysku przy sterowaniu objętościowym. Opracowanie własne

Optymalnym rozwiązaniem jest dobranie punktów profilu (prędkość wtrysku, objętość przed czołem ślimaka) w taki sposób, aby w miejscu zmiany pola przekroju wypraski dostosować prędkość do nowego pola przekroju (zmiana objętości). Dąży się do tego, aby prędkość wtrysku była możliwie wysoka, ze względu na jej bezpośredni wpływ na czas cyklu. Jednakże, zastosowanie zbyt dużej lub zbyt małej prędkości wtrysku może prowadzić do defektów wyprasek [69], a nawet do uszkodzenia formy wtryskowej (zbyt duża prędkość wtrysku). Należy zaznaczyć, że wzrost prędkości wtrysku powoduje spadek lepkości pozornej stopu w czasie jego przepływu w formie wtryskowej. Ułatwia to wypełnienie gniazd formujących i rozpoczęcie procesu chłodzenia w podobny sposób we wszystkich gniazdach formy wtryskowej.

d) punkt przełączenia z wtrysku na docisk – to precyzyjnie odmierzony czas od rozpoczęcia fazy wtrysku, w którym stopień wypełnienia gniazda stopem polimerowym wynosi około 98-99%. Parametr ten odpowiada bezpośrednio za objętość wtrysku, czyli ilość tworzywa wprowadzanego do formy wtryskowej podczas fazy wtrysku [5, 137]. Wyrażany jest najczęściej poprzez pozycję ślimaka (mm) lub objętość przed czołem ślimaka (cm³). Możliwe jest też przełączenie na docisk po upływie ustalonego czasu od momentu rozpoczęcia fazy wtrysku, po osiągnięciu ustalonego ciśnienia przed czołem ślimaka lub po otrzymaniu sygnału zewnętrznego (np. z czujnika w formie wtryskowej). Dobór odpowiedniego momentu przełączenia fazy wtrysku na fazę docisku wpływa przede wszystkim na stopień wypełnienia gniazda formującego tworzywem [5, 137]. Zbyt późne przełączenie z fazy wtrysku do fazy docisku może prowadzić do nadmiernego wzrostu ciśnienia w formie wtryskowej i generowanie naprężeń

własnych w wyprasce, natomiast zbyt wczesne powoduje niepożądane przejście przez docisk, zadań fazy wtrysku oraz skrócenie realizacji właściwej funkcji niwelowania skurczu objętościowego tworzywa podczas jego krzepnięcia w formie wtryskowej.

e) ciśnienie docisku – ciśnienie przed czołem ślimaka panujące podczas fazy docisku. Dobór optymalnego ciśnienia docisku zapewnia odpowiednie niwelowanie zmian skurczowych materiału [5, 137], ale ma też istotne znaczenie w kontekście naprężeń własnych, występujących w wyprasce po procesie wytwarzania [34]. W celu uniknięcia przepływu wstecznego tworzywa z formy do układu uplastyczniającego, ciśnienie docisku w momencie przełączenia z wtrysku na docisk powinno być zbliżone do ciśnienia wtrysku w momencie przełączenia. Dodatkowo, w przypadku tworzyw amorficznych stosuje się profile ciśnienia docisku, obniżając ciśnienie docisku wraz z czasem jego trwania, aby zminimalizować możliwość generowania w wyprasce naprężeń własnych. Nie jest to konieczne w przypadku tworzyw częściowo krystalicznych, ze względu na znacząco większy skurcz przetwórczy niż ten obserwowany w przypadku tworzyw bezpostaciowych [137].

f) czas docisku – czas trwania fazy docisku. Jeden z głównych czynników wpływających na czas cyklu. Czas docisku, w połączeniu z ciśnieniem docisku w dużej mierze decydują o skurczu przetwórczym, dokładności wymiarowej i deformacji wyprasek. Czas docisku nie powinien być dłuższy niż czas zastygania przewężki. W praktyce, po iteracji zwiększania czasu docisku, wypraskę poddaje się ważeniu, aby określić czy stosowanie większego czasu docisku powoduje wzrost masy wypraski (a w rezultacie spadek skurczu objętościowego) [140].

g) czas chłodzenia – chłodzenie wypraski rozpoczyna się od momentu pierwszego kontaktu stopu polimerowego ze ścianą gniazda formującego narzędzia. Zwykle jednak w programach symulacyjnych i panelach sterujących pracą wtryskarek, czas chłodzenia definiuje się jako czas od zakończenia fazy docisku do rozpoczęcia otwierania formy wtryskowej. Podczas realizacji fazy chłodzenia odbywa się dozowanie granulatu do układu uplastyczniającego. Omawiany parametr decyduje o temperaturze wypraski w momencie jej rozformowania, może więc pośrednio wpływać na jej stopień krystaliczności. Czas chłodzenia musi być na tyle duży, aby wypraska osiągnęła odpowiednią temperaturę rozformowania, zalecaną dla tego typu materiału [77, 137]. Czas ten przyjmuje większe wartości w przypadku tworzyw częściowo krystalicznych, gdyż konstytuowaniu się krystalitów i sferolitów towarzyszy intensywne wydzielanie energii cieplnej przez krzepnący w gnieździe formującym stop polimerowy. Krytycznymi czynnikami wpływającymi na niezbędny czas chłodzenia wypraski są grubość ścianki, temperatura wtryskiwania oraz temperatura formy wtryskowej.

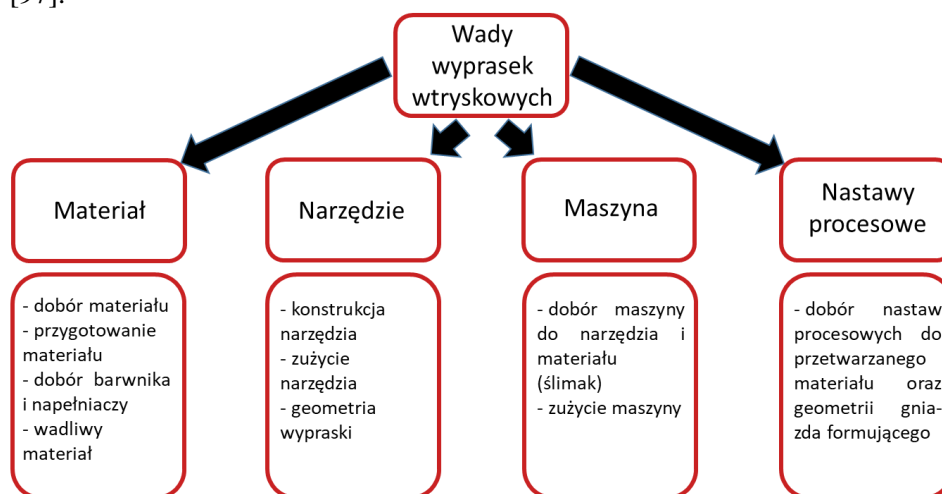
Do parametrów procesowych w mniejszym stopniu wpływających na czas cyklu produkcyjnego czy jakość wyprasek należą: ciśnienie uplastyczniania, prędkość dozowania granulatu, graniczne ciśnienie wtrysku, siła zamykania

formy wtryskowej. W przypadku produkcji szybkobieźnej (czas cyklu zaledwie kilka sekund), w istotny sposób na czas cyklu mogą wpływać również takie parametry jak: prędkość otwierania i zamykania formy, prędkość dojazdu układu uplastyczniającego oraz prędkość ruchów wypychaczy lub czas odbioru wyprasek z przestrzeni roboczej formy wtryskowej.

1.2.3. Wady wyprasek wtryskowych

Jakość wypraski wtryskowej jest determinowana przez szereg parametrów, odpowiadających wymaganiom stawianym, w przypadku produkcji przemysłowej, przez zamawiającego. Zazwyczaj, wypraski powinny cechować się jednorodną strukturą, oczekiwanym stanem powierzchni oraz pożądanymi cechami geometrycznymi, zwłaszcza w obszarze wymiarów tolerowanych. Dodatkowo, w przypadku wyprasek konstrukcyjnych, zwraca się uwagę na właściwości mechaniczne wytworzonych elementów. W przypadku wyprasek barwionych, możliwe jest występowanie wad ukrytych, takich jak jamy skurczowe, które widoczne są dopiero podczas obserwacji przekroju poprzecznego wypraski, a stanowiąc karby wpływają bezpośrednio na obniżenie właściwości mechanicznych wytworu. Element konstrukcyjny charakteryzuje się taką wytrzymałością mechaniczną, jaką osiąga jego najsłabszy fragment (np. z wadą ukrytą).

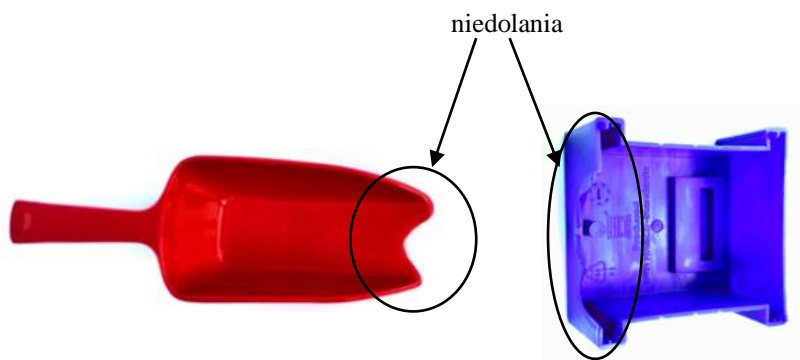
Wadom wyprasek wtryskowych można przypisać konkretną kategorię, ze względu na przyczyny ich występowania. Schemat przedstawiający taki podział wad wyprasek przedstawiono na rysunku 9. Można wyróżnić cztery główne podgrupy występowania wad wyprasek wtryskowych, których źródłem powstawania są: materiał, forma wtryskowa, wtryskarka oraz nastawy procesowe [97].



Rys. 9. Podział wad wyprasek ze względu na przyczynę ich występowania. Opracowanie własne

Do najczęściej występujących wad wyprasek wtryskowych należą:

a) **niedolania** – termin opisujący wypraskę niewypełnioną. Standardowo, objętość gniazda formującego powinna zostać wypełniona przez stop podczas realizacji fazy wtrysku na poziomie 98-99%. Jednakże, zadana wartość objętości wtrysku może zostać zaburzona poprzez inne parametry procesowe, które utrudniają wypełnianie gniazda formującego. Zbyt niska temperatura formy wtryskowej lub stopu polimerowego, a także mała prędkość i długi czas wtrysku mogą powodować zastyganie czoła stopu polimerowego podczas przepływu tworzywa, zwłaszcza przez małe przekroje gniazda formującego, co w rezultacie uniemożliwia jego wypełnienie w zadanej objętości [137]. Podobny efekt może przynieść zbyt mała wartość ciśnienia granicznego wtrysku, która może spowodować zatrzymanie ruchu liniowego ślimaka, po osiągnięciu tej wartości. W przypadku przetwórstwa recyklatów lub materiałów o bardzo dużej lepkości, niewypełnienie gniazda formującego może być spowodowane przez zbyt niskie ciśnienie uplastyczniania lub zbyt wysoką prędkość dozowania, co prowadzi do zapowietrzenia stopu polimerowego. Przyczyną występowania tej wady może być również nieodpowiednia geometria ślimaka uplastyczniającego lub przyjęty profil temperatury w początkowych strefach układu uplastyczniającego. Przykłady niedolanych wyprasek przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Niedolania na przykładzie wyprasek typu łopatkowa do cukru oraz połowa obudowy (złożenie dwóch wyprasek daje pełną obudowę). Opracowanie własne

Powodem występowania niedolań, pochodzącym z nieodpowiedniego doboru maszyny do narzędzia jest promień zaokrąglenia dyszy wtryskowej maszyny oraz tulei wtryskowej narzędzia. Dysza wtryskowa powinna cechować się mniejszym promieniem zaokrąglenia niż tuleja wtryskowa [138]. Jeśli zależność ta nie jest zachowana, może dochodzić do wycieku stopionego tworzywa w płaszczyźnie kontaktu pomiędzy tymi dwoma elementami. Powodem niedolań jest także uszkodzenie zaworu zwrotnego ślimaka w układzie uplastyczniającym, co skutkuje przepływem wstecznym tworzywa podczas realizacji fazy wtrysku. W takim przypadku do formy wtryskowej wtryskuje się mniej stopionego

tworzywa niż objętość zadana. Na powstawanie niedolań ma również wpływ konstrukcja formy wtryskowej i kształt wypraski. Mała grubość ścian wypraski, zbyt małe pole przekroju przewężki, mały rozmiar dyszy gorącokanałowej lub średnica kanałów wtryskowych w naturalny sposób utrudniają przepływ stopu polimerowego zwłaszcza o dużej lepkości. Powodem mogą być również niedrożne lub nieodpowiednie zaprojektowane odpowietrzenia gniazda formującego, które powodują duży opór wewnątrz gniazda formującego podczas jego wypełniania stopionym tworzywem. Niedolania mogą być również spowodowane doбором materiału o zbyt wysokiej lepkości [57].

b) wypływk – za wypływkę uznaje się niepożądaną fragmenty tworzywa będące integralną częścią wypraski, a niebędące odwzorowaniem gniazda formującego. Do powstania wypływek dochodzi, gdy narzędzie jest wyeksploatowane lub gdy następuje uchYLENIE formy wtryskowej w płaszczyźnie podziału [6]. Na rysunku 11 przedstawiono wypraski z wypływkami, których przyczyną powstania było uszkodzenie formy wtryskowej. W tym przypadku źródło obserwowanej wady stanowiło trwałe odkształcenie plastyczne na krawędzi gniazda formującego w części matrycowej narzędzia. Przedstawiono 3 wypraski, z następujących po sobie cykli produkcyjnych. Wypływkę tego typu są powtarzalne, występują w tym samym obszarze wypraski.



Rys. 11. Wypływkę charakterystyczne dla uszkodzonych płyt formujących, na przykładzie wyprasek typu łopatka do cukru, wytworzonych w trzech kolejnych cyklach produkcyjnych. Opracowanie własne

UchYLENIE części formujących formy wtryskowej jest możliwe, gdy generowana przez wtryskarkę zewnętrzna siła zamykania płyt formujących ma mniejszą wartość niż siła działająca równoległe do osi formy, wynikająca z ciśnienia

panującego w gnieździe formującym i pola powierzchni rzutu wypraski na płaszczyznę podziału formy, zgodnie z zależnością:

$$F_z < p_g \times S \quad (2)$$

gdzie:

F_z – siła zamykania formy wtryskowej, N,

p_g – ciśnienie chwilowe panujące w gnieździe formującym, Pa,

S – pole powierzchni rzutu wypraski na płaszczyznę podziału formy, m²

[5].

Przedstawiona nierówność jest prawdziwa w sytuacji, gdy siła zamykania działająca na płyty formujące w układzie narzędziowym wtryskarki jest zbyt mała lub gdy w końcowym etapie fazy wtrysku wytworzono w gnieździe formującym zbyt duże ciśnienie sprężania. Obraz wypraski z niepożądanymi wpływkami, których źródłem powstania były błędnie dobrane parametry procesowe przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Przykładowy obraz cienkościennej wypraski o dużej powierzchni typu łopatka, z wypływką powstałą na skutek zastosowania zbyt dużej objętości wtrysku i ciśnienia sprężania. Opracowanie własne

Pojawienie się zbyt dużego ciśnienia sprężania w gnieździe formującym może być spowodowane źle ustawionym punktem przełączenia z fazy wtrysku na docisk, co w rezultacie prowadzi do wprowadzenia zbyt dużej objętości stopu w fazie wtrysku. Jest to możliwe, ponieważ tworzywa polimerowe w stanie lepkopłynnym redukują swoją objętość wraz ze wzrostem ciśnienia (efekt ściśliwości). Inną przyczyną może być także zbyt wysoka prędkość wtrysku oraz wysokie ciśnienie graniczne wtrysku. Wpływkę mogą również powstawać

podczas fazy docisku, na skutek zastosowania zbyt wysokiego ciśnienia. Powodem występowania tej wady czasami bywa również zbyt niska lepkość stopu polimerowego. Ciecz o dużej płynności jest w stanie wypełnić wszelkie puste przestrzenie, w tym szczeliny, które nie zostałyby wypełnione przy większej lepkości materiału. Współpracujące ze sobą płyty formujące charakteryzują się odpowiednią płaskością, chropowatością oraz równoległością. Cechy te sprawiają, że na krawędziach styku gniazd formujących mogą występować mikropustki, które również zostaną wypełnione przez stop polimerowy o dużej zdolności do płynięcia. Analizując przyczyny powstawania wady, których źródłem jest zbyt mała lepkość stopu polimerowego, należy rozważyć wpływ na jej wartość takich parametrów jak: temperatura układu uplastyczniającego, dyszy gorącokanałowej i formy wtryskowej oraz prędkość wtrysku.

c) przypalenia – terminem tym określa się widoczne na powierzchni wypraski ciemne ślady, sugerujące degradację termiczną materiału. Powodem ich powstawania może być każdy z 4 głównych obszarów, przedstawionych na rysunku 9. Ze strony materiałowej, do powodów występowania ciemnych śladów na wypraskach zalicza się zanieczyszczenia surowca, stosowanie zdegradowanych termicznie regranulatów i regranulatów, nieodpowiedni dobór barwnika do osnowy, nieodpowiednie parametry suszenia a także dobór materiału o zbyt wysokiej lepkości (np. w przypadku wyprasek cienkościennych) [57]. Wady o takim podłożu zazwyczaj występują w różnych obszarach wypraski. Przypalenia, których przyczyną powstawania jest forma wtryskowa charakteryzują się tym, że najczęściej występują w powtarzalnym obszarze wypraski. Są one nazywane „Efektem Diesla” (rys. 13), ponieważ wynikają z niesprawnych kanałów odpowietrzających, co powoduje niedostateczną ewakuację i sprężanie powietrza w gnieździe formującym [25]. Utrzymywane pod wysokim ciśnieniem powietrze nagrzewa się do wysokiej temperatury i w kontakcie z gorącym stopem tworzywa powstaje przypalenie, z charakterystyczną zmianą barwy zdegradowanego (zwęglonego) fragmentu wypraski. Efekt ten obserwuje się w obszarze wypraski, który jest najpóźniej wypełniany podczas realizacji fazy wtrysku (zwykle najdalej oddalony od punktu wtrysku). Rozmiar tej wady może potęgować nadmierna wartość siły zamykania formy wtryskowej, która powoduje deformacje płyt formujących i zmniejsza drożność kanałów odpowietrzających.



Rys. 13. Wypraska typu medal promocyjny Politechniki Bydgoskiej, z widocznymi przypaleniami na końcu drogi płynięcia, charakterystycznymi dla tzw. „Efektu Diesla”. Opracowanie własne

Przypalenia, których źródłem powstawania jest wtryskarka, najczęściej wynikają z doboru nieodpowiedniego ślimaka uplastyczniającego do przetwarzanego materiału. Ślimaki o dużym stopniu sprężania w strefie środkowej i elementach mieszająco-ścinających mogą powodować degradację materiałów wrażliwych termicznie (np. PVC, TPU). Drugą podstawową przyczyną jest nieprawidłowy dobór wielkości wtryskarki, względem objętości wytwarzanych w jednym cyklu wyprasek. W maszynie o zbyt dużej objętości układu uplastyczniającego (zbyt dużej średnicy ślimaka) wydłuża się czas przebywania tworzywa w stanie stopionym w podwyższonej temperaturze, co prowadzi do jego degradacji termicznej [137]. Źródłem występowania tego typu wad mogą być również parametry procesowe, na przykład zbyt wysoka prędkość wtrysku, która powoduje generowanie większej ilości ciepła, zwłaszcza w trakcie przepływu stopu polimerowego przez przewężkę. Innym istotnym parametrem jest temperatura stref układu uplastyczniającego. Zbyt wysokie wartości temperatury powodują bezpośrednią degradację termiczną materiału, natomiast zbyt niska temperatura w początkowych strefach układu może spowodować przedostanie się nieuplastycznionych granulek do strefy dozowania ślimaka, gdzie na skutek wysokich wartości siły tarcia mogą one ulec lokalnym, powierzchniowym przypaleniom. Parametrami nastawnymi wtryskarki, które również wpływają na generowanie dodatkowego ciepła od tarcia prowadząc do wystąpienia przypaleń, są prędkość dozowania oraz ciśnienie uplastyczniania podczas realizacji fazy dozowania materiału.

d) smugi powierzchniowe - są to niejednolite obszary na powierzchni wypraski, których obrazem są przebarwione linie lub cienie. Przyczyn występowania smug powierzchniowych należy doszukiwać się w nieoptymalnych parametrach realizacji fazy wtrysku, takie jak zbyt niska lub zbyt wysoka temperatura formy, niewłaściwa prędkość wtrysku oraz nieodpowiednie ciśnienie w gnieździe formującym [6, 57, 137]. Jednakże, najczęściej źródłem powstawania tej wady

jest materiał. W przypadku materiałów higroskopijnych, smugi powstają na skutek zbyt dużej zawartości wilgoci w granulacie. Stosowanie regranulatów, często zanieczyszczonych, również przyczynia się do powstawania tego typu defektów powierzchniowych. Powodem powstawania smug może być również nieodpowiedni dobór barwnika na nieodpowiednim nośniku do przetwarzanego materiału. Wady w postaci smug najczęściej pojawiają się na tworzywach barwionych poprzez zastosowanie koncentratów barwiących, jak również w przypadku stosowania napelniaczy i dodatków do tworzyw. Przy tego typu materiałach istotny wpływ na homogenizację materiału i powstawanie smug mają również parametry procesowe takie jak: wartości temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego, prędkość dozowania oraz ciśnienie uplastyczniania. Zauważalne są również smugi powstające na skutek zakłóceń podczas przepływu tworzywa. Na rysunku 14 przedstawiono wypraskę z widocznymi smugami, powstałymi na skutek zakłócenia przepływu przez nieodpowiednią pozycję wypychaczy, które wystawały w stosunku do płaszczyzny płyty stemplowej. Tego typu wady są szczególnie widoczne w przypadku wtryskiwania tworzyw zawierających napelniacze płytkowe, których ułożenie w strefie wierzchniej decyduje o osiągnięciu pożądanych efektów optycznych np. efekt metaliczny.



Rys. 14. Wypraska typu łopatką do cukru z widocznymi smugami, powstałymi na skutek zakłóceń przepływu tworzywa podczas wypełniania gniazda formującego. Opracowanie własne

Wypraski o skomplikowanej geometrii, z zauważalnymi żebrami, otworami montażowymi, wzmocnieniami ścian, zapadkami etc. są szczególnie narażone na możliwość zaobserwowania niepożądanych defektów powierzchniowych, których źródłem są zawirowania strumienia tworzywa podczas wypełniania gniazda formującego [44].

e) **zmiany skurczowe** – wady powstające na skutek objętościowego skurczu tworzyw termoplastycznych podczas krzepnięcia w formie wtryskowej. Zalicza się do nich jamy skurczowe (duże, puste przestrzenie w strukturze wypraski), deformacje (rys. 15), zapadnięcia, wypaczenia oraz znaczący rozrzut istotnych wymiarów wyprasek.



Rys. 15. Przykład wypraski z polipropylenu z widocznymi deformacjami kształtu na skutek anizotropii skurczowej, których źródłem była zmienna grubość ścian wyprasek. Opracowanie własne

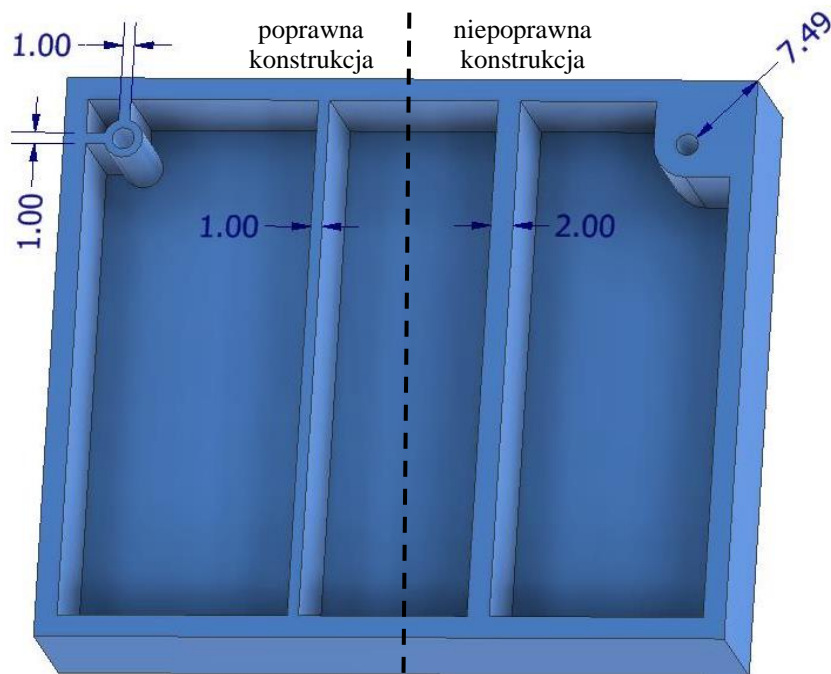
Wady te powszechnie występują dla tworzyw częściowo krystalicznych (rys. 15), zwłaszcza zawierających napełniacze kierunkowe (np. włókna krótkie), dla których skurcz w kierunku płynięcia jest zwykle trzykrotnie mniejszy niż w kierunku poprzecznym. Bardzo istotna w kontekście skurczu jest sama geometria gniazda formującego, a przede wszystkim pole przekroju kanałów doprowadzających tworzywo do gniazd formujących oraz rodzaj i rozmiar stosowanych przewęzek [44]. Zbyt wczesne zastygnięcie kanału wtryskowego lub przewężki uniemożliwia dalsze dostarczanie stopu polimerowego do części rdzeniowej wypraski, powodując powstawanie jam skurczowych w jej objętości. Nietechnologiczna konstrukcja wypraski, w tym nieodpowiednie relacje geometryczne żeber i podpór w stosunku do grubości ścian wypraski, mogą być źródłem powstawania w jej objętości tzw. węzłów cieplnych. W tych obszarach obserwuje się wzrost skurczu, co w efekcie powoduje powstawanie deformacji lub jam skurczowych. Przyczyną powstawania tej wady mogą być również nieodpowiednio dobrane parametry procesowe, jak zbyt wysokie wartości temperatury formy wtryskowej i/lub układu uplastyczniającego, zbyt krótki czas docisku lub mała wartość ciśnienia docisku [42, 109, 137]. W tym ostatnim przypadku oddziaływanie tego parametru ogranicza się tylko do części wypraski bliżej przewęzek, co w tej pozostałej powoduje wzrost intensywności zjawisk skurczowych (brak uzupełniania stopem części rdzeniowej).

Czynnikami znacząco wpływającymi na zmniejszenie skurczu przetwórczego jest stosowanie napełniaczy proszkowych lub włóknistych oraz zaawansowane odmiany technologii wtryskiwania, przedstawione w podrozdziale 1.3. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku materiałów polimerowych zawierających włókna krótkie przyczyną deformacji i wypaczeń wyprasek jest anizotropia skurczowa, której przyczyną jest istotna różnica w wartościach skurczu w kierunku płynięcia tworzywa i w kierunku do niego poprzecznym.

1.2.4. Ograniczenia konstrukcyjne wyprasek wtryskowych

Projektowanie wyprasek wymaga uwzględnienia wielu czynników, takich jak: grubość ścianek, pochylenia technologiczne, żebra wzmacniające, rozmieszczenie i kształt otworów, lokalizacja punktów wtrysku [136]. Grubość ścianek wyprasek znacząco wpływa na proces wtryskiwania i jakość finalnego produktu. Zbyt cienkie ścianki mogą powodować problemy z wypełnieniem gniazda formującego i powstanie opisanej wyżej wady w postaci niedolania [4]. Wytwarzanie wyrobów cienkościennych (o grubości ścianki poniżej 1 mm) wymaga specjalnych warunków procesowych oraz stosowania wtryskarek szybkobieżnych, gwarantujących realizację fazy wtrysku z dużymi prędkościami. Lepsze efekty związane z wypełnieniem gniazd formy wtryskowej gwarantuje podgrzanie i termostatowanie formy wtryskowej za pomocą cieczy w obiegu zamkniętym lub za pomocą indukcyjnego podniesienia temperatury powierzchni gniazd formujących przed rozpoczęciem fazy wtrysku np. technologia InduMold [116].

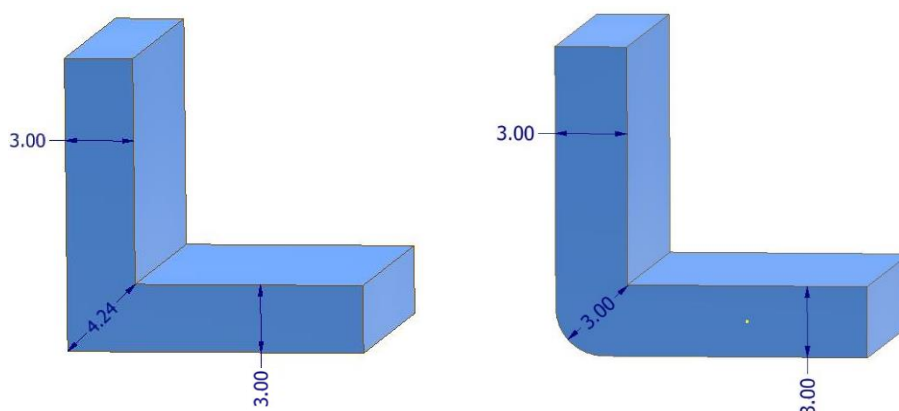
Wytwarzanie wyprasek grubościennych w formie wtryskowej wymaga intensywnego odbioru ciepła przez jej układ chłodzenia. Wzrost grubości ścian wytworu o kolejny milimetr powyżej granicznej wartości 4 mm jest ryzykowny i powoduje istotne wydłużenie czasu cyklu. Zbyt mała intensywność odbioru ciepła z gniazd formujących może być źródłem problemów z równomiernym chłodzeniem, co z kolei skutkuje powstawaniem wewnętrznych naprężeń, wypaczeń, zapadnięć oraz długim czasem trwania cyklu wtryskowego. Dlatego projektanci muszą zwracać szczególną uwagę na grubość ścianek, aby zapewnić oczekiwaną jakość wyprasek. Przyjmuje się założenie, żeby grubość ścianki była tak mała jak to możliwe oraz aby była równomierna w całej objętości wypraski [58]. Pomimo tej zasady, spotyka się przykłady wyprasek grubościennych wolne od wad skurczowych, np. nasadki do perfum. Do ich wytwarzania używa się jednak tworzyw o strukturze amorficznej. Celem stosowania grubych ścianek w wytworach konstrukcyjnych jest zwiększenie sztywności postaciowej wytwarzanego elementu i możliwość przenoszenia większych obciążeń zewnętrznych. Należy dodać, że sztywność postaciowa może zostać także zwiększona poprzez zastosowanie żeber wzmacniających. Projektując te elementy wzmacniające należy unikać nadmiaru materiału w obszarze łączenia. Powstające w takich miejscach węzły cieplne są obszarami występowania wad powierzchniowych typu zapadnięcia czy deformacje lub wypaczeń całego wyrobu [94, 138]. Wypraskę obrazującą poprawny i niepoprawny sposób projektowania żeber wzmacniających oraz otworów przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Projekt wypraski przedstawiający błędny (prawa strona) oraz prawidłowy (lewa strona) sposób projektowania żeber wzmacniających oraz otworów. Opracowanie własne

Projektując wypraskę wtryskową należy mieć na uwadze drogę płynięcia, którą materiał musi przebyć, aby wypełnić gniazdo formujące. Im mniejsza grubość ścianki wyrobu i większa lepkość stopu polimerowego, tym krótsza powinna być droga płynięcia. W przypadku elementów wielkogabarytowych wprowadza się tworzywo do gniazda formującego przez więcej niż jeden punkt wtrysku, zmniejszając w ten sposób drogę płynięcia tworzywa, co pozwala na zachowanie wysokiej temperatury stopu podczas realizacji całej fazy wtrysku. Jednakże, podczas wypełniania stopem polimerowym gniazda formującego przez więcej niż jeden punkt wtrysku, nieuniknione jest powstawanie miejsc, w których spotkają się czoła strumieni. Miejsca te zazwyczaj charakteryzują się obniżonymi właściwościami mechanicznymi, a czasami są widoczne na powierzchni wypraski jako tzw. „linie łączenia”. Linie łączenia strumieni tworzywa powstają także na skutek rozdzielenia stopu polimerowego podczas przepływu, np. podczas opływania otworów [11]. Unika się także gwałtownych zmian kierunku przepływu tworzywa, które powodują zawirowania stopu polimerowego, powodując w efekcie nierównomierne ułożenie ziaren barwnika i widoczne smugi na powierzchni wypraski. W celu redukcji tego niekorzystnego efektu oraz wyeliminowania węzłów cieplnych, stosuje się zaokrąglenia na krawędziach. Na rysunku 15 zobrazowano fragment wypraski, w którym tworzywo zmienia kierunek przepływu o 90° . Po lewej stronie przedstawiono wypraskę

zaprojektowaną niezgodnie z zasadami technologiczności, a po prawej poprawną pod względem cech geometrycznych. W przypadku wyprasek o grubości ścianki około 3 mm, w jej narożniku bez zaokrąglenia grubość ścianki wzrasta aż do wartości 4,24 mm (rys. 17). Tworzywo obecne w obszarze takiego narożnika będzie schładzało się dłużej od reszty wypraski, powodując niekorzystne zmiany skurczowe.



Rys. 17. Wypraska o błędnie zaprojektowanym zakręcie (po lewej) oraz zaprojektowana poprawnie (po prawej). Opracowanie własne

W celu łatwiejszego rozformowania wypraski, powinna ona cechować się pochyleniem technologicznym ścianek, zazwyczaj pod kątem osiągającym wartość $1-2^\circ$ względem płaszczyzny równoległej do płaszczyzny podziału formy wtryskowej [94].

W projektowaniu należy także uwzględnić sposób rozformowania wyprasek w kierunku otwierania formy wtryskowej. W przypadku skomplikowanych kształtów wypraski możliwe jest stosowanie suwaków lub rdzeni bocznych, które umożliwiają rozformowanie złożonych, pod względem kształtu, wyrobów. Przykładami elementów, wymagających zastosowania tych rozwiązań są podcięcia w osi poprzecznej formy wtryskowej, otwory boczne, wgłębienia, zaczepy, zamki i inne elementy wystające lub wgłębione, które są prostopadłe do kierunku otwierania formy [44].

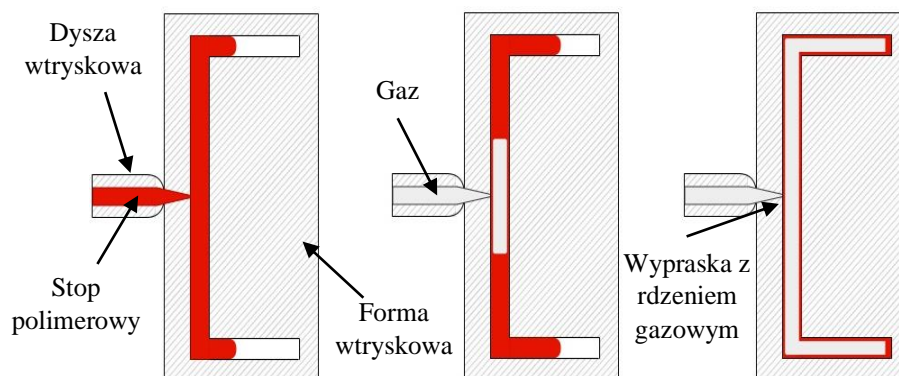
1.3. ODMIANY PROCESU WTRYSKIWANIA WYPRASEK O OBNIŻONEJ GĘSTOŚCI POZORNEJ

1.3.1. Wtryskiwanie wspomagane gazem

Wtryskiwanie wspomagane gazem (ang. Gas-Assisted Injection Molding, GAIM) to zaawansowana technologia w obszarze przetwórstwa tworzyw sztucznych, która łączy tradycyjny proces wtryskiwania z wprowadzaniem gazu pod ciśnieniem do wnętrza wypraski. Po standardowej fazie wtrysku, zamiast

fazy docisku stosowana jest faza wtłaczania gazu (najczęściej azotu) do gniazda formującego. Gaz wprowadzany jest pod dużym ciśnieniem do wnętrza wypraski, co pozwala na uzyskanie pęcherza gazowego w jej części rdzeniowej. Dodatkowo, przejmując rolę docisku, ciśnienie gazu pozwala na lepsze odwzorowanie geometrii gniazda formującego [137]. Rozróżnia się kilka odmian technologii GAIM, ze względu na sposób doprowadzania gazu do gniazda formującego. Gaz może być dozowany poprzez dyszę wtryskową wtryskarki, bezpośrednio do gniazda formującego lub poprzez ruchome rdzenie wprowadzane do gorącego stopu polimerowego. Dodatkowo, możliwe jest doprowadzenie gazu bez stałego przepływu (wygenerowanie stałego ciśnienia gazu) lub spowodowanie przepływu gazu przez wnętrze wypraski, stosując kanał wejściowy i wyjściowy. Znana jest również technologia, w której gniazdo jest wypełniane całkowicie tworzywem podczas fazy wtrysku, a następnie do gniazda formującego wprowadzany jest gaz pod ciśnieniem, powodując wsteczny przepływ tworzywa do układu uplastyczniającego maszyny [10, 41].

Aby uzyskać zadawalające efekty, gniazdo formujące nie jest wypełniane w całej objętości, jak w przypadku standardowej technologii wtryskiwania. Stosuje się mniejsze objętości wtryskiwanego materiału, aby uzyskać większą objętość rdzenia gazowego. Technologia ta umożliwia wytwarzanie elementów o złożonej strukturze, w tym także elementów grubościennych. Schemat ideowy technologii GAIM, na przykładzie gazu dozowanego przez dyszę wtryskową przedstawiono na rysunku 18.



Rys. 18. Schemat ideowy procesu wtryskiwania wspomaganego gazem (GAIM), z gazem wprowadzanym przez dyszę wtryskową. Opracowanie własne

Do zalet wtryskiwania wspomaganego gazem zalicza się zmniejszenie masy wyprasek oraz zużycia granulatu wsadowego, ograniczenie naprężeń wewnętrznych w wyrobie, znaczące skrócenie czasu cyklu, a także zmniejszenie skurczu przetwórczego i deformacji [15, 35]. Ciśnienie dozowania gazu jest mniejsze niż ciśnienie stopu polimerowego w standardowym cyklu procesu

wtryskiwania, dlatego w przypadku technologii GAIM możliwe jest stosowanie mniejszej siły zamykania formy wtryskowej. Wypraski z rdzeniem gazowym wykazują jednak odmienne właściwości w stosunku do materiału litego. W szczególności pogorszeniu ulegają właściwości mechaniczne takie jak wytrzymałość na rozciąganie, zginanie lub ściskanie. Dodatkowo, technologia ta wymaga zastosowania specjalistycznych maszyn i narzędzi, co powoduje wysokie koszty jej wdrożenia. Elementy wytwarzane w technologii GAIM znajdują zastosowanie w branży samochodowej [3, 10], a także elektronicznej, meblowej i medycznej [10].

1.3.2. Wtryskiwanie wspomagane wodą

Wtryskiwanie wspomagane wodą (Water-Assisted Injection Molding, WAIM) to technologia bardzo zbliżona do technologii GAIM opisanej w poprzednim podrozdziale, jednakże zamiast gazu, medium wypełniającym rdzeń wypraski jest woda. Zastosowanie tej cieczy, która charakteryzuje się znacznie wyższym od gazów współczynnikiem przewodności cieplnej, może wspomagać schładzanie wypraski [62]. Jednakże, woda jest płynem o znacznie większej lepkości niż azot stosowany w technologii GAIM. Z tego powodu, wypełnianie wyprasek azotem jest bardziej odpowiednie dla wyrobów cienkościennych o złożonych kształtach. WAIM lepiej sprawdza się przy produkcji elementów o grubszych ściankach, gdzie wymagane są większe, puste przestrzenie [10, 60]. Można zatem stwierdzić, że technologia WAIM oferuje krótsze czasy cykli produkcyjnych niż GAIM, dzięki efektywniejszemu schładzaniu wyprasek, jednakże może być bardziej skomplikowana i kosztowna we wdrożeniu, ze względu na konieczność zarządzania obiegiem wody i jej odprowadzeniem po formowaniu. Podobnie jak w przypadku GAIM, znane są odmiany technologii zakładające wytworzenie stałego ciśnienia wody w rdzeniu wypraski, przepływ wsteczny tworzywa do układu uplastyczniającego maszyny po doprowadzeniu wody do gniazda formującego, a także technologia zapewniająca stały przepływ wody przez rdzeń wypraski podczas jej schładzania [60].

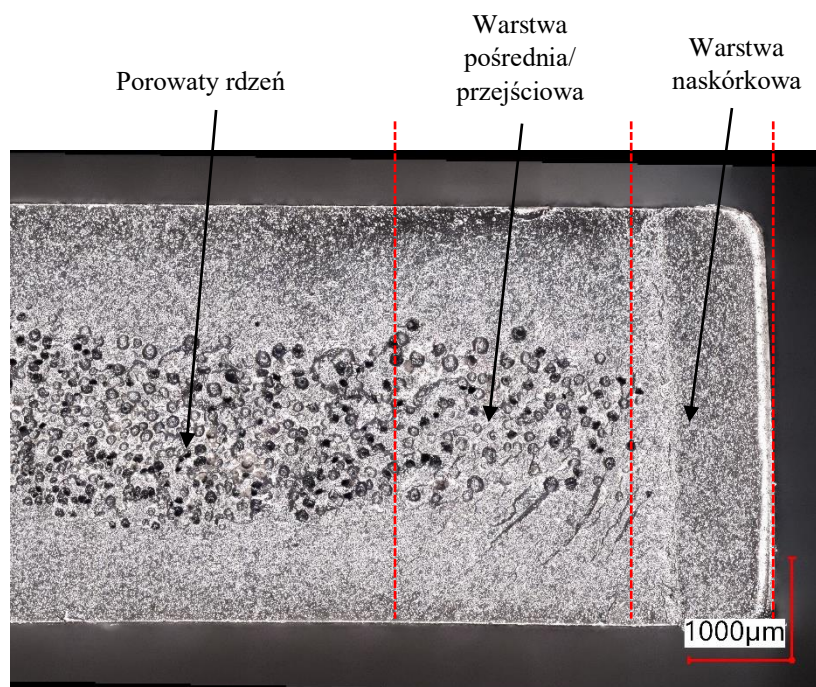
1.3.3. Porowanie chemiczne

Technologia porowania chemicznego, podobnie jak wcześniej omawiane odmiany technologii procesu wtryskiwania, pozwala na uzyskiwanie elementów o obniżonej gęstości. Jednakże, w przeciwieństwie do technologii GAIM i WAIM, wynikiem procesu porowania chemicznego jest wypraska o strukturze hybrydowej, składającej się z litego naskórka oraz porowatego rdzenia, zawierającego dużą liczbę porów gazowych o małych rozmiarach (nawet poniżej 100 μm [55]). Technologia porowania chemicznego polega na dozowaniu do tworzywa środka porotwórczego w postaci granulatu, proszku lub cieczy. Środek ten pod wpływem temperatury ulega degradacji termicznej, a w wyniku jego rozkładu powstaje gaz, najczęściej azot lub dwutlenek węgla, który w układzie

uplastyczniającym standardowej wtryskarki podlega mieszanii z tworzywem polimerowym [8]. Porowanie chemiczne nie wymaga specjalistycznych maszyn czy narzędzi, a jedynie środka porującego, dozowanego do tworzywa w określonej proporcji (najczęściej do 2% mas.). Rozróżnia się dwa rodzaje poroforów stosowanych do porowania tworzyw termoplastycznych. Pierwszym z nich są porofory o egzotermicznym charakterze rozkładu. Wśród tych dodatków można wyróżnić azodikarbonamid (ADC), który rozkładając się w temperaturze około 200 °C uwalnia azot i dwutlenek węgla. Innym środkiem z tej grupy jest benzoesan sodu, ulegający rozkładowi w niższych temperaturach. Drugim typem środków chemicznych, pozwalających na uzyskanie porowatej struktury tworzyw termoplastycznych są porofory o endotermicznej charakterystyce rozkładu [43]. Zaliczają się do nich związki takie jak węglan wapnia (CaCO_3) oraz kwaśne węglany sodu (NaHCO_3), które ulegają rozkładowi w temperaturach przetwórstwa tworzyw polimerowych, pochłaniając przy tym energię cieplną [8]. Wydzielane lub pochłaniane ciepło podczas dekompozycji środków porujących może być wadą lub zaletą, w zależności od przetwarzanego tworzywa polimerowego. Środki egzotermiczne, wydzielając ciepło podnoszą temperaturę stopu, obniżając jego lepkość. Endotermiczne porofory natomiast pochłaniają ciepło podczas dekompozycji, co pomaga obniżyć temperaturę stopu. Efekt ten może być szczególnie korzystny w przypadku tworzyw wrażliwych termicznie (np. PCV, TPU). Ponadto, rozkład egzotermicznych poroforów jest zazwyczaj bardziej gwałtowny, co prowadzi do szybszego wydzielania się gazów i powstawania porów. Może to skutkować bardziej równomiernym rozkładem wielkości porów gazowych w strukturze materiału, co wpływa pozytywnie na właściwości użytkowe wytwarzanego wyrobu [54].

Wypraska uzyskana z użyciem poroforów chemicznych cechuje się z reguły gorszymi właściwościami mechanicznymi od porównywalnej, wytworzonej z materiału litego. Wypraski porowate odznaczają się trójwarstwową strukturą (rys. 19), przy czym rodzaj zidentyfikowanej formy strukturalnej zależy od odległości od powierzchni. Warstwa wierzchnia tego typu wytworów jest lita, zatem metody pomiaru i opisu jest stanu oraz właściwości (np. chropowatość powierzchni) mogą być takie jak materiału litego [68]. Związane jest to ze zjawiskami termodynamicznymi zachodzącymi w formie wtryskowej. Obszar wypraski znajdujący się blisko powierzchni (do kilkuset mikrometrów od powierzchni) nazywany jest naskórkiem. Najczęściej pozbawiony jest on porów gazowych lub występują w nim nieliczne pory o małych rozmiarach. Związane jest to z bardzo szybkim schładzaniem tego obszaru podczas fazy wtrysku, co zaburza nukleację i rozrost porów. Dodatkowo, w trakcie przepływu stopu może zachodzić zjawisko pęknięcia porów gazowych znajdujących się blisko powierzchni na skutek naprężeń ścinających. Uwolniony gaz może bezpośrednio trafić na powierzchnię wypraski (efekt srebrzenia) lub może zostać usunięty pod wpływem ciśnienia wtrysku przez kanały odpowietrzające formy wtryskowej. Pod warstwą litego naskórka zwykle występuje warstwa pośrednia, cechująca się

małą ilością porów oraz ich nierównomiernym ułożeniem w objętości tworzywa. W warstwie tej pory gazowe podlegają deformacji (np. rozciąganiu) na skutek naprężeń ścinających występujących na granicy polimer - ściana gniazda formującego, podczas przepływu stopu polimerowego. W rdzeniu występuje najwięcej porów gazowych o największych wymiarach, które są równomiernie rozłożone w całej objętości [8, 68]. Ta część struktury wypraski jest też obszarem o najmniejszej gęstości pozornej, co przekłada się w największym stopniu na redukcję jej masy. Zdarza się, że obserwowany spadek właściwości mechanicznych wyprasek porowanych chemicznie wynika z występowania w części rdzeniowej bardzo dużych porów gazowych, które stanowią karby strukturalne. Makropory powstają w przypadku elementów o bardzo znaczących wartościach grubości, dla których czas ewakuacji energii cieplnej z obszaru rdzenia jest bardzo długi, czasami przebiega już poza formą wtryskową. Podwyższona temperatura jest czynnikiem podtrzymującym rozrost porów gazowych.

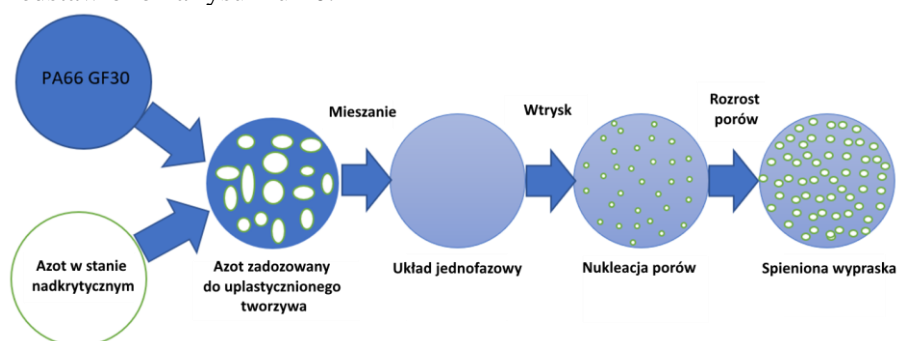


Rys. 19. Przykładowy obraz przekroju wypraski porowatej z polipropylenu, z wykazaną trójwarstwową strukturą polimerowo-gazową. Opracowanie własne

1.3.4. Porowanie fizyczne

Technologia porowania fizycznego, podobnie jak z użyciem poroforów, polega na zmieszaniu stopu polimerowego z gazem, co prowadzi w następstwie do powstawania porów gazowych w strukturze wytworu. Jednakże, w procesie

porowania fizycznego gaz w stanie nadkrytycznym lub pod normalnym ciśnieniem, jest bezpośrednio dozowany do układu uplastyczniającego wtryskarki lub do specjalnego układu zasypowego wraz z granulatem tworzywa [15, 68]. Otrzymana w układzie uplastyczniającym wtryskarki mieszanina polimerowo-gazowa, jest następnie pod ciśnieniem wtryskiwana do formy wtryskowej. Na skutek rozprężenia stopu w gnieździe formującym, dochodzi do nukleacji i rozrostu porów gazowych, co w efekcie prowadzi do otrzymania wyprasek o strukturze porowatej. Najbardziej popularną i sprawdzoną w warunkach przemysłowych metodą, jest podawanie gazu obojętnego w stanie nadkrytycznym bezpośrednio do układu uplastyczniającego wtryskarki. Gaz w tym w stanie, na skutek zjawisk absorpcji i dyfuzji, rozpuszcza się w stopie polimerowym, będącym pod wysokim ciśnieniem [124]. Dodatkowo, w technologiach porowania fizycznego układ uplastyczniający jest przygotowany do przetwórstwa tworzyw nasyconych gazem, między innymi poprzez zastosowanie odpowiednich uszczelnień na wale ślimaka. W ten sposób maszyna do wtryskiwania porującego osiąga wyższy poziom szczelności, aniżeli standardowe wtryskarki. W procesach porowania fizycznego stosuje się dwutlenek węgla oraz azot, przy czym stopień ich rozpuszczalności w polimerowym stopie jest inny, zależny także od rodzaju przetwarzanego materiału. Dwutlenek węgla jest łatwiej rozpuszczalny w polimerach niż azot, z tego powodu zastosowanie dwutlenku węgla pozwala uzyskać pory o większych rozmiarach i notuje się większy stopień porowatości otrzymanych struktur [38, 110]. Rozpuszczalność gazów w stopie polimerowym jest również zależna od wartości temperatury oraz ciśnienia. Większe ciśnienie zwiększa rozpuszczalność gazu w tworzywie, natomiast wyższa temperatura powoduje zmniejszenie tego parametru [124]. Schemat ideowy procesu porowania fizycznego, na przykładzie materiału PA66GF30 i nadkrytycznego azotu przedstawiono na rysunku 20.



Rys. 20. Schemat technologii porowania fizycznego. Opracowanie własne

Na podstawie licznych badań stwierdzono, że w strukturze uzyskanej w wyniku porowania fizycznego występują pory gazowe o mniejszych rozmiarach, w stosunku do modyfikacji tego samego materiału za pomocą

poroforów chemicznych. Między innymi z tych powodów przyjęto nazywać tę metodę jako wtryskiwanie mikrooporujące (ang. Microcellular Injection Molding, MIM). Wypraski otrzymane w tej technologii charakteryzują się strukturą drobno porowatą, przy czym liczba porów w jednostce objętości jest istotnie większa w stosunku do porowania chemicznego. Z tych powodów elementy porowane fizycznie mają lepsze właściwości użytkowe i mechaniczne [50]. Dodatkowo, procesy te są bardziej ekologiczne w porównaniu do alternatywnej metody z udziałem poroforów, ponieważ nie jest wymagane stosowanie środków chemicznych, które mogą być szkodliwe dla środowiska [143]. Największą wadą tego typu procesów jest wysoki koszt implementacji technologii, związany z dostosowaniem maszyny i układu uplastyczniającego oraz zakupem systemu wtryskiwania i dozowania gazu w stanie nadkrytycznym.

Obecnie na rynku dostępne są różne rozwiązania pozwalające na fizyczne porowanie tworzyw termoplastycznych [7]. Najpopularniejszą z nich jest technologia MuCell® (Trexel Inc., Wilmington, USA), w której gaz w stanie nadkrytycznym dozowany jest bezpośrednio do układu uplastyczniającego wtryskarki, a dysza wtrysku gazu znajduje się w odległości około 1/3 długości ślimaka (licząc od czoła ślimaka). Możliwe jest stosowanie dwóch dysz odpowiedzialnych za wtrysk gazu w celu przyspieszenia fazy dozowania lub zwiększenia ilości gazu dozowanej do tworzywa. Geometria ślimaka uplastyczniającego na odcinku od punktu podania gazu do jego czoła jest zmodyfikowana w taki sposób, aby w tym obszarze następowało intensywne nasycanie stopu polimerowego azotem. Współpraca firmy Trexel z producentami maszyn wtryskowych doprowadziła do powstania bardzo zbliżonych technologii do MuCell®, takich jak Foammelt® (ENGEL AUSTRIA GmbH, Austria), ErgoCell® (Sumitomo (SHI) Demag, Niemcy) czy Optifoam® (Sulzer Chemtech AG, Szwajcaria) [1, 7, 10]. W rozwiązaniach konstrukcyjnych technologii Optifoam® oraz ErgoCell®, gaz nie jest podawany bezpośrednio do układu uplastyczniającego wtryskarki. Maszyna jest dodatkowo wyposażona w specjalną głowicę mieszającą, która sprzęga układ uplastyczniający wtryskarki i formę wtryskową. Jej zadaniem jest intensywne, dodatkowe nasycenie tworzywa gazem. Rozwiązanie to pozwala na doposażenie standardowej maszyny w układ dozowania gazu, bez potrzeby dokonywania trwałych modyfikacji układu uplastyczniającego [10].

Oprócz technologii polegających na dozowaniu gazu bezpośrednio do cylindra lub dyszy maszyny wtryskowej wyróżnia się także technologię Kaneka Corporation KuFizz, oraz KraussMaffei ProFoam. W obu metodach gaz obojętny w stanie gazowym jest dozowany do lejka zasypowego wtryskarki [107]. Odbywa się to w specjalnych warunkach z użyciem zasypu, wyposażonego w zamykane śluzę. Precyzyjnie odmierzone ilości granulatu i gazu trafiają do szczelnie zamkniętej komory dozującej, skąd bezpośrednio są dozowane do cylindra wtryskarki w strefie zasypu. Gaz dyfunduje do polimeru podczas uplastyczniania. Proces wtryskiwania w przypadku technologii ProFoam nie może odbywać się w sposób ciągły. Ta wada nie występuje w technologii Ku-Fizz (wcześniej IQ

Foam). Główną różnicą pomiędzy tymi technologiami jest konstrukcja leja zasypowego i układu dozowania gazu, które umożliwiają ciągły i powtarzalny proces [10]. Struktura uzyskana w tych procesach porowania fizycznego jest zbliżona do tej uzyskiwanej z użyciem poroforów (rys. 19), przy czym powstałe pory charakteryzują się mniejszymi rozmiarami, a ich liczbą na jednostkę objętości jest większa [50].

1.3.5. Współwtryskiwanie

Współwtryskiwanie (ang. co-injection molding) to zaawansowana technologia przetwórstwa tworzyw termoplastycznych, która umożliwia wtryskiwanie w jednym cyklu dwóch różnych materiałów do tego samego gniazda formującego formy wtryskowej. Technika ta pozwala na tworzenie wyprasek hybrydowych, składających się co najmniej z trzech warstw, gdzie warstwy zewnętrzne oraz rdzeń są wykonane z materiałów A i B [10, 33]. Oba stopy polimerowe wprowadza się pod ciśnieniem do gniazda formującego przez jeden punkt wtrysku. Współwtryskiwanie wymaga zastosowania dwóch lub więcej układów uplastyczniających. Proces rozpoczyna się od wtrysku pierwszego materiału A, który tworzy warstwę zewnętrzną wypraski. Z pewnym opóźnieniem od rozpoczęcia fazy wtrysku otwarta zostaje dysza odpowiedzialna za wprowadzenie drugiego materiału B (rdzeniowego). W końcowej fazie wtrysku ponownie otwiera się dysza, przez którą wtryskuje się ponownie materiał A z przeznaczeniem na tworzenie drugiej warstwy zewnętrznej A/B/A. Przebieg procesu jest podobny do tego przedstawionego na rysunku 18 dla technologii wtrysku wspomaganego gazem. Zamiast gazu jednak dozowany jest materiał rdzeniowy. Proces współwtryskiwania stosuje się w procesach wytwarzania wyprasek hybrydowych o cechach barierowych lub innych dla branży motoryzacyjnej, elektronicznej, opakowaniowej oraz medycznej [10]. Wypraski tego typu mogą łączyć ze sobą unikalne cechy dwóch polimerów. Przykładem są opakowania dla branży spożywczej, gdzie warstwy zewnętrzne wyrobu wykonuje się z odpornego chemicznie polipropylenu, który jest materiałem hydrofobowym. Rdzeń natomiast wypełniany jest kopolimerem alkoholu winylowego i etylenu (EVOH), który dla tlenu stanowi warstwę barierową [128]. W ten sposób otrzymuje się opakowania hybrydowe PP/EVOH/PP, w których żywność może być przechowywana znacznie dłużej nie tracąc swoich walorów. W przypadku wyprasek konstrukcyjnych, warstwę zewnętrzną można wypełnić wytrzymałym materiałem inżynierskim o wysokiej gęstości, natomiast rdzeń materiałem o niskiej gęstości, uzyskując w ten sposób wypraskę o unikalnych, hybrydowych właściwościach oraz o obniżonej gęstości [106]. Współwtryskiwanie otwiera również nowe ścieżki w kontekście zastosowań materiałów z recyklingu. Jest to zwłaszcza istotne w kontekście nowych rozporządzeń KE w zakresie stosowania regranulatów. Przewiduje się konieczność stosowania w opakowaniach polimerowych minimum 25% mas. regranulatów.

Stosując regranulat do części rdzeniowej w wypraskach wytwarzanych w technologii współwtryskiwania, unika się bezpośredniego kontaktu np. z żywnością, a charakterystyczna barwa i zapach nie będą zauważalne, ponieważ warstwy zewnętrzne będą wykonane z oryginalnego granulatu lub regranulatu o dobrej jakości [126].

1.4. WŁAŚCIWOŚCI WYPRASEK POROWANYCH FIZYCZNIE

1.4.1. Czynniki wpływające na strukturę materiałów porowatych

Jakość struktury porowatej w wypraskach termoplastycznych definiuje się poprzez szereg parametrów opisujących geometrię uzyskanych porów gazowych, ich ilość w jednostce objętości, rozmieszczenie w przekroju wypraski oraz jednorodność. W literaturze naukowej, struktury porowate najczęściej oceniane są przez pryzmat gęstości pozornej uzyskanego materiału oraz średni rozmiar uzyskanych porów gazowych [29, 43]. Część badaczy podejmuje również próby analizy kształtu uzyskanych porów [27] oraz szacuje udział poszczególnych warstw w strukturze (naskórek, warstwa pośrednia, rdzeń) [71].

Na jakość tego rodzaju struktur wpływa szereg czynników, które przedstawiono na rysunku 21.



Rys. 21. Czynniki mające wpływ na jakość struktury porowatej w wypraskach porowanych fizycznie (opracowanie własne)

Dobór materiału w procesach porowania, oprócz standardowych właściwości materiałowych, ma również istotne znaczenie w kontekście rozpuszczalności stosowanego gazu w danym rodzaju polimeru [48]. Dodatkowo, badania naukowe potwierdzają, że obecność napełniaczy

mikrocząsteczkowych, w tym napełniaczy mineralnych, włókien naturalnych lub syntetycznych wpływa dodatkowo na kształtowanie struktury porowatej [52, 125]. Obecność fazy niebędącej polimerem sprzyja nukleacji porów gazowych na cząstkach tej fazy, a jednocześnie hamuje rozrost porów gazowych powodując powstanie struktur drobnoporowatych, o zmniejszonych rozmiarach porów gazowych. Wang z zespołem [125] wykazał, że dodatek talku w ilości 3% mas. do osnowy polipropylenowej może spowodować siedmiokrotny wzrost liczby porów gazowych oraz dwukrotny spadek ich wielkości.

Rodzaj gazu obojętnego w procesach porowania fizycznego w dużej mierze wpływa na intensywność porowania. Najczęściej stosuje się azot oraz dwutlenek węgla, przy czym pierwszy z nich cechuje się znacznie niższą rozpuszczalnością w polimerach [124, 133]. W związku z powyższym, dwutlenek węgla stosowany jest w produkcji wyprasek porowatych, dla których najważniejszym celem jest istotna redukcja ich masy. Takie wytwory charakteryzują się większym stopniem porowatości oraz wielkością porów, w stosunku do tych modyfikowanych azotem. Azot stosowany jest, gdy wypraska ma charakteryzować się stosunkowo wysokimi wartościami właściwości mechanicznych przy mniejszym stopniu porowatości.

Konstrukcja formy wtryskowej, w tym geometria gniazd formujących, a także materiał użyty do wytworzenia płyt formujących mają wpływ na zjawiska termodynamiczne oraz reologiczne występujące w formie wtryskowej podczas przepływu stopu polimerowego [76]. Czynniki takie jak grubość ścianki czy przewodność cieplna płyt formujących, a także odległość kanałów chłodząco-ogrzewających od gniazda formującego mają istotne znaczenie dla dynamiki schładzania wypraski. Szybkie schładzanie stopu polimerowego hamuje na wczesnym etapie rozrost porów gazowych oraz ich nukleację w obszarze bliskim powierzchni gniazda formującego. Wypraski produkowane w taki sposób będą cechowały się niewielką porowatością oraz małym rozmiarem i liczbą porów gazowych [139].

Konstrukcje wtryskarek są dostosowywane do technologii porowania pod kątem dozowania gazu, geometrii ślimaka, szczelności układu uplastyczniającego, a także przyjęcia odpowiedniej dyszy wtryskowej [28]. Szczególnie istotna dla procesów MIM jest szczelność układu uplastyczniającego. Nawet drobne nieszczelności mogą powodować w nim spadek ciśnienia oraz uwalnianie do atmosfery lekkich cząstek gazu. W procesach porowania fizycznego gazem obojętnym zazwyczaj stosuje się dysze zamykane, gwarantujące pewien poziom szczelności układu [17]. Z biegiem czasu, powierzchnie uszczelniające ulegają zużyciu, co prowadzi do pogorszenia struktury polimerowo-gazowej w wypraskach.

Technologie porowania fizycznego można łączyć z innymi, znanymi procesami przetwórstwa polimerów, które dodatkowo mogą modyfikować proces kształtowania struktury porowatej. Do takich technologii należy InduMold [116], czyli indukcyjne nagrzewanie powierzchni gniazda formującego przed fazą wtrysku. Takie rozwiązanie wspomaga przepływ

tworzywa w gnieździe formującym oraz opóźnia schładzanie warstwy naskórkowej podczas wypełniania gniazda. W efekcie, uzyskana struktura osiąga mniejszą grubość litego naskórka [46], nie powodując wydłużenia cyklu produkcyjnego na skutek podwyższenia temperatury medium chłodzącego. Zaletą stosowania tej technologii jest również znaczące podwyższenie stopnia odwzorowania powierzchni gniazda formującego przez stop polimerowy. W ten sposób uzyskiwane są pożądane przez odbiorców efekty wysokiego połysku wyprasek, np. w przypadku elementów wykańczających wnętrza samochodów osobowych typu „Black Piano”. Technologia często łączoną z procesami porowania jest metoda „Core-back”. Polega ona na przemieszczeniu jednej z powierzchni gniazda formującego po fazie wtrysku, zwiększając w efekcie objętość gniazda formującego poprzez modyfikację wymiaru wypraski w jednej osi. Zabieg ten pozwala na uzyskanie większego stopnia porowatości przy jednoczesnym zachowaniu pożądanej geometrii wypraski, co byłoby niemożliwe bez zastosowania tej technologii [38].

Wpływ parametrów procesowych na kształtowanie struktury porowatej w wypraskach termoplastycznych istotnie zależy od przetwarzanego materiału i geometrii wypraski. Szczególne znaczenie w przypadku technologii porowania fizycznego MIM ma faza docisku. Odpowiednio wysokie stężenie gazu w stopie polimerowym jest w stanie uzupełnić, w podobny sposób jak realizacja fazy docisku, straty skurczowe w wyprasce. Możliwe jest zatem całkowite wyłączenie fazy docisku z cyklu produkcyjnego [21]. Działanie takie ma na celu zwiększenie intensywności procesu inicjacji i rozrostu porów. Zastosowanie fazy docisku o zbyt dużym ciśnieniu lub zbyt długim czasie jego trwania może całkowicie wyeliminować proces tworzenia porów w objętości wypraski, pomimo obecności gazu w stopie polimerowym. Z tego powodu, bardzo ważne jest dobranie odpowiednich parametrów fazy docisku, dedykowanych w sposób specjalny tej odmianie procesu wtryskiwania.

Parametrem procesowym wtryskiwania mikrooporującego MIM, istotnym w kontekście uzyskania pożądanej redukcji masy wyrobów jest objętość wtrysku [36]. W przypadku pełnego (100% objętości) wypełnienia gniazda formującego formy wtryskowej stopem polimerowym zawierającym gaz, intensywność tworzenia i rozrostu porów jest ograniczona do kompensowania skurczu objętościowego tworzywa. Taki dobór objętości wtrysku, zależnie od zastosowanego tworzywa i charakteryzujących go krzywych PVT, pozwala na zredukowanie masy wypraski na poziomie zazwyczaj nie przekraczającym 10%. Zmniejszenie objętości stopu wtryskiwanego do gniazda formującego daje większą swobodę na tworzenie się i rozrost porów. Uzyskanie takiego efektu może jednak wymagać zastosowania dużych stężeń gazu obojętnego, a także może powodować wady powierzchniowe (srebrzenie) oraz strukturalne w tej części wypraski, która nie została wypełniona podczas realizacji fazy wtrysku. Wang z zespołem [127] wykazał, że zwiększenie objętości wtrysku stopu polimerowego PA610GF30 nie spowodowało istotnej zmiany wielkości porów gazowych, a jedynie zredukowało ich liczbę. Podobny efekt wpływu tego

parametru w przetwórstwie polipropylenu zawierającego 20% mas. talku, opisał Fernandez z zespołem [21]. Zhao z zespołem [141] na przykładzie wyprasek z polipropylenu o grubości 6 mm wykazał odmienne zależności. W przypadku tych badań, zwiększenie objętości wtrysku spowodowało uzyskanie większych porów gazowych. Widoczne jest więc znaczenie obecności napełniacza w stopie polimerowym, w kontekście kształtowania struktury porowatej w wypraskach.

Do istotnych parametrów wpływających na stopień rozpuszczenia gazu w tworzywie, a co za tym idzie, na zdolność do tworzenia struktury porowatej wypraski jest temperatura stopu polimerowego, ilość podanego gazu oraz ciśnienie uplastyczniania zastosowane we wtryskarce. Temperatura stopu, razem z temperaturą formy wtryskowej i prędkością wtrysku decydują o udziale poszczególnych warstw w strukturze wypraski oraz wielkości i ilości porów gazowych [20]. Dodatkowo, prędkość wtrysku wpływa na ciśnienie w gnieździe formującym podczas jego wypełniania, co może powodować przedwczesną nukleację i rozrost porów, a także deformacje i niszczenie porów gazowych na skutek zbyt szybkiego i gwałtownego przepływu. Podobny efekt zaobserwowano przy stosowaniu w procesie MIM zbyt niskiej prędkości wtrysku, powodującej wysoki spadek ciśnienia w gnieździe formującym. Wang [127], na przykładzie wytwarzania kompozytu PA610GF30 metodą mikrooporującego wtryskiwania, przedstawił wyniki badań dotyczące wpływu prędkości wtrysku i temperatury stopu na strukturę porowatą oraz wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych wytworów porowatych. Nie stwierdzono istotnego wpływu prędkości wtrysku zarówno na zmiany strukturalne w wypraskach porowatych jak i na ich wytrzymałość R_m . Wang wykazał jednak, że zastosowanie zmiennego profilu prędkości wtrysku może być przyczyną uzyskania kompozytowej struktury porowatej PA610GF30 o mniejszej wielkości porów gazowych, niż w przypadku wytwarzania tych wyprasek ze stałą prędkością wtrysku. Na podstawie badań tego samego zespołu stwierdzono także, że podniesienie temperatury polimerowego stopu powoduje uzyskanie większej ilości porów o mniejszych rozmiarach w wyrobie gotowym. Nobe z zespołem [71] badał wpływ parametrów procesowych na udział poszczególnych warstw w strukturze wypraski polipropylenowej o grubości 4 mm. Wykazał, że zwiększenie prędkości wtrysku powoduje wzrost udziału warstwy pośredniej oraz zmniejszenie grubości rdzenia. Natomiast zwiększenie ilości dozowanego gazu spowodowało wzrost grubości naskórka oraz rdzenia, a spadek udziału warstwy pośredniej wypraski z PP. Kastner z zespołem [46] na przykładzie wyprasek z PP20GF o grubości 2 mm wykazał, że zwiększenie dawki gazu podanego w procesie MIM może wpływać dwójako na udział poszczególnych warstw w strukturze wyrobu, w zależności od wydajności chłodzenia wypraski. Przy bardziej efektywnym odbiorze ciepła przez układ chłodzenia, zwiększenie dawki gazu spowodowało zmniejszenie grubości naskórka o 10%, natomiast przy mniej efektywnym chłodzeniu, uzyskano efekt odwrotny.

1.4.2. Właściwości wyprasek polimerowo-gazowych

Wypraski o strukturze polimerowo-gazowej, uzyskane w procesie wtryskiwania mikrooporującego MIM, charakteryzują się szeregiem unikalnych właściwości, wynikających z tworzenia się mikroporów w strukturze materiału. Przede wszystkim, wypraski te są znacząco lżejsze w porównaniu do swoich litych odpowiedników, co prowadzi do zmniejszenia masy finalnego produktu oraz obniżenia kosztów materiałowych. Stwierdzono, że wprowadzenie fazy gazowej do struktury polimerowej znacząco poprawia właściwości izolacyjne, termiczne i akustyczne wytworów, czyniąc wypraski atrakcyjnymi do zastosowań wymagających redukcji hałasu i zwiększonej efektywności energetycznej [91]. Ponadto, poprzez proces fizycznego porowania można redukować naprężenia własne oraz skurcz przetwórczy, czego odzwierciedleniem jest poprawa stabilności wymiarowej wyprasek i zmniejszenie ryzyka ich deformowania [52, 101, 113]. Jest to szczególnie istotne dla tworzyw napełnionych włóknami krótkimi o niewielkich grubościach ścianek. Wypraski o strukturze drobnoporowatej są bardziej podatne na tłumienie drgań mechanicznych, co jest szczególnie korzystne w kontekście ich stosowania w budowie samochodów i do wytwarzania opakowań [51]. Tym pozytywnym zmianom towarzyszą także stwierdzone w wielu badaniach tendencje do obniżenia istotnych właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, udarność czy moduł Younga. Te obserwacje są dodatkowym argumentem, aby etap projektowania realizować w odniesieniu do końcowego przeznaczenia wypraski, mając na uwadze dostosowanie procesów produkcyjnych i parametrów technologicznych w zależności od cech geometrycznych wyrobu i materiału, z którego ma zostać wykonany.

Można także zaobserwować, że osiąga się coraz większy poziom redukcji masy wyprasek na skutek porowania fizycznego, zależnie od zastosowanej osnowy polimerowej. Największe wartości redukcji masy, na poziomie 65% osiągnął w technologii wtryskiwania mikrooporującego Wu z zespołem [132] dla poliuretanu termoplastycznego. Porowatość uzyskanych struktur, a co za tym idzie, redukcja masy wypraski silnie wiąże się z uzyskanymi właściwościami. Gomez-Monterde z zespołem [27] badał próbki o grubości 5 mm, wykonane z PP o zawartości 20% mas włókien szklanych. W badaniach porównywano próbki lite oraz porowate o 10% i 20% redukcji masy. Uzyskano spadek udarności względem materiału litego kolejno o 35% oraz 50%. Kim z zespołem [52] badał zależności pomiędzy uzyskaną redukcją masy na poziomie 5%, 10% oraz 15%, a deformacjami płytki o grubości 3 mm, wykonanej z polipropylenu o zmiennej zawartości włókien szklanych (od 0% do 40%). Redukcja masy na poziomie 5% umożliwiła zmniejszenie deformacji o ponad 50% względem wypraski litej. Przy zredukowaniu masy na poziomie 10% oraz 15% deformacje były minimalnie mniejsze od tych uzyskanych dla 5%. Efekty te były powtarzalne dla wszystkich stosowanych zawartości włókien szklanych.

Badania dotyczące wpływu parametrów procesowych na właściwości wyprasek porowanych fizycznie wskazują, iż jest możliwe uzyskanie odmiennych właściwości wyprasek poprzez modyfikację warunków przeprowadzenia procesu, bez wpływania na redukcję masy wypraski. Wiąże się to w dużej mierze z wpływem tych parametrów na strukturę porowatą. Błędzki wraz z zespołem [9], na przykładzie wyprasek z porowatego PC o grubości 4 mm wykazał, że wytrzymałość oraz moduł sprężystości przy statycznym rozciąganiu oraz zginaniu mogą zostać podwyższone poprzez zastosowanie dużej prędkości wtrysku, niskiej temperatury formy oraz niskiej temperatury stopu polimerowego. Badania wykazały też, że stosowanie większej dawki gazu obojętnego może powodować obniżenie modułu sprężystości i wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu, ale zależność ta nie została potwierdzona przy statycznym zginaniu. W badaniach Wanga [127], na przykładzie próbek z poliamidu 610 o zawartości 30% włókien szklanych zaobserwowano odwrotną zależność. Zmniejszenie temperatury stopu polimerowego spowodowało znaczny spadek wytrzymałości na rozciąganie. Badania Wanga nie umożliwiły jednoznacznego stwierdzenia wpływu prędkości wtrysku na tą cechę wytrzymałościową. Zauważalne jest zatem, że wpływ poszczególnych czynników na właściwości materiału może być znacząco inny, w zależności od zastosowanego materiału lub odmiennej geometrii wypraski.

Oprócz wymienionych właściwości, materiały porowate są badane pod kątem innych cech użytkowych. Wang z zespołem wykazał, że struktura porowata o większej gęstości pozornej cechuje się wyższą wartością stałej dielektrycznej [127]. Zagadnieniem podejmowanym przez wiele zespołów badawczych jest również chropowatość powierzchni, której wartość według doniesień naukowych, ulega podwyższeniu na skutek wprowadzenia gazu do struktury polimeru [36, 64, 65]. Kim z zespołem [52] wykazał, że gaz obecny w osnowie polimerowej powoduje obniżenie temperatury ugięcia pod obciążeniem.

1.5. PODSUMOWANIE ANALIZY STANU WIEDZY

Z przedstawionej analizy literatury wynika, że w obszarze wiedzy, dotyczącym procesu wtryskiwania mikrooporującego istnieje duża luka w zakresie wytwarzania grubościennych, porowatych wyprasek konstrukcyjnych. Brak jest opracowań dotyczących wpływu parametrów procesowych MIM na kształtowanie porowatej struktury i właściwości kompozytów o grubości ścianki wyrobów większej niż 4 mm. Zdecydowana większość doniesień naukowych dotyczy wyprasek wytwarzanych z materiałów na osnowie polipropylenowej oraz próbek o grubości ścianki nie przekraczającej 4 mm. Nie znaleziono doniesień literaturowych, dotyczących wpływu parametrów procesu wtryskiwania mikrooporującego na strukturę ani właściwości grubościennych wyprasek porowatych z poliamidu napełnianego włóknami szklanymi. Znikoma liczba publikacji w tym zakresie wynika z faktu, że projektowanie wyprasek

grubościennych jest niezgodne z zasadami technologiczności. Tego typu wytwory są trudne do wykonania ze względu na występowanie wad, takich jak zapadnięcia czy deformacje. Istotność przedstawionego problemu potwierdzono w warunkach przemysłowych. Przedsiębiorstwa nie podejmują prób wytwarzania elementów grubościennych w technologii porowania fizycznego ze względu na obawę przed uzyskaniem obniżonych właściwości mechanicznych, na skutek przekonania o nieuchronnym tworzeniu się w strukturze próbki grubościennej dużych porów gazowych. Proces wtryskiwania jest najbardziej skomplikowanym procesem wytwarzania elementów z tworzyw sztucznych. Sprawia to, że jednoczesne wtryskiwanie mieszaniny ciekłego stopu polimerowego i gazu obojętnego jest procesem jeszcze bardziej złożonym. W efekcie, bardzo trudno jest przewidzieć właściwości otrzymanych wytworów polimerowych oraz zagwarantować powtarzalność ich cech geometrycznych i właściwości mechanicznych.

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury stwierdzono, że:

- a) Efekty uzyskane w procesie mikroporującego wtryskiwania z gazem obojętnym opisuje się głównie pod względem otrzymanej struktury, przede wszystkim charakteryzowanej przez wielkość porów gazowych w wybranych obszarach wypraski. Bardzo mała liczba artykułów naukowych dotyczy poszukiwania związków pomiędzy porowatą strukturą a właściwościami mechanicznymi,
- b) Badania procesu MIM w zdecydowanej większości prowadzi się na wypraskach o grubości do 4 mm. W zaledwie w 2-3 publikacjach obiektem badań są grubościennie wypraski porowate o większej grubości,
- c) Doniesienia naukowe w zakresie technologii wtryskiwania mikroporującego najczęściej dotyczą materiałów porowatych na osnowie polipropylenowej, brakuje prac na temat kompozytów PA66GF30, które są stosowane jako elementy konstrukcyjne, np. w motoryzacji,
- d) Niedosyt publikacyjny w zakresie analiz wyników badań technologii porowania fizycznego w procesie wtryskiwania wynika także z faktu, że zwykle proces MIM jest możliwy do realizacji na wtryskarkach przemysłowych o dużych siłach zamykania, charakteryzujących się znaczącą objętością wtrysku. Zespoły naukowe analizują zjawiska porowania gazem obojętnym na próbkach o małej objętości, co dodatkowo komplikuje realizację zadań,
- e) Wydaje się, że obserwowana obecnie tendencja do szerszego użycia wyrobów konstrukcyjnych z tworzyw wzmacnianych i zastępowania w ten sposób elementów stalowych i aluminiowych, sprzyja dalszemu, bardziej dynamicznemu rozwojowi technologii wtryskiwania mikroporującego,
- f) Stosunkowo niewielka liczba publikacji naukowych w zakresie prób poszukiwania relacji pomiędzy strukturą a właściwościami

mechanicznymi opiera się głównie na analizie rozkładu i wielkości porów w całej objętości próbek lub w małym ich fragmencie. Rzadko analizy strukturalne w przekrojach próbek prowadzi się na większym ich obszarze, z uwzględnieniem umiejscowienia porów gazowych względem powierzchni wypraski. Zazwyczaj pomiary wykonuje się jedynie z podziałem na obszar rdzenia i warstwę przejściową (pośrednią), a miejsca analizy są typowane bez głębszego uzasadnienia,

- g) Poszukiwanie związków pomiędzy parametrami procesu MIM, strukturą i właściwościami mechanicznymi w odniesieniu do wyprasek porowatych w literaturze naukowej pojawia się bardzo rzadko.

W związku z powyższym, poniższa rozprawa uzupełnia lukę w zakresie wiedzy naukowej, dostarczając informacji o właściwościach mechanicznych, fizycznych i strukturze porowatych wyprasek o grubości 6 i 8,4 mm, wytwarzanych w procesie wtryskiwania mikroporującego. Dodatkowo, opisane zostały związki pomiędzy charakterystycznymi cechami struktury porowatej a uzyskanymi właściwościami mechanicznymi. Założono, że istotnym efektem przeprowadzonych badań będzie wytworzenie wolnych od wad, kompozytowych wyprasek konstrukcyjnych o strukturze drobnoporowatej, które mogłyby zastąpić wyroby wytwarzane do tej pory z materiałów metalowych.

2. CEL, ZAKRES PRACY I HIPOTEZA

2.1.1. Hipoteza

Istnieje możliwość zachowania właściwości mechanicznych i użytkowych grubościennych, porowatych kompozytów PA66GF30 na poziomie zbliżonym do materiału litego, poprzez dobór parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego (MIM), ze względu na ich znaczący wpływ na kształtowanie się struktury porowatej.

2.1.2. Cele naukowe pracy

W pracy doktorskiej sformułowano następujące cele naukowe:

- 1) Określenie wpływu najistotniejszych parametrów procesowych na właściwości oraz strukturę grubościennych, mikroporowatych kompozytów na osnowie poliamidu 66, wzmacnianych włóknem szklanym,
- 2) Określenie zależności pomiędzy właściwościami mechanicznymi, a strukturą grubościennych kompozytów na osnowie poliamidu 66, wzmacnianych włóknem szklanym w ilości 30% mas.
- 3) Porównanie właściwości grubościennych kompozytów porowatych PA66GF30 z właściwościami materiału litego.
- 4) Weryfikacja znanych modeli rozrostu porów gazowych w tworzywach termoplastycznych, przy użyciu symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego, pod kątem wytwarzania wyprasek grubościennych.

2.1.3. Zakres pracy

Zakres i plan przeprowadzonych prac przedstawiono w formie diagramu (rys. 22).

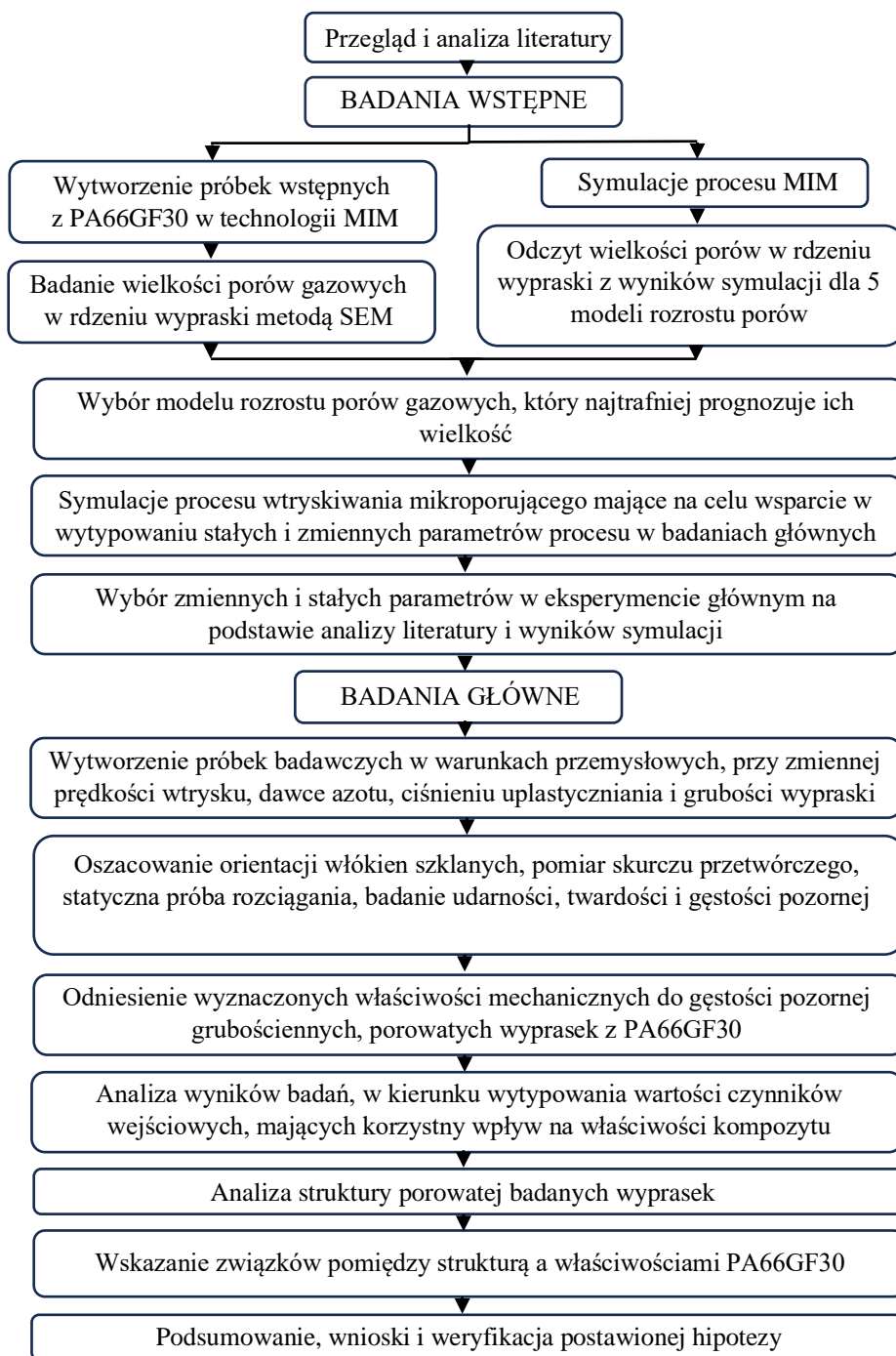
Pierwszym etapem pracy była analiza literatury i stanu wiedzy w zakresie wytwarzania porowatych kompozytów termoplastycznych o potencjalnych zastosowaniach w budowie pojazdów.

W kolejnym etapie przeprowadzono badania wstępne, których najważniejszym celem było zredukowanie programu badań głównych oraz wytypowanie stałych i zmiennych parametrów procesu MIM, istotnych w aspekcie sformułowanych celów naukowych. Ograniczenie programu badań było szczególnie istotne, ze względu na eksperyment prowadzony w warunkach przemysłowych oraz unikalność w skali kraju użytej aparatury badawczej (technologia MuCell®). Badania dotyczyły próbek, których grubość wynosiła 6 mm oraz 8,4 mm. Ze względu na dużą, niestandardową i nietechnologiczną grubość ścianki badanych próbek, która ma duże znaczenie w zastosowaniach konstrukcyjnych, szczególny nacisk położono na dobór parametrów symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego. Najistotniejszym etapem był wybór modelu rozrostu porów gazowych.

Po wytypowaniu stałych i zmiennych parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego, przeprowadzono eksperyment główny. Wytworzono kompozyty lite oraz porowate, uzyskując łącznie 11 zestawów parametrów procesowych (11 sekwencji badań). Oszacowano wpływ prędkości wtrysku, ciśnienia uplastyczniania oraz masy dozowanego azotu na strukturę i właściwości PA66GF30, a także odniesiono właściwości kompozytów porowatych do litych. Analizowano takie właściwości jak skurcz pierwotny, gęstość pozorna, wytrzymałość na rozciąganie, moduł Young'a, udarność oraz twardość. Dodatkowo, właściwości mechaniczne odniesiono do gęstości pozornej próbek. Jest to szczególnie istotne w zastosowaniach wymagających zachowania wysokich wartości właściwości mechanicznych, przy jak najniższej masie wyrobu. Wyniki badań właściwości mechanicznych poddano analizie wariancji w celu statystycznego potwierdzenia różnic zarejestrowanych dla poszczególnych zestawów parametrów procesu wytwarzania.

Szczegółowo przeanalizowano wpływ parametrów procesu MIM na rozkład i wielkość porów gazowych w wypraskach, w zależności od odległości od ich powierzchni, a otrzymane wyniki odniesiono do uzyskanych właściwości mechanicznych kompozytów.

Na podstawie przeprowadzonych analiz wyciągnięto wnioski z badań oraz wytypowano kierunki do ich kontynuowania.



Rys. 22. Diagram przedstawiający plan i zakres zrealizowanych prac

3. BADANIA WSTĘPNE

3.1. CEL BADAŃ WSTĘPNYCH

Celem badań wstępnych było przede wszystkim ograniczenie programu badań eksperymentalnych, poprzez wytypowanie istotnych parametrów procesu MuCell® w kontekście cech geometrycznych uzyskanych struktur porowatych. W tym celu podjęto decyzję o przeprowadzeniu symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego przy różnych wartościach zmiennych procesowych. Pierwszym etapem było wytworzenie próbek w procesie wtryskiwania mikroporującego. Następnie, oceniono wymiary i rozkład uzyskanych porów gazowych oraz porównano je z wartościami obliczonymi symulacyjnie przy zastosowaniu różnych modeli rozrostu porów. Umożliwiło to na wytypowanie modelu matematycznego, najlepiej odzwierciedlającego wartości rzeczywiste. Następnie, wytypowany model rozrostu porów gazowych zastosowano do przeprowadzenia symulacji przy różnych wartościach kluczowych parametrów procesowych, w celu wyboru zmiennych i stałych parametrów do realizacji badań głównych. W rezultacie wykluczono niektóre zmienne stosowane w symulacjach, że względu na ich marginalny wpływ na wielkość uzyskanych porów gazowych.

3.2. METODYKA BADAŃ WSTĘPNYCH

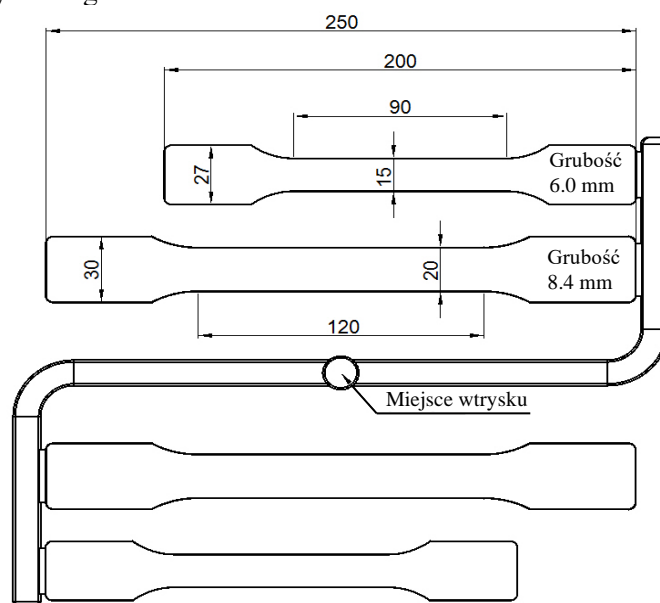
3.2.1. Wytwarzanie wstępnych próbek przy użyciu technologii wtryskiwania mikroporującego

Wytworzono grubościennie, wstępne próbki w technologii wtryskiwania mikroporującego, w celu porównania geometrii uzyskanej struktury porowatej z wielkością porów gazowych, wyznaczoną przy użyciu symulacji procesu wtryskiwania. Próbki wytwarzano przy użyciu maszyny VC3550/400 (Engel, Austria) o średnicy ślimaka równej 80 mm, wyposażonej dodatkowo w układ dozowania gazu w stanie nadkrytycznym w technologii MuCell®. Wybrany materiałem był poliamid 66, zawierający 30% mas. włókien szklanych (PA66GF30), o nazwie handlowej Technyl A218 V30 BK 34NG (Rhodia, Francja). Przed przetwórstwem materiał został poddany suszeniu przez 4 godziny w temperaturze 80°C. Najistotniejsze parametry procesu wtryskiwania próbek przedstawiono w tabeli 1. Ciśnienie uplastyczniania oznaczano w pracy skrótem MPP (z ang. MuCell Process Pressure), zgodnie z nazwą tego parametru, wprowadzoną przez producenta technologii MuCell®. Objętościowy wydatek przepływu uplastycznionego tworzywa, wyrażany w cm^3/s nazywano w pracy prędkością wtrysku, w celu uproszczenia pojęcia.

Tabela 1. Zastosowane parametry procesu wtryskiwania mikroporującego próbek wstępnych z porowatego PA66GF30

Parametr	Wartość
Temperatura wtryskiwania	295 °C
Czas docisku	-
Ciśnienie docisku	-
Temperatura formy	90 °C
Czas chłodzenia	60 s
Ciśnienie uplastyczniania (MPP)	11 MPa
Prędkość wtrysku	200 cm ³ /s
Dawka azotu	0,1% mas.
Objętość wtrysku	180 cm ³

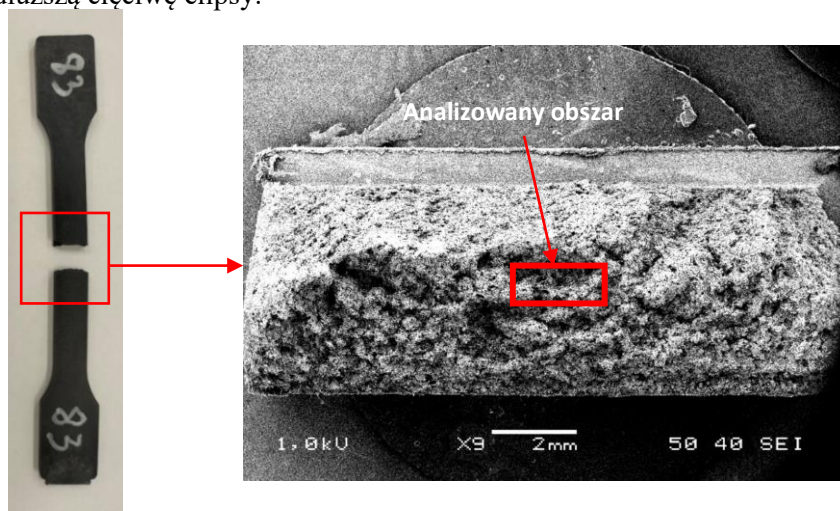
W jednym cyklu wytworzono 2 zestawy próbek, z czego jedne charakteryzowały się grubością na poziomie 6 mm, a drugie równą 8,4 mm (rys.23). W obu przypadkach grubość wyprasek znacząco przekraczała wartość 4 mm. Było to zgodne z przyjętymi celami naukowymi rozprawy i właściwe ze względu na próbę opisanie efektu porowania w wypraskach nietechnologicznych. Tworzywo było doprowadzane do gniazd formujących za pomocą zimnego kanału wtryskowego.



Rys. 23. Odzworowanie gniazda formującego formy wtryskowej, stosowanego do wytwarzania porowatych próbek, przeznaczonych do badań wstępnych

3.2.2. Ocena wielkości porów gazowych w próbkach wstępnych

Otrzymane wypraski zanurzano w etanolu o temperaturze -70°C w czasie jednej godziny w celu zwiększenia ich kruchości. Następnie, po wyjęciu próbek z kąpeli kriogenicznej poddano je natychmiastowym obciążeniom udarowym w celu uzyskania kruchoego przełomu. Zabieg ten był konieczny, gdyż na podstawie wstępnych prób stwierdzono, że przełom uzyskany w temperaturze pokojowej, a także w temperaturze -40°C uniemożliwia obserwację struktury porowatej w badanym materiale. Próbkę po wykonaniu przełomu, a także miejsce obserwacji struktury porowatej przedstawiono na rysunku 24. Z uzyskanych przełomów przygotowano próbki o płaskiej podstawie i wysokości około 10 mm, aby umożliwić przeprowadzenie badań strukturalnych. W celu obserwacji struktury porowatej przełomów wyprasek metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, na powierzchnię próbek naniesiono warstwę platyny przy użyciu napyłarki próżniowej JFC-1300 (JEOL, Japonia). Umożliwiło to obserwację materiału polimerowego, który naturalnie nie przewodzi ładunków elektrycznych, co jest niezbędne podczas obserwacji struktur metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Zdjęcia SEM wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego 5600 (JEOL, Japonia). Obszarem najbardziej interesującym w obserwacjach mikroskopowych był środek części rdzeniowej wypraski, o powierzchni $600 \times 200 \mu\text{m}$ (rys. 24). W tym obszarze dokonano pomiaru wielkości porów gazowych przy użyciu oprogramowania ImageJ (National Institutes of Health, Stany Zjednoczone), wersja 1.52a. W przypadku porów o kształcie eliptycznym, pomiarowi długości poddawano najdłuższą cięciwę elipsy.



Rys. 24. Miejsce wykonywania przełomów i obserwacji struktury porowatej w próbkach grubościennych z PA66GF30. Po lewej stronie widoczna jest przełamana próbka, a po prawej obraz jej przekroju, obserwowany z powiększeniem 9x wraz z zaznaczoną przestrzenią wykonywania zdjęć SEM

Na podstawie dokonanych pomiarów obliczono średnią wielkość porów gazowych w obszarze rdzenia wyprasek. Pomiary wykonano dla próbek o grubości 6 mm oraz 8.4 mm.

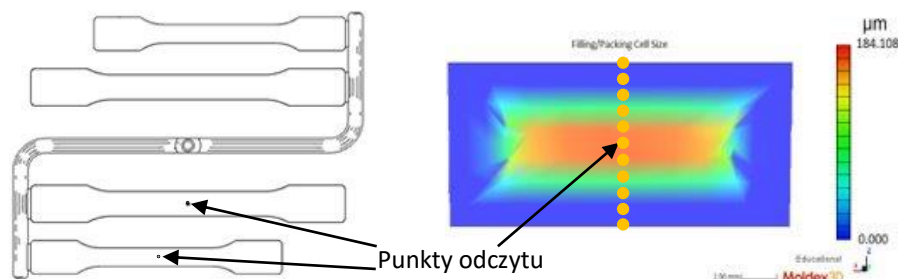
3.2.3. Weryfikacja dostępnych modeli matematycznych rozrostu porów gazowych w procesie wtryskiwania mikroporującego, pod kątem wielkości uzyskanych porów gazowych

W poszukiwaniu metody prognozowania wielkości porów gazowych w grubościennych kompozytach porowatych, wykonano symulacje procesu wtryskiwania mikroporującego z zastosowaniem 5 modeli rozrostu porów gazowych, dostępnych w oprogramowaniu Moldex3D (CoreTech System Co., Ltd., Tajwan). Oprogramowanie to zostało wytypowane spośród narzędzi dostępnych na rynku w wyniku przeprowadzonych prób [72] oraz na podstawie literatury, z której wynika, że ten program jest najlepszym dostępnym narzędziem do symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego [74]. Zastosowano modele: Han and Yoo [32], Payvara [81], Shafiego [105], Rosnera [100] oraz zmodyfikowany Han and Yoo [79]. Wszystkie symulacje wykonano przy stałych parametrach siatki (tabela 2). Określenie wpływu parametrów procesu MIM na wielkość i rozkład porów jest trudne zarówno ze względu na złożone warunki realizacji procesu, ale także ze względu na strukturę wytworzonych kompozytów PA66GF30. Dlatego podjęto próbę użycia programu symulacyjnego procesu wtryskiwania MIM do wyznaczenia czynników mających istotny wpływ na rozmiar porów gazowych.

Tabela 2. Parametry siatki nakładanej na model 3D w celu przeprowadzenia symulacji

Parametr	Wartość
Liczba elementów	342764
Liczba węzłów	133539
Rodzaj zastosowanej siatki	solid (objętościowa)
Objętość siatki	200414 mm ³

Na rysunku 25 przedstawiono model wypraski poddanej symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego oraz punkty odczytu wielkości porów gazowych w przekroju modelu. Zastosowano 11 punktów odczytu, usytuowanych w równych odległościach od siebie w przekroju próbki, przy czym te oznaczone nr 1 oraz 11 znajdowały się na przeciwległych powierzchniach wypraski.



Rys. 25. Model wypraski poddanej symulacji procesu wtryskiwania oraz punkt odczytu wielkości porów gazowych na diagramie otrzymanym w wyniku analizy symulacyjnej

Nastawy procesowe w symulacjach były zgodne z parametrami zastosowanymi przy wytwarzaniu próbek eksperymentalnych (tabela 1). Dodatkowo, w celu szerszej oceny uzyskanych wyników, zastosowano 2 dodatkowe stężenia azotu, tj. 0,2% mas. oraz 0,3% mas.

3.2.4. Dobór stałych i zmiennych parametrów procesowych przy wsparciu symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego

W celu wytypowania stałych i zmiennych parametrów do realizacji badań głównych, wykonano symulacje procesu wtryskiwania mikroporującego z uwzględnieniem zmiennych parametrów procesowych, takich jak: temperatura stopu polimerowego, temperatura formy wtryskowej, dawka azotu, prędkość wtrysku, objętość wtrysku. Wpływ dawki gazu obojętnego na otrzymaną strukturę porowatą został przedstawiony w podrozdziale 3.3.1, wraz z oceną modeli rozrostu porów gazowych. Wartości zmiennych dobrano na podstawie przeglądu literatury, a także uwzględniając zalecenia producentów zarówno tworzywa PA66GF30 [45] jak i systemu MuCell® [118]. Program przeprowadzonych symulacji przedstawiono w tabeli 3. Zastosowano model rozrostu porów gazowych Rosnera [100], który został rekomendowany na podstawie wcześniejszych prób oraz dozowanie azotu na poziomie 0,3% mas.

Metody analizy wielkości porów gazowych oraz parametry przeprowadzonych symulacji były identyczne jak te przedstawione na rysunku 25 oraz w tabeli 2.

Tabela 3. Program badań wstępnych, z użyciem oprogramowania do symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego Moldex3D

Nr próby	Prędkość wtrysku, cm ³ /s	Objętość wtrysku, % wypełnienia gniazda	Temperatury formy wtryskowej, °C	Temperatura stopu, °C
1	100	99	90	295
2	200	99	90	295
3	300	99	90	295
4	400	99	90	295
5	100-200*	99	90	295
6	200-400*	99	90	295
7	100	90	90	295
8	200	90	90	295
9	300	90	90	295
10	400	90	90	295
11	100-200*	90	90	295
12	200-400*	90	90	295
14	200-400*	90	70	295
15	200-400*	90	80	295
16	200-400*	90	90	275
17	200-400*	90	90	285

*prędkość wtrysku 100-200 oraz 200-400 oznacza liniowo, jednostajnie rosnącą prędkość wtrysku od wartości początkowej (100 lub 200) do końcowej (200 lub 400).

3.3. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH

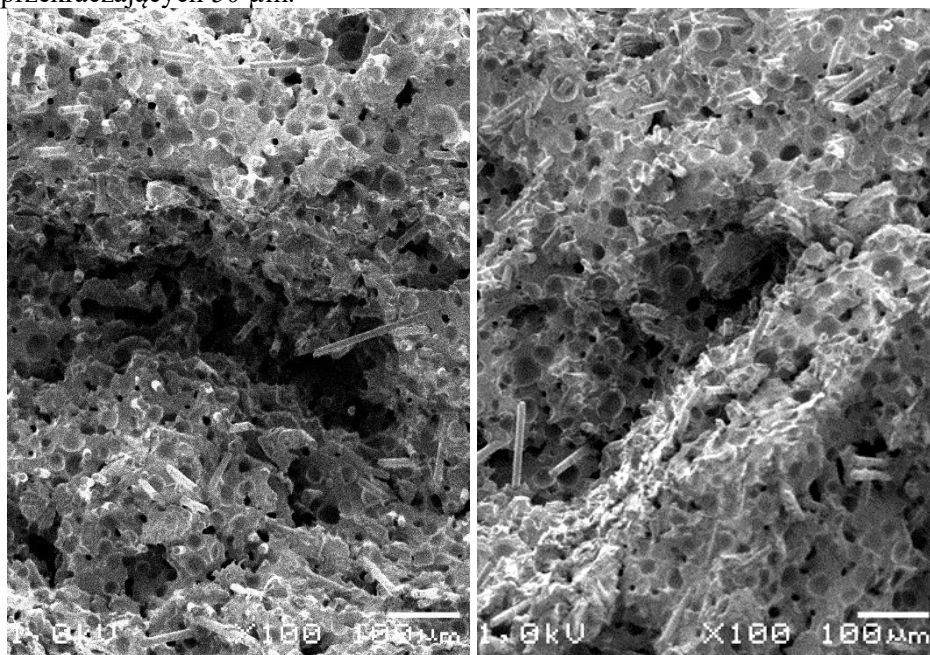
3.3.1. Analiza porównawcza dostępnych modeli matematycznych rozrostu porów gazowych

W procesie wtryskiwania mikroporującego, zrealizowanym zgodnie z parametrami przedstawionymi w tabeli 1, uzyskano prawidłową postać wyprasek, bez widocznych wad w postaci niedolań lub wypływek. Po schłodzeniu wypraski, deformacji ulegał odpad wtryskowy, pozwalający na doprowadzenie stopu polimerowego do gniazd formujących, co nie miało wpływu na przebieg dalszych badań. Przykładowy obraz porowatej wypraski PA66GF30 po wyjęciu z formy wtryskowej przedstawiono na rysunku 26.



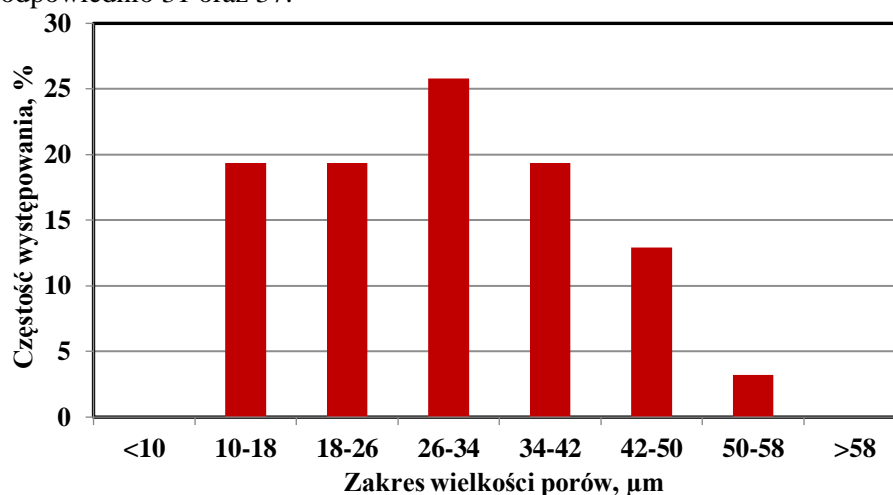
Rys. 26. Widok wypraski z PA66GF30, uzyskanej w procesie wtryskiwania mikroporującego przy zastosowaniu parametrów przedstawionych w tabeli 1

Uzyskane próbki poddano analizie strukturalnej z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Zarejestrowane zdjęcia z rdzenia wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm przedstawiono na rysunku 27. Analiza uzyskanych obrazów struktury wskazuje, że w obszarze rdzenia wyprasek z PA66GF30 występują pory gazowe o wielkościach nie przekraczających 50 μm .

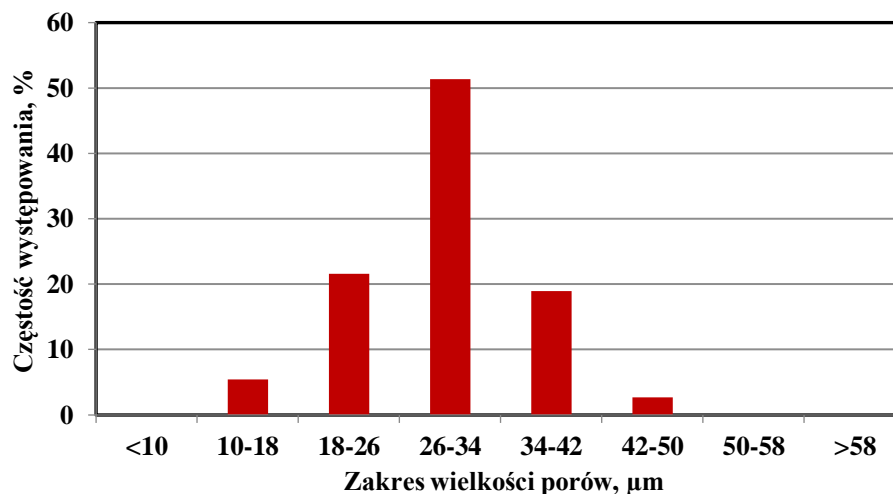


Rys. 27. Przykładowe obrazy SEM struktury wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm (po lewej) oraz 8,4 mm (po prawej)

Dla próbek o grubości 6 mm, średnia wielkość porów wynosiła $29,6 \pm 11,2$ μm . W przypadku wypraski o większej grubości, wartość ta była zbliżona i wynosiła $29,3 \pm 6,4$ μm , jednak rozrzut jej wartości był znacznie mniejszy. W celu dokładniejszej analizy otrzymanych rozkładów, opracowano histogramy (rys. 28-29), w których licznosc porów gazowych poddanych analizie wynosiła odpowiednio 31 oraz 37.



Rys. 28. Rozkład wielkości porów gazowych w obszarze rdzeniowym próbki PA66GF30 o grubości 6 mm

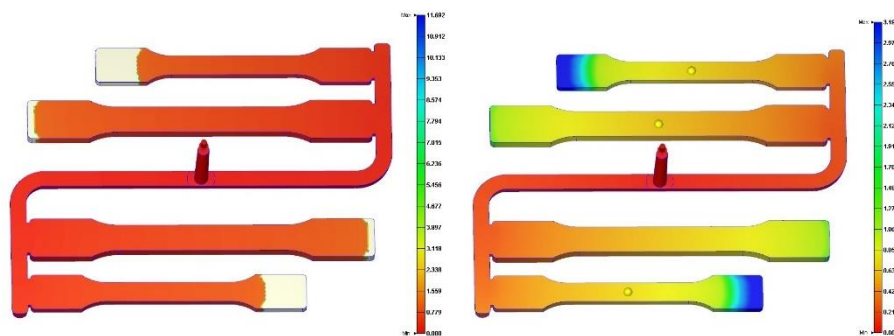


Rys. 29. Rozkład wielkości porów gazowych w obszarze rdzeniowym próbki PA66GF30 o grubości 8,4 mm

W przypadku wypraski o grubości 6 mm uzyskano rozkład spłaszczony, ponad 80% porów charakteryzowało się rozmiarem wielkości od 10 do 42 μm , a najliczniejszą grupę stanowiły pory o rozmiarach w zakresie od 26 do 34 μm ,

które cechowały się częstotliwością występowania na poziomie 26%. Wzrost grubości wypraski do 8,4 mm spowodował zmianę uzyskanego rozkładu na zbliżony do rozkładu Gaussa, przy czym zdecydowana większość (ponad 50%) zmierzonych porów osiągała wielkość w zakresie od 26 do 34 μm .

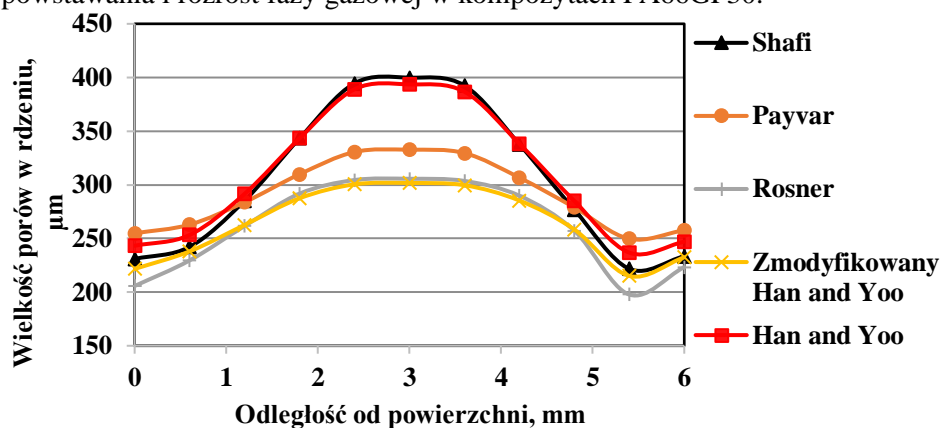
Na podstawie przeprowadzonych symulacji stwierdzono, że żaden z testowanych modeli rozrostu porów nie przewiduje pełnego wypełnienia gniazda, przy parametrach zastosowanych do wytworzenia próbek wstępnych w technologii MuCell[®]. W związku z brakiem wypełnienia gniazda, oprogramowanie nie wykonało obliczeń związanych z obecnością porów gazowych. Maksymalny stopień wypełnienia wypraski dla dawki gazu równej 0,1% mas. oraz 0,2% mas. przedstawiono na rysunku 30. W przypadku zastosowania większej dawki gazu, część objętości gniazda formującego jest dodatkowo zajmowana przez stop tworzywa po fazie wtrysku, na skutek ciśnienia pochodzącego od rozprężanego gazu. Fragmenty wypełnione po fazie wtrysku zobrazowane są kolorem zielonym oraz niebieskim na rysunku 30. Wynik symulacji nie uwzględnił występowania tego zjawiska przy dawce gazu na poziomie 0,1% mas. pomimo, że w rzeczywistym procesie uzyskano prawidłowe wypraski o strukturze mikrokomórkowej.



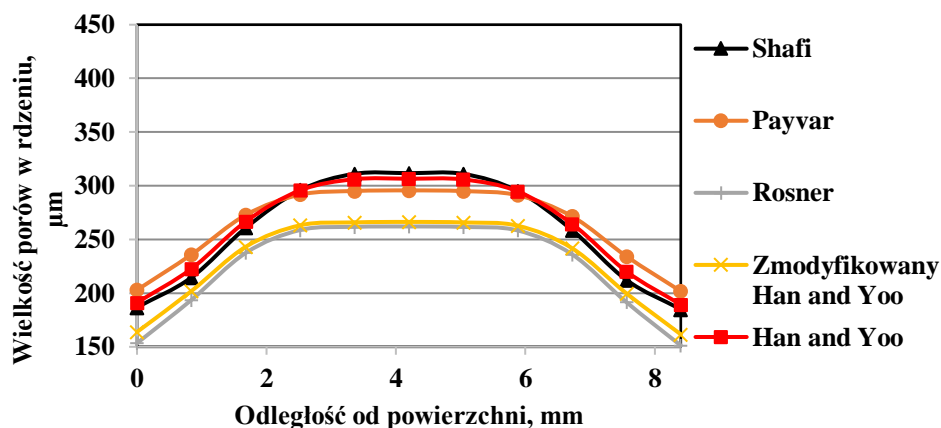
Rys. 30. Maksymalny stopień wypełnienia wypraski w funkcji czasu dla zastosowanej dawki gazu na poziomie 0,1% (po lewej) oraz 0,2% (po prawej)

Zastosowanie większej dawki gazu, tj. 0,2% oraz 0,3% mas. umożliwiło uzyskanie pełnych wyników symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego. Obliczoną symulacyjnie wielkość porów gazowych w funkcji odległości od powierzchni modelu wypraski przedstawiono na rysunkach 31-34. Wykresy na rysunkach 31 i 32 dotyczą dawki gazu 0,2% mas. dla grubości ścianki odpowiednio 6 mm oraz 8,4 mm. Na rysunkach 33 i 34 przedstawiono zmiany wielkości porów w zależności od odległości od powierzchni wyprasek, otrzymanych w procesie MIM, z dozowaniem azotu 0,3% mas., dla grubości 6 i 8,4 mm. W przypadku dawki gazu 0,2% mas. rozmiar porów w rdzeniu (3 mm lub 4,2 mm od powierzchni), uzyskany dla różnych modeli rozrostu porów, mieścił się w zakresie od 260 do 400 μm , co znacząco przekracza wartość

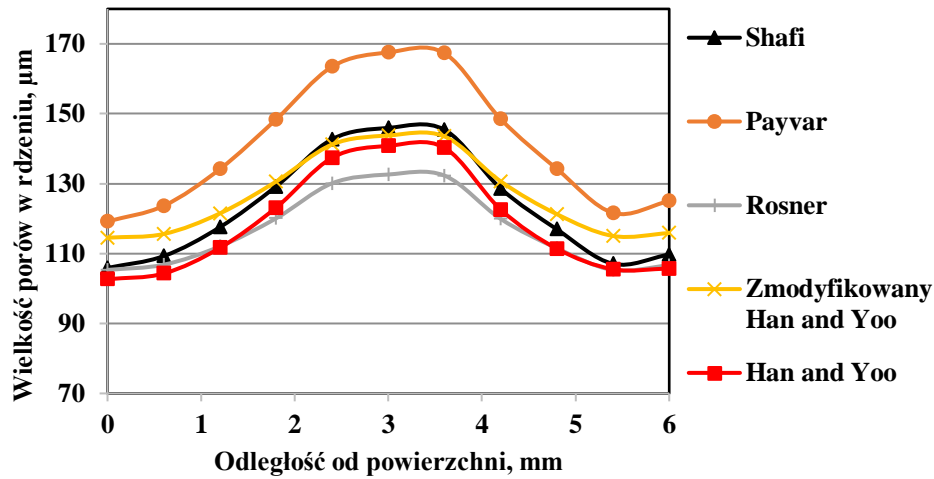
wyznaczoną dla wyprasek otrzymanych w eksperymencie doświadczalnym. Dla dawki gazu na poziomie 0,3% mas. wartość ta mieściła się w zakresie od 130 do 170 μm , co również przekracza wartości wyznaczone na podstawie zdjęć mikroskopowych SEM. Wszystkie testowane modele przewidują występowanie dużych porów na powierzchni wypraski, co jest niezgodne z aktualną wiedzą naukową na temat efektu porowania tego typu struktur za pomocą azotu w technologii MIM [36, 65, 71]. Podjęte dyskusje wyników z przedstawicielem firmy CoreTech System potwierdziły, że obecnie znane modele rozrostu porów gazowych umożliwiają dokładnego przewidywania wielkości porów gazowych w elementach grubościennych. Uzasadnione jest jednak korzystanie z symulacji w celu wyznaczenia wpływu danego czynnika wejściowego na intensywność powstawania i rozrost fazy gazowej w kompozytach PA66GF30.



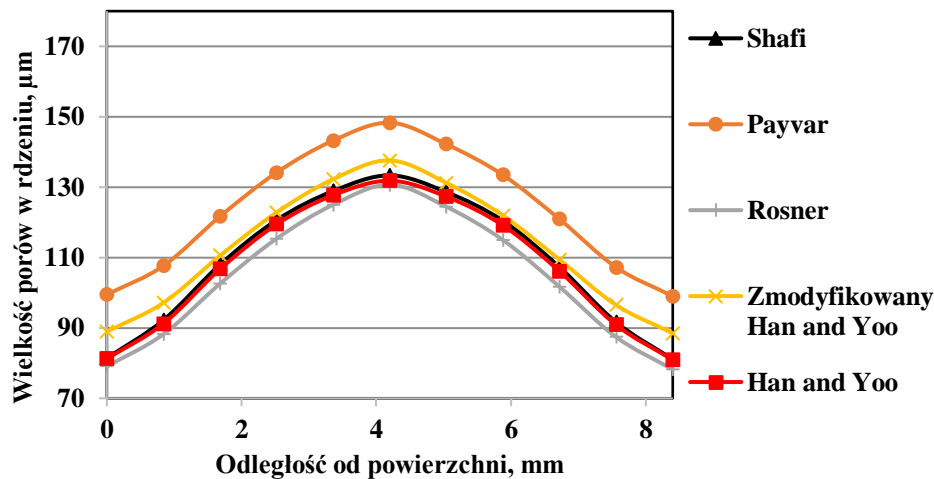
Rys. 31. Rozkład wielkości porów w funkcji odległości od powierzchni wypraski na podstawie obliczeń symulacyjnych, dla próbki PA66GF30 o grubości 6 mm, uzyskanej w procesie MIM przy dozowaniu gazu na poziomie 0,2% mas.



Rys. 32. Rozkład wielkości porów w funkcji odległości od powierzchni wypraski na podstawie obliczeń symulacyjnych, dla próbki PA66GF30 o grubości 8,4 mm, uzyskanej w procesie MIM przy dozowaniu gazu na poziomie 0,2% mas.



Rys. 33. Rozkład wielkości porów w funkcji odległości od powierzchni wypraski na podstawie obliczeń symulacyjnych, dla próbki PA66GF30 o grubości 6 mm, uzyskanej w procesie MIM przy dozowaniu gazu na poziomie 0,3% mas.



Rys. 34. Rozkład wielkości porów w funkcji odległości od powierzchni wypraski na podstawie obliczeń symulacyjnych, dla próbki PA66GF30 o grubości 8,4 mm, uzyskanej w procesie MIM przy dozowaniu gazu na poziomie 0,3% mas.

Ponieważ wyznaczone symulacyjnie rozmiary porów znacząco przekraczają wartości wyznaczone eksperymentalnie, przyjęto, że najwłaściwszym wyborem będzie model w oparciu o który, można zauważyć występowanie najmniejszych porów gazowych w rdzeniu wypraski. Spośród rozważanych modeli, w przypadku przyjętej do obliczeń symulacyjnych dawki gazu 0,2% mas., najdokładniejsze przewidywania co do wielkości porów w rdzeniu wypraski uzyskano dla modelu Rosnera oraz zmodyfikowanego Han and Yoo. Dla

większej dawki gazu, korzystny okazał się model Rosnera, szczególnie w przypadku wypraski o grubości 6 mm, gdzie zmodyfikowany model Han and Yoo wykazał pory w rdzeniu większe o około 11 μm od modelu Rosnera. Modele Rosnera oraz zmodyfikowany Han and Yoo są dostosowane do analizy rozrostu porów gazowych w warunkach wysokiego ciśnienia, które panuje w gniazdach formujących formy wtryskowej [18, 74]. Jednakże, w badanym przypadku nie stosuje się fazy docisku, więc wysokie ciśnienie procesowe pochodzące z siłownika ślimaka występuje jedynie podczas fazy wtrysku oraz krótko po niej. Po jej zakończeniu, źródłem podwyższonego ciśnienia w formie wtryskowej są rozrastające się pory gazowe.

Badania mikroskopowe SEM wykazały, że średnia wielkość porów w rdzeniu wyprasek o grubości 6 mm nie różni się istotnie od tej uzyskanej dla próbek o grubości 8,4 mm. W wynikach symulacji, jedyny model, który przewidział taką prawidłowość to model Rosnera dla dawki gazu równej 0,3%.

W związku z przeprowadzoną analizą, zdecydowano się na wytypowanie modelu Rosnera do dalszych symulacji, dotyczących wpływu parametrów procesowych na strukturę mikroporowatą grubościennych, porowatych wyprasek kompozytowych z PA66GF30.

3.3.2. Dobór stałych i zmiennych parametrów procesowych przy wsparciu symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego

Na podstawie analizy literatury, wytypowano parametry procesowe mające najistotniejszy wpływ na strukturę i właściwości mikroporowatych materiałów termoplastycznych, wytworzonych w technologii mikroporującego wtryskiwania z użyciem gazu w stanie nadkrytycznym [46, 123, 127, 139]. Były to: prędkość wtrysku, temperatura uplastyczniana, temperatura formy wtryskowej, ciśnienie uplastyczniana (MPP), dawka gazu, objętość wtrysku, ciśnienie oraz czas docisku, a także czas chłodzenia. Dodatkowo, niektóre parametry oddziałują na siebie wzajemnie, co sprawia, że jedna zmienna wejściowa może oddziaływać w odmienny sposób przy różnych wartościach innego czynnika wejściowego. Z tego powodu zdecydowano się przeanalizować wpływ prędkości wtrysku na strukturę porowatą przy dwóch wartościach objętości wtrysku.

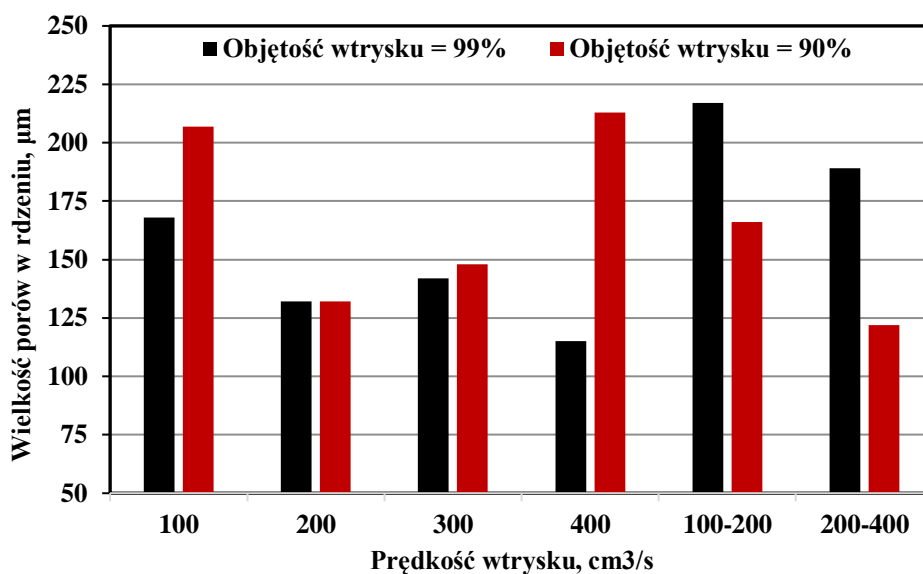
Ciśnienie uplastyczniana jest istotnym parametrem o potwierdzonym wpływie na morfologię wyprasek porowanych fizycznie [123]. Jednakże, dostępne na rynku oprogramowanie symulacyjne skupia się jedynie na fazie wtrysku, docisku oraz chłodzenia, nie biorąc pod uwagę fazy dozowania oraz panujących w jej trakcie warunków w układzie uplastyczniającym wtryskarki. Z tego względu zdecydowano się na wybór tego parametru jako zmiennej wejściowej w badaniach głównych.

Analizując wykresy przedstawione na rysunkach 31-34 pod kątem wpływu dawki gazu na wielkość porów w rdzeniu można zauważyć istotne znaczenie tego parametru, w kontekście uzyskanej struktury. Biorąc pod uwagę jedynie wyniki obliczeń symulacyjnych dla modelu Rosnera można stwierdzić, że zwiększenie

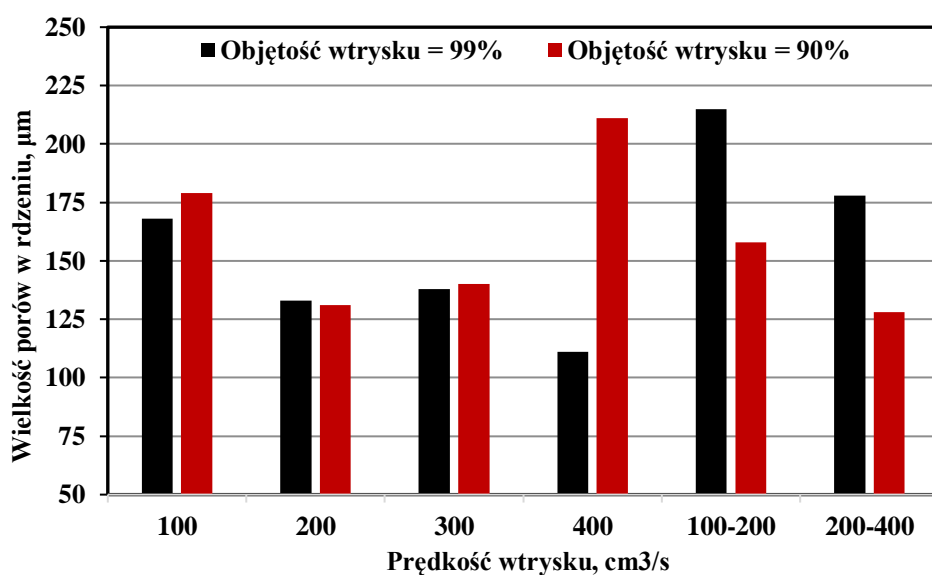
dawki gazu z 0,2% mas. do 0,3% mas. powoduje ponad dwukrotne zmniejszenie porów gazowych. Ze względu na uzyskane wyniki oraz fakt, że symulacja procesu wtryskiwania nie przewidywała w sposób poprawny efektów uzyskanych dla dawki gazu na poziomie 0,1% mas., zdecydowano się wytypować dawkę gazu obojętnego, jako zmienną wejściową, w dalszych badaniach eksperymentalnych.

Wyniki symulacji, dotyczące wpływu prędkości wtrysku na wielkość porów w rdzeniu przedstawiono na rysunku 35 oraz 36, kolejno dla grubości ścianki 6 mm oraz 8,4 mm. W przypadku wypełnienia gniazda podczas fazy wtrysku w 99% objętości, najmniejszy rozmiar porów gazowych w rdzeniu wypraski uzyskano przy największej wartości prędkości wtrysku, a ich rozmiar wynosił 115 μm oraz 111 μm , odpowiednio dla wyprasek o grubości 6 oraz 8,4 mm. Przy objętości wtrysku równej 90% objętości gniazda, najmniejsze pory zanotowano dla jednostajnie rosnącego profilu prędkości wtrysku z prędkością początkową równą 200 cm^3/s oraz końcową równą 400 cm^3/s , niezależnie od grubości ścianki. Należy zauważyć, iż zastosowanie prędkości wtrysku 400 cm^3/s przy wypełnieniu gniazda na poziomie 90% przyniosło odwrotny efekt niż w przypadku większej objętości wtrysku, powodując powstanie porów gazowych o największych rozmiarach. Podobnie jak w przypadku wcześniejszych prób, grubość ścianki nie wpłynęła w znaczącym stopniu na wynik symulacji, w zakresie wielkości porów gazowych. Ze względu na bardzo duże znaczenie prędkości wtrysku w kontekście wielkości uzyskanych porów gazowych, zdecydowano się wytypować ten parametr jako zmienną wejściową w badaniach głównych.

Ze względu na korzystną wielkość porów uzyskaną dla objętości wtrysku na poziomie 90% wypełnienia gniazda, w szczególności dla profilu prędkości wtrysku 200-400 cm^3/s , zdecydowano się przyjąć objętość wtrysku na tym poziomie jako parametr stały w badaniach głównych. Wybór takiego rozwiązania wzmacniał fakt, że mniejsza objętość wtrysku umożliwiła uzyskanie większej redukcji masy wyprasek porowatych PA66GF30.

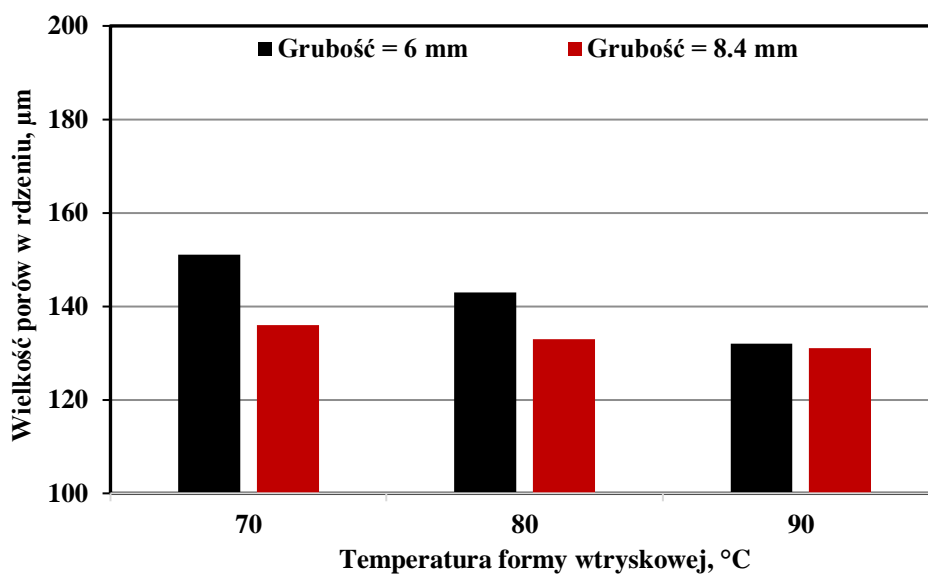


Rys. 35. Wyznaczony symulacyjnie wpływ prędkości wtrysku na wielkość porów gazowych w rdzeniu wypraski PA66GF30 przy dwóch różnych wartościach objętości wtrysku, dla próbki o grubości 6 mm i dawki gazu równej 0,2% mas.

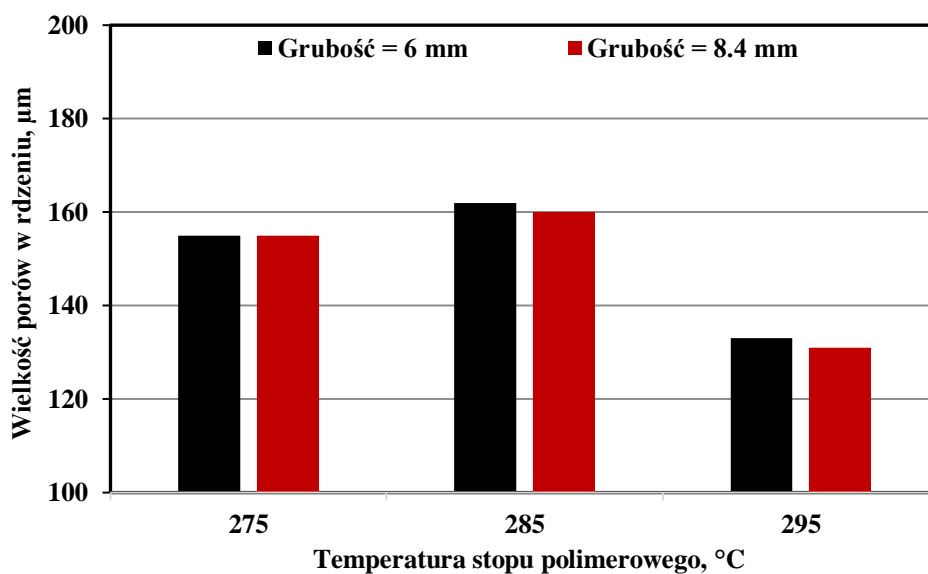


Rys. 36. Wyznaczony symulacyjnie wpływ prędkości wtrysku na wielkość porów gazowych w rdzeniu wypraski PA66GF30 przy dwóch różnych wartościach objętości wtrysku, dla próbki o grubości 8,4 mm i dawki gazu równej 0,2% mas.

Na rysunkach 37 oraz 38 przedstawiono wielkość porów gazowych w rdzeniu wypraski dla dwóch badanych grubości ścianki, w zależności od zastosowanej temperatury formy oraz temperatury stopu polimerowego. Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że wzrost temperatury formy wtryskowej oraz temperatury stopu polimerowego powoduje powstawanie porów gazowych o mniejszych rozmiarach. Zależność ta jest niezgodna z wynikami badań, prowadzonymi przez inne zespoły badawcze. Jednak w tych przypadkach, badania prowadzono z użyciem wyprasek o grubościach nieprzekraczających 4 mm, które były wykonane z innych rodzajów tworzyw, w dodatku niewzmocnionych [9, 141]. Dostawca technologii MuCell® nie wskazuje natomiast temperatury formy wtryskowej jako parametru mającego istotny wpływ na kształtowanie struktury porowatej w wypraskach, a spośród parametrów istotnych wyróżnia prędkość wtrysku, objętość wtrysku oraz ilość dozowanego azotu [118]. W przypadku wpływu temperatury stopu polimerowego na wielkość porów gazowych nie uzyskano wyraźnej tendencji. Wzrost wartości temperatury stopu z 275°C do 285°C spowodował wzrost wielkości porów gazowych ze 155 μm do 162 μm oraz ze 155 μm do 160 μm, odpowiednio dla grubości ścianki wypraski równej 6 mm oraz 8,4 mm. Dalsze podwyższenie temperatury uplastyczniania do 295°C spowodowało uzyskanie porów o mniejszych wymiarach na poziomie wartości 133 μm dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 131 μm dla próbek o grubości 8,4 mm. Zmiany temperatury stopu polimerowego oraz formy wtryskowej przynoszą odmienne efekty, w zależności od stosowanego materiału oraz geometrii wypraski. Błędzki z zespołem [9], na przykładzie wyprasek z poliwęglanu o grubości 4 mm wykazał, że wzrost zarówno temperatury formy, jak i temperatury stopu powoduje uzyskanie porów gazowych o większych rozmiarach. Wang z zespołem [127] udowodnił natomiast na przykładzie wyprasek z poliamidu 610 o grubości 3,2 mm, że wzrost temperatury stopu powoduje uzyskanie porów o mniejszych rozmiarach. Z powyższych powodów konieczne było przeprowadzenie symulacji w celu określenia zależności pomiędzy badanymi wielkościami. Ze względu na nieduży wpływ tych parametrów (w badanym zakresie) na wielkość porów w rdzeniu, zdecydowano się przyjąć te czynniki do dalszych badań jako stałe, na poziomie wartości 295°C (temperatura stopu) oraz 90°C (temperatura formy wtryskowej).



Rys. 37. Wpływ temperatury formy wtryskowej na wielkość porów gazowych w rdzeniu wyprasek grubościennych z PA66GF30, wyznaczony na podstawie wyników symulacji



Rys. 38. Wpływ temperatury stopu polimerowego na wielkość porów gazowych w rdzeniu wyprasek grubościennych z PA66GF30, wyznaczony na podstawie wyników symulacji

4. BADANIA GŁÓWNE

4.1. METODYKA BADAŃ

4.1.1. Wytwarzanie próbek badawczych w technologii wtryskiwania mikroporującego

Podobnie jak w przypadku badań wstępnych, próbki wytwarzano w warunkach przemysłowych, przy użyciu maszyny VC3550/400 (Engel, Austria) wyposażonej w układ dozowania gazu w stanie nadkrytycznym w technologii MuCell[®]. Stanowisko do wytwarzania próbek znajdowało się w firmie GRAFORM (GRAFORM Sp. z o.o., Bydgoszcz). Podobnie jak w badaniach wstępnych, obiekt badań charakteryzował się wymiarami przedstawionymi na rysunku 23. Wypraska o grubości 6 mm miała długość 200 mm, szerokość części chwytowej 25 mm oraz szerokość części pomiarowej na poziomie 15 mm. Dla próbki o grubości 8.4 mm wartości te wynosiły odpowiednio 250 mm, 30 mm oraz 20 mm. Zastosowanym materiałem był poliamid 66, zawierający 30% mas. krótkich włókien szklanych, o nazwie handlowej Technyl A218 V30 BK 34NG (Rhodia, Francja). Przed przetwórstwem materiał został poddany suszeniu przez 4 godziny w temperaturze 80°C. Stałe parametry procesu wtryskiwania, dobrane na podstawie analizy literatury, dyskusji ze specjalistami w firmie GRAFORM oraz przeprowadzonych badań wstępnych przedstawiono w tabelach 3 oraz 4, odpowiednio dla wyprasek litych oraz porowatych.

Tabela 3. Stałe parametry procesu wtryskiwania litych wyprasek PA66GF30

Parametr	Wartość
Temperatura układu uplastyczniania (od dyszy do strefy zasilania)	295/295/290/285/280/280/255 °C
Temperatura formy	90 °C
Prędkość wtrysku	200 cm ³ /s
Ciśnienie docisku	31 MPa
Czas docisku	30 s
Prędkość dozowania	0,3 m/s
Ciśnienie uplastyczniania	9 MPa
Czas chłodzenia	30 s
Objętość wtrysku	197 cm ³

Wypraski lite wykonano przy jednym zestawie parametrów wejściowych, traktując je jako poziom odniesienia dla wyprasek porowatych, wykonanych z tego samego materiału. W przypadku próbek porowatych wytworzono 10 serii badawczych, gdzie zmiennymi były: dawka gazu, ciśnienie uplastyczniania, prędkość wtrysku. Szczegółowy program badań przedstawiono w tabeli 5. Prędkość wtrysku zapisana jako „200-400 cm³/s” oznacza jednostajnie rosnącą

wartość tej zmiennej, przy czym jej prędkość początkowa wynosiła 200 cm³/s, a końcowa 400 cm³/s. Układ uplastyczniający maszyny wyposażony był w zamykaną pneumatycznie dyszę wtryskową, której czas zamknięcia ustalono, w przypadku próbek wtryskiwanych z gazem, na zakończenie fazy wtrysku. Dla wyprasek litych dysza zamykała się po zakończeniu fazy docisku.

Tabela 4. Stałe parametry procesu wtryskiwania mikroporującego wyprasek porowatych PA66GF30

Parametr	Wartość
Temperatura układu uplastyczniania (od dyszy do strefy zasilania)	295/295/290/285/280/280/255 °C
Temperatura formy	90 °C
Ciśnienie docisku	-
Czas docisku	-
Prędkość dozowania	0,3 m/s
Czas chłodzenia	60 s
Objętość wtrysku	90% (180 cm ³)

Tabela 5. Program badań głównych z wyszczególnionymi wartościami zmiennych wejściowych dla poszczególnych serii badawczych wytwarzania grubościennych wyprasek porowatych PA66GF30

Nr serii	Prędkość wtrysku, cm ³ /s	Dawka gazu, % mas.	Ciśnienie uplastyczniania (MPP), MPa
1	200	0	9
2	100	0.1	9
3	200	0.1	9
4	300	0.1	9
5	400	0.1	9
6	200-400	0.1	9
7	200-400	0.2	9
8	200-400	0.3	9
9	200-400	0.1	11
10	200-400	0.2	11
11	200-400	0.3	11

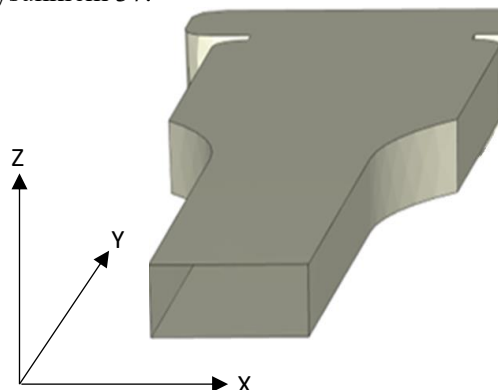
Dla każdej serii zrealizowano 10 cykli, co stanowi 20 próbek o grubości 6 mm oraz 20 próbek o grubości 8,4 mm. Łącznie otrzymano 440 próbek badawczych.

4.1.2. Ocena wpływu parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na orientację włókien szklanych

Podjęto próbę oszacowania wpływu parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na orientację włókien w porowatych kompozytach PA66GF30. Analizy zrealizowano ze wspomaganiami oprogramowania Moldex3D (CoreTech System Co., Ltd., Tajwan). Metodyka odczytu wartości z punktów pomiarowych

była tożsama do tej opisanej w podrozdziale 2.2.3 i przedstawionej na rysunku 25. Zastosowane parametry procesowe były takie same jak podczas realizacji badań doświadczalnych. Zmiennymi w symulacjach były prędkość wtrysku oraz dawka gazu (0,2% oraz 0,3% mas.). Nie wykonano obliczeń dla dawki gazu na poziomie 0,1% mas. ze względu na niemożność wypełnienia gniazda przy tej wartości czynnika. Symulacje dla zmiennej prędkości wtrysku wykonano przy dawce gazu na poziomie 0,3% mas.

Orientacja włókien została określona w 3 osiach układu współrzędnych. Wartość orientacji w danej osi została określona jako składowa część tensora uśrednionego kierunku włókien, przy czym suma tensorów składowych, wyznaczonych dla osi X, Y oraz Z zawsze jest równa 1. Oznacza to, że włókna ułożone równoległe do osi Y będą charakteryzowały się wartościami składowych tensorów równymi 0, 1, 0 kolejno dla osi X, Y, Z. W rozważanym przypadku, oś X jest równoległa do szerokości próbki, oś Y do jej długości, natomiast oś Z do grubości, zgodnie z rysunkiem 37.



Rys. 39. Umieszczenie modelu wypraski w kartezjańskim układzie współrzędnych w celu wyznaczenia orientacji włókien szklanych w jej objętości, w odpowiedniej osi układu

4.1.3. Pomiar skurczu przetwórczego

W celu wyznaczenia skurczu pierwotnego, zmierzono długość próbek po 16 godzinach od ich wyjęcia z formy wtryskowej. Analizie poddano zatem skurcz wzdłużny materiału. Pomiarów długości dokonano za pomocą suwmiarki MarCal 16ER (Mahr, Niemcy). Zmierzone wartości odniesiono do wymiaru gniazda formującego formy wtryskowej, zgodnie ze wzorem:

$$S = \frac{L - L_1}{L} \times 100\% \quad (3)$$

gdzie:

- S - skurcz przetwórczy, %,
- L - wymiar gniazda formującego, mm,
- L₁ - wymiar wypraski wtryskowej, mm.

Pomiary długości powtórzono 10 razy dla każdego typu badanych próbek. Długość gniazda formującego L wynosiła 200 mm dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 250 mm dla wyprasek o grubości 8,4 mm.

4.1.4. Statyczna próba rozciągania

Parametry statycznej próby rozciągania dobrano, bazując na normie PN-EN ISO 527-2. Testom poddano próbki o 2 grubościach, różniących się także pozostałymi wymiarami, w porównaniu do standardowych próbek badawczych (rys. 23). W związku z tym, dla każdej z dwóch grubości próbek dobrano odmienne parametry badania. Próby przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej 8502 (Instron, Stany Zjednoczone). Próbki mocowano przy użyciu uchwytów hydraulicznych. Moduł sprężystości wzdłużnej wyznaczano w zakresie odkształceń względnych od 0,05% do 0,25%. Do pomiaru odkształceń względnych w fazie wyznaczania modułu sprężystości wzdłużnej zastosowano ekstensometr mechaniczny typ 2630-110 (Instron, Stany Zjednoczone). Próbkę zamocowaną w uchwytach przedstawiono na rysunku 40.



Rys. 40. Próbkę PA66GF30 o grubości 8,4 mm przed rozpoczęciem statycznej próby rozciągania (po lewej) oraz po zerwaniu (po prawej)

Prędkość rozciągania w fazie wyznaczania modułu sprężystości wynosiła 1,1 mm/min oraz 1,5 mm/min odpowiednio dla próbek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm. Po wyznaczeniu modułu sprężystości, prędkość wzrastała do wartości odpowiednio 56 mm/min oraz 75 mm/min. Ten parametr dobrano tak, aby utrzymać stałą wartość względnej prędkości rozciągania, w odniesieniu do standardowo przyjmowanych prędkości 1 mm/min oraz 50 mm/min, dla próbek o grubości 4 mm i długości odcinka pomiarowego 80 mm. Statycznej próbie rozciągania poddano 5 próbek z każdej serii pomiarowej. Łącznie zbadano 110 próbek. Wyznaczono moduł sprężystości wzdłużnej E oraz wytrzymałość na rozciąganie R_m .

4.1.5. Badanie udarności

Wypraski wtryskowe w kształcie wiosełek poddano obróbce ubytkowej w celu uzyskania prostopadłościennych próbek o wymiarach 6 x 15 x 78 mm oraz 8,4 x 20 x 109 mm, zgodnie z normą ISO 179-1 (typ 3). Ze względu na porowatą strukturę, w badaniach stosowano próbki bez karbu. Dla każdej serii i grubości próbki wykonano 5 powtórzeń. Badanie udarności przeprowadzono przy użyciu urządzenia HIT50P (Zwick/Roell, Niemcy). Przyjęto rozstaw podpór równy 48 mm oraz 67 mm, odpowiednio dla grubości próbek 6 mm oraz 8,4 mm (8 x grubość próbki). W próbach użyto dwa rodzaje wahadeł. Dla próbek o grubości 6 mm zastosowano wahadło o energii nominalnej 25 J, wyposażone w piezoelektryczny czujnik siły typu BPI-ACIPCHI.005 (Zwick/Roell, Niemcy). W przypadku kompozytów o grubości 8,4 mm zastosowano standardowe wahadło o energii nominalnej 50 J. Na rysunku 41 przedstawiono przykładową próbkę umieszczoną na podporach.



Rys. 41. Przykładowa próbka PA66GF30 przygotowana do badania udarności

W przypadku stosowania wahadła wyposażonego w czujnik siły, zarejestrowano przebiegi siły w funkcji przemieszczenia wahadła oraz maksymalny kąt wychylenia wahadła po uderzeniu w próbkę. Na podstawie obserwacji dokonanych podczas badania oraz analizy uzyskanych wykresów dla próbek o mniejszym polu przekroju (rys. 42), stwierdzono, iż po złamaniu próbki, jej szczątki uderzają w wahadło, powodując pojawienie się dodatkowych sił oddziałujących na czujnik, już po faktycznym złamaniu próbki. Potwierdza to wykres przedstawiony na rysunku 42, na którym można zauważyć wyraźny spadek siły przy wartości przemieszczenia wahadła około 4 mm, co można uznać za moment pęknięcia próbki. Po tym czasie czujnik zarejestrował dodatkowe wartości siły, których źródłem było uderzanie odłamków próbki w wahadło. Zjawisko to miało wpływ również na energię kinetyczną wahadła, powodując zmniejszenie maksymalnego kąta jego wychylenia po zniszczeniu próbki.

W związku z przeprowadzonymi obserwacjami, zdecydowano się obliczać pracę potrzebną do zniszczenia próbek o grubości 6 mm na podstawie poniższego wzoru:

$$W = \int_0^{d_1} F(d)dd \quad (4)$$

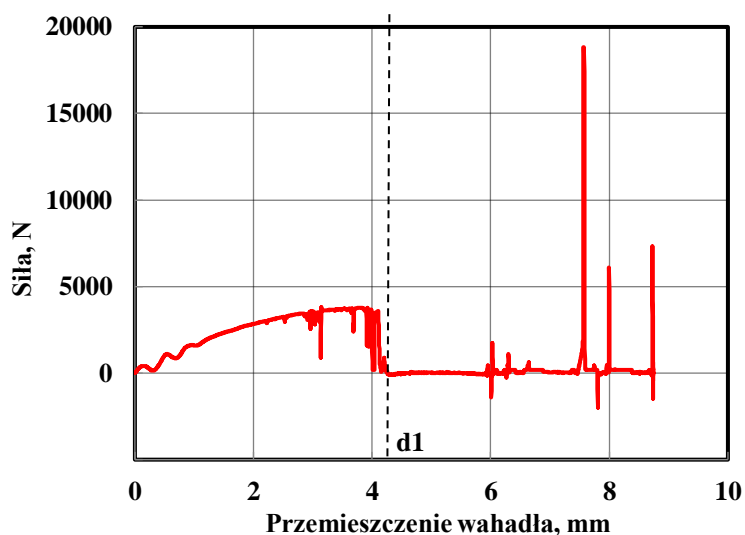
gdzie:

W – praca zniszczenia próbki, J,

d – przemieszczenie wahadła, mm,

$F(d)$ – odczyt z czujnika siły w funkcji przemieszczenia wahadła, N,

d_1 – wartość przemieszczenia wahadła, gdy $F(d) \leq 0$ pierwszy raz po osiągnięciu wartości maksymalnej, dla $d \in (0, 5)$, mm. Graficzną interpretację górnej granicy całkowania przedstawiono na rys. 42.



Rys. 42. Przykładowa zależność siła-przemieszczenie, uzyskana w próbie udarności

Przedział przemieszczeń w którym dochodzi do pęknięcia próbki wyznaczono na podstawie analizy uzyskanych krzywych.

Obliczoną wartość pracy zniszczenia podstawiono do poniższego wzoru w celu obliczenia udarności:

$$a_{cU} = \frac{W}{w \times t} \quad (5)$$

gdzie:

a_{cU} – udarność Charpy'ego bez karbu, kJ/m²,

W – praca zniszczenia próbki, J,

w – szerokość próbki, mm,

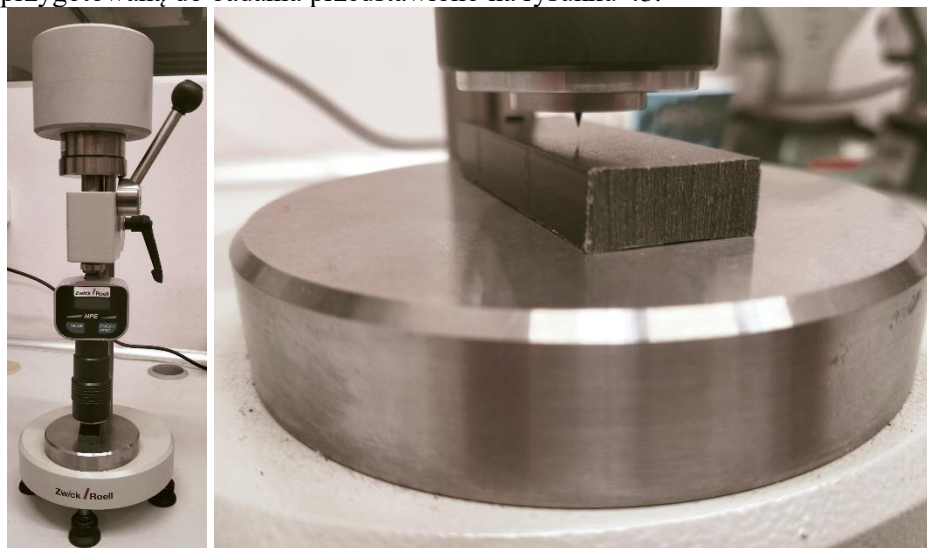
t – grubość próbki, mm.

W przypadku próbek o grubości 8,4 mm wyznaczono udarność standardową metodą, opisaną w normie ISO 179, obliczając pracę udarowego złamania próbki na podstawie pomiaru kąta wychylenia wahadła po jej zniszczeniu.

Zgodnie z normą ISO 179 oraz teorią rozkładu sił podczas dynamicznego zginania, nie dopuszcza się bezpośredniego porównywania udarności uzyskanej dla próbek o różnych grubościach. Z tego powodu, uzasadnione jest stosowanie odmiennych metod badawczych do wyznaczania udarności próbek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm.

4.1.6. Badanie twardości

Badanie twardości przeprowadzono metodą Shore'a w skali D, zgodnie z normą ISO 868. Zastosowano twardościomierz typu BH 04.3131.000 (Zwick/Roell, Niemcy). Ze względu na zauważalny wpływ miejsca pomiaru na otrzymane wartości twardości, pomiary wykonywano w centralnym obszarze odcinka pomiarowego. Twardościomierz zamocowany był na statywie, a jego siła docisku do próbki była stała i wynosiła 50 N. Odczytu wyniku dokonywano po 15 sekundach od przyłożenia wgłębnika do próbki. Dla każdego typu próbek przeprowadzono 10 pomiarów. Stanowisko do pomiaru twardości metodą Shore'a D, składające się z twardościomierza oraz statywu, a także próbkę przygotowaną do badania przedstawiono na rysunku 43.



Rys. 43. Stanowisko do badania twardości metodą Shore'a (po lewej) oraz obszar pomiarowy twardościomierza z widocznym wgłębnikiem i próbką (po prawej)

4.1.7. Badanie gęstości pozornej

Do badania gęstości pozornej zastosowano metodę zanurzeniową, zgodnie z normą ISO 1183. Zastosowano wagę z przystawką hydrostatyczną AD50 (Axis, Polska). Pomiar wykonano poprzez pomiar masy próbki w powietrzu oraz zważenie tej samej próbki, zanurzonej w metanolu o gęstości równej 792 kg/m³. Do badania przygotowano 10 próbek o wymiarach 10x10x6 mm oraz 10x10x8,4 mm z każdej serii. Gęstość pozorną obliczono ze wzoru:

$$\rho = \frac{m_p}{m_p - m_c} \times \rho_c \quad (6)$$

gdzie:

- ρ – gęstość badanego ciała stałego, kg/m³
- m_p – masa próbki zmierzona w powietrzu, kg,
- m_c – masa próbki zmierzona w cieczy immersyjnej, kg,
- ρ_c – gęstość cieczy immersyjnej, kg/m³.

4.1.8. Odniesienie właściwości mechanicznych kompozytów PA66GF30 do ich gęstości pozornej

W badaniach dotyczących materiałów lekkich, o obniżonej gęstości, kluczowym aspektem jest odniesienie uzyskanych wyników wytrzymałościowych do gęstości pozornej lub ciężaru właściwego wyrobów. W tym celu opracowano wskaźniki, będące ilorazem poszczególnych właściwości mechanicznych i gęstości pozornej. Niezbędnym krokiem było wyznaczenie jednostek otrzymanych dla poszczególnych wskaźników. Dążono do wyrażenia wyników w podstawowych jednostkach układu SI. Obliczone ilorazy wytrzymałości na rozciąganie (R_m), modułu Young'a (E), udarności Charpy'ego (a_{cU}) i twardości Shore'a w skali D (HSD) dla ułatwienia oznaczano w pracy skrótami, odpowiednio R_m/ρ , E/ρ , a_{cU}/ρ i HSD/ρ .

W przypadku odniesienia wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Young'a, wyrażanych w Pa, do gęstości pozornej wyrażanej w kg/m³, otrzymano jednostkę w postaci m²/s², co udowodniono poniższymi obliczeniami:

$$\frac{Pa}{\frac{kg}{m^3}} = Pa \times \frac{m^3}{kg} \quad (7)$$

$$Pa \times \frac{m^3}{kg} = \frac{N}{m^2} \times \frac{m^3}{kg} \quad (8)$$

$$\frac{N}{m^2} \times \frac{m^3}{kg} = \frac{N \times m}{kg} \quad (9)$$

$$\frac{N \times m}{kg} = \frac{kg \times \frac{m}{s^2} \times m}{kg} \quad (10)$$

$$\frac{kg \times \frac{m}{s^2} \times m}{kg} = \frac{m^2}{s^2} \quad (11)$$

Udarność wyrażaną w J/m^2 , po odniesieniu do gęstości pozornej opisano jednostką m^3/s^2 , zgodnie z poniższymi równaniami:

$$\frac{\frac{J}{m^2}}{\frac{kg}{m^3}} = \frac{J}{m^2} \times \frac{m^3}{kg} \quad (12)$$

$$\frac{J}{m^2} \times \frac{m^3}{kg} = \frac{J \times m}{kg} \quad (13)$$

$$\frac{J \times m}{kg} = \frac{N \times m \times m}{kg} \quad (14)$$

$$\frac{N \times m \times m}{kg} = \frac{kg \times \frac{m}{s^2} \times m^2}{kg} \quad (15)$$

$$\frac{kg \times \frac{m}{s^2} \times m^2}{kg} = \frac{m^3}{s^2} \quad (16)$$

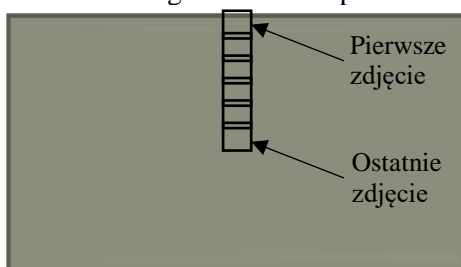
Twardość wyrażona została w skali Shore'a D, która nie ma swojego odpowiednika w jednostkach układu SI. Z tego powodu, stosunek twardości do gęstości pozornej wyrażono następująco:

$$\frac{ShD}{\frac{kg}{m^3}} = ShD \times \frac{m^3}{kg} \quad (17)$$

$$ShD \times \frac{m^3}{kg} = \frac{ShD \times m^3}{kg} \quad (18)$$

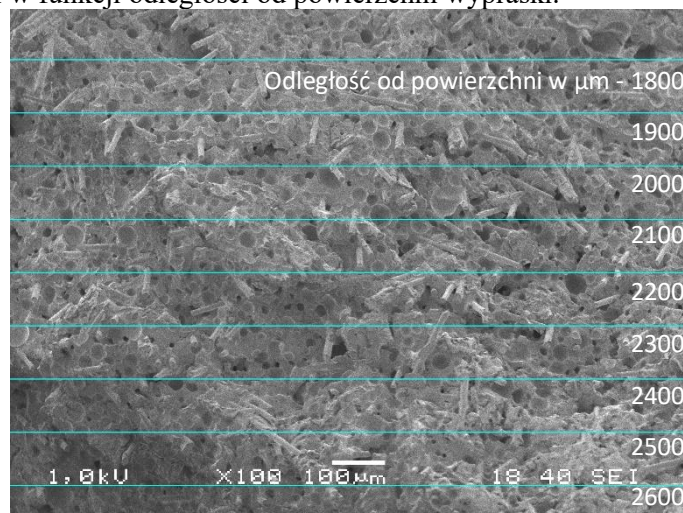
4.1.9. Ocena wielkości i rozmieszczenia porów gazowych

Próbki o grubości 6 mm oraz 8,4 mm z serii badawczych, które wytworzono z zastosowaniem gazu obojętnego, tj. serie nr 2-11, poddano analizie strukturalnej, przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Metodyka przygotowywania przełamów oraz wykonywania zdjęć mikroskopowych była identyczna do tej, przedstawionej w podrozdziale 2.2.2. Odmienne były jednak obszary wykonywania zdjęć struktury oraz sposób ich analizy. Dla każdej próbki wykonano obrazy cyfrowe, pozwalające uchwycić obszar od powierzchni próbki do jej punktu przecięcia osi symetrii przekroju (rdzenia), zgodnie z rysunkiem 44. Każde kolejne zdjęcie zawierało fragment poprzedniego. Umożliwiło to określenie odległości analizowanego obszaru od powierzchni wypraski.



Rys. 44. Sposób wykonywania zdjęć przełamów próbek porowatych

Na każde ze zdjęć nałożono siatkę za pomocą oprogramowania ImageJ, w sposób przedstawiony na rysunku 45. Umożliwiło to ręczny pomiar cech geometrycznych (wymiarów) porów gazowych oraz wyznaczenie ich rozkładów wielkości w funkcji odległości od powierzchni wypraski.



Rys. 45. Sposób określenia odległości analizowanego obszaru od powierzchni wypraski PA66GF30 podczas badania rozkładu wielkości porów gazowych

Zdjęcia mikroskopowe SEM wykonywano w 100-krotnym powiększeniu oraz przy napięciu równym 1kV. Wymiary pojedynczego zdjęcia wynosiły 960 μm (wysokość) x 1280 μm (szerokość), natomiast pojedynczy obszar, na którym dokonano analizy wielkości porów w danej odległości od powierzchni miał wielkość 100 μm (wysokość) x 1280 μm (szerokość). Wyniki badań strukturalnych przedstawiono w postaci wykresów pudełkowych, gdzie na osi x przedstawiono odległość badanego obszaru od powierzchni wypraski, natomiast na osi y, wielkość porów gazowych. Wykresy pudełkowe utworzono stosując kwartyle zamknięte. Pudełka przedstawione na wykresie reprezentują obszar od kwartylu 1 do 3, natomiast wąsy sięgają wartości minimalnej i maksymalnej, z wyłączeniem wartości odstających. Na wykresach przedstawiono również wartości odstające za pomocą kropek, medianę za pomocą poziomej linii oraz średnia arytmetyczną za pomocą krzyżyka. Na pojedynczy zakres pomiarowy, zawierający obszar o wymiarach 100x1280 μm , składało się od 5 do 120 porów gazowych, w zależności od liczby zaobserwowanych obiektów obserwacji w danym obszarze. Łącznie zmierzono ponad 20000 porów gazowych na ponad 100 obrazach SEM.

4.1.10. Analiza statystyczna

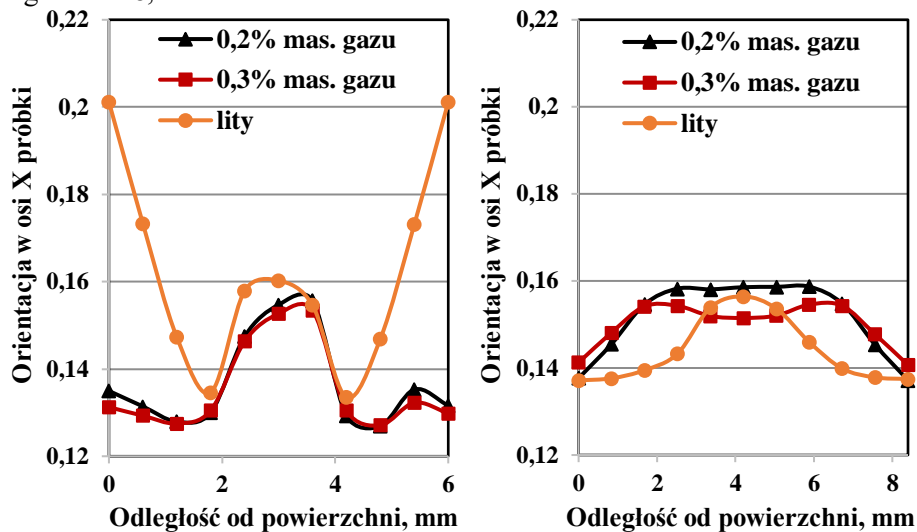
W celu określenia istotnych różnic pomiędzy porównywanymi seriami, przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji, wraz z testem post-hoc Tukeya. Głównym celem było odniesienie wyników uzyskanych dla materiałów porowatych, wytworzonych przy różnych parametrach procesowych do rezultatów otrzymanych dla litego kompozytu PA66GF30. Analizowano również wpływ wartości zmiennych czynników wejściowych na oznaczone właściwości porowatych wyprasek grubościennych wykonanych w technologii MuCell®. Przed przystąpieniem do analizy wariancji potwierdzono normalność badanych rozkładów poprzez test Shapiro-Wilka oraz homogeniczność wariancji za pomocą testu Levene'a na poziomie istotności 0,05.

Sformułowano następującą hipotezę zerową: średnie wartości rozważanego parametru są równe dla wszystkich badanych serii. Na podstawie przeprowadzonych testów wyznaczono prawdopodobieństwo popełnienia błędu, polegającego na niesłusznym odrzuceniu hipotezy zerowej (p-value). Przyjęto poziom istotności testów równy 0,05. Otrzymane wartości p-value poniżej przyjętego poziomu istotności oznaczono na czerwono. Wszystkie testy statystyczne wykonywano przy użyciu oprogramowania Statistica 14 (Dell Inc., Stany Zjednoczone).

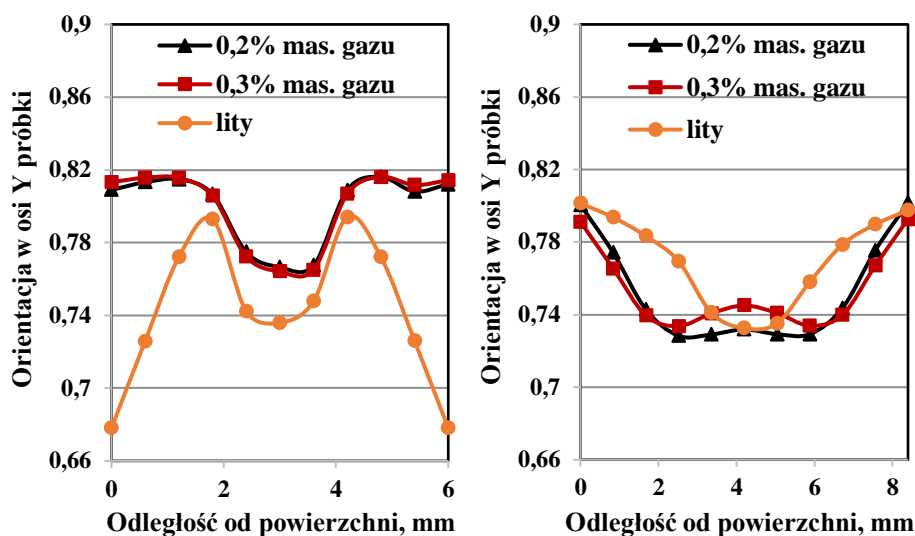
4.2. WYNIKI BADAŃ

4.2.1. Ocena wpływu parametrów procesu MIM na orientację włókien szklanych w wypraskach PA66GF30

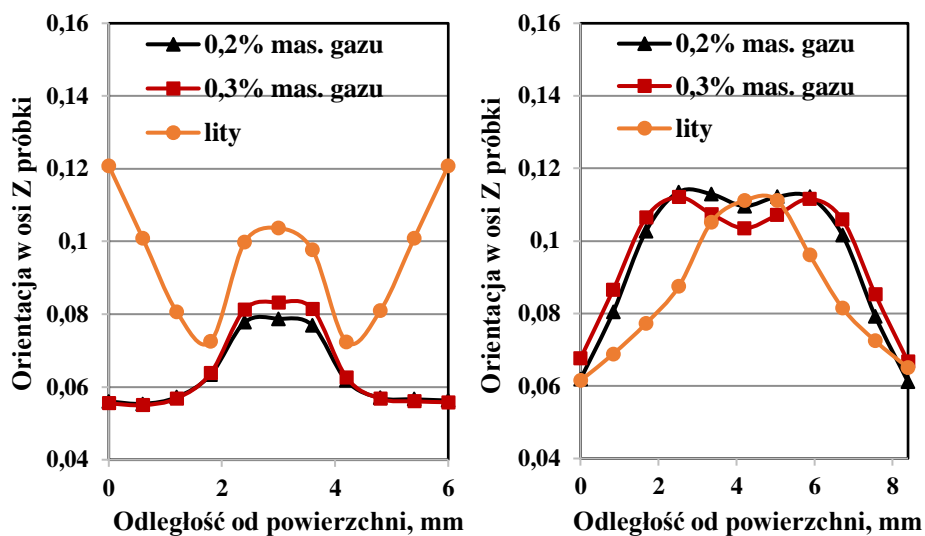
Orientacja włókien krótkich w wyprasce jest jednym z czynników mających wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów. Włókna szklane cechują się znacznie większą wytrzymałością na obciążenia rozciągające i ściskające, niż na zginanie czy ścinanie [12, 66]. W celu określenia zależności pomiędzy zastosowanymi parametrami procesowymi a orientacją włókien szklanych w kompozytach PA66GF30, poddano analizie składowe tensora kierunku ułożenia włókien w 3 osiach układu współrzędnych, uzyskane w wyniku symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego. Na rysunkach 46-48 przedstawiono wartości składowej części tensora kierunku, kolejno w osiach X, Y (kierunek płynięcia tworzywa) oraz Z, dla różnych dawek gazu obojętnego oraz dla materiału litego. Na rysunkach 49-51 w analogiczny sposób przedstawiono wartości składowych tych tensorów, jednakże porównywano rezultaty uzyskane dla materiału litego z wynikami uzyskanymi dla różnych wartości prędkości wtrysku. Na rysunkach 46-51 po lewej stronie przedstawiono wykres dla wypraski o grubości 6 mm, natomiast po prawej stronie dla wypraski o grubości 8,4 mm.



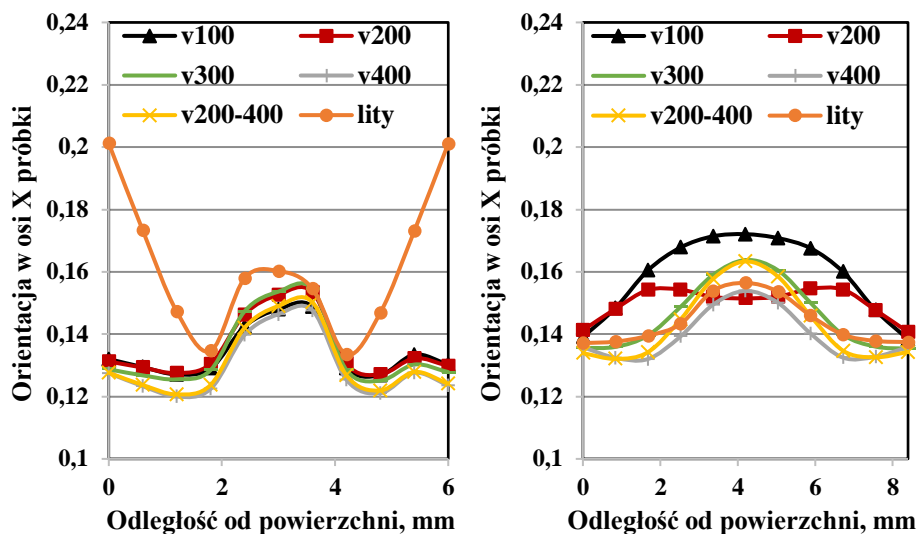
Rys. 46. Wartości składowej tensora kierunku ułożenia włókien szklanych w osi X próbki, w funkcji odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 litych i porowatych, z uwzględnieniem zmiennej dawki azotu. Po lewej stronie zamieszczono wyniki dla grubości ścianki 6 mm, a po prawej dla 8,4 mm



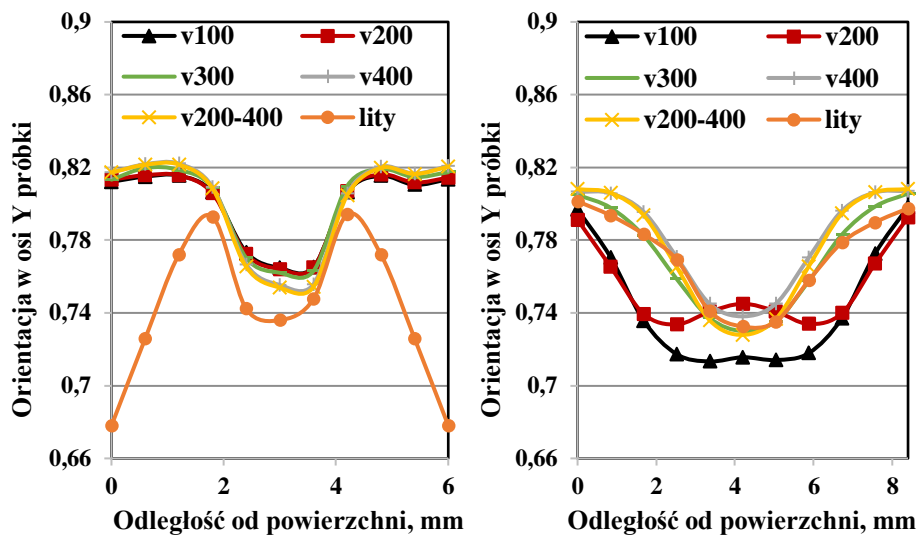
Rys. 47. Wartości składowej tensora kierunku ułożenia włókien szklanych w osi Y próbki, w funkcji odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 litych i porowatych, z uwzględnieniem zmiennej dawki azotu. Po lewej stronie zamieszczono wyniki dla grubości ścianki 6 mm, a po prawej dla 8,4 mm



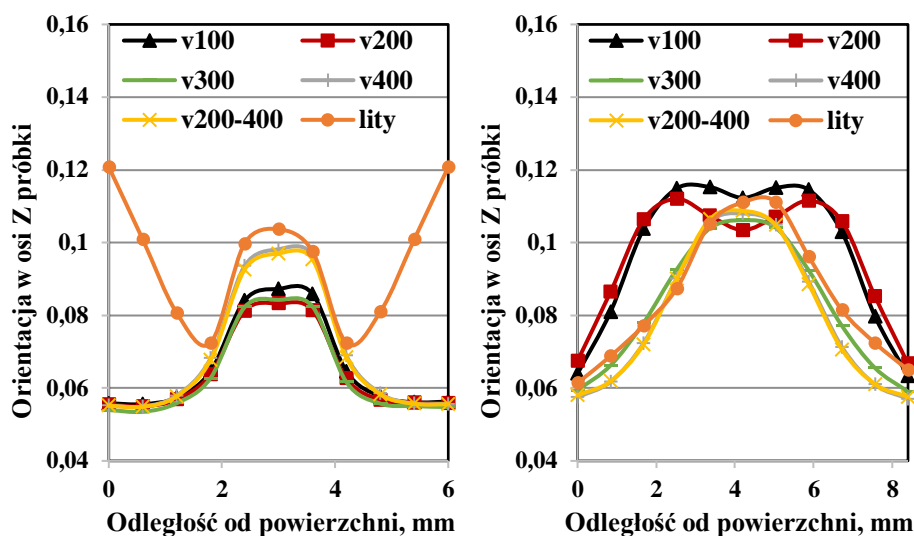
Rys. 48. Wartości składowej tensora kierunku ułożenia włókien szklanych w osi Z próbki, w funkcji odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 litych i porowatych, z uwzględnieniem zmiennej dawki azotu. Po lewej stronie zamieszczono wyniki dla grubości ścianki 6 mm, a po prawej dla 8,4 mm



Rys. 49. Wartości składowej tensora kierunku ułożenia włókien szklanych w osi X próbki, w funkcji odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 litych i porowatych, z uwzględnieniem zmiennej prędkości wtrysku stosowanej do wytwarzania próbek porowatych. Po lewej stronie zamieszczono wyniki dla grubości ścianki 6 mm, a po prawej dla 8,4 mm



Rys. 50. Wartości składowej tensora kierunku ułożenia włókien szklanych w osi Y próbki, w funkcji odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 litych i porowatych, z uwzględnieniem zmiennej prędkości wtrysku stosowanej do wytwarzania próbek porowatych. Po lewej stronie zamieszczono wyniki dla grubości ścianki 6 mm, a po prawej dla 8,4 mm



Rys. 51. Wartości składowej tensora kierunku ułożenia włókien szklanych w osi Z próbki, w funkcji odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 litych i porowatych, z uwzględnieniem zmiennej prędkości wtrysku stosowanej do wytwarzania próbek porowatych. Po lewej stronie zamieszczono wyniki dla grubości ścianki 6 mm, a po prawej dla 8,4 mm

W przypadku wyprasek o mniejszej grubości, różnice w orientacji włókien pomiędzy rozważanymi dawkami gazu obojętnego nie przekroczyły 6%. Największą zmianę zaobserwowano dla orientacji w osi Z, gdzie dla większej dawki gazu zanotowano o 5,6% większą orientację włókien, w obszarze rdzenia wypraski niż dla dawki gazu na poziomie 0,2% mas. W przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm, zmiana dawki azotu również miała największy wpływ na orientację włókien krótkich w osi Z. Jednakże, efekt był odwrotny niż w przypadku wypraski o grubości 6 mm. Zwiększenie dawki gazu z 0,2% mas. na 0,3% mas. spowodowało spadek orientacji włókien w osi Z, w obszarze rdzenia wypraski o około 5,6%.

Analizując wpływ prędkości wtrysku na orientację włókien w wypraskach o grubości 6 mm można zauważyć, że prędkość wtrysku ma pomijalny wpływ na orientację włókien w osi Y. Największa zanotowana różnica w orientacji w tej osi wynosiła około 1%. W osiach X i Z natomiast można zauważyć dużą różnicę pomiędzy orientacją uzyskaną przy prędkości wtrysku 400 cm³/s oraz dla profilu prędkości 200-400 cm³/s a tą, wyznaczoną dla pozostałych wartości tego czynnika. Symulacje procesu wykazały, że dla tych prędkości wtrysku uzyskano orientację w osi X o około 5% mniejszą, a w osi Z o około 18% większą niż dla prędkości na poziomie 200 cm³/s oraz 300 cm³/s. Efekty te były obserwowalne w odległościach od powierzchni w zakresie od 2 do 4 mm, natomiast w okolicach powierzchni wyprasek, różnice w orientacji włókien w zależności od zastosowanej prędkości wtrysku były zdecydowanie mniejsze. Dla próbek

o grubości 8,4 mm zaobserwowano wysoką orientację włókien w osi X oraz Z w obszarach oddalonych od powierzchni w zakresie od 0 do 2,5 mm oraz od 5,9 do 8,4 mm dla niskich prędkości wtrysku ($100 \text{ cm}^3/\text{s}$ oraz $200 \text{ cm}^3/\text{s}$). Analogicznie, dla tych prędkości wtrysku, orientacja włókien w osi Y była znacząco niższa niż dla pozostałych wartości tej zmiennej. W przypadku prędkości wtrysku równej $100 \text{ cm}^3/\text{s}$, orientacja w osi Y była również niewielka w obszarze rdzenia wypraski. Jednocześnie, dla tej prędkości wtrysku zaobserwowano wysoką orientację w kierunku osi X. W przypadku wyprasek o tej grubości, orientacja włókien zaobserwowana dla prędkości wtrysku na poziomie $300 \text{ cm}^3/\text{s}$, $400 \text{ cm}^3/\text{s}$ oraz profilu 200-400 cm^3/s , była zbliżona we wszystkich osiach. W badanych kompozytach porowatych nie zaobserwowano spadku orientacji włókien w kierunku płynięcia stopu polimerowego na skutek zwiększenia prędkości wtrysku, jak ma to miejsce w przypadku standardowego przetwórstwa tworzyw bez użycia gazu. SadAbadi [102] wykazał na przykładzie polistyrenu napełnionego krótkimi włóknami szklanymi, że pięciokrotne zwiększenie prędkości wtrysku skutkowało obniżeniem orientacji włókien w osi płynięcia, w obszarze ścisłego rdzenia wypraski o około 32%.

Porównując ułożenie włókien otrzymane dla wyprasek litych z orientacją uzyskaną dla materiałów porowatych, wytwarzanych przy różnych wartościach zmiennych procesowych można zauważyć, że dla próbek o grubości 6 mm materiał lity wykazał odmienne tendencje niż kompozyty porowate. Uzyskana orientacja dla materiału litego w osiach X i Z była nawet o 100% większa niż ta uzyskana dla próbek porowatych. W osi Y natomiast kompozyt lity charakteryzował się niższą o 17% orientacją włókien w porównaniu do materiałów porowatych. Efekty te były szczególnie uwypuklone w obszarze bliskim powierzchni wypraski (od 0 do 1,2 mm i od 4,8 do 6 mm od powierzchni). W przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm, orientacja włókien w kompozytach litych była zbliżona do tych uzyskanych dla materiałów porowatych wytwarzanych przy prędkościach wtrysku na poziomie $300 \text{ cm}^3/\text{s}$, $400 \text{ cm}^3/\text{s}$ oraz dla profilu prędkości 200-400 cm^3/s .

Porównanie orientacji włókien uzyskanych dla dwóch rozważanych grubości ścianek pozwala zauważyć, że wypraski porowate o mniejszej grubości (6 mm) osiągały wyższy współczynnik orientacji w kierunku przepływu tworzywa w gnieździe formującym (oś Y), niż miało to miejsce w przypadku próbek o grubości 8,4 mm. Zależność ta jest zgodna z wynikami badań przedstawianymi w literaturze naukowej [31, 78, 122]. W przypadku materiału litego uzyskano jednak odwrotne efekty. Wypraski o mniejszej grubości cechowały się słabszym zorientowaniem włókien w osi Y niż te o grubości 8,4 mm, w obszarach zbliżonych do powierzchni próbek.

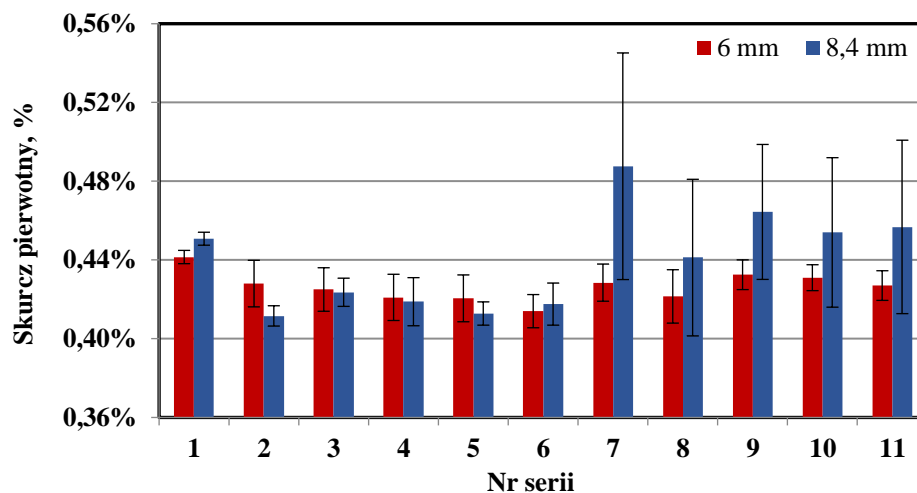
4.2.2. Wpływ zmiennych parametrów procesowych na skurcz pierwotny grubościennych wyprasek porowatych

Wartości skurczu pierwotnego, obliczone dla poszczególnych serii i grubości wyprasek przedstawiono na rysunku 52. W tabelach 6 i 7 przedstawiono wyniki jednoczynnikowej analizy wariancji, przeprowadzonej dla wartości skurczu pomiędzy poszczególnymi seriami (tabele 6-7). Serie dla których wartość skurczu przetwórczego była statystycznie różna, oznaczono w tabelach kolorem czerwonym.

Wypraski o grubości 6 mm z serii 1 (materiał lity) charakteryzowały się skurczem przetwórczym na większym (serie 3-6, 8, 11) lub równym (serie 2, 7, 9, 10) poziomie w stosunku do wyprasek porowatych. W przypadku próbek o grubości 8,4 mm, nie wykazano istotnych różnic pomiędzy litym, a porowatym kompozytem PA66GF30. Podobne zależności, na przykładzie polipropylenu o zawartości włókien na poziomie 30% mas. wykazał Kim z zespołem [52], gdzie zmiana skurczu wzdłużnego na skutek wprowadzenia porów do struktury materiału była pomijalna. Fernandez z zespołem [21], na przykładzie polipropylenu napełnionego talkiem w 20% mas. udowodnił, że przy odpowiednio dobranych parametrach realizacji fazy docisku, próbki lite wykazują mniejszy skurcz przetwórczy od materiału porowanego fizycznie. Można zatem wnioskować, że obecność napełniacza włóknistego w ilości 30% mas. oraz odpowiedni dobór parametrów procesowych, powoduje uzyskanie skurczu pierwotnego wyprasek porowatych na poziomie zbliżonym do wyprasek litych.

W przypadku próbek o grubości 8,4 mm z serii 2-6, które wytworzono przy zmiennej prędkości wtrysku i stałym poziomie dawki azotu na poziomie 0,1% mas., odnotowano mniejszy skurcz przetwórczy niż dla serii 7-8, które otrzymano w technologii MuCell[®] z dozowaniem azotu na poziomie 0,2% i 0,3% mas. Analiza statystyczna potwierdziła, iż dla serii 7 odnotowano wyższą wartość skurczu przetwórczego niż dla serii 6, niezależnie od grubości wypraski. Można zatem stwierdzić, że zwiększenie dawki gazu z poziomu 0,1% mas. do 0,2% mas. spowodowało wzrost skurczu pierwotnego. Nie zaobserwowano podobnej tendencji przy dalszym wzroście dawki gazu, odnotowano jednak spadek skurczu pierwotnego dla próbek o większej grubości na skutek zwiększenia dawki gazu z 0,2% mas. na 0,3% mas.

Analizując wpływ ciśnienia uplastyczniania na skurcz przetwórczy przy zadanych ilościach dozowanego gazu obojętnego, należy porównać do siebie pary serii 6-9, 7-10, 8-11, które wytwarzane były przy tych samych dawkach gazu, ale przy różnych wartościach ciśnienia uplastyczniania. Dla obu badanych grubości, próbki wtryskowe serii 9 charakteryzowały się większym skurczem pierwotnym w porównaniu do wytworów serii 6. Oznaczałoby to, że przy dozowaniu azotu na poziomie 0,1% mas., wzrost ciśnienia uplastyczniania spowodował zwiększenie wartości skurczu. Nie zaobserwowano takiej zależności, przy pozostałych wartościach dawki azotu.



Rys. 52. Wpływ prędkości wtrysku, ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na wartość skurczu pierwotnego wyprasek PA66GF30, otrzymanych w technologii MIM, wraz z odchyleniem standardowym. Wyniki zamieszczono dla obu grubości wytworów

Tabela 6. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla skurczu przetwórczego próbek o grubości 6 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,61	0,38	0,05
2	0,09	-	1,00	0,88	0,83	0,07	1,00	0,92	0,99	1,00	1,00
3	0,01	1,00	-	1,00	0,99	0,31	1,00	1,00	0,83	0,95	1,00
4	0,00	0,88	1,00	-	1,00	0,88	0,83	1,00	0,25	0,45	0,95
5	0,00	0,83	0,99	1,00	-	0,92	0,76	1,00	0,20	0,38	0,92
6	0,00	0,07	0,31	0,88	0,92	-	0,05	0,83	0,00	0,01	0,12
7	0,12	1,00	1,00	0,83	0,76	0,05	-	0,88	1,00	1,00	1,00
8	0,00	0,92	1,00	1,00	1,00	0,83	0,88	-	0,31	0,53	0,97
9	0,61	0,99	0,83	0,25	0,20	0,00	1,00	0,31	-	1,00	0,97
10	0,38	1,00	0,95	0,45	0,38	0,01	1,00	0,53	1,00	-	1,00
11	0,05	1,00	1,00	0,95	0,92	0,12	1,00	0,97	0,97	1,00	-

Tabela 7. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla skurczu przetwórczego próbek o grubości 8,4 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,13	0,63	0,38	0,16	0,33	0,19	1,00	0,99	1,00	1,00
2	0,13	-	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,50	0,01	0,07	0,04
3	0,63	1,00	-	1,00	1,00	1,00	0,00	0,96	0,10	0,46	0,33
4	0,38	1,00	1,00	-	1,00	1,00	0,00	0,84	0,04	0,25	0,16
5	0,16	1,00	1,00	1,00	-	1,00	0,00	0,56	0,01	0,09	0,05
6	0,33	1,00	1,00	1,00	1,00	-	0,00	0,80	0,03	0,21	0,13
7	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,03	0,81	0,31	0,44
8	1,00	0,50	0,96	0,84	0,56	0,80	0,03	-	0,81	1,00	0,98
9	0,99	0,01	0,10	0,04	0,01	0,03	0,81	0,81	-	1,00	1,00
10	1,00	0,07	0,46	0,25	0,09	0,21	0,31	1,00	1,00	-	1,00
11	1,00	0,04	0,33	0,16	0,05	0,13	0,44	0,98	1,00	1,00	-

W przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm, wytworzonych w seriach nr 7-11 uzyskano duże odchylenie standardowe dla pomiarów skurczu pierwotnego. Może to oznaczać, że wypraski o tak znaczącej grubości mogą wymagać precyzyjnego doboru parametrów, dotyczących dozowania gazu oraz homogenizacji stopu, w celu uzyskania wysokiej stabilności wymiarowej. W rozważanym przypadku, na stabilność wymiarową negatywnie wpłynęło zarówno zwiększenie dawki gazu powyżej 0,1% mas., jak i zwiększenie ciśnienia uplastyczniania z 9 MPa na 11 MPa.

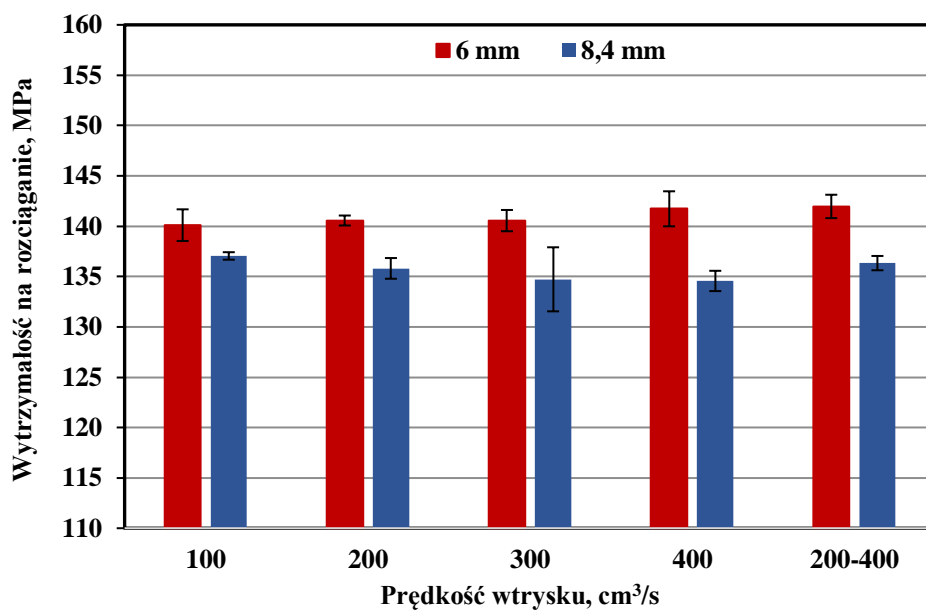
4.2.3. Oznaczenie właściwości wytrzymałościowych wyprasek porowatych PA66GF30 w próbie statycznego rozciągania

W statycznej próbie rozciągania wyznaczono krzywe naprężenie-wydłużenie względne, na podstawie których obliczono moduł Young'a oraz wytrzymałość na rozciąganie dla poszczególnych serii badawczych. Dla serii 1, czyli kompozytu litego PA66GF30, wytrzymałość na rozciąganie wyniosła $174,7 \pm 0,4$ MPa oraz $171,7 \pm 1,6$ MPa odpowiednio dla próbek o grubości 6 mm i 8,4 mm. Moduł Young'a określono odpowiednio na poziomie wartości 8752 ± 94 MPa i 8654 ± 114 MPa. Próbki o grubości 6 mm charakteryzowały się większą wytrzymałością R_m od próbek o grubości 8,4 mm, ale różnica między średnimi wynosiła niecałe 2%. Nie stwierdzono wpływu grubości wyprasek kompozytowych na wartości modułu Young'a.

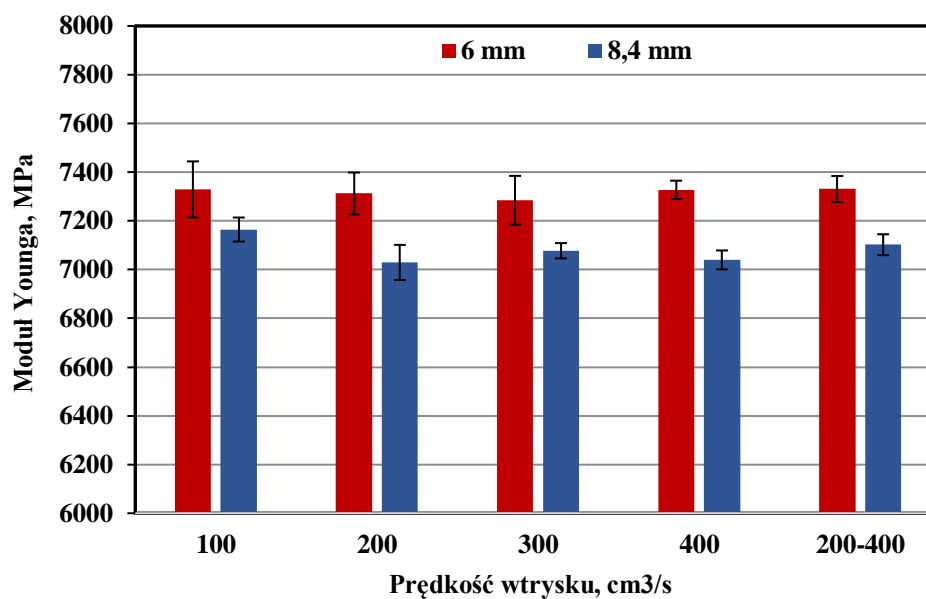
Na rysunkach 53-55 przedstawiono zależność pomiędzy zastosowaną prędkością wtrysku, a wytrzymałością na rozciąganie i modułem Young'a próbek porowatych. Na rysunkach 55-58 przedstawiono wpływ ilości dozowanego azotu oraz ciśnienia uplastyczniania na otrzymane właściwości mechaniczne dla obu grubości próbek.

Podobnie jak w przypadku próbek litych, próbki porowate o większej grubości charakteryzowały się niższą wartością wytrzymałości na rozciąganie, a także modułu Younga, niezależnie od zastosowanych parametrów procesowych. Zjawisko to może być spowodowane orientacją włókien szklanych w kierunku działania sił rozciągających, które jest wyraźnie mniejsze w przypadku próbek o grubości 8,4 mm, aniżeli dla tych o grubości 6 mm, na co wskazano w dyskusji wyników zawartych w podrozdziale 3.2.1.

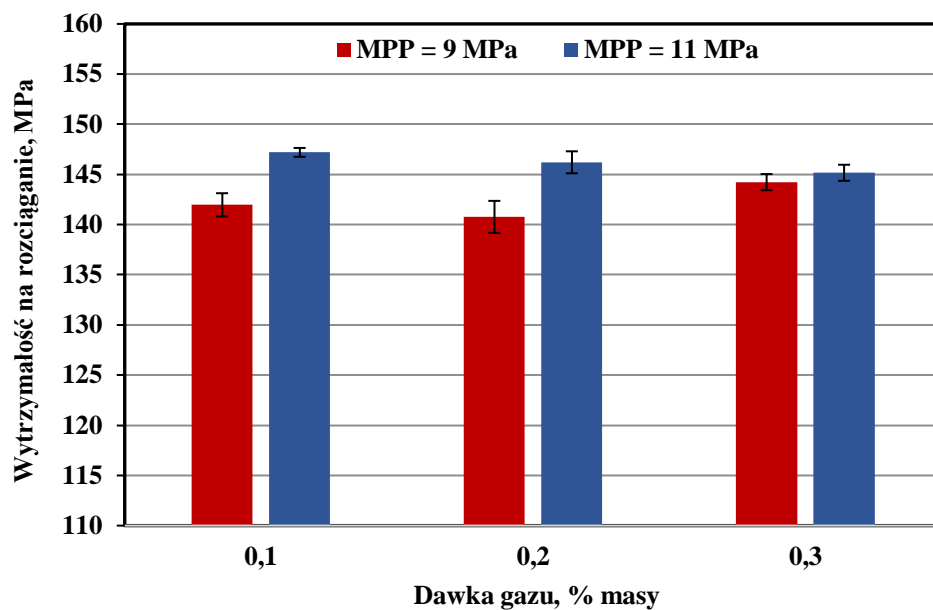
W tabelach 8-11 przedstawiono wyniki przeprowadzonej analizy wariancji dla wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Young'a dla próbek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm. Niezależnie od zastosowanych parametrów procesowych, wytrzymałość na rozciąganie i moduł Young'a materiału poddanego fizycznemu porównaniu były niższe od wartości uzyskanych dla materiału litego, co potwierdziły przeprowadzone testy statystyczne. Dla wyprasek o grubości 6 mm, spadek średniej wytrzymałości na rozciąganie mieścił się w zakresie od 15,7% do 19,8%. W przypadku modułu Young'a, zakres ten wynosił od 13,7% do 16,8%. Odpowiednio, dla próbek o grubości 8,4 mm, spadek wytrzymałości mieścił się w zakresie od 20,1% do 28,8%. Dla modułu Young'a zakres ten wynosił od 17,2% do 26,7%. Uzyskane spadki wartości parametrów wytrzymałościowych dla próbek o grubości ścianki równej 6 mm są mniejsze, natomiast dla większej grubości ścianki są zgodne z wynikami przedstawionymi w literaturze, co potwierdzają wyniki badań przedstawione przez Kima [52]. W pracy tego badacza można zaobserwować obniżenie wytrzymałości na rozciąganie próbek o grubości 3 mm, wytworzonych z PPGF30 o około 25% względem materiału litego, a redukcja masy wyprasek wyniosła w tym przypadku 15%.



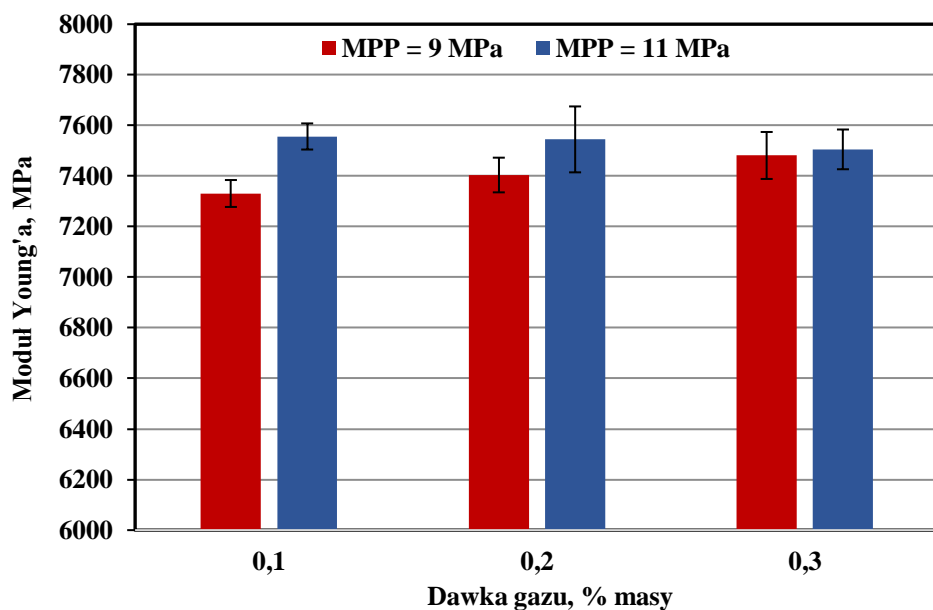
Rys. 53. Wpływ prędkości wtrysku na wytrzymałość na rozciąganie próbek PA66GF30 porowanych fizycznie, dla obu badanych grubości ścianki



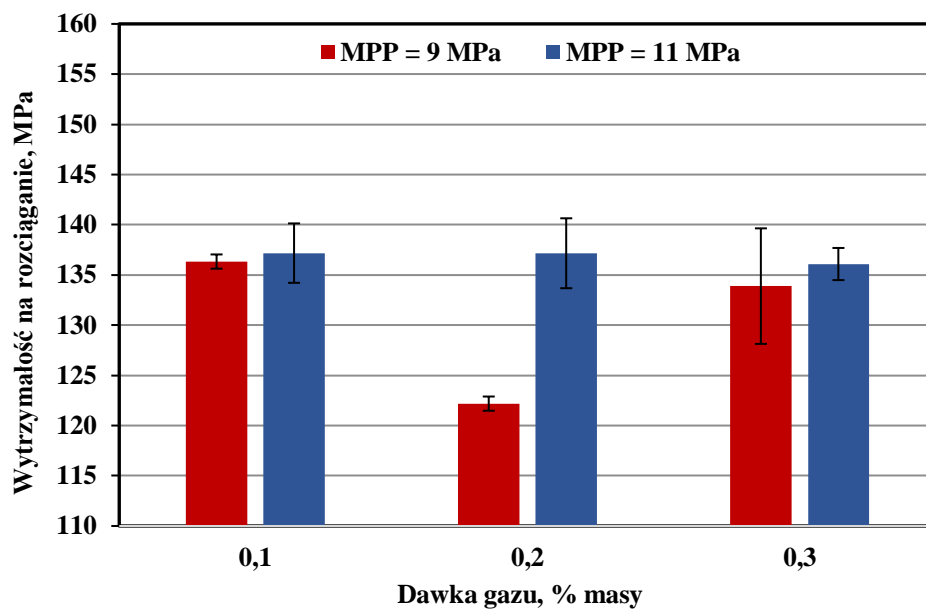
Rys. 54. Wpływ prędkości wtrysku na moduł Young'a grubościennych próbek PA66GF30 porowanych fizycznie, dla obu badanych grubości ścianki



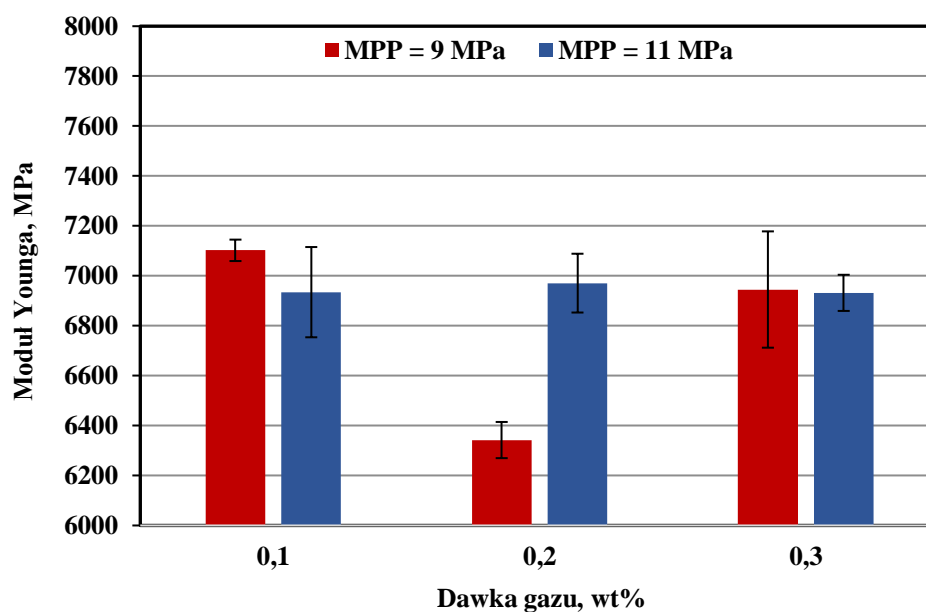
Rys. 55. Wpływ dawki gazu oraz ciśnienia uplastyczniania na wytrzymałość na rozciąganie próbek z PA66GF30 o grubości 6 mm, porowanych fizycznie



Rys. 56. Wpływ dawki gazu oraz ciśnienia uplastyczniania na moduł Young'a próbek z PA66GF30 o grubości 6 mm, porowanych fizycznie



Rys. 57. Wpływ dawki gazu oraz ciśnienia uplastyczniania na wytrzymałość na rozciąganie próbek z PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie



Rys. 58. Wpływ dawki gazu oraz ciśnienia uplastyczniania na moduł Young'a próbek z PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie

Tabela 8. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla wytrzymałości na rozciąganie próbek o grubości 6 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	1,00	1,00	0,44	0,26	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,00	1,00	-	1,00	0,85	0,65	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,00	1,00	1,00	-	0,84	0,65	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,44	0,85	0,84	-	1,00	0,95	0,03	0,00	0,00	0,00
6	0,00	0,26	0,65	0,65	1,00	-	0,83	0,08	0,00	0,00	0,00
7	0,00	1,00	1,00	1,00	0,95	0,83	-	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,08	0,00	-	0,01	0,19	0,96
9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	-	0,94	0,16
10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,94	-	0,92
11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	0,16	0,92	-

Tabela 9. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla modułu Young'a próbek o grubości 6 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95	0,21	0,01	0,01	0,08
3	0,00	1,00	-	1,00	1,00	1,00	0,85	0,11	0,00	0,01	0,04
4	0,00	1,00	1,00	-	1,00	1,00	0,54	0,03	0,00	0,00	0,01
5	0,00	1,00	1,00	1,00	-	1,00	0,94	0,19	0,01	0,01	0,07
6	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-	0,96	0,22	0,01	0,01	0,08
7	0,00	0,95	0,85	0,54	0,94	0,96	-	0,94	0,20	0,30	0,75
8	0,00	0,21	0,11	0,03	0,19	0,22	0,94	-	0,95	0,98	1,00
9	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,20	0,95	-	1,00	1,00
10	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,30	0,98	1,00	-	1,00
11	0,00	0,08	0,04	0,01	0,07	0,08	0,75	1,00	1,00	1,00	-

Tabela 10. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla wytrzymałości na rozciąganie próbek o grubości 8,4 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	1,00	0,94	0,90	1,00	0,00	0,69	1,00	1,00	1,00
3	0,00	1,00	-	1,00	1,00	1,00	0,00	0,98	1,00	1,00	1,00
4	0,00	0,94	1,00	-	1,00	1,00	0,00	1,00	0,91	0,91	1,00
5	0,00	0,90	1,00	1,00	-	0,99	0,00	1,00	0,87	0,87	1,00
6	0,00	1,00	1,00	1,00	0,99	-	0,00	0,91	1,00	1,00	1,00
7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,69	0,98	1,00	1,00	0,91	0,00	-	0,64	0,64	0,95
9	0,00	1,00	1,00	0,91	0,87	1,00	0,00	0,64	-	1,00	1,00
10	0,00	1,00	1,00	0,91	0,87	1,00	0,00	0,64	1,00	-	1,00
11	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,95	1,00	1,00	-

Tabela 11. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla modułu Young'a próbek o grubości 8,4 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	0,70	0,97	0,79	1,00	0,00	0,10	0,07	0,21	0,06
3	0,00	0,70	-	1,00	1,00	0,99	0,00	0,98	0,96	1,00	0,95
4	0,00	0,97	1,00	-	1,00	1,00	0,00	0,72	0,63	0,91	0,60
5	0,00	0,79	1,00	1,00	-	1,00	0,00	0,95	0,91	1,00	0,90
6	0,00	1,00	0,99	1,00	1,00	-	0,00	0,49	0,40	0,74	0,38
7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,10	0,98	0,72	0,95	0,49	0,00	-	1,00	1,00	1,00
9	0,00	0,07	0,96	0,63	0,91	0,40	0,00	1,00	-	1,00	1,00
10	0,00	0,21	1,00	0,91	1,00	0,74	0,00	1,00	1,00	-	1,00
11	0,00	0,06	0,95	0,60	0,90	0,38	0,00	1,00	1,00	1,00	-

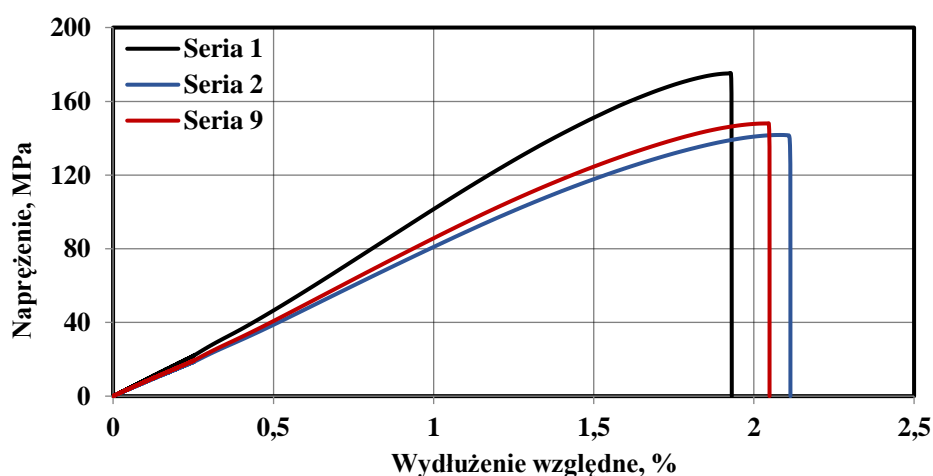
Znaczące obniżenie właściwości przy statycznym rozciąganiu w przypadku próbek o grubości 8,4 mm zaobserwowano przy zastosowaniu dawki gazu na poziomie 0,2% mas. oraz ciśnieniu uplastyczniania równym 9 MPa (seria 7). Kompozyty z tej serii charakteryzowały się zbliżoną gęstością pozorną do tych z serii 6 oraz 8, dla których zastosowano dawki gazu na poziomie 0,1% mas. i 0,3% mas. Nie zaobserwowano również podobnej tendencji w przypadku próbek o grubości 6 mm. Spadek właściwości wytrzymałościowych może więc wynikać z uzyskania niekorzystnej orientacji włókien lub geometrii porów gazowych dla wyprasek o grubości 8,4 mm, wytworzonych przy użyciu tego zestawu parametrów procesowych.

Analizując zależności pomiędzy prędkością wtrysku, a uzyskanymi właściwościami wytrzymałościowymi można stwierdzić, że prędkość wtrysku w rozważanym zakresie wartości tej zmiennej nie wpłynęła na wytrzymałość na rozciąganie ani na moduł Young'a badanego materiału porowatego, niezależnie od grubości ścianki wypraski. Różnice pomiędzy seriami 2-6, w których prędkość wtrysku była zmienną wejściową nie były istotne statystycznie. Wang z zespołem [40], wykazał natomiast, na przykładzie porowatego PA610GF30, że stosowanie dużych wartości prędkości wtrysku może powodować spadek wytrzymałości na rozciąganie. Jako przyczynę tego zjawiska, autor wskazuje wysoki spadek ciśnienia na początku fazy wtrysku, powodujący zapadanie się porów, migrację gazu na powierzchnię i w efekcie jego ewakuację z gniazda formującego formy wtryskowej. Zjawisko to mogło mieć miejsce w przypadku badanych próbek o grubości 8,4 mm, gdzie najniższą wartością wytrzymałości na rozciąganie charakteryzowały się wypraski otrzymane z użyciem wysokiej wartości prędkości wtrysku. Natomiast dla próbek o grubości 6 mm, stosowanie prędkości wtrysku na poziomie 400 cm³/s powodowało uzyskanie stosunkowo wysokiej wartości średniej wytrzymałości na rozciąganie. Błędzki z zespołem [9] wykazał na przykładzie porowatego poliwęglanu, że zwiększenie tego parametru może powodować wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Badania te dotyczyły materiału niezawierającego zbrojenia co potwierdza, że oprócz wpływu rozrastających się porów gazowych na orientację włókien gazowych, także cechy geometryczne wypraski i rozmieszczenie porów gazowych w jej strukturze mogą mieć istotny wpływ na właściwości mechaniczne porowatych kompozytów zawierających włókna krótkie.

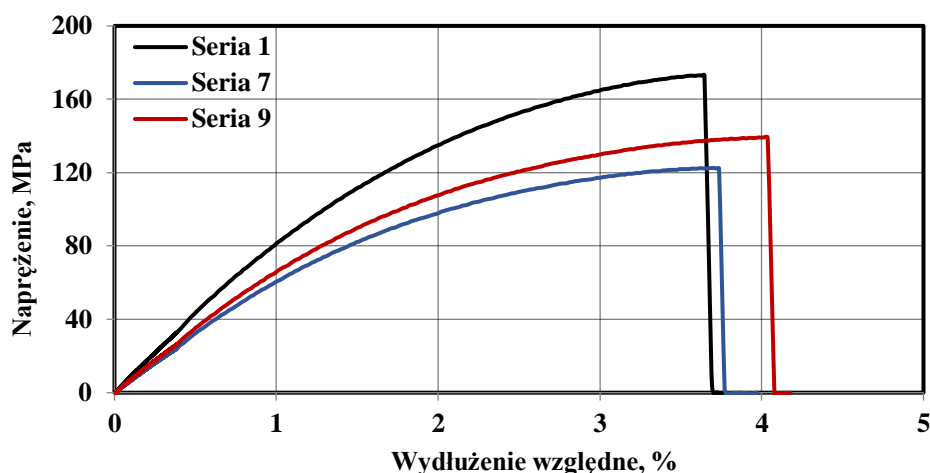
Szczególnie niekorzystny wpływ na właściwości mechaniczne miało przyjęcie wartości dawki gazu na poziomie 0,2% mas. i ciśnienia uplastyczniania 9 MPa (seria 7). W przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm, wyroby uzyskane przy tym zestawie parametrów procesu MIM charakteryzowały się obniżoną wytrzymałością na rozciąganie i modułem Young'a, w stosunku do serii próbek, gdzie zmienną była ilość dozowanego azotu. W przypadku wypraski o grubości 6 mm, dawka gazu na poziomie 0,3% mas. (seria 8) okazała się być korzystniejsza od 0,2% mas. w aspekcie uzyskanej przez wypraski wytrzymałości na rozciąganie. Dla próbek wytwarzanych przy ciśnieniu uplastyczniania równym 11 MPa (serie 9-11) nie stwierdzono istotnego wpływu

dawki azotu na wytrzymałość na rozciąganie ani moduł Young'a kompozytów PA66GF30, niezależnie od grubości ścianki. Jednakże, zastosowanie wyższej wartości ciśnienia uplastyczniania umożliwiło uzyskanie korzystniejszych wartości omawianych właściwości wytrzymałościowych, zarówno podczas dozowania azotu w ilości 0,1% jak i 0,2% mas. Zwiększenie dawki gazu do poziomu 0,3% mas. zniwelowało natomiast znaczenie ciśnienia uplastyczniania w kontekście uzyskanej wytrzymałości oraz modułu Young'a. Przy ciśnieniu uplastyczniania równym 11 MPa, niezależnie od grubości ścianki, zaobserwowano tendencję spadkową wytrzymałości na rozciąganie na skutek wzrostu dawki gazu, co pokrywa się z wynikami badań przedstawionymi przez Błędzkiego [9]. Przy niższym ciśnieniu uplastyczniania tendencja była odwrotna, co może wskazywać na większy stopień oddziaływania rozrastających się porów gazowych na orientację włókien szklanych w tych warunkach.

W celu pogłębienia analizy różnic zaistniałych pomiędzy właściwościami przy statycznym rozciąganiu wyprasek litych oraz poddanych porowaniu, porównano przykładowe krzywe rozciągania uzyskane dla litego PA66GF30 (seria 1), kompozytu wykazującego najwyższą średnią wytrzymałość na rozciąganie (seria 9) oraz materiału, dla którego zanotowano najniższą średnią wytrzymałość na rozciąganie (seria 2 dla wyprasek o grubości 6 mm oraz seria 7 dla wyprasek o grubości 8,4 mm). Krzywe przedstawiono na rysunkach 59-60.



Rys. 59. Przykładowe krzywe rozciągania zarejestrowane dla litego kompozytu PA66GF30 (seria 1) oraz dla wyprasek porowatych charakteryzujących się maksymalną (seria 9) i minimalną (seria 2) wytrzymałością na rozciąganie. Wszystkie próbki miały grubość 6 mm



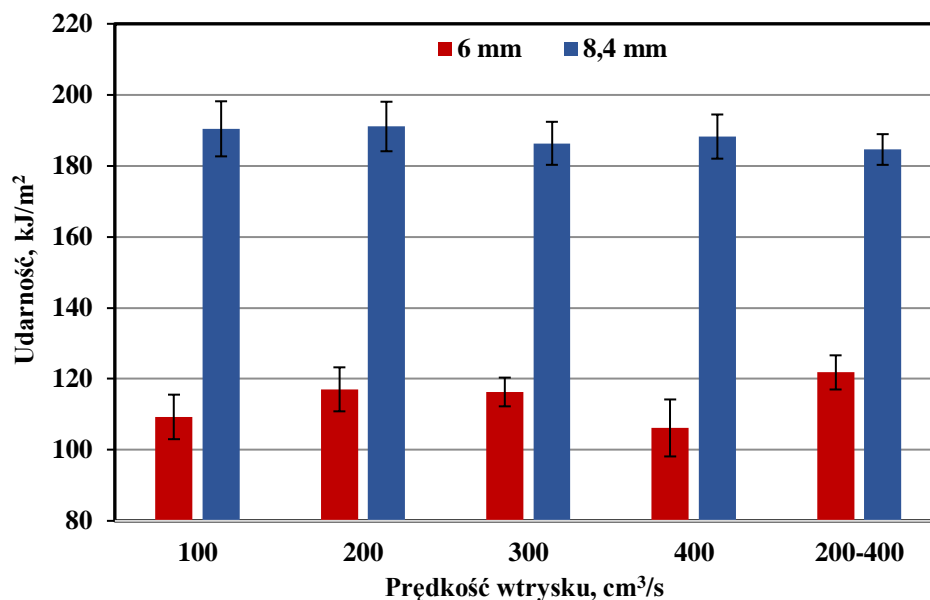
Rys. 60. Przykładowe krzywe rozciągania zarejestrowane dla litego kompozytu PA66GF30 (seria 1) oraz dla wyprasek porowatych charakteryzujących się maksymalną (seria 9) i minimalną (seria 7) wytrzymałością na rozciąganie. Wszystkie próbki miały grubość 8,4 mm

Uzyskane krzywe mają znamienne dla tworzyw kruchych kształty, dla których R_m (wytrzymałość na rozciąganie) jest tożsame z wartością naprężenia przy zerwaniu. Przebiegi zarejestrowane dla litego PA66GF30 osiągały wyższe wartości naprężeń od materiałów porowatych, w całym zakresie odkształceń. Jednocześnie, dla serii 1 zarejestrowano minimalnie niższe wydłużenie przy zerwaniu w porównaniu do materiałów porowatych. Wszystkie wyznaczone wartości odkształcenia względnego przy zerwaniu są małe, nie przekraczają 4,5%. Występowanie w strukturze porów powoduje zauważalny wzrost elastyczności. Stwierdzenie to ma zastosowanie do obu rozważanych grubości próbek. Na podstawie przedstawionych krzywych można zauważyć, iż materiały porowate charakteryzujące się maksymalną i minimalną wartością wytrzymałości na rozciąganie wykazują podobny charakter zmian na krzywych naprężenie-wydłużenie względne, różniące się nachyleniem względem osi X. Zaobserwowana tendencja może wynikać z różnic w strukturze porowatej lub z odmiennej orientacji włókien szklanych dla poszczególnych serii. Podobne efekty w przebiegach krzywych rozciągania dla litego oraz porowatego materiału PPGF20 opisał Gomez-Monterde [27].

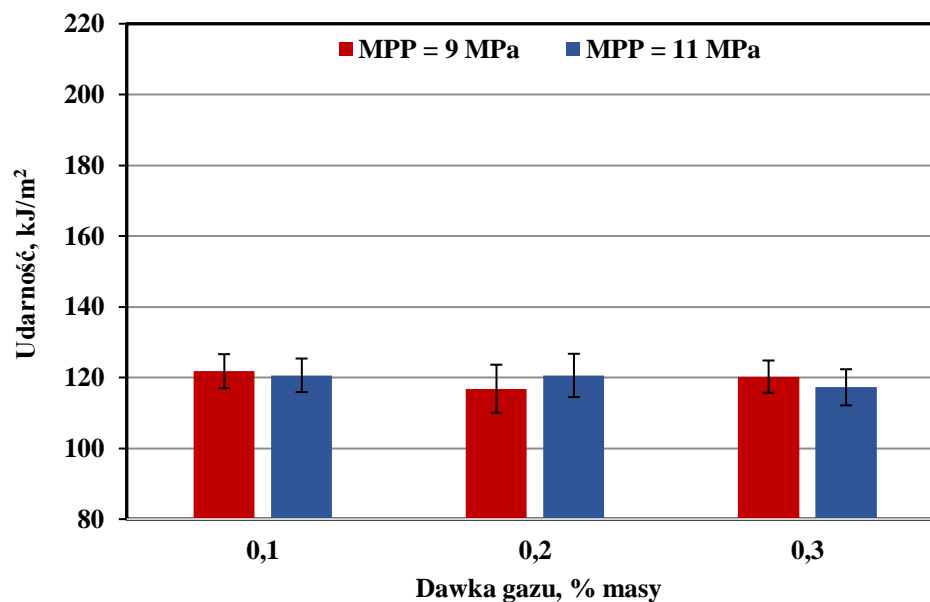
4.2.4. Udarność grubościennych wyprasek porowatych

Na rysunkach 61-63 przedstawiono wykresy wartości udarności, w zależności prędkości wtrysku, ciśnienia uplastyczniania i dawki gazu obojętnego, dla obu badanych grubości wyprasek PA66GF30. Nie należy jednak porównywać ze sobą wyników uzyskanych dla próbek o różnych polach przekroju, gdyż różnią się one warunkami przeprowadzenia badania, zgodnie z normą ISO 179 [88]. Słuszność tych zapisów potwierdzają uzyskane, bardzo

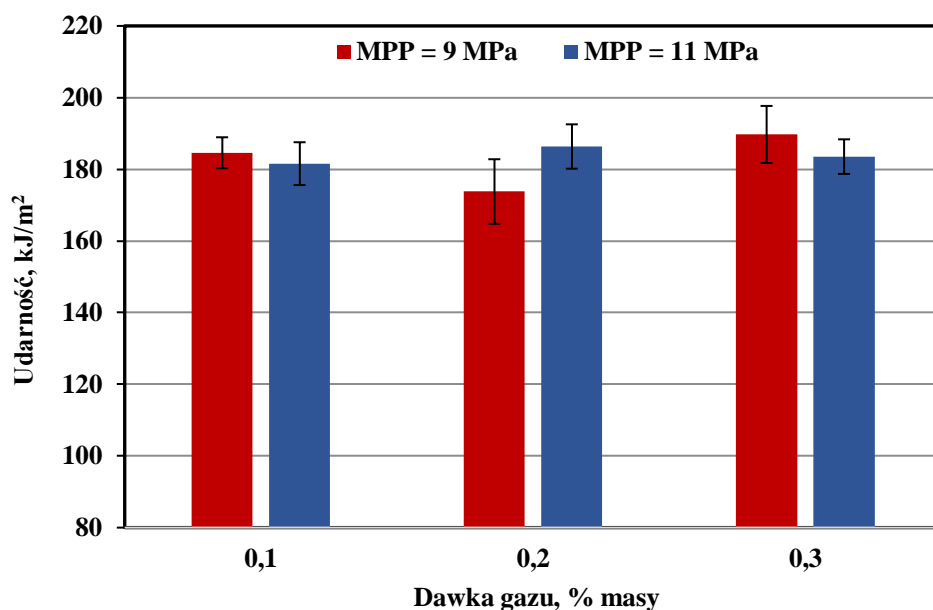
różne wartości udarności (rys. 61). W tabelach 12-13 przedstawiono wyniki analizy wariancji dla udarności próbek o dwóch grubościach.



Rys. 61. Wpływ prędkości wtrysku na udarność wyprasek PA66GF30 o grubości 6 i 8,4 mm, porowanych fizycznie



Rys. 62. Wpływ ilości dozowanego gazu oraz ciśnienia uplastyczniania na udarność wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm, porowanych fizycznie



Rys. 63. Wpływ ilości dozowanego gazu oraz ciśnienia uplastyczniania na udarność wyprasek PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie

Tabela 12. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla udarności próbek o grubości 6 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	1,00	0,95	0,99	0,84	0,24	0,81	0,48	0,41	0,42	0,94
2	1,00	-	0,54	0,67	1,00	0,04	0,31	0,11	0,08	0,09	0,50
3	0,95	0,54	-	1,00	0,12	0,96	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00
4	0,99	0,67	1,00	-	0,18	0,90	1,00	0,99	0,98	0,98	1,00
5	0,84	1,00	0,12	0,18	-	0,00	0,05	0,01	0,01	0,01	0,10
6	0,24	0,04	0,96	0,90	0,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97
7	0,81	0,31	1,00	1,00	0,05	1,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00
8	0,48	0,11	1,00	0,99	0,01	1,00	1,00	-	1,00	1,00	1,00
9	0,41	0,08	0,99	0,98	0,01	1,00	1,00	1,00	-	1,00	1,00
10	0,42	0,09	0,99	0,98	0,01	1,00	1,00	1,00	1,00	-	1,00
11	0,94	0,50	1,00	1,00	0,10	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	-

Tabela 13. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla udarności próbek o grubości 8,4 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,25	0,34	0,03	0,08	0,01	0,00	0,18	0,00	0,03	0,00
2	0,25	-	1,00	0,99	1,00	0,93	0,01	1,00	0,53	0,99	0,83
3	0,34	1,00	-	0,98	1,00	0,88	0,00	1,00	0,43	0,98	0,74
4	0,03	0,99	0,98	-	1,00	1,00	0,10	1,00	0,98	1,00	1,00
5	0,08	1,00	1,00	1,00	-	1,00	0,03	1,00	0,86	1,00	0,98
6	0,01	0,93	0,88	1,00	1,00	-	0,25	0,97	1,00	1,00	1,00
7	0,00	0,01	0,00	0,10	0,03	0,25	-	0,01	0,70	0,10	0,39
8	0,18	1,00	1,00	1,00	1,00	0,97	0,01	-	0,65	1,00	0,90
9	0,00	0,53	0,43	0,98	0,86	1,00	0,70	0,65	-	0,98	1,00
10	0,03	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00	0,10	1,00	0,98	-	1,00
11	0,00	0,83	0,74	1,00	0,98	1,00	0,39	0,90	1,00	1,00	-

Dla serii 1, którą stanowi materiał lity, uzyskano udarności na poziomie $112,2 \pm 3,9$ kJ/m² oraz $201,2 \pm 3,1$ kJ/m², odpowiednio dla grubości próbek równej 6 mm i 8,4 mm. W przypadku próbek o mniejszej grubości, dla litego PA66GF30 otrzymano najniższą średnią udarność spośród wszystkich badanych rodzajów wyprasek. Najwyższą średnią udarnością charakteryzowały się wytwory oznaczone jako seria 6. Odporność na udarowe obciążenia dla tych próbek była większa o około 9% w stosunku do próbek litych. Pomimo, że jednoczynnikowa analiza wariancji nie wykazała istotnych różnic pomiędzy serią 1 i żadną z indywidualnych serii od 2-11 można wnioskować, że struktura porowata powoduje zwiększenie odporności na udarowe pękanie próbek o grubości 6 mm. Analiza wariancji potwierdziła natomiast, że wprowadzenie porów do struktury wyprasek o grubości 6 mm nie spowodowało obniżenia udarności materiału przy żadnym z testowanych zestawów parametrów procesowych. Efekt ten nie jest zauważalny w przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm. Dla próbek o tej grubości efekt był odwrotny, średnia udarność uzyskana dla materiału litego była wyższa niż dla pozostałych serii, stanowiących materiał porowate. Analiza wariancji potwierdziła, że udarność uzyskana dla serii 1 jest istotnie wyższa od tej uzyskanej dla serii 4, 6, 7, 9, 10, 11. Najniższą średnią udarność zanotowano dla serii 7 i wyniosła ona 173,8 kJ/m², co stanowi spadek wartości o około 14% względem materiału litego. Najwyższą średnią udarność w przypadku wyprasek porowatych o grubości 8,4 mm, uzyskano dla serii 3 i wynosiła ona 191,1 kJ/m². Wartość ta jest o około 5% niższa niż ta uzyskana dla wyprasek litych PA66GF30 o tej samej grubości. Błądki

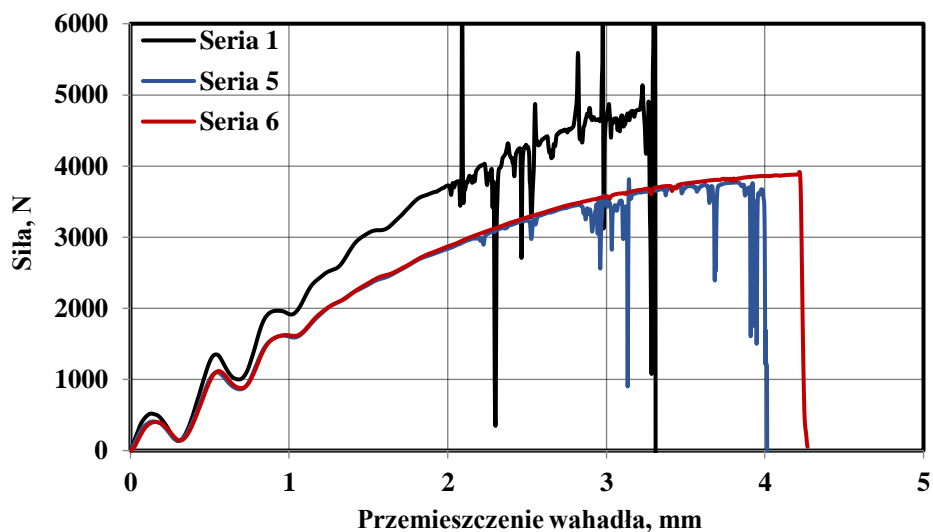
z zespołem [9] wskazał, że porowany fizycznie poliwęglan cechuje się odmienną udarnością od poliwęglanu litego, jednakże badania realizowano na próbkach o grubości 4 mm z frezowanym karbem. Ponadto, badania realizowano z użyciem próbek wykonanych z termoplastu amorficznego, nienapełnionego. Zhenhao z zespołem [142] badał zależność pomiędzy redukcją masy a udarnością mikroporowatego polipropylenu napełnionego włóknem szklanym w ilości 11,8 % mas. Badania dotyczyły próbek o grubości 3,2 mm. Na skutek wprowadzenia mikroporów do struktury udarność uległa obniżeniu o około 13%, przy jednoczesnej redukcji masy względem materiału litego na poziomie 12%. Efekty te są podobne do uzyskanych w badaniach własnych dla próbek o grubości 8,4 mm. Natomiast nie pokrywają się z wynikami uzyskanymi dla próbek o mniejszej grubości.

Potwierdzono istotny wpływ prędkości wtrysku na udarność kompozytów porowatych PA66GF30 o grubości 6 mm. Wartość udarności próbek otrzymanych przy zastosowaniu stopniowanej prędkości wtrysku w zakresie 200-400 cm³/s była istotnie większa od tej uzyskanej dla prędkości wtrysku równych 100 oraz 400 cm³/s. Lee [59] wykazał na przykładzie polipropylenu napełnionego talkiem w 20% mas, że obniżenie prędkości wtrysku może powodować wzrost udarności wyprasek o grubości 3 mm. W przypadku wyników badań przedstawionych w poniższej pracy, można stwierdzić, że stosowanie zbyt niskiej (100 cm³/s) lub zbyt wysokiej (400 cm³/s) wartości prędkości nie jest korzystne pod kątem uzyskanej udarności. Większą odporność na udarowe obciążenia uzyskano dla próbek wtryskiwanych z pośrednimi prędkościami (200 cm³/s oraz 300 cm³/s). Natomiast zastosowanie jednostajnie wzrastającej prędkości wtrysku od 200 do 400 cm³/s umożliwiło uzyskanie próbek charakteryzujących się najwyższą odpornością na udarowe pękanie. W przypadku wyprasek o grubości 6 mm, wyniki symulacji przedstawione na rysunku 49 nie pozwalają na stwierdzenie, że seria, dla której osiągnięto największą udarność charakteryzuje się korzystniejszym ułożeniem włókien w osi X (oś równoległa do kierunku działania sił w próbie udarności Charpy'ego). Podejrzewa się zatem, że uzyskane efekty są związane z wielkością i rozmieszczeniem porów gazowych w strukturze otrzymanych kompozytów. Rozpoczęcie procesu wypełniania gniazda z małą prędkością może być korzystne ze względu na zmniejszenie różnicy ciśnień i uniknięcie przedwczesnego uwalniania gazu ze stopu polimerowego na skutek podwyższonej intensywności przepływu. Jednocześnie, jednostajne zwiększanie prędkości wypełniania w czasie trwania fazy wtrysku pozwala na utrzymanie wysokiego ciśnienia stopu oraz szybsze wypełnienie gniazda, niż miałyby to miejsce przy zastosowaniu stałej, małej prędkości wtrysku. Dla próbek o grubości 8,4 mm testy statystyczne nie potwierdziły istotnego wpływu prędkości wtrysku na udarność badanych kompozytów. Wydaje się, że w tym przypadku opór przepływu stopu jest znikomy z uwagi na grubość wypraski.

Kształtki badawcze o grubości 6 mm, wytworzone w ramach serii 6-11, czyli dla zmiennej dawki gazu oraz ciśnienia uplastyczniania, charakteryzowały się udarnością na zbliżonym poziomie. Oznacza to, że żaden z tych dwóch

czynników nie miał wpływu na wartość analizowanej właściwości. W przypadku próbek o większej grubości, zaobserwowano podobną zależność. Jedyne dla serii 7, którą wytworzono przy ciśnieniu uplastyczniania na poziomie 9 MPa oraz przy dawce azotu równej 0,2% mas. zanotowano niższą wartość udarności niż dla serii 8, którą otrzymano w procesie MIM z dozowaniem azotu na poziomie 0,3% mas. Dla serii 7 uzyskano również bardzo niską wartość wytrzymałości na rozciąganie kształtek o grubości 8,4 mm, w stosunku do pozostałych serii, co może w sposób pośredni świadczyć o uzyskaniu niekorzystnej struktury porowatej dla tego zestawu zmiennych wejściowych. Wniosek ten potwierdzają wyniki symulacji, które wskazują na marginalny wpływ dawki gazu na orientację włókien w badanych kompozytach (rys. 46-48).

W celu poznania zjawisk zachodzących podczas pęknięcia próbek o grubości 6 mm, poddano analizie krzywe siła-przemieszczenie wahadła, zarejestrowane podczas realizacji próby udarności, dzięki czujnikowi piezoelektrycznemu. Na rysunku 64 przedstawiono przebiegi zmienności $F(d)$ (siła-przemieszczenie) otrzymane dla próbek litych oraz kompozytów porowatych wykazujących najniższą (seria 5) oraz największą (seria 6) udarność.



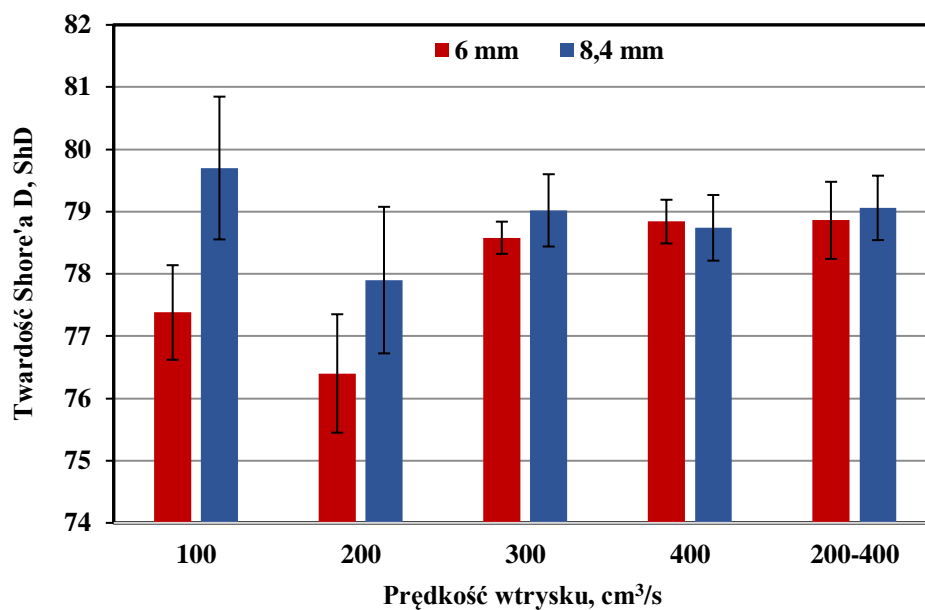
Rys. 64. Przykładowe krzywe siła-przemieszczenie wahadła, uzyskane dla próbek o grubości 6 mm podczas badania udarności. Przedstawiono krzywe dla litego kompozytu PA66GF30 oraz wyprasek porowatych serii 5 i 6

Podobnie jak w przypadku krzywych rozciągania (rys. 59-60), przebiegi zmian $F(d)$, zarejestrowane dla materiału litego charakteryzowały się większym kątem nachylenia do osi X, powodując uzyskanie większych sił w całym przebiegu badania. Kompozyt lity ulegał pękaniu szybciej w porównaniu do próbek porowatych. Porównując ze sobą serię 5 i 6 można stwierdzić, iż zarejestrowane dla nich przebiegi $F(d)$ mają zbliżony kąt nachylenia do osi

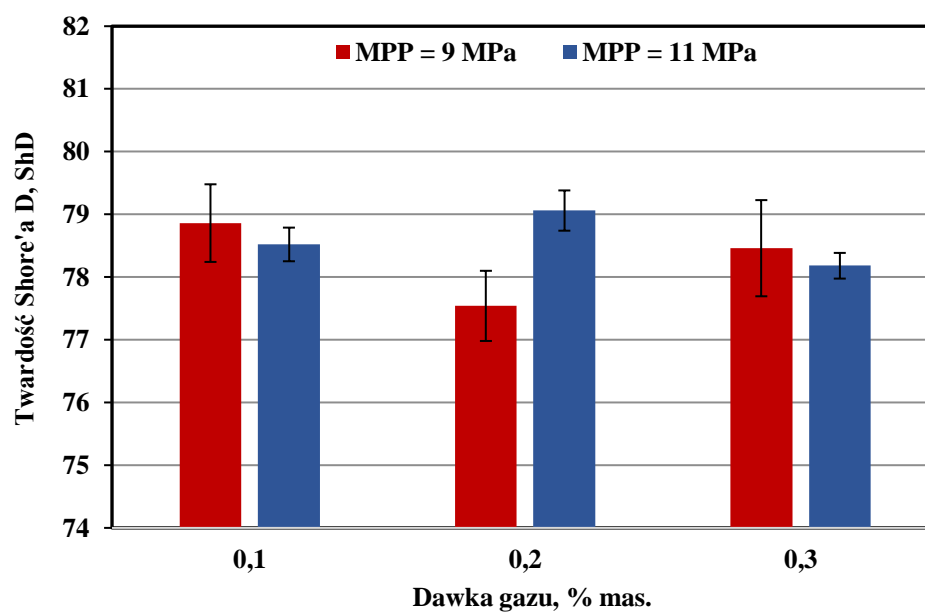
X i wartości sił. Należy jednak dodać, że w tych przypadkach o bezwzględnej wartości udarności decydowała wartość przemieszczenia wahadła do momentu pęknięcia próbki. Dlatego wypraski serii 6 charakteryzowały się najlepszą odpornością na udarowe obciążenia. Dodatkowo, na wszystkich krzywych zarejestrowanych dla serii 5 występowały liczne, gwałtowne zmiany wartości siły, czego nie zaobserwowano dla serii 6, gdzie otrzymane krzywe były gładkie (rys. 64 – krzywa o kolorze czerwonym). Odnosząc uzyskane krzywe siła-przemieszczenie wahadła do wartości modułu Young’a dla omawianych serii można podejrzewać, że ich nachylenie jest ściśle związane ze sztywnością materiału, natomiast moment pęknięcia może powiązany z wielkością i rozmieszczeniem porów gazowych w strukturze kompozytu porowatego.

4.2.5. Twardość grubościennych wyprasek porowatych

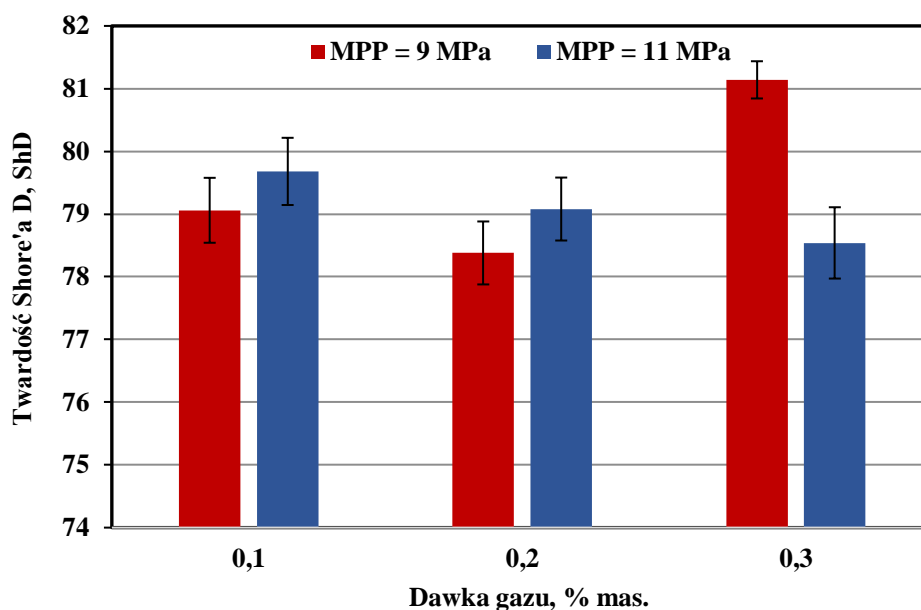
Na rysunkach 65-67 przedstawiono wyniki badania twardości dla serii 2-11, gdzie czynnikami zmiennymi były prędkość wtrysku, ciśnienie uplastyczniania oraz dawka gazu obojętnego. Dla serii 1 uzyskano twardość na poziomie $77,8 \pm 0,5$ ShD i $79,4 \pm 0,4$ ShD, odpowiednio dla grubości wyprasek 6 mm i 8,4 mm. Twardość materiału litego była zatem minimalnie większa dla próbek o większej grubości ścianki. Zjawisko to jest również obserwowalne w przypadku próbek porowatych, wytwarzanych przy małych prędkościach wtrysku. Może to wynikać z minimalnie większej orientacji włókien szklanych w objętości wypraski w osi Z (oś, w której badano twardość) dla materiałów porowatych o grubości ścianki 8,4 mm (rys 48). Zależność ta jednak nie jest spełniona dla materiału litego. Zgodnie z wynikami symulacji, wypraski nieporowate o mniejszej grubości charakteryzowały się większym zorientowaniem włókien w kierunku osi Z w okolicach powierzchni próbki. W tabelach 14 oraz 15 przedstawiono wyniki jednoczynnikowej analizy wariancji z testem post-hoc Tukey’a, uzyskane dla twardości próbek o dwóch grubościach.



Rys. 65. Wpływ prędkości wtrysku na twardość porowatych wyprasek PA66GF30 o grubości 6 i 8,4 mm, porowanych fizycznie



Rys. 66. Wpływ ilości dozowanego azotu oraz ciśnienia uplastyczniania na twardość wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm, porowanych fizycznie



Rys. 67. Wpływ ilości dozowanego azotu oraz ciśnienia uplastyczniania na twardość wyprasek PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie

Tabela 12. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla udarności próbek o grubości 6 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,99	0,01	0,48	0,13	0,11	1,00	0,70	0,59	0,03	0,99
2	0,99	-	0,21	0,05	0,01	0,01	1,00	0,11	0,08	0,00	0,48
3	0,01	0,21	-	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,48	0,05	0,00	-	1,00	1,00	0,15	1,00	1,00	0,95	0,99
5	0,13	0,01	0,00	1,00	-	1,00	0,02	0,99	1,00	1,00	0,74
6	0,11	0,01	0,00	1,00	1,00	-	0,02	0,99	1,00	1,00	0,70
7	1,00	1,00	0,08	0,15	0,02	0,02	-	0,28	0,21	0,00	0,77
8	0,70	0,11	0,00	1,00	0,99	0,99	0,28	-	1,00	0,83	1,00
9	0,59	0,08	0,00	1,00	1,00	1,00	0,21	1,00	-	0,90	1,00
10	0,03	0,00	0,00	0,95	1,00	1,00	0,00	0,83	0,90	-	0,34
11	0,99	0,48	0,00	0,99	0,74	0,70	0,77	1,00	1,00	0,34	-

Tabela 13. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla udarności próbek o grubości 8,4 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	1,00	0,04	1,00	0,89	1,00	0,39	0,01	1,00	1,00	0,63
2	1,00	-	0,00	0,87	0,48	0,91	0,10	0,05	1,00	0,93	0,22
3	0,04	0,00	-	0,26	0,66	0,22	0,99	0,00	0,01	0,20	0,91
4	1,00	0,87	0,26	-	1,00	1,00	0,91	0,00	0,89	1,00	0,99
5	0,89	0,48	0,66	1,00	-	1,00	1,00	0,00	0,51	1,00	1,00
6	1,00	0,91	0,22	1,00	1,00	-	0,87	0,00	0,93	1,00	0,98
7	0,39	0,10	0,99	0,91	1,00	0,87	-	0,00	0,11	0,85	1,00
8	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,04	0,00	0,00
9	1,00	1,00	0,01	0,89	0,51	0,93	0,11	0,04	-	0,94	0,24
10	1,00	0,93	0,20	1,00	1,00	1,00	0,85	0,00	0,94	-	0,97
11	0,63	0,22	0,91	0,99	1,00	0,98	1,00	0,00	0,24	0,97	-

Porównując wyniki uzyskane dla materiału litego z twardością materiałów porowatych stwierdzono, że twardość uzyskana dla większości serii nie różniła się istotnie od wartości tej właściwości, uzyskanej dla litego kompozytu PA66GF30. Dla obu rozważanych grubości wyprasek, jedynie dla serii 3, czyli materiału porowatego wytworzonego przy prędkości wtrysku 200 cm³/s, zanotowano niższą wartość twardości od materiału litego. Natomiast dla serii 10 uzyskano istotnie większą twardość próbek o grubości 6 mm niż dla litego PA66GF30. Próbki te zostały wytworzone przy podwyższonym ciśnieniu uplastyczniania (11 MPa) oraz dawce gazu 0,2% mas. W przypadku próbek o grubości 8,4 mm, dla serii 8 zarejestrowano większą twardość niż dla kompozytu litego. Była to seria wytworzona przy niższej wartości ciśnienia uplastyczniania (9 MPa) oraz dawce gazu 0,3% mas. Należy jednak zauważyć, że różnice, dotyczące średniej twardości oscylują w okolicach 2%. Największa uzyskana wartość twardości dla próbek o grubości 6 mm wyniosła 79,1 ShD i została uzyskana dla serii 10. Analogicznie, dla próbek o większej grubości, twardość wyniosła 81,1 ShD i została uzyskana dla serii 8. Najwyższe wartości twardości uzyskano zatem dla serii przy których wytwarzaniu zastosowano podwyższone ciśnienie uplastyczniania oraz większą dawkę gazu obojętnego.

Prędkość wtrysku miała istotne znaczenie w kontekście twardości porowatych kompozytów PA66GF30. Stosowanie małych wartości prędkości wtrysku (100 cm³/s i 200 cm³/s) było przyczyną obniżenia wartości twardości, szczególnie dla wyprasek o grubości 6 mm. Poziom wartości analizowanej właściwości dla wyprasek PA66GF30, otrzymanych w procesie MIM,

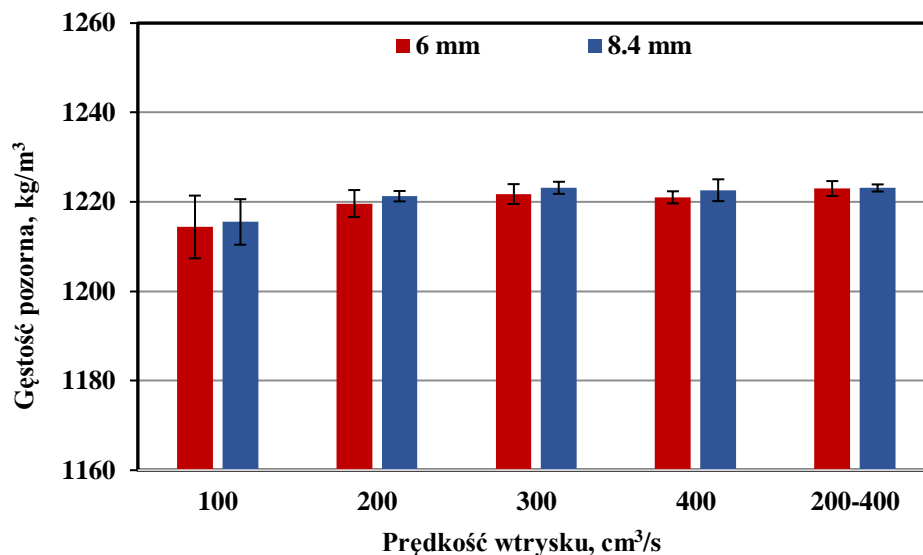
zrealizowanym z prędkością wtrysku $300 \text{ cm}^3/\text{s}$, nie różnił się istotnie w stosunku do tego uzyskanego dla prędkości na poziomie $400 \text{ cm}^3/\text{s}$ czy dla profilu prędkości $200\text{-}400 \text{ cm}^3/\text{s}$, niezależnie od grubości ścianki. Wyznaczona symulacyjnie orientacja włókien krótkich w strukturze wyprasek, nie pozwala na wyjaśnienie różnic w wartościach twardości wyrobów, uzyskanych przy różnych wartościach prędkości wtrysku. Różnice te mogą zatem wynikać ze zmian w morfologii kompozytów PA66GF30. W przypadku kształtek o większej grubości, jedynie seria wytworzona przy prędkości wtrysku równej $200 \text{ cm}^3/\text{s}$ różniła się istotnie od serii wytworzonych przy pozostałych wartościach omawianego czynnika. Podobnie jak w przypadku próbek o mniejszej grubości, nie znaleziono uzasadnienia tego wyniku na podstawie diagramów orientacji włókien krótkich, które wyznaczono symulacyjnie. Dodatkowo, odchylenia standardowe twardości dla wyprasek wytworzonych z małą prędkością wtrysku (100 oraz $200 \text{ cm}^3/\text{s}$) były znacząco większe, niż te obliczone dla pozostałych wartości tej zmiennej. Świadczy to o pogorszeniu powtarzalności procesów wytwarzania, realizowanych przy małych prędkościach cykli, czego skutkiem może być wytworzenie struktury porowatej o większym rozrzucie wymiarów porów.

Nie stwierdzono jednoznacznych związków pomiędzy ciśnieniem uplastyczniania i dawką gazu obojętnego, a uzyskaną twardością kompozytów. W przypadku kształtek o grubości 6 mm , dla serii 7, wytworzonej przy ciśnieniu uplastyczniania równym 9 MPa oraz dawce gazu na poziomie $0,2\%$ mas., odnotowano znacząco niższą twardość niż dla serii 6, przy której zastosowano najmniejszą dawkę gazu obojętnego ($0,1\%$ mas.) oraz serii 10, dla której proces MIM realizowano przy użyciu wyższej wartości ciśnienia uplastyczniania, tj. 11 MPa . W przypadku wyprasek o grubości $8,4 \text{ mm}$, jedyną istotną różnicę dla kompozytów porowatych, produkowanych przy zmiennej ilości dozowanego azotu i wartości ciśnienia uplastyczniania zaobserwowano pomiędzy seriami nr 8 i 11. Próbki wytworzone przy ciśnieniu uplastyczniania równym 11 MPa oraz dawce azotu $0,3\%$ mas., charakteryzowały się istotnie niższą twardością niż te, do których wytworzenia zastosowano niższe ciśnienie uplastyczniania, równe 9 MPa oraz zadozowano tą samą ilość azotu.

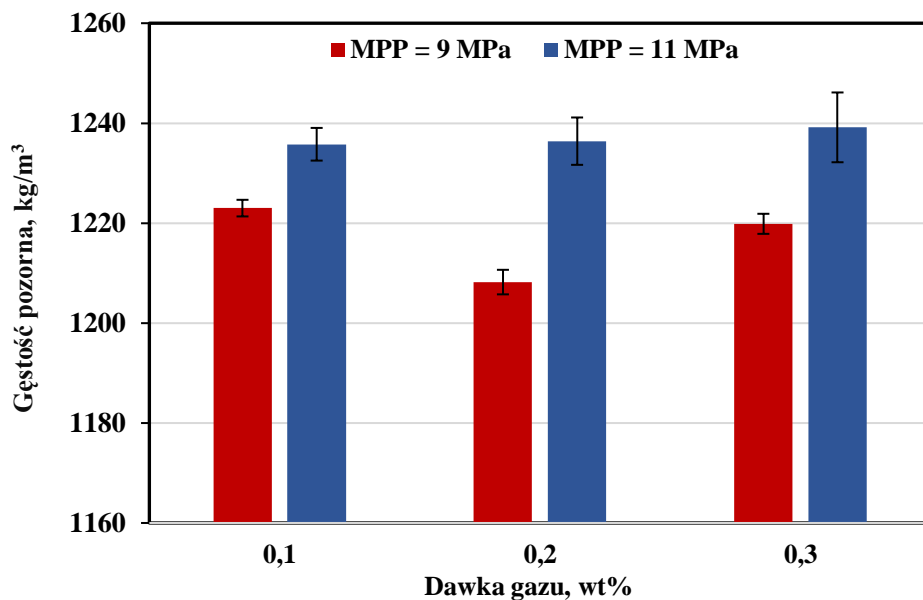
4.2.6. Gęstość pozorna grubościennych wyprasek porowatych

Lite wypraski PA66GF30 charakteryzowały się gęstością pozorną na poziomie $1376,9 \pm 0,4 \text{ kg/m}^3$ dla mniejszej grubości ścianki oraz $1376,7 \pm 0,5 \text{ kg/m}^3$ dla grubości próbek $8,4 \text{ mm}$. Oznacza to, że wartość tej zmiennej nie miała wpływu na uzyskaną gęstość materiału litego. Uzyskana wartość gęstości jest minimalnie wyższa od tej deklarowanej przez producenta (1360 kg/m^3) [45], co świadczy o poprawnie dobranych parametrach procesowych. Uzyskanie mniejszej wartości gęstości mogłoby świadczyć o obecności pęcherzy lub jam skurczowych w rdzeniu wypraski. Wyniki badania gęstości pozornej

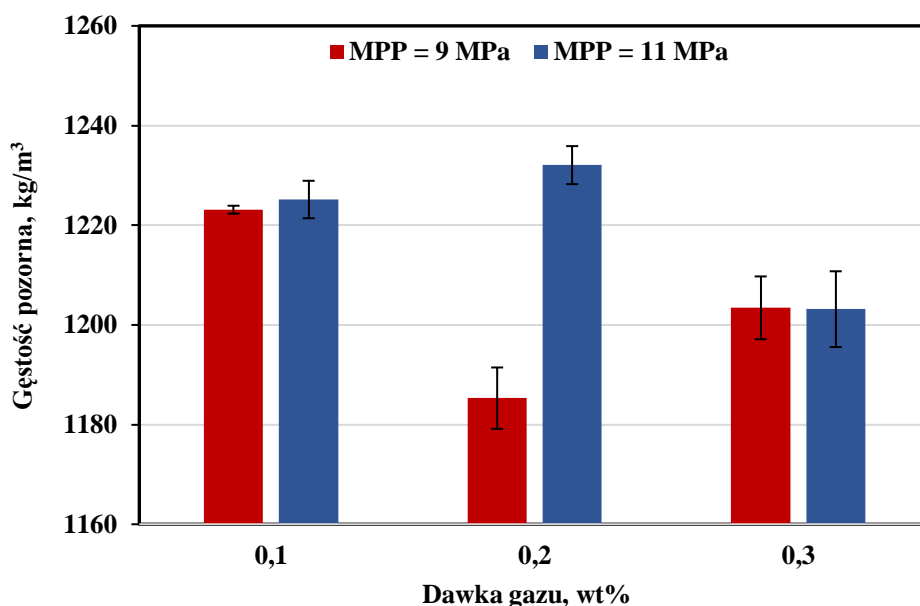
kompozytów porowatych w funkcji prędkości wtrysku, ciśnienia uplastyczniania oraz dawki azotu w stanie nadkrytycznym zestawiono na rysunkach 68-70.



Rys. 68. Wpływ prędkości wtrysku na gęstość pozorną wyprasek PA66GF30 o grubości 6 i 8,4 mm, porowanych fizycznie



Rys. 69. Wpływ ilości dozowanego azotu oraz ciśnienia uplastyczniania na gęstość pozorną wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm, porowanych fizycznie



Rys. 70. Wpływ ilości dozowanego azotu oraz ciśnienia uplastyczniania na gęstość pozorną wyprasek PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porowanych fizycznie

Zastosowanie technologii MuCell® do wytworzenia kompozytu PA66GF30 spowodowało redukcję gęstości w obszarze odcinka pomiarowego próbek w zakresie od 10,0% do 12,2%, dla wyprasek o grubości 6 mm oraz od 10,5% do 13,9% dla próbek o grubości 8,4 mm. Największą redukcję gęstości zaobserwowano dla wyprasek, wytworzonych przy ciśnieniu uplastyczniania równym 9 MPa, dozując azot w ilości 0,2% mas. Szczególnie dużą redukcję gęstości pozornej w tej serii uzyskano dla wyprasek o grubości 8,4 mm, co może świadczyć o uzyskaniu niekorzystnej struktury w przypadku tego zestawu parametrów procesowych.

Zaobserwowano znaczący wpływ prędkości wtrysku na gęstość pozorną kompozytów. Wzrost wartości tego zmiennego czynnika wejściowego w zakresie od 100 do 300 cm³/s, spowodował wzrost gęstości pozornej, co jest najprawdopodobniej związane z bezwładnością przepływu stopu polimerowego w trakcie wypełniania gniazda formującego, a także z podwyższonym ciśnieniem stopu dla wyższych wartości prędkości przepływu tworzywa. Dalsze zwiększenie prędkości wtrysku do 400 cm³/s, a także stosowanie profilu prędkości nie zmieniło istotnie gęstości pozornej uzyskanego materiału. Według Wanga [40], duży dynamizm wprowadzania tworzywa do gniazda formującego w trakcie wtrysku nie sprzyja redukcji masy wyprasek porowatych.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono, że zmiana wartości ciśnienia uplastyczniania i dawki gazu obojętnego ma odmienny wpływ na gęstość pozorną, w zależności od grubości wypraski. Dla próbek o grubości 6 mm nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy próbkami wytworzonymi

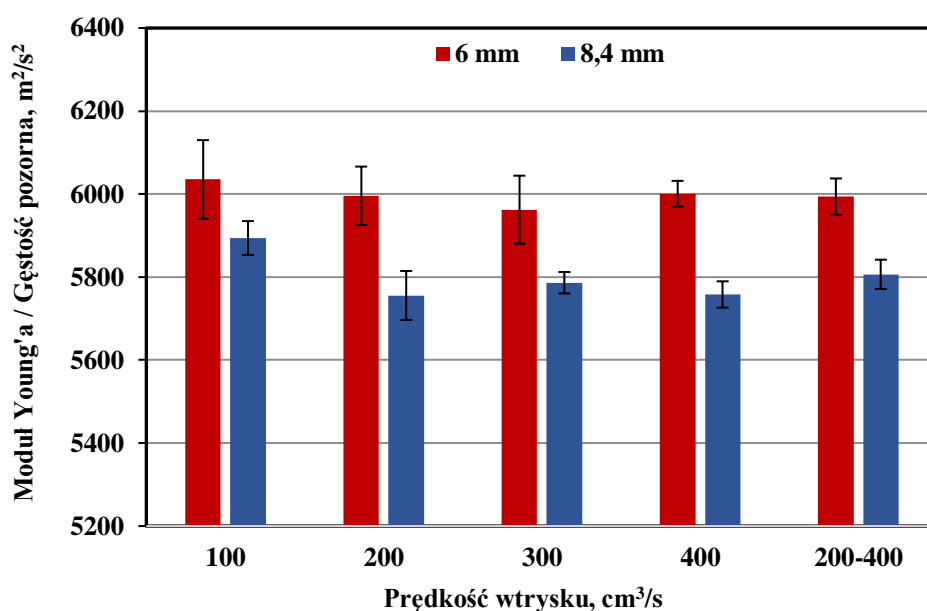
przy dawce gazu 0,1% mas. oraz 0,3% mas., niezależnie od ciśnienia uplastyczniana. Jedynie dla wyprasek otrzymanych przy dawce gazu na poziomie 0,2% mas. i ciśnieniu uplastyczniana 9 MPa zaobserwowano spadek gęstości pozornej o 2% względem innych, wytworzonych przy dozowaniu azotu na poziomie 0,1% mas. Mały spadek gęstości pozornej materiału na skutek wzrostu dawki gazu obojętnego jest uzasadniony, ze względu na minimalnie mniejszą masę tworzywa wprowadzanego do formy wtryskowej. Jednakże, gwałtowne obniżenie gęstości pozornej, zarejestrowane dla kompozytu wytwarzanego przy zastosowaniu dawki gazu równej 0,2% mas jest nieuzasadnione. Zwiększenie ciśnienia uplastyczniana do 11 MPa umożliwiło zminimalizowanie tych efektów, powodując uzyskanie powtarzalnej gęstości w funkcji dawki gazu obojętnego dla wyprasek o grubości 6 mm. Dla wyprasek o mniejszej grubości zaobserwowano wzrost gęstości pozornej na skutek zwiększenia ciśnienia uplastyczniana. Podobny efekt w przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm odnotowano dla próbek z dozowaniem gazu na poziomie 0,2% mas. Zjawisko to jest uzasadnione, gdyż większe ciśnienie przed czołem ślimaka w układzie uplastyczniającym powoduje zwiększenie gęstości stopu polimerowego na skutek jego sprężenia. W efekcie, większa masa tworzywa jest wprowadzana do gniazda formującego.

4.2.7. Właściwości mechaniczne grubościennych wyprasek porowatych w odniesieniu do ich gęstości

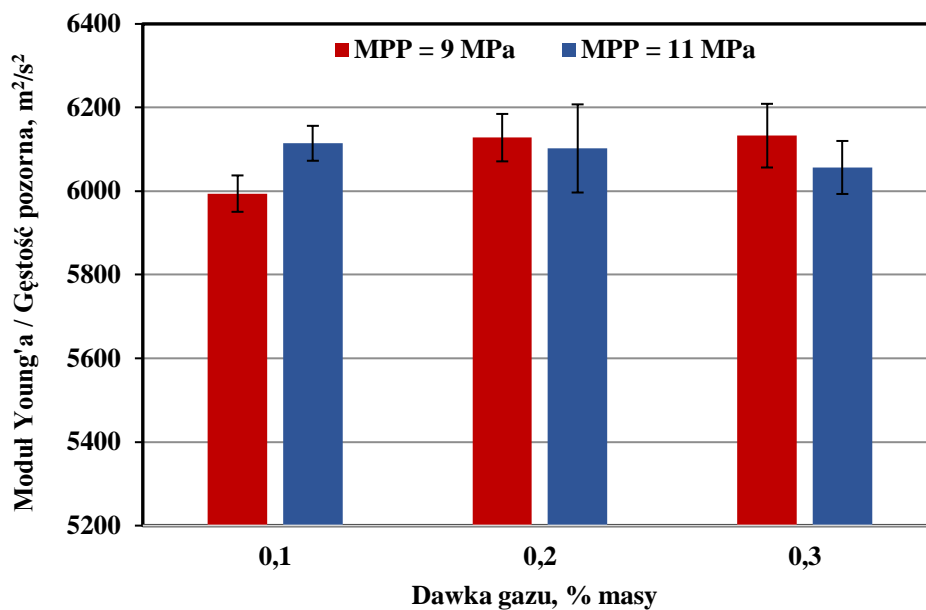
W zależności od zastosowań wytwarzanych elementów, istotne mogą być zarówno bezwzględne wartości właściwości wytrzymałościowych, jak i odniesione do gęstości pozornej materiału. Powiązanie tych właściwości z gęstością jest szczególnie istotne w zastosowaniach, gdzie pożądana jest jak najniższa masa wytwarzanych elementów, przy zachowaniu jak najwyższych właściwości wytrzymałościowych. Analiza bezwzględnych wartości tych właściwości może mieć większe znaczenie w zastosowaniach, dla których masa wyrobu nie jest kluczowym aspektem, a on sam musi spełniać określone wymagania dotyczące odporności na obciążenia zewnętrzne. Z tego powodu, wyznaczone właściwości mechaniczne wyprasek porowatych oraz litych, odniesiono do ich gęstości pozornej, wyznaczając ilorazy tych wielkości. Podobne obliczenia udarność, wytrzymałości i modułu przy statycznym zginaniu w odniesieniu do gęstości pozornej wyprasek wykonał Gomez-Monterde [27].

Na rysunku 71 przedstawiono graficznie wpływ prędkości wtrysku na zmianę modułu Young'a, w odniesieniu do gęstości pozornej uzyskanych próbek (E/ρ). Na rysunku 72 przedstawiono ten sam iloraz w funkcji dawki gazu obojętnego oraz ciśnienia uplastyczniana dla grubości wypraski równej 6 mm, a na rysunku 73 dla grubości 8,4 mm. Wartość tego ilorazu dla wyprasek litych wynosiła $6357 \pm 68 \text{ m}^2/\text{s}^2$ oraz $6286 \pm 83 \text{ m}^2/\text{s}^2$, odpowiednio dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm. W tabelach 14 oraz 15 przedstawiono wyniki analizy wariancji dla E/ρ , kolejno dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm.

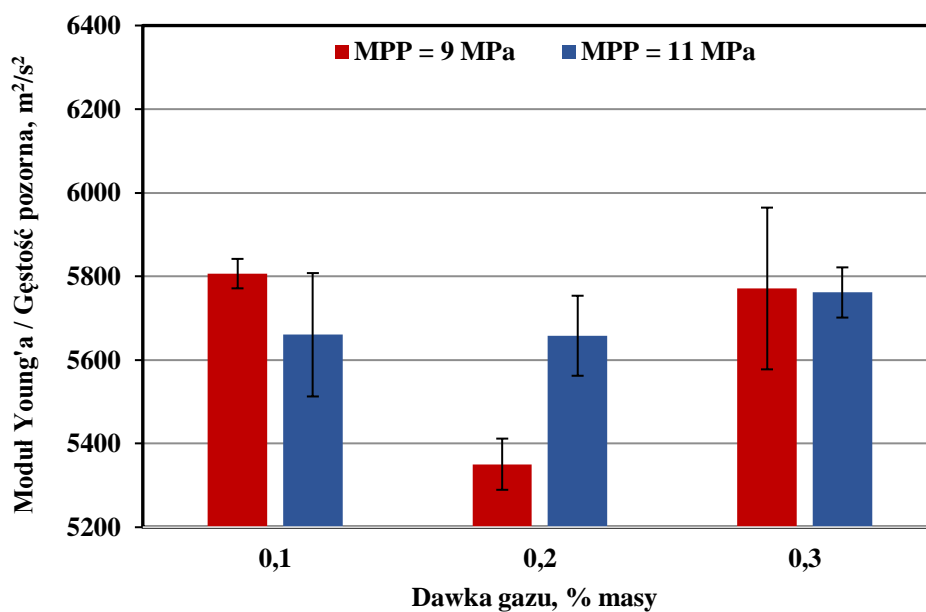
Porównując wyniki uzyskane dla dwóch grubości ścianki, można stwierdzić, że wypraski o grubości 6 mm charakteryzowały się większą wartością E/ρ , a także mniejszym obniżeniem tej wartości na skutek wprowadzenia gazu do materiału. Najwyższą średnią wartość ilorazu E/ρ dla wyprasek o grubości 6 mm zaobserwowano w przypadku serii 8 ($6133 \text{ m}^2/\text{s}^2$), czyli przy dawce gazu równej 0,3% mas. oraz ciśnieniu uplastyczniania na poziomie 9 MPa. W przypadku próbek o większej grubości była to seria 2 ($5894 \text{ m}^2/\text{s}^2$), wytwarzana przy najmniejszej z badanych prędkości wtrysku, wynoszącej $100 \text{ cm}^3/\text{s}$. Są to wartości kolejno o 3,5% oraz o 6,2% niższe od tych uzyskanych dla materiałów litych.



Rys. 71. Wpływ prędkości wtrysku na iloraz modułu Young'a i gęstości pozornej (E/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 i 8,4 mm, porównanych fizycznie



Rys. 72. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz modułu Young'a i gęstości pozornej (E/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm, porównanych fizycznie



Rys. 73. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz modułu Young'a i gęstości pozornej (E/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie

Tabela 14. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu modułu Young'a i gęstości pozornej próbek o grubości 6 mm. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	1,00	0,85	1,00	1,00	0,59	0,52	0,78	0,91	1,00
3	0,00	1,00	-	1,00	1,00	1,00	0,13	0,10	0,24	0,39	0,95
4	0,00	0,85	1,00	-	1,00	1,00	0,02	0,02	0,05	0,09	0,57
5	0,00	1,00	1,00	1,00	-	1,00	0,17	0,13	0,30	0,46	0,97
6	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-	0,12	0,09	0,23	0,37	0,94
7	0,00	0,59	0,13	0,02	0,17	0,12	-	1,00	1,00	1,00	0,87
8	0,00	0,52	0,10	0,02	0,13	0,09	1,00	-	1,00	1,00	0,82
9	0,00	0,78	0,24	0,05	0,30	0,23	1,00	1,00	-	1,00	0,96
10	0,00	0,91	0,39	0,09	0,46	0,37	1,00	1,00	1,00	-	0,99
11	0,00	1,00	0,95	0,57	0,97	0,94	0,87	0,82	0,96	0,99	-

Tabela 15. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu modułu Young'a i gęstości pozornej próbek o grubości 8,4 mm. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	0,38	0,73	0,41	0,90	0,00	0,55	0,01	0,01	0,45
3	0,00	0,38	-	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	0,85	0,83	1,00
4	0,00	0,73	1,00	-	1,00	1,00	0,00	1,00	0,52	0,49	1,00
5	0,00	0,41	1,00	1,00	-	1,00	0,00	1,00	0,83	0,81	1,00
6	0,00	0,90	1,00	1,00	1,00	-	0,00	1,00	0,31	0,29	1,00
7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,55	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	-	0,70	0,67	1,00
9	0,00	0,01	0,85	0,52	0,83	0,31	0,00	0,70	-	1,00	0,79
10	0,00	0,01	0,83	0,49	0,81	0,29	0,00	0,67	1,00	-	0,77
11	0,00	0,45	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	0,79	0,77	-

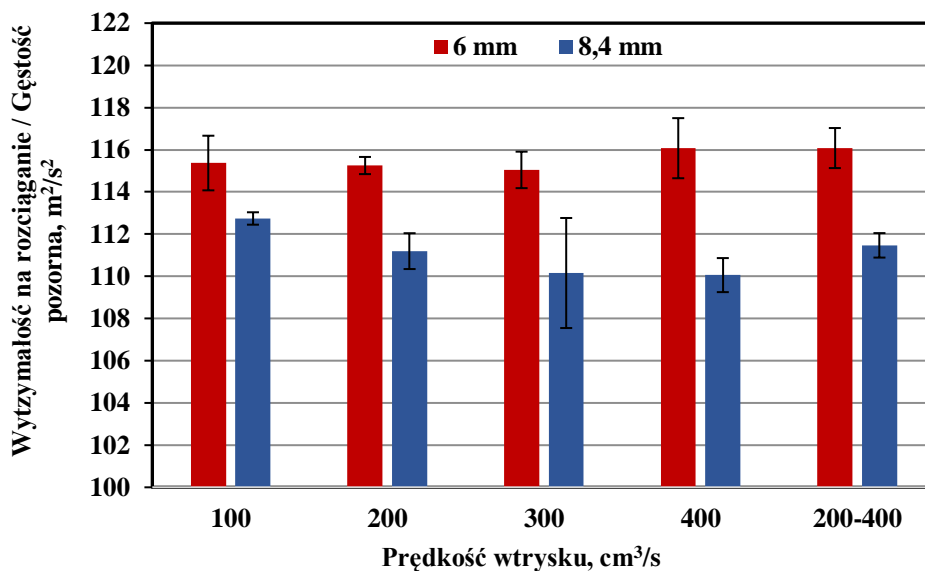
Niezależnie od zastosowanych wartości parametrów procesowych oraz grubości ścianki wypraski PA66GF30, wyroby lite (seria 1) charakteryzowały się

wyższą wartością E/ρ , niż materiały porowate, co potwierdziły wyniki analizy wariancji. Oznacza to, że obniżenie modułu Young'a na skutek porowania materiału nie wynika jedynie ze zmniejszenia rzeczywistego pola przekroju próbki w wyniku występowania w nim porów gazowych. Obecność porów powoduje również szybszej inicjacji pęknięcia w statycznej próbie rozciągania, co potwierdzają krzywe przedstawione na rysunkach 59 i 60. Analiza numeryczna wykluczyła mniejsze zorientowanie włókien szklanych w kompozytach litych niż w kompozytach porowatych. Można zatem tłumaczyć uzyskane wyniki fluktuacjami gęstości pozornej w objętości wypraski. Powodu uzyskanych różnic można również szukać w strukturze materiału. Obecność dużych porów, a także grubość warstwy niezawierającej porów gazowych mogą mieć istotne znaczenie w kontekście uzyskanych wyników wytrzymałościowych. Przeprowadzone badania gęstości umożliwiły określenie wartości tego parametru dla całej objętości odcinka pomiarowego. Jednakże, w strukturach tego typu, gęstość pozorna może być lokalnie niższa w pewnych obszarach, na przykład w obszarze pęknięcia próbek niż w pozostałej części odcinka pomiarowego. To osłabienie strukturalne jest przyczyną pęknięcia próbek i istotnie obniża wartość wytrzymałości mechanicznej kompozytów PA66GF30. Gomez-Monterde z zespołem [27] w swoich badaniach odniósł moduł sprężystości poprzecznej do gęstości pozornej próbek z PPGF20 o grubości 5 mm. Wyniki tych badań wskazują, że ilorazy tych wielkości, obliczone dla polipropylenowych kompozytów porowatych, mogą być lepsze lub gorsze w porównaniu do materiału litego, w zależności od kierunku wycinania próbek z kwadratowej płytki, a także od odległości od punktu wtrysku. Oznacza to, że zarówno orientacja włókien jak i struktura mogą istotnie wpływać na cechy wytrzymałościowe wyprasek porowatych.

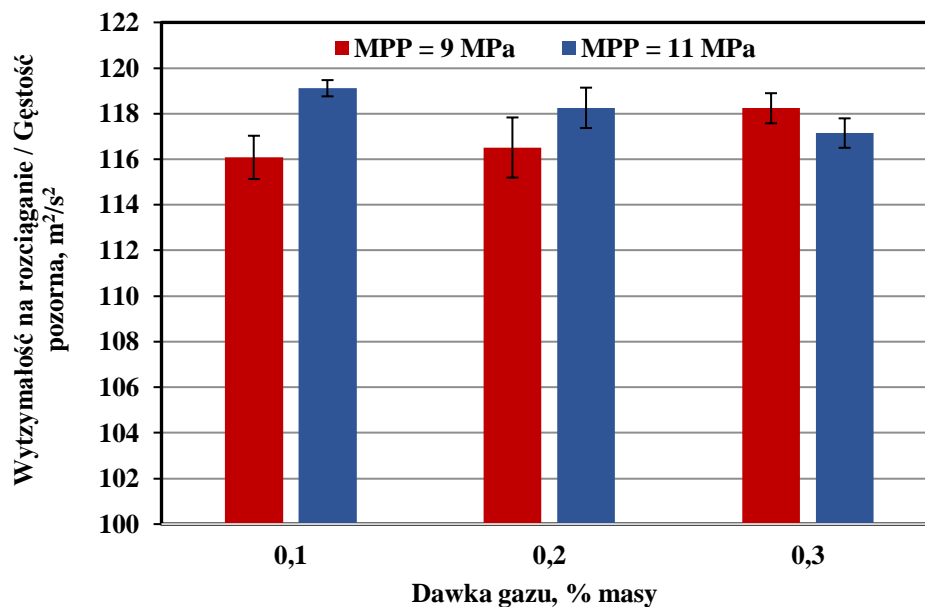
Nie zaobserwowano istotnego wpływu prędkości wtrysku na iloraz modułu Young'a i gęstości pozornej, dla żadnej z badanych grubości wypraski. Dodatkowo, zaobserwowano, że stosowanie dużej wartości prędkości wtrysku ($400 \text{ cm}^3/\text{s}$), a także profilu prędkości ($200\text{-}400 \text{ cm}^3/\text{s}$) pozwala na zminimalizowanie uzyskanych odchyłań standardowych, w stosunku do serii wytwarzanych przy mniejszych prędkościach wtrysku. Oznacza to wzrost powtarzalności cykli procesowych i właściwości uzyskanych wyprasek. Nie zanotowano istotnego wpływu dawki gazu obojętnego ani ciśnienia uplastyczniana na iloraz modułu Young'a i gęstości pozornej. Jedynie wyniki uzyskane dla serii 7 w przypadku próbek o grubości 8,4 mm były znacząco niższe od pozostałych wartości, co zaobserwowano również w wynikach uzyskanych we wcześniejszych badaniach własnych.

Na rysunku 74 przedstawiono iloraz wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej w zależności od prędkości wtrysku, dla dwóch badanych grubości wyprasek. Na rysunku 75 przedstawiono ten sam parametr w funkcji dawki gazu obojętnego oraz ciśnienia uplastyczniana dla grubości wypraski 6 mm, a na rysunku 76 dla wyprasek o grubości równej 8,4 mm. Wartość stosunku wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej wynosił $126,9 \pm 0,3 \text{ m}^2/\text{s}^2$ oraz

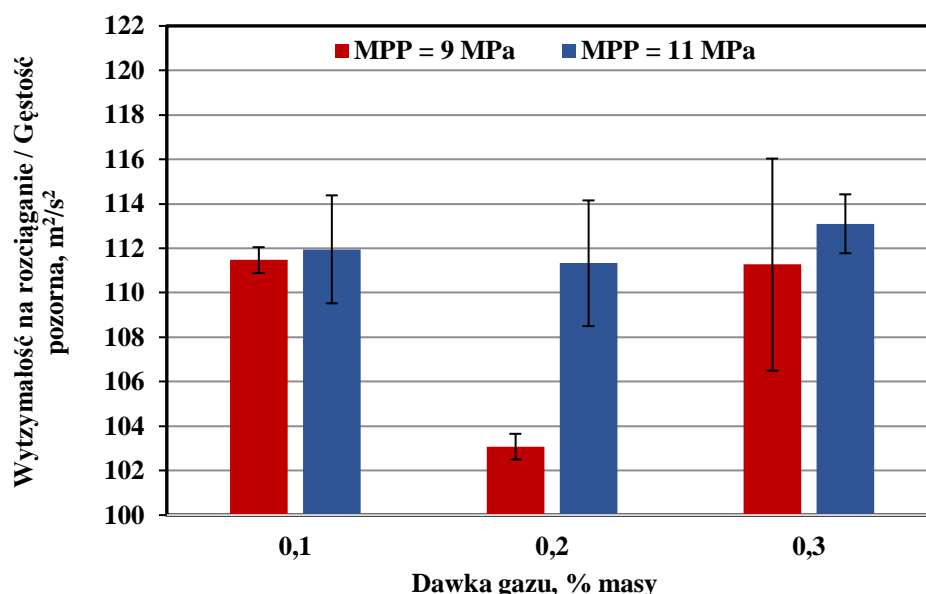
$124,7 \pm 1,1 \text{ m}^2/\text{s}^2$, odpowiednio dla wyprasek litych o grubości 6 mm oraz 8,4 mm.



Rys. 74. Wpływ prędkości wtrysku na iloraz wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej (R_m/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 i 8,4 mm, porównanych fizycznie



Rys. 75. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej (R_m/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm, porównanych fizycznie



Rys. 76. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej (R_m/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie

W tabelach 16 oraz 17 przedstawiono wyniki analizy wariancji dla ilorazu modułu wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej, kolejno dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm.

Tabela 16. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej próbek o grubości 6 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	1,00	1,00	0,98	0,97	0,66	0,00	0,00	0,00	0,10
3	0,00	1,00	-	1,00	0,93	0,93	0,52	0,00	0,00	0,00	0,06
4	0,00	1,00	1,00	-	0,78	0,77	0,30	0,00	0,00	0,00	0,03
5	0,00	0,98	0,93	0,78	-	1,00	1,00	0,02	0,00	0,02	0,73
6	0,00	0,97	0,93	0,77	1,00	-	1,00	0,02	0,00	0,02	0,74
7	0,00	0,66	0,52	0,30	1,00	1,00	-	0,13	0,00	0,12	0,99
8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,13	-	0,90	1,00	0,72
9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	-	0,91	0,05
10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,12	1,00	0,91	-	0,70
11	0,00	0,10	0,06	0,03	0,73	0,74	0,99	0,72	0,05	0,70	-

Tabela 17. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej próbek o grubości 8,4 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	0,98	0,69	0,64	1,00	0,00	0,99	1,00	0,99	1,00
3	0,00	0,98	-	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,93
4	0,00	0,69	1,00	-	1,00	1,00	0,00	1,00	0,95	1,00	0,51
5	0,00	0,64	1,00	1,00	-	0,99	0,00	1,00	0,94	1,00	0,46
6	0,00	1,00	1,00	1,00	0,99	-	0,00	1,00	1,00	1,00	0,98
7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00
8	0,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	-	1,00	1,00	0,95
9	0,00	1,00	1,00	0,95	0,94	1,00	0,00	1,00	-	1,00	1,00
10	0,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	-	0,96
11	0,00	1,00	0,93	0,51	0,46	0,98	0,00	0,95	1,00	0,96	-

We wszystkich rozważanych seriach, iloraz wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej jest istotnie większy dla kompozytów litych niż dla porowatych. Podobnie jak w przypadku wartości stosunku E/ρ , otrzymane wyniki oznaczają, że spadek właściwości, wyznaczonych w próbie statycznego rozciągania na skutek wprowadzenia gazu do osnowy poliamidowej, nie wynika jedynie z obniżenia gęstości wyprasek porowatych. Podejrzewa się, że materiał porowaty ulegał największym odkształceniom w obszarze obecności największych porów gazowych i najniższej gęstości lokalnej, ponieważ próbka ma taką wytrzymałość jak jej najsłabsze ogniwo. Najwyższą wartość wskaźnika R_m/ρ wyprasek o grubości 6 mm uzyskano dla serii 9, wytworzonej przy ciśnieniu uplastyczniania równym 11 MPa i dawce gazu na poziomie 0,1% mas. W przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm, najwyższa wartość tego stosunku również została osiągnięta przy wysokim ciśnieniu uplastyczniania (11 MPa), ale w tym przypadku, przy dawce gazu obojętnego na poziomie 0,3% mas. Wartości te były kolejno o 7,1% i 9,3% niższe od tych, uzyskanych dla materiałów litych. Gomez-Monterde [27] oprócz stosunku modułu sprężystości poprzecznej i gęstości pozornej, wyznaczył także wartości ilorazu wytrzymałości na zginanie i gęstości pozornej. Wartości tych ilorazów obliczone dla materiałów porowatych były mniejsze lub równe wartościom obliczonym dla materiału litego, zależnie od kierunku wycinania próbek oraz odległości od punktu wtrysku. Oznacza to, że potwierdzonym i opisanym w literaturze efektem porowania jest obniżenie wskaźników wytrzymałościowych wyprasek odniesionych do ich gęstości pozornej.

Analiza wariancji nie wykazała istotnego wpływu prędkości wtrysku na wskaźnik R_m/ρ , niezależnie od rozważanej grubości ścianki.

Stwierdzono, że w przypadku wyprasek o grubości 6 mm, masa dozowanego azotu może mieć odmienny wpływ na wartość R_m/ρ , zależnie od zastosowanego ciśnienia uplastyczniania. Dla serii 6 uzyskano istotnie niższą wartością tego parametru niż dla serii 8, co oznacza, że przy ciśnieniu uplastyczniania na poziomie 9 MPa, korzystniejszy wynik uzyskano przy największej dawce gazu obojętnego (0,3% mas.). Po zwiększeniu ciśnienia uplastyczniania do 11 MPa, uzyskano odwrotny efekt, co potwierdza istotność wykonanego testu statystycznego pomiędzy serią 9 i 11. W tym przypadku, korzystniejszy stosunek R_m/ρ uzyskano przy najniższej dawce gazu obojętnego. Istotność różnicy pomiędzy serią 6 i 9 potwierdza natomiast korzystny wpływ podwyższonego ciśnienia uplastyczniania na wartość ilorazu wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej wyprasek o grubości 6 mm, przy dawce gazu równej 0,1% mas. Potwierdzono zatem, że zmiana parametrów wytrzymałościowych na skutek zmiany ciśnienia uplastyczniania nie wynika jedynie ze zmiany gęstości pozornej materiału. Podejrzewa się, że zwiększając wartość ciśnienia uplastyczniania uzyskano warunki do lepszej rozpuszczalności azotu w poliamidzie, co potwierdzono także w pracy Wanga [124]. W rezultacie, struktura kompozytu PA66GF30, wytworzonego przy większym ciśnieniu uplastyczniania może charakteryzować się obecnością porów gazowych o mniejszych rozmiarach i większym zagęszczeniu niż struktura uzyskana przy niższej wartości ciśnienia uplastyczniania.

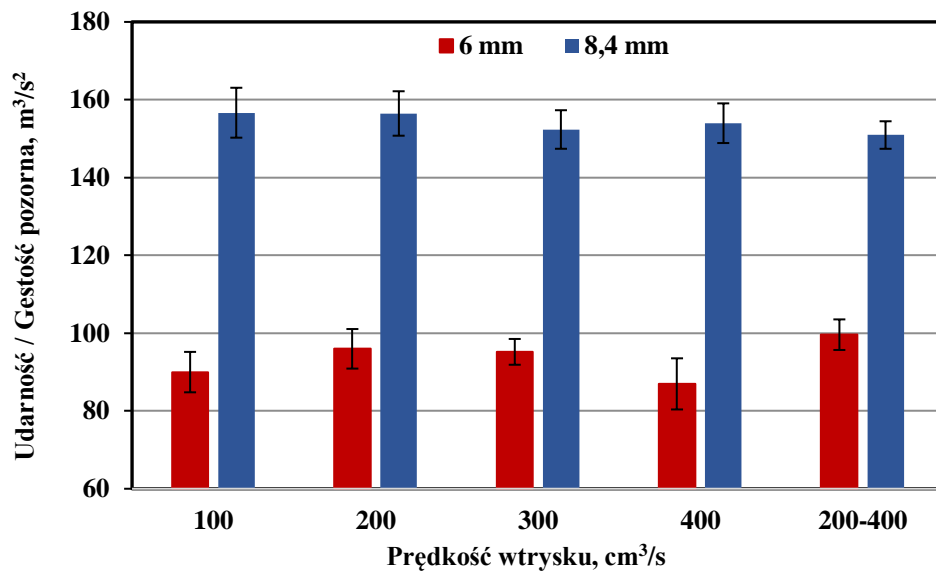
Na rysunku 77 przedstawiono obliczone ilorazy udarności i gęstości pozornej w funkcji prędkości wtrysku, dla dwóch badanych grubości ścianki. Rysunek 78 przedstawia ten sam parametr w funkcji ciśnienia uplastyczniania i dawki gazu obojętnego dla wyprasek o grubości 6 mm, natomiast rysunek 79 zawiera wyniki badań, uzyskane dla grubości ścianki na poziomie 8,4 mm. W przypadku wyprasek litych, obliczony iloraz udarności i gęstości pozornej wynosił $81 \pm 3 \text{ m}^3/\text{s}^2$ oraz $146 \pm 2 \text{ m}^3/\text{s}^2$, odpowiednio dla wyprasek o grubości 6 mm i 8,4 mm. W tabelach 18-19 przedstawiono wyniki analizy wariancji, kolejno dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm.

Iloraz udarności i gęstości pozornej wyprasek porowatych o grubości 6 mm ma większą wartość w porównaniu do wyprasek litych, dla wszystkich serii poza 2 i 5, wytwarzanych przy minimalnej i maksymalnej prędkości wtrysku, tj. $100 \text{ cm}^3/\text{s}$ i $400 \text{ cm}^3/\text{s}$. Dla tych serii nie zanotowano istotnej różnicy w wartościach omawianego wskaźnika w stosunku do próbek litych. W przypadku wyprasek o większej grubości, większą udarność kompozytu porowatego od litego uzyskano jedynie dla serii 8, wytwarzanej przy użyciu dawki gazu 0,3% mas. oraz ciśnienia uplastyczniania 9 MPa. Dla pozostałych serii iloraz ten nie był istotnie różny od tego, uzyskanego dla serii 1. Najwyższe obliczone wartości ilorazu udarności i gęstości pozornej wynosiły kolejno $99,6 \pm 3,9 \text{ m}^3/\text{s}^2$ (seria 6) i $157,6 \pm 6,7 \text{ m}^3/\text{s}^2$ (seria 8), odpowiednio dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm. Były to wartości wyższe odpowiednio o 23,0% i 7,9% od tych, uzyskanych

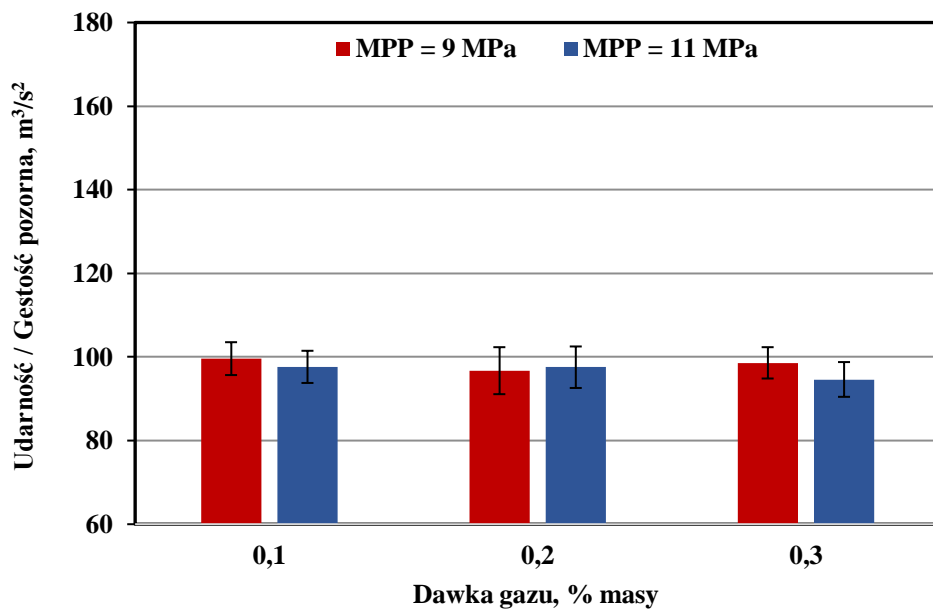
dla materiałów litych. W obu przypadkach zanotowano korzystny wzrost wskaźnika a_{cU} materiału porowatego względem materiału litego, jednakże ten uzyskany dla mniejszej grubości ścianki był zdecydowanie większy od tego obliczonego dla wyprasek o grubości 8,4 mm. Orientacja włókien szklanych w kierunku działania obciążeń (oś X) materiałów porowatych względem materiału litego była korzystna w przypadku wypraski o grubości 8,4 mm. Natomiast dla wyprasek o grubości 6 mm orientacja włókien w osi X była korzystniejsza dla materiału litego niż dla serii porowatych. Z tego powodu, spodziewano się uzyskać wyższe wartości parametru a_{cU}/ρ kompozytu porowatego względem litego dla wyprasek o grubszych ściankach. Prawdopodobnie, w rozważanych przypadkach odporność udarowa w większej mierze zależy od ilości, ułożenia i wielkości porów gazowych niż od orientacji włókien szklanych. Gomez-Monterde w swoich badaniach [27] również obliczył iloraz udarności i gęstości pozornej dla materiału litego oraz porowatego. Nie uzyskał on jednak wzrostu tego ilorazu na skutek wprowadzenia gazu do struktury PPGF20. Zależnie od kierunku wycinania próbek oraz odległości od punktu wtrysku, iloraz udarności i gęstości pozornej materiału porowatego był mniejszy lub równy temu, obliczonemu dla materiału litego. Może to być związane z obecnością stosunkowo dużych porów o wielkości około 250 μm w objętości osnowy polimerowej.

Analizując wpływ prędkości wtrysku na stosunek a_{cU}/ρ dla próbek o grubości 6 mm można zauważyć, że najwyższą wartość tego wskaźnika uzyskano dla profilu prędkości wtrysku 200-400 cm^3/s . Analiza wariancji potwierdza istotność różnicy pomiędzy seriami 5 i 6, co oznacza, że zastosowanie tego profilu prędkości umożliwiło uzyskanie istotnie korzystniejszej wartości ilorazu a_{cU}/ρ niż w przypadku maksymalnej z badanych prędkości wtrysku, tj. 400 cm^3 . Dla serii 2 i 6, wartość p-value wyniosła 0,06, co również wskazuje na niekorzystny wpływ stosowania najniższej z badanych wartości prędkości wtrysku na iloraz udarności i gęstości pozornej. W przypadku próbek o grubości 8,4 mm nie zaobserwowano istotnego wpływu prędkości wtrysku na wartość analizowanego ilorazu.

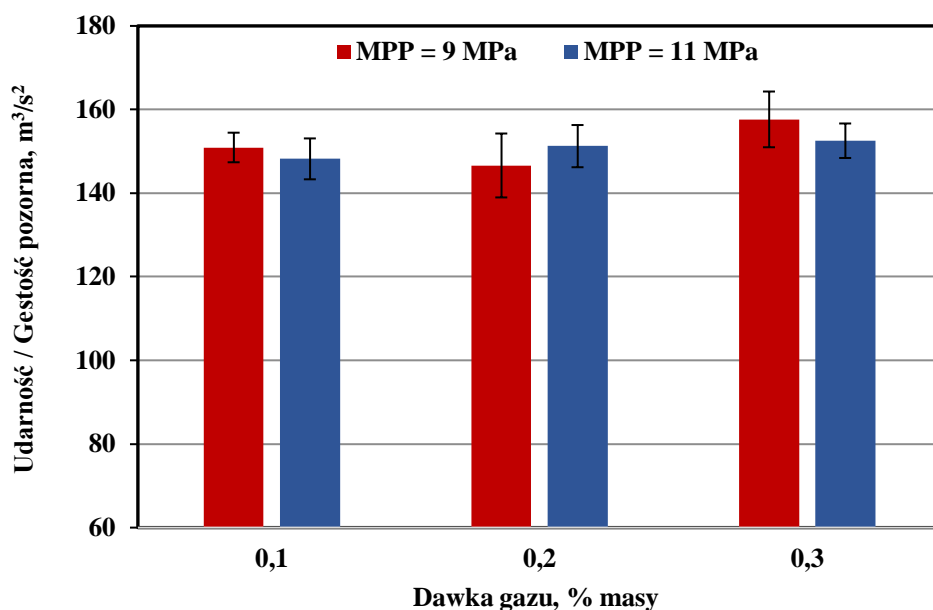
Nie stwierdzono istotnego wpływu dawki gazu obojętnego ani ciśnienia uplastyczniania na iloraz udarności i gęstości pozornej, niezależnie od rozważanej grubości ścianki. Dla wyprasek o większej grubości wartość p-value pomiędzy seriami 7 i 8 wyniosła 0,06, co może świadczyć o korzystnym wpływie podwyższonej dawki gazu na wartość tego wskaźnika. Wypraski o grubości 8,4 mm z serii 7 charakteryzowały się bardzo słabymi wynikami cech wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu, a przyczyną tych niekorzystnych zmian może być struktura porowata. Obecność porów o bardzo dużych rozmiarach obniża bowiem właściwości wytrzymałościowe, oznaczone w próbie statycznego rozciągania i udarności. Obecność dużych porów gazowych jest powodem osłabienia cech wytrzymałościowych oznaczonych w próbie statycznego rozciągania i udarności.



Rys. 77. Wpływ prędkości wtrysku na iloraz udarności i gęstości pozornej (a_{cU}/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 i 8,4 mm, porównanych fizycznie



Rys. 78. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz udarności i gęstości pozornej (a_{cU}/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm, porównanych fizycznie



Rys. 79. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz udarności i gęstości pozornej (a_{cu}/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie

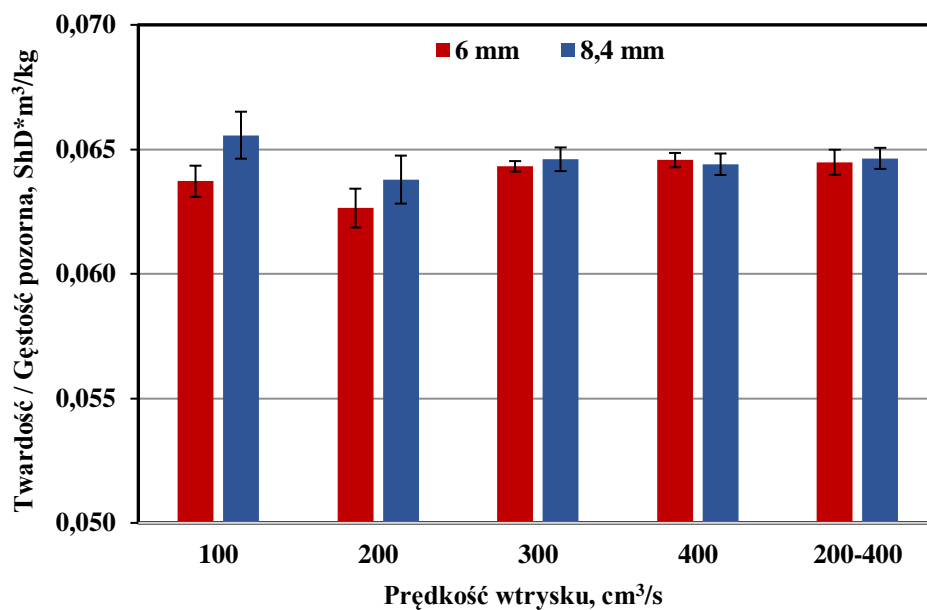
Tabela 18. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu udarności i gęstości pozornej próbek o grubości 6 mm. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,15	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,15	-	0,61	0,78	0,99	0,06	0,21	0,14	0,27	0,28	0,88
3	0,00	0,61	-	1,00	0,10	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
4	0,00	0,78	1,00	-	0,18	0,91	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00
5	0,73	0,99	0,10	0,18	-	0,00	0,02	0,01	0,02	0,03	0,27
6	0,00	0,06	0,97	0,91	0,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00	0,82
7	0,00	0,21	1,00	1,00	0,02	1,00	-	1,00	1,00	1,00	0,98
8	0,00	0,14	1,00	0,98	0,01	1,00	1,00	-	1,00	1,00	0,95
9	0,00	0,27	1,00	1,00	0,02	1,00	1,00	1,00	-	1,00	0,99
10	0,00	0,28	1,00	1,00	0,03	1,00	1,00	1,00	1,00	-	0,99
11	0,00	0,88	1,00	1,00	0,27	0,82	0,98	0,95	0,99	0,99	-

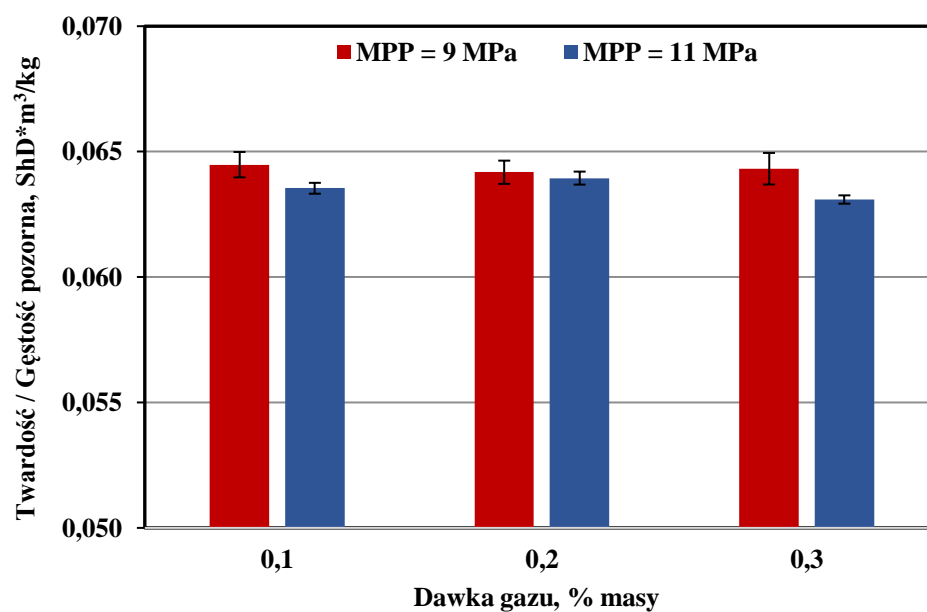
Tabela 19. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu udarności i gęstości pozornej próbek o grubości 8,4 mm. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,09	0,10	0,74	0,43	0,93	1,00	0,04	1,00	0,90	0,71
2	0,09	-	1,00	0,97	1,00	0,82	0,13	1,00	0,32	0,87	0,98
3	0,10	1,00	-	0,98	1,00	0,85	0,14	1,00	0,35	0,89	0,98
4	0,74	0,97	0,98	-	1,00	1,00	0,82	0,88	0,97	1,00	1,00
5	0,43	1,00	1,00	1,00	-	1,00	0,52	0,99	0,82	1,00	1,00
6	0,93	0,82	0,85	1,00	1,00	-	0,97	0,64	1,00	1,00	1,00
7	1,00	0,13	0,14	0,82	0,52	0,97	-	0,06	1,00	0,95	0,79
8	0,04	1,00	1,00	0,88	0,99	0,64	0,06	-	0,18	0,71	0,90
9	1,00	0,32	0,35	0,97	0,82	1,00	1,00	0,18	-	1,00	0,96
10	0,90	0,87	0,89	1,00	1,00	1,00	0,95	0,71	1,00	-	1,00
11	0,71	0,98	0,98	1,00	1,00	1,00	0,79	0,90	0,96	1,00	-

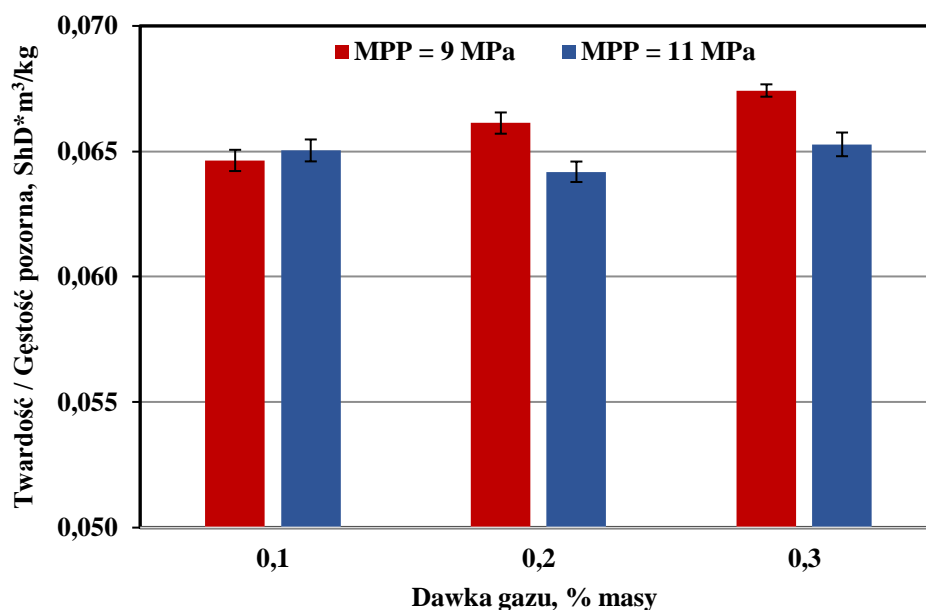
Rysunek 80 przedstawia wartości ilorazu twardości i gęstości pozornej (HSD/ρ) materiałów porowatych w funkcji prędkości wtrysku dla dwóch badanych grubości ścianki. Na rysunku 81 oraz 82 przedstawiono wartości tego ilorazu w zależności od ciśnienia uplastyczniania i dawki gazu obojętnego, odpowiednio dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm. W przypadku litych kompozytów PA66GF30, iloraz twardości i gęstości pozornej wynosił $0,0565 \pm 0,0004 \text{ ShD} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$ oraz $0,0577 \pm 0,0003 \text{ ShD} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$, odpowiednio dla wyprasek o grubości 6 mm i 8,4 mm. W tabelach 20-21 przedstawiono wyniki analizy wariancji dla ilorazu twardości i gęstości pozornej, kolejno dla wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm. Odniesienie twardości materiałów porowatych do ich gęstości pozornej pozwala stwierdzić, że wypraski porowate z serii 2-11 charakteryzowały się wyższą wartością ilorazu HSD/ρ niż materiał lity. Najwyższą wartość stosunku twardości i gęstości pozornej uzyskano dla serii 5 w przypadku wyprasek o grubości 6 mm oraz dla serii 8 dla próbek o większej grubości. Wartości te były wyższe o 14,3% i 16,9% od wartości uzyskanych dla materiału litego. Badania twardości metodą Shore'a w skali D polega na zagłębieniu stożkowego wgłębnika w strukturę próbki. Ze względu na warstwową strukturę wyprasek porowatych oraz obecność warstwy naskórkowej, twardość wyprasek porowatych może nie ulec obniżeniu na skutek wprowadzenia gazu do kompozytu. Dzięki temu, materiał porowaty o obniżonej gęstości osiąga istotnie wyższą wartość HSD/ρ , aniżeli lity kompozyt PA66GF30.



Rys. 80. Wpływ prędkości wtrysku na iloraz twardości i gęstości pozornej (HSD/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 i 8,4 mm, porównanych fizycznie



Rys. 81. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz twardości i gęstości pozornej (HSD/ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 6 mm, porównanych fizycznie



Rys. 82. Wpływ ilości dozowanego azotu i ciśnienia uplastyczniania na iloraz twardości i gęstości pozornej (HSD/ ρ) dla wyprasek PA66GF30 o grubości 8,4 mm, porównanych fizycznie

Tabela 20. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu twardości i gęstości pozornej próbek o grubości 6 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	0,02	0,60	0,14	0,26	0,88	0,60	1,00	1,00	0,53
3	0,00	0,02	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,89
4	0,00	0,60	0,00	-	1,00	1,00	1,00	1,00	0,23	0,96	0,00
5	0,00	0,14	0,00	1,00	-	1,00	0,95	1,00	0,03	0,54	0,00
6	0,00	0,26	0,00	1,00	1,00	-	0,99	1,00	0,07	0,74	0,00
7	0,00	0,88	0,00	1,00	0,95	0,99	-	1,00	0,51	1,00	0,02
8	0,00	0,60	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	-	0,23	0,96	0,00
9	0,00	1,00	0,10	0,23	0,03	0,07	0,51	0,23	-	0,94	0,89
10	0,00	1,00	0,00	0,96	0,54	0,74	1,00	0,96	0,94	-	0,14
11	0,00	0,53	0,89	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,89	0,14	-

Tabela 21. Wartości p-value dla jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA z testem post-hoc Tukeya, uzyskane dla ilorazu twardości i gęstości pozornej próbek o grubości 8,4 mm, pomiędzy poszczególnymi seriami. Kolorem czerwonym oznaczono statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami

Nr serii	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,00	-	0,00	0,20	0,06	0,24	0,87	0,00	0,90	0,01	1,00
3	0,00	0,00	-	0,42	0,79	0,36	0,00	0,00	0,03	0,98	0,00
4	0,00	0,20	0,42	-	1,00	1,00	0,00	0,00	0,97	0,98	0,69
5	0,00	0,06	0,79	1,00	-	1,00	0,00	0,00	0,76	1,00	0,32
6	0,00	0,24	0,36	1,00	1,00	-	0,00	0,00	0,99	0,96	0,75
7	0,00	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,02	0,09	0,00	0,37
8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	-	0,00	0,00	0,00
9	0,00	0,90	0,03	0,97	0,76	0,99	0,09	0,00	-	0,36	1,00
10	0,00	0,01	0,98	0,98	1,00	0,96	0,00	0,00	0,36	-	0,09
11	0,00	1,00	0,00	0,69	0,32	0,75	0,37	0,00	1,00	0,09	-

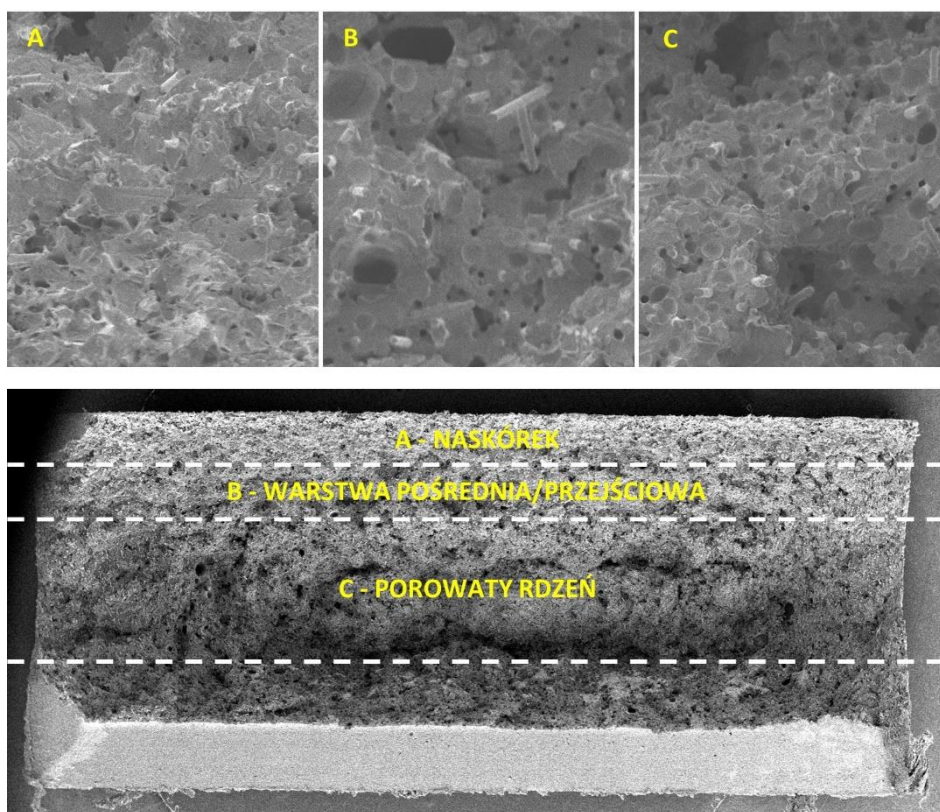
Analiza wpływu prędkości wtrysku na iloraz twardości i gęstości pozornej pozwala zauważyć, że dla obu grubości ścianki, prędkość wtrysku na poziomie 100 cm³/s umożliwiła uzyskanie istotnie wyższej wartości tego ilorazu niż prędkość wtrysku równa 200 cm³/s. Wyniki uzyskane dla pozostałych serii nie różniły się istotnie od siebie. Wartości HSD/ρ dla prędkości wtrysku na poziomie 300 cm³/s, 400 cm³/s oraz 200-400 cm³/s były bardzo zbliżone do siebie, a także osiągały małe wartości odchyłeń standardowych w stosunku do mniejszych prędkości wtrysku, co może świadczyć o uzyskaniu większej stabilności i powtarzalności struktury na skutek zastosowania wysokich prędkości wtrysku.

Nie zaobserwowano wpływu ilości dozowanego azotu na iloraz twardości i gęstości pozornej wyprasek o grubości 6 mm, niezależnie od ciśnienia uplastyczniania. Można jednak zauważyć, że wartości ilorazu są niższe dla wyższej wartości ciśnienia uplastyczniania, co potwierdza istotność różnicy pomiędzy serią 8 i 11, które wytworzono przy dozowaniu azotu na poziomie 0,3% mas. Próbki wytworzone przy większym ciśnieniu uplastyczniania cechowały się większą gęstością pozorną niż te wytworzone przy niższej wartości tego parametru. Z tego powodu, przy zbliżonej twardości Shore'a dla tych serii, różnica w gęstości pozornej zdecydowała o uzyskaniu korzystniejszego ilorazu tych dwóch wielkości. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku próbek o grubości 8,4 mm. Dodatkowo, w przypadku wyprasek o tej grubości, stwierdzono istotny wpływ dawki gazu obojętnego przy ciśnieniu uplastyczniania równym 9 MPa. Zwiększenie ilości dozowanego azotu było

powodem wzrostu ilorazu twardości i gęstości pozornej. W przypadku ciśnienia uplastyczniania równego 11 MPa nie potwierdzono takich zależności.

4.2.8. Analiza mikroporowatej struktury kompozytów PA66GF30, wytworzonych metodą MIM

Na podstawie obrazów SEM można stwierdzić, że w wyniku przeprowadzonego procesu wtryskiwania mikroporującego otrzymano wypraski grubościennie o strukturze, w której można wyróżnić trzy warstwy (rys. 83). Składa się ona z naskórka (obszar bez porów gazowych), gdzie włókna szklane mają najwyższy wskaźnik orientacji w kierunku płynięcia stopu, warstwy pośredniej, charakteryzującej się obecnością pojedynczych porów o dużych rozmiarach, oraz z rdzenia, zawierającego dużą liczbę porów o małych rozmiarach i włókna krótkie o zmiennym ułożeniu w stosunku do kierunku płynięcia stopu PA66GF30.



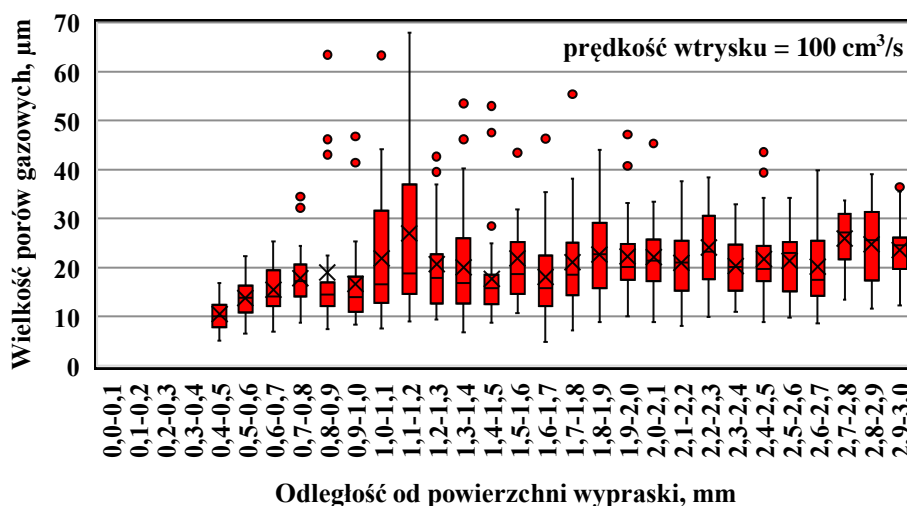
Rys. 83. Przykładowy obraz przekroju porowatego kompozytu PA66GF30 o strukturze trójwarstwowej, składającej się z naskórka, warstwy pośredniej oraz rdzenia. Zdjęcia SEM oznaczone jako A, B, C wykonano przy powiększeniu x100, a widok przekroju przy powiększeniu x8

Wyniki analizy strukturalnej przedstawiono w postaci wykresów pudełkowych (z ang. box-plot) dla poszczególnych serii i grubości ścianki. Taka graficzna forma pozwala na jednoczesne, czytelne przedstawienie wyników badań, zebranych w zbiorze zawierającym dużą liczbę danych pomiarowych. Analiza obejmowała średnią arytmetyczną (oznaczenie na wykresie krzyżykiem), medianę (oznaczona poziomą linią), rozstęp międzykwartylowy (różnica między kwartylem 3 i 1 – na wykresie pudełko), wartość maksymalną i minimalną (oznaczone wąsami), a także wartości odstające (oznaczone kropkami). Na każdym z wykresów zamieszczono podpis, przedstawiający wartość kluczowych parametrów, które były czynnikami zmiennymi w danej serii badawczej.

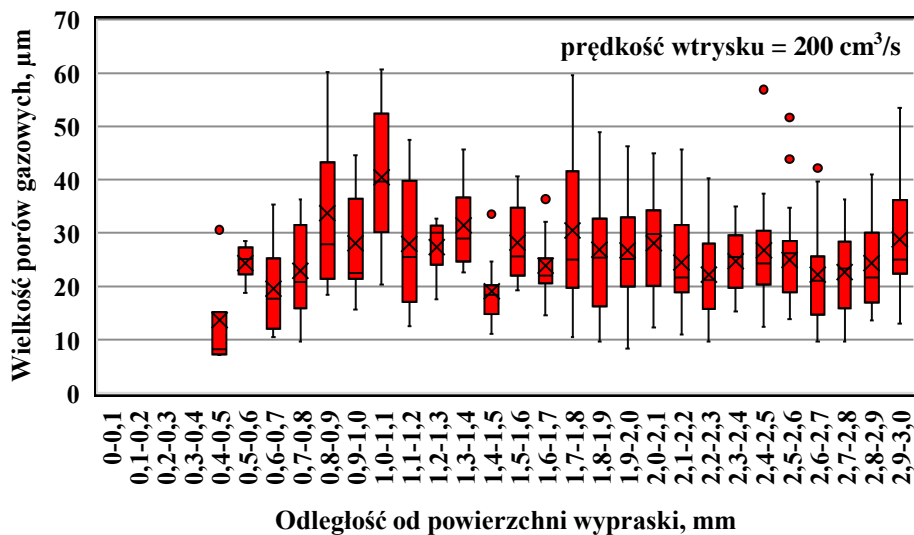
Na rysunkach 84-88 przedstawiono rozkłady wielkości porów w strukturze wyprasek PA66GF30 o grubości ścianki 6 mm. Kompozyty oznaczone jako serie 2-6 otrzymano w technologii MIM (MuCell®) przy zastosowaniu prędkości wtrysku 100, 200, 300, 400, 200-400 cm³/s, odpowiednio do numeru serii (zgodnie z tab. 5 na str. 64). Zidentyfikowane na podstawie obrazów SEM pory gazowe charakteryzują się rozmiarami w zakresie od 2 do 70 μm, przy czym średnia ich wielkość w rdzeniu wyprasek serii 2-6 mieści się w zakresie od 20 do 30 μm (rys. 89). W badaniach Wang [40], dotyczących wyprasek z PA610GF30 o grubości 3,2 mm, wykazano obecność porów gazowych o podobnych rozmiarach. Pomimo znacząco większej grubości wyprasek PA66GF30, wytworzonych w badaniach własnych, uzyskano strukturę o korzystnym rozkładzie wielkości porów.

Dla kompozytów oznaczonych jako seria 2 obserwuje się występowanie znaczącej liczby porów odstających od pozostałych, natomiast w przypadku serii 3 uzyskano najwyższe wartości trzeciego kwartylu. Oznacza to, że stosowanie małej prędkości wtrysku (100 i 200 cm³/s) nie gwarantuje uzyskania struktury drobnoporowatej o małym rozrzucie wielkości porów od wartości średniej. Potwierdzeniem tej uwagi jest wysoka wartość odchylenia standardowego gęstości pozornej dla tych serii (rys. 66). W tych przypadkach można mówić o jednoczesnym występowaniu w strukturze kompozytów porowatych PA66GF30 zarówno dużych jak i małych porów, co z punktu widzenia właściwości mechanicznych nie jest korzystne. Wzrost prędkości wtrysku, a zwłaszcza zastosowanie jej profilowania, powoduje zmniejszenie średniej wielkości porów oraz ujednorodnienie struktury. Świadczą o tym przedstawione na wykresie wartości trzecich kwartyli. Przy zastosowaniu stopniowanej prędkości wtrysku, trzeci kwartył jedynie w obszarze znajdującym się pomiędzy 1,1 a 1,2 mm od powierzchni charakteryzował się wartością przekraczającą 30 μm (30,75 μm). W pozostałych rozważanych odległościach od powierzchni wypraski, rozstępy międzykwartylowe mieściły się w zakresie od 7 do 30 μm. Kompozyty serii 6 również zawierają w strukturze dużą liczbę odstających porów gazowych, przy czym największy z nich miał wielkość 61,65 μm. Bardzo zbliżonymi wielkościami elementów fazy gazowej do próbek serii 6 charakteryzowała się struktura uzyskana dla serii 5 (największa prędkość

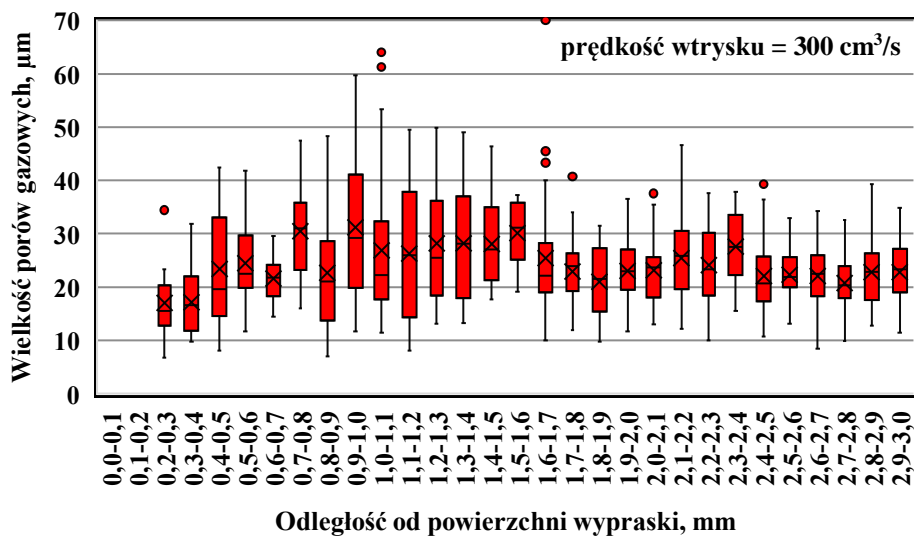
wtrysku). Korzystne wielkości porów uzyskane dla tych serii wyjaśniają wysokie wartości ilorazu wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej. Dla serii 6 uzyskano natomiast istotnie wyższy iloraz udarności i gęstości pozornej niż dla serii 5. Powodem tego zjawiska może być obecność dużych porów gazowych w niewielkiej odległości od powierzchni wypraski (seria 6), które mogą ograniczać przenoszenie obciążeń i propagację pęknięcia w objętości wypraski. W obszarze od 0 do 0,6 mm od powierzchni uzyskano znacznie większe pory dla serii 6 niż dla serii 5. Trzeci kwartyl dla serii 6 sięgał wartości 30 μm , a także zarejestrowano 6 wartości odstających w tym obszarze, sięgających 60 μm . Natomiast dla serii 5, w analogicznym obszarze nie zaobserwowano wartości odstających, a trzeci kwartyl nie przekraczał 20 μm . Efekt ten potwierdza również niski iloraz udarności i gęstości pozornej, obliczony dla serii 2. Wypraski tej serii charakteryzowały się dużą warstwą naskórka (0,4 mm) oraz obecnością bardzo małych porów w warstwie pośredniej (odległość od powierzchni od 0,4 do 0,7 mm). Wielkości porów uzyskanych dla serii 3 były znacząco większe niż te uzyskane dla serii 2, a także dla pozostałych badanych wartości prędkości wtrysku, szczególnie w obszarze oddalonych od powierzchni w zakresie od 0 do 1,1 mm. Wysokie wartości trzecich kwartyli oraz średnia wielkość porów przekraczająca 40 μm w tym obszarze wyjaśniają istotnie niższy iloraz twardości i gęstości pozornej, uzyskany dla serii 3 w stosunku do pozostałych badanych prędkości wtrysku, pomimo stosunkowo dużej grubości warstwy naskórkowej tych próbek.



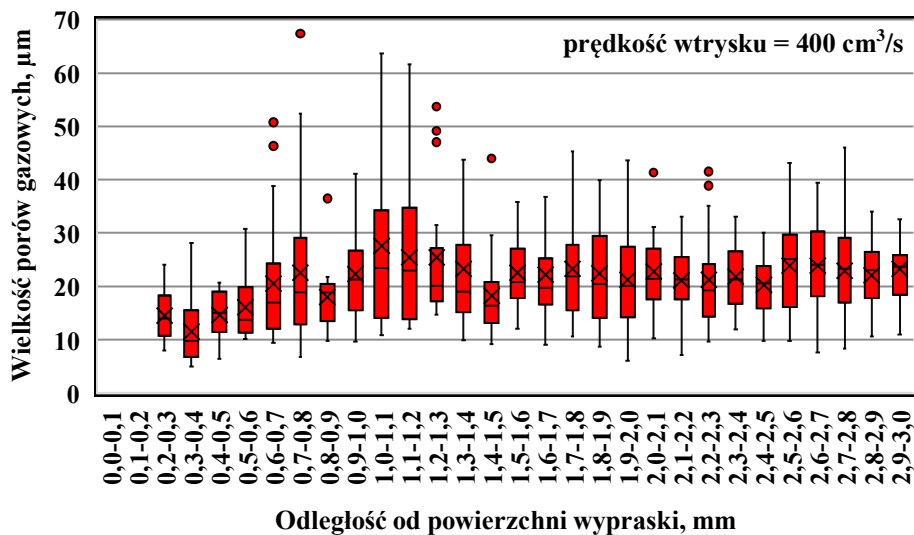
Rys. 84. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 2, o grubości 6 mm



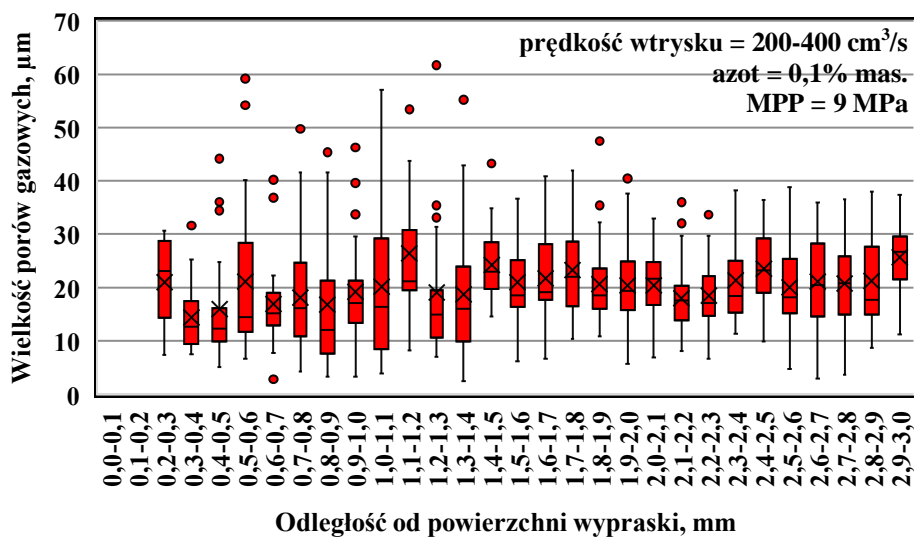
Rys. 85. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 3, o grubości 6 mm



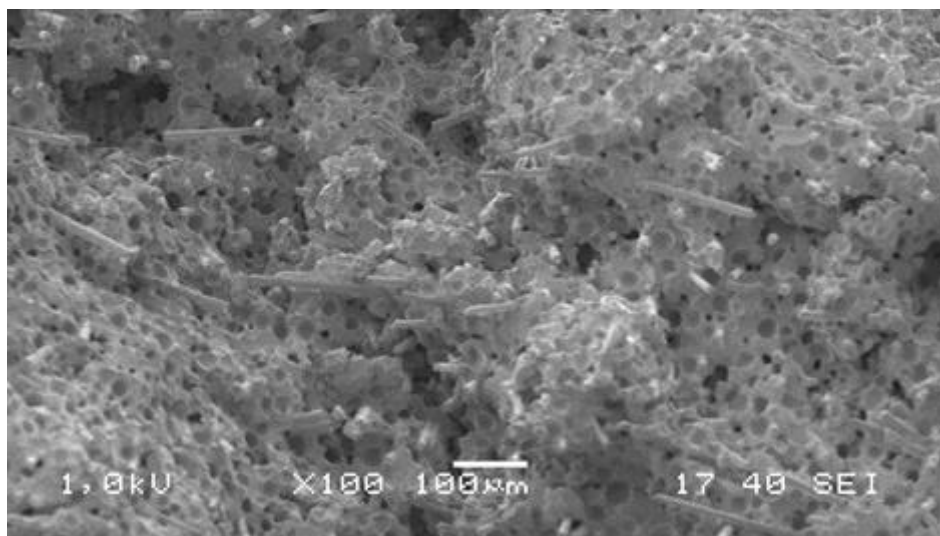
Rys. 86. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 4, o grubości 6 mm



Rys. 87. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 5, o grubości 6 mm



Rys. 88. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 6, o grubości 6 mm



Rys. 89. Przykładowy obraz SEM przekroju próbki serii 6 (stopniowana prędkość wtrysku 200-400 cm³/s) o grubości 6 mm w warstwie rdzeniowej. Widoczna jest duża liczba porów gazowych o małych rozmiarach

Przedstawione wyniki wskazują, że w przypadku wyprasek porowatych o grubości 6 mm, stosowanie wysokiej wartości prędkości wtrysku jest zasadniczą przyczyną otrzymania struktury o mniejszym rozrzucie wielkości porów, a średnia wartość ich wielkości jest mała, co jest bardzo korzystne z punktu widzenia właściwości mechanicznych. Prawdopodobną przyczyną tworzenia się w kompozycie PA66GF30 struktury drobnoporowatej o małym rozrzucie wielkości porów jest zjawisko wzrostu ciśnienia w gnieździe formującym, podczas szybkiego jego wypełniania stopem polimerowym w trakcie realizacji fazy wtrysku. Stwierdzono, że najlepsze efekty można uzyskać stosując profilowaną prędkość wtrysku od 200 cm³/s na początku do 400 cm³/s na końcu fazy wtrysku. Zastosowanie profilu prędkości 200-400 cm³/s, w porównaniu do stałej prędkości wtrysku, wynoszącej 400 cm³/s, umożliwiło uzyskanie porów o porównywalnej wielkości w warstwie pośredniej i rdzeniu (od 0,6 do 3 mm) oraz porów o większych rozmiarach w warstwie oddalonej od powierzchni w zakresie od 0 do 0,6 mm. Uzyskanie tego typu struktury pozwoliło na zachowanie właściwości przy statycznym rozciąganiu oraz twardości na zbliżonym poziomie, jednocześnie powodując pożądaną wzrost wartości ilorazu udarności i gęstości pozornej. Podobne wnioski na temat korzystnego wpływu stopniowanej prędkości wtrysku na wielkość porów gazowych potwierdził w swoich badaniach Wang [127] dla próbek PA610GF30 o grubości 3,2 mm. Nobe z zespołem [71] wykazał natomiast, że zwiększenie prędkości wtrysku powoduje wzrost rozmiaru porów gazowych. Badania te dotyczyły jednak nienapełnionego polipropylenu. Można zatem sądzić, że istnieje inny mechanizm tworzenia

i rozrostu porów w przypadku osnowy zawierającej włókna krótkie, których duży udział utrudnia rozrost porów.

Na rysunkach 90-94 przedstawiono wykresy, przedstawiające rozkłady wielkości porów w funkcji odległości od powierzchni wyprasek o grubości 6 mm, kolejno dla serii 7, 8, 9, 10 oraz 11. Wypraski te zostały wytworzone przy zmiennym dozowaniu azotu, a faza uplastyczniana była realizowana ze zmiennym ciśnieniem uplastyczniana w zakresie od 9 do 11 MPa. Otrzymane wyniki porównano do tych uzyskanych dla serii 6 (rys. 87). Wypraski z tej serii wytworzono przy zastosowaniu ciśnienia uplastyczniana 9 MPa, a dozowanie azotu było na poziomie 0,1% mas. Serie 8 i 9 zostały wytworzone przy analogicznym ciśnieniu uplastyczniana, lecz przy dawkach gazu równych odpowiednio 0,2% mas. oraz 0,3% mas. Serie 9, 10 i 11 wytwarzane były z zastosowaniem dawki gazu kolejno na poziomie 0,1% mas., 0,2% mas. oraz 0,3% mas. oraz przy zastosowaniu ciśnienia uplastyczniana 11 MPa.

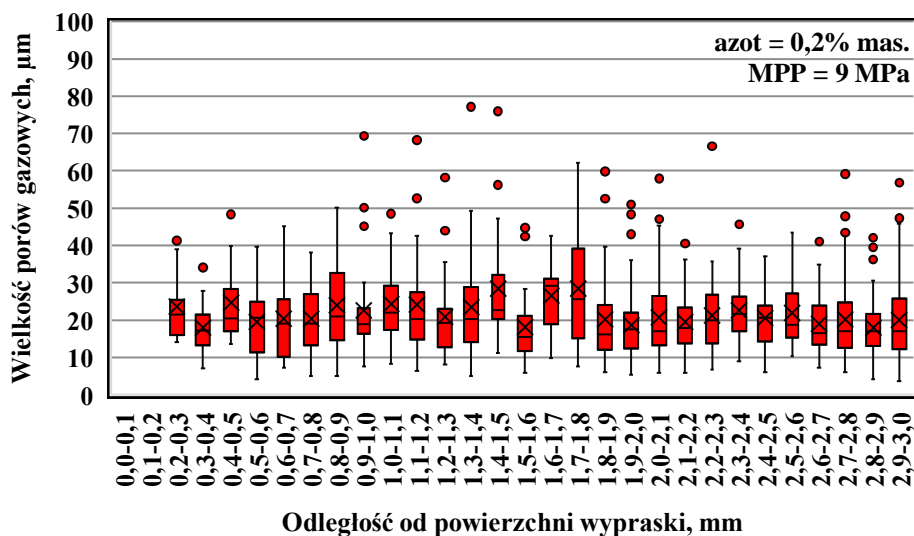
Dane zawarte na tych wykresach świadczą o istotnym wpływie obu zmiennych wejściowych (dozowanie gazu, ciśnienie uplastyczniana) na wielkość porów w strukturze kompozytu PA66GF30, otrzymanego w procesie MIM. W przypadku serii 2-6, gdzie stosowano dawkę gazu na poziomie 0,1% mas. oraz badano wpływ zmiennej prędkości wtrysku na wielkość porów gazowych, nie zaobserwowano porów gazowych większych niż 70 μm dla wyprasek o grubości 6 mm. Natomiast, w wyniku zwiększenia dawki gazu obojętnego, a także ciśnienia uplastyczniana wielkość porów gazowych uległa znacznemu wzrostowi. Wynik jest odmienny, w porównaniu do rezultatów przedstawionych przez Nobe [71] na przykładzie nienapełnionego polipropylenu. Ilość dozowanego gazu, podobnie jak prędkość wtrysku może wpływać odmiennie na strukturę wyprasek, w zależności od obecności napełniacza włóknistego. Dla wyprasek serii 8 oraz 11, zaobserwowano w strukturze pojedyncze pory gazowe o rozmiarze sięgającym nawet 100 μm , co jest najwyższą wartością w ramach prowadzonych obserwacji struktury wyprasek PA66GF30. Średnia wielkość porów w obszarze rdzenia, znajdującym się w odległości od 2,5 do 3 mm od powierzchni nie uległa istotnym zmianom na skutek zmiany tych parametrów. Jednakże, zauważono duże fluktuacje wartości trzeciego kwartylu, szczególnie w zakresie od powierzchni do obszaru znajdującego się 2 mm od powierzchni wypraski.

Na podstawie analizy obrazów SEM wykazano, że wzrost ilości dozowanego azotu wpływa na występowanie pojedynczych porów o dużych rozmiarach w strukturze wypraski. Szczególnie zauważalne jest to przy ciśnieniu uplastyczniana 9 MPa, gdzie pory odstające przy dawce gazu równej 0,1% mas. nie przekraczają 62 μm . Natomiast dla dozowania azotu na poziomie 0,2% mas. zaobserwowano dwa punkty odstające z zakresu 75-80 μm , a przy największej dawce gazu 4 punkty odstające z zakresu 90-100 μm . Yu [135] z zespołem, na przykładzie nienapełnionego polipropylenu wykazał, że wzrost dawki gazu w stanie nadkrytycznym skutkuje uzyskaniem mniejszej ilości dużych porów gazowych. Jest to kolejne potwierdzenie przedstawionych wcześniej wniosków

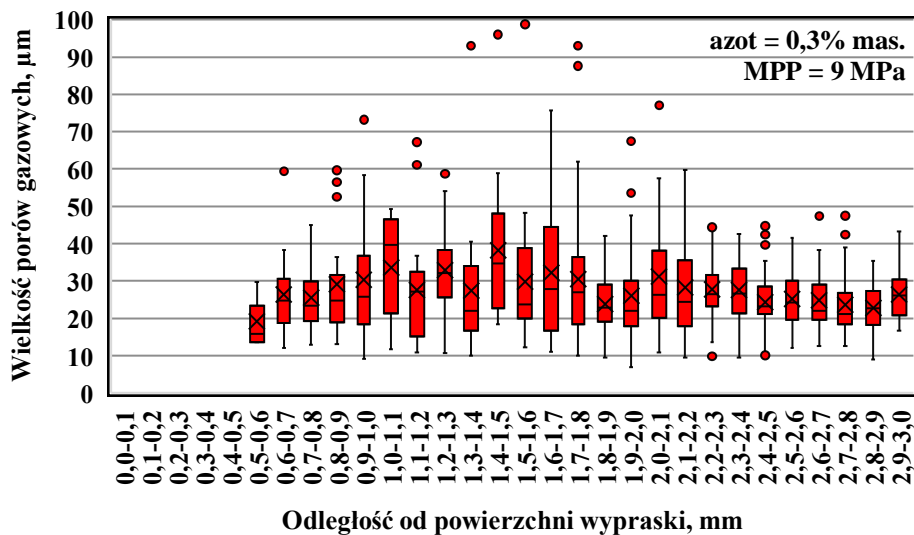
o odmiennym mechanizmie tworzenia się struktury porowatej w osnowie polimerowej dla tworzyw napełnionych i nienapełnionych. W przypadku wzrostu ciśnienia uplastyczniania, większa ilość dozowanego azotu w stanie nadkrytycznym była przyczyną powstawania większych porów gazowych, co potwierdzają wartości trzecich kwartyli w obszarze wypraski od 0,9 do 2,2 mm od jej powierzchni, uzyskane dla dawki gazu równej 0,3% mas. Stwierdzono, że zwiększenie dozowania azotu, a także wartości ciśnienia uplastyczniania spowodowało uzyskanie większej grubości warstwy naskórkowej, czyli obszaru pozbawionego porów gazowych. W wypraskach serii 6 i 7 pierwsze pory gazowe zaobserwowano w strukturze w warstwie o szerokości 0,1 mm, odległej od ich powierzchni o 0,2 mm. Dla serii 8 oraz 11, pierwsze pory gazowe zaobserwowano w obszarze od 0,5 do 0,6 mm od powierzchni, natomiast dla serii 9 i 10 były to warstwy odległe odpowiednio od powierzchni o 0,6 oraz 0,8 mm. Uzyskanie większej grubości warstwy naskórkowej na skutek podwyższenia dawki gazu, może wynikać z przesylenia stopu polimerowego azotem. Duża zawartość gazu, może powodować bardziej gwałtowne jego uwalnianie ze stopu podczas wypełnienia gniazda, co może skutkować przedostawaniem się większej ilości gazu na powierzchnię wypraski. W efekcie, cząstki azotu, które strumień fontannowy wypchnął z czoła płynącego stopu, zostały usunięte przez kanały odpowietrzające w formie wtryskowej. W tym kontekście, wydaje się uzasadnione przypuszczenie, dlaczego próbki kompozytowe serii 8-11 charakteryzowały się wyższą wartością ilorazów R_m/ρ od tych, otrzymanych dla serii 6 i 7. Większa grubość litej warstwy zewnętrznej (naskórka) zwiększa zdolność kompozytu warstwowego z porowatym rdzeniem do przenoszenia obciążeń zewnętrznych. Duże pory gazowe, znajdujące się blisko powierzchni wypraski, których wartości odstają od pozostałych (kropki na wykresach) mogą stanowić obszary inicjacji i propagacji pęknięcia, na skutek oddziaływania naprężeń. W tej bowiem warstwie, materiał jest osłabiony strukturalnie. Korzystny wpływ grubości warstwy naskórkowej w kompozytach PPGF20 na właściwości mechaniczne potwierdził w swojej pracy Kastner [46]. Próbki PA66GF30 serii 7-11 charakteryzowały się również wyższą wartością ilorazu modułu Young'a i gęstości pozornej od kompozytów serii 6, dla której uzyskano najmniejszą grubość warstwy naskórkowej. Efekt wzrostu właściwości przy statycznym rozciąganiu powiązany jest jednak ze spadkiem wartości wskaźnika a_{cU}/ρ . Dla serii 8-11, gdzie osiągnięto dużą grubość naskórka, wartość tego ilorazu była minimalnie niższa od tej uzyskanej w serii 6. Grubość warstwy naskórkowej może wpływać również na iloraz twardości i gęstości pozornej. Dla serii 8 zaobserwowano wyższą wartość tego ilorazu niż dla serii 6 i 7, ze względu na większą grubość warstwy naskórkowej. Jednakże, dla serii 11, pomimo większej grubości tej warstwy niż w przypadku serii 6, wykazano mniejszy iloraz twardości i gęstości pozornej. Związane jest to z faktem, że oprócz grubości naskórka, istotna może być obecność i rozmiar porów znajdujących się na początku warstwy pośredniej, czyli w obszarze, w którym zaobserwowano pierwsze pory gazowe. Dla serii 11 zanotowano pory gazowe o wielkości

sięgającej 90 μm w obszarze znajdującym się w odległości pomiędzy 0,8-0,9 mm od powierzchni wypraski. W efekcie, mogło to spowodować obniżenie twardości materiału.

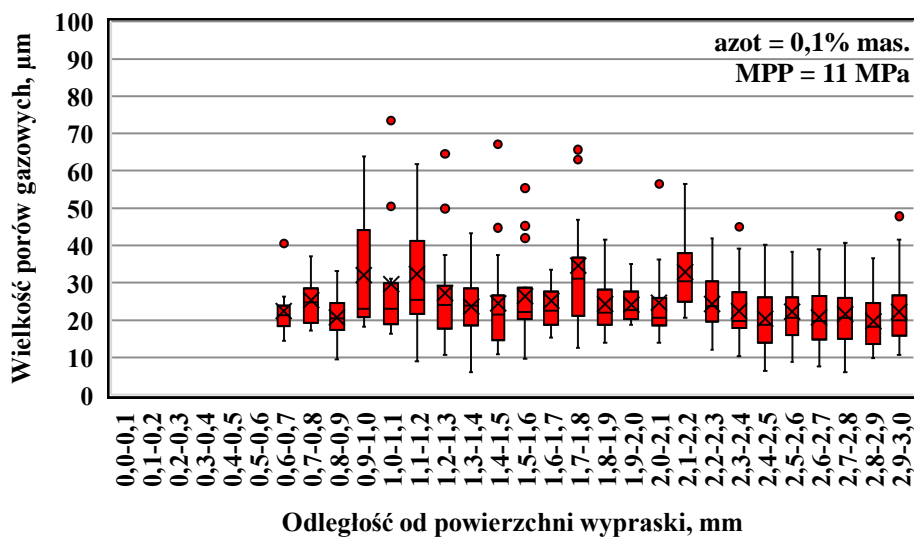
Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dozowanie dużych ilości azotu w badanym zakresie jest źródłem powstawania w strukturze kompozytów PA66GF30 pojedynczych porów o dużych rozmiarach (rys. 95), co może niekorzystnie wpływać na właściwości mechaniczne materiału. Związane jest to ze zwiększoną ilością zarodków porów gazowych, które podczas rozrostu mogą łączyć się ze sobą, powodując takie efekty. Zjawisko to zostało spotęgowane przez wzrost ciśnienia uplastyczniania, które bezpośrednio wpływa na ilość gazu obojętnego rozpuszczonego w stopie polimerowym [124]. Dodatkowo, zwiększenie wartości tego parametru w technologii MIM powoduje wprowadzenie większej masy stopu polimerowego do formy wtryskowej, co skutkuje wzrostem wartości ciśnienia w gnieździe formującym, utrudniając nukleację porów gazowych. Zatem, na podstawie analizy wyników badań własnych stwierdzono, że stosowanie wysokich wartości ciśnienia uplastyczniania w technologii wtryskiwania mikroporującego MuCell[®] powoduje wzrost grubości litej warstwy zewnętrznej w wypraskach PA66GF30 o grubości 6 mm.



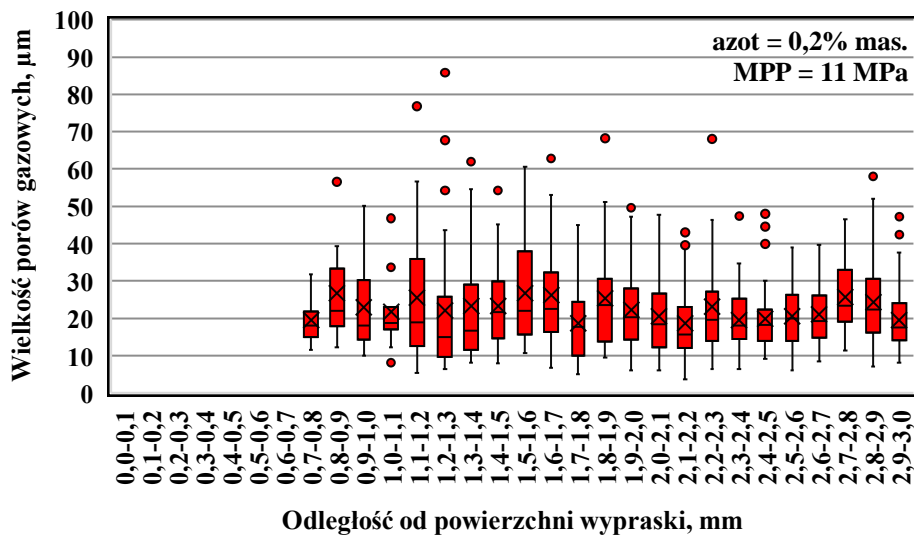
Rys. 90. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 7, o grubości 6 mm



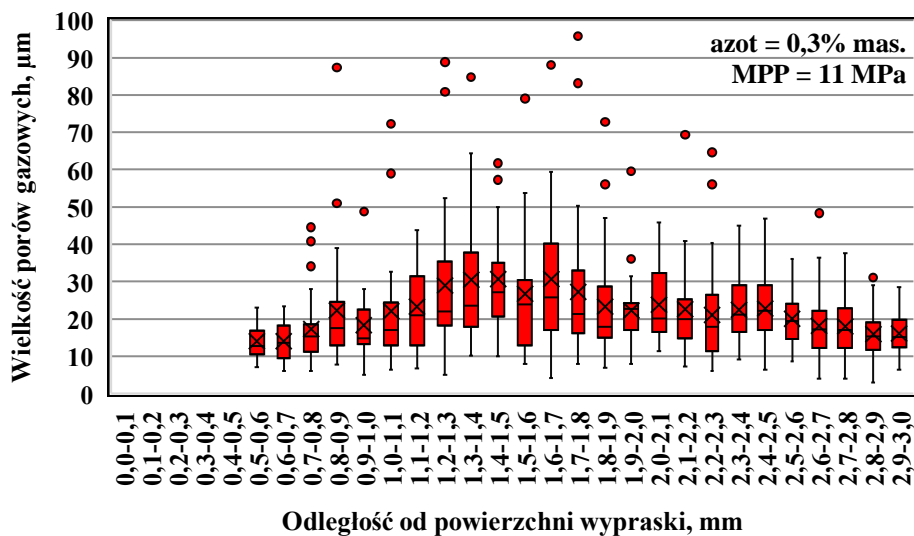
Rys. 91. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 8, o grubości 6 mm



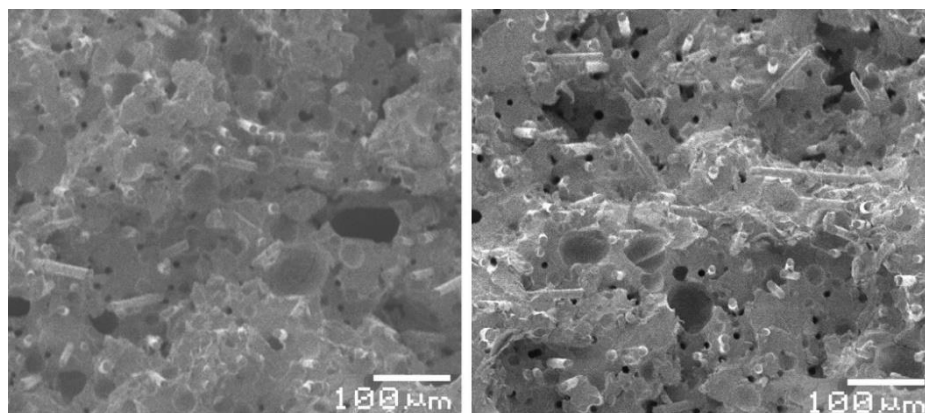
Rys. 92. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 9, o grubości 6 mm



Rys. 93. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 10, o grubości 6 mm



Rys. 94. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 11, o grubości 6 mm

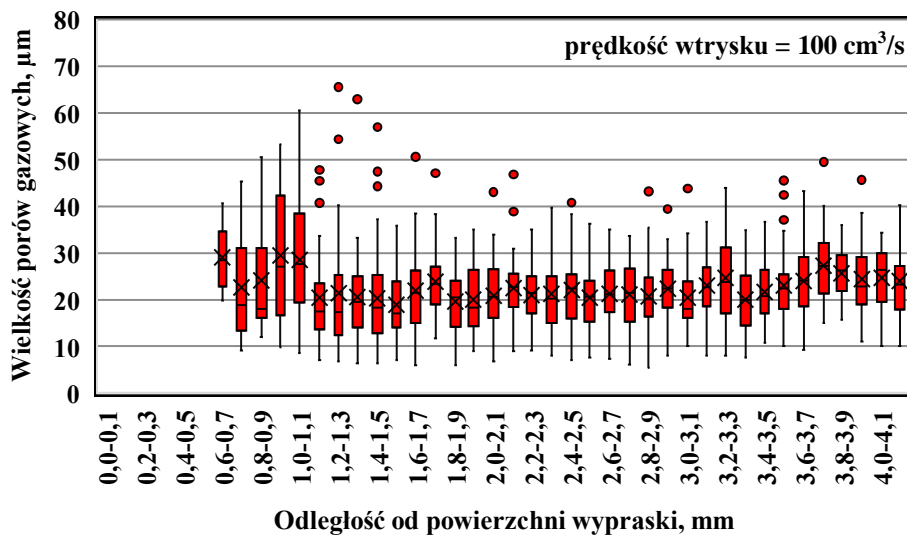


Rys. 95. Obrazy SEM przełomów wyprasek o grubości 6 mm z obszaru warstwy pośredniej. Na zdjęciu widoczne są pojedyncze pory o rozmiarach do 100 μm . Po lewej stronie przedstawiono przełom uzyskany dla próbek serii 8, a po prawej dla serii 11. Zdjęcia wykonano przy powiększeniu $\times 100$

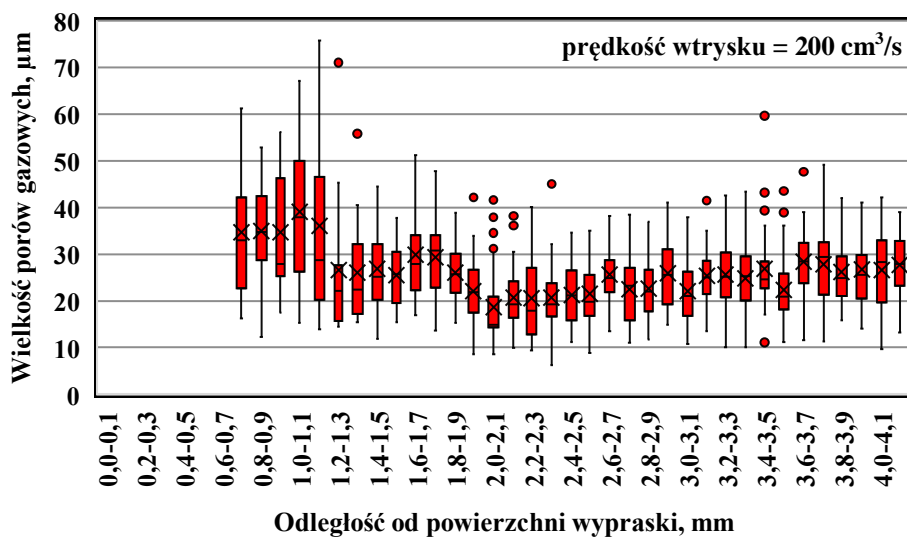
Na rysunkach 96-100 przedstawiono analogiczne wykresy pudełkowe, dla wyprasek o grubości 8,4 mm. Pomimo większej grubości próbek kompozytowych PA66GF30, rozmiary porów, zarejestrowane na obrazach SEM przełomów wyprasek serii 2, 4, 5, 6 mieściły się w zakresie od 0 do 70 μm . Zatem znaczące zwiększenie grubości wypraski nie wpłynęło na wzrost porów gazowych, zwłaszcza w części rdzeniowej oraz nie było źródłem powstawania pojedynczych porów o dużych rozmiarach w warstwie pośredniej przekroju. W przypadku serii 3 zaobserwowano pojedyncze pory o rozmiarach w zakresie od 70 do 80 μm . Średni rozmiar porów w obszarze rdzenia, podobnie jak w przypadku próbek o grubości 6 mm, nie przekraczał 30 μm . Zaobserwowano, że wypraski o większej grubości charakteryzowały się porównywalnym, a często mniejszym rozmiarem porów niż te o grubości 6 mm. Dodatkowo, rozstępy międzykwartyłowe, średnie wielkości porów, mediany wielkości porów a także długości wąsów są zbliżone do siebie w warstwie przekroju, oddalonej w zakresie od 1,5 do 4,2 mm od powierzchni wypraski, co świadczy o większej równomierności uzyskanych porów gazowych niż w przypadku wyprasek o grubości 6 mm. Najbardziej równomierną strukturą, o najniższych wartościach trzeciego kwartyłu oraz średniej arytmetycznej w całym zakresie odległości od powierzchni wypraski, charakteryzowały się wytwory serii 6, wytworzone z profilem prędkości wtrysku 200-400 cm^3/s . Rozkłady wielkości porów uzyskane dla prędkości wtrysku na poziomie 300 cm^3/s oraz 400 cm^3/s były bardzo zbliżone do siebie. Wartość trzeciego kwartyłu przekroczyła 30 μm w jednym z badanych obszarów od powierzchni wypraski w przypadku serii 4, a dla kompozytów serii 5 przekroczenie tej wartości zaobserwowano w przypadku dwóch rozkładów, zarejestrowanych w obszarze warstwy pośredniej.

Podobnie jak w przypadku rozkładów uzyskanych dla mniejszej grubości ścianki, wielkości porów gazowych, zawartych w próbkach wytwarzanych przy prędkości wtrysku równej $200 \text{ cm}^3/\text{s}$, w obszarze bliskim powierzchni wypraski była znacząco wyższa niż dla pozostałych serii. Potwierdza to zjawisko zaobserwowane w przypadku wyprasek o mniejszej grubości, dotyczące niekorzystnego wpływu obecności dużych porów gazowych w obszarze bliskim powierzchni wypraski na iloraz HSD/ρ . Serie 2 i 3, wytworzone przy małych prędkościach wtrysku charakteryzowały się wartościami trzecich kwartyłów, przekraczającymi $30 \mu\text{m}$ w przypadku serii 2 oraz $40 \mu\text{m}$ dla serii 3, w obszarze znajdującym się w odległości do $1,2 \text{ mm}$ od powierzchni wypraski. Dla tych serii, pory znajdujące się w warstwie pośredniej (pomiędzy naskórkiem a rdzeniem) były zdecydowanie większe niż dla pozostałych serii. Powoduje to uzyskanie wyższego ilorazu udarności i gęstości pozornej dla wyprasek uzyskanych przy małych prędkościach wtrysku. W przypadku próbek wtryskowych o mniejszej grubości, efekt ten został zaobserwowany jedynie przy zastosowaniu jednostajnie rosnącego profilu prędkości wtrysku, a stosowanie małych wartości tego parametru nie powodowało opisanych wyżej zmian strukturalnych.

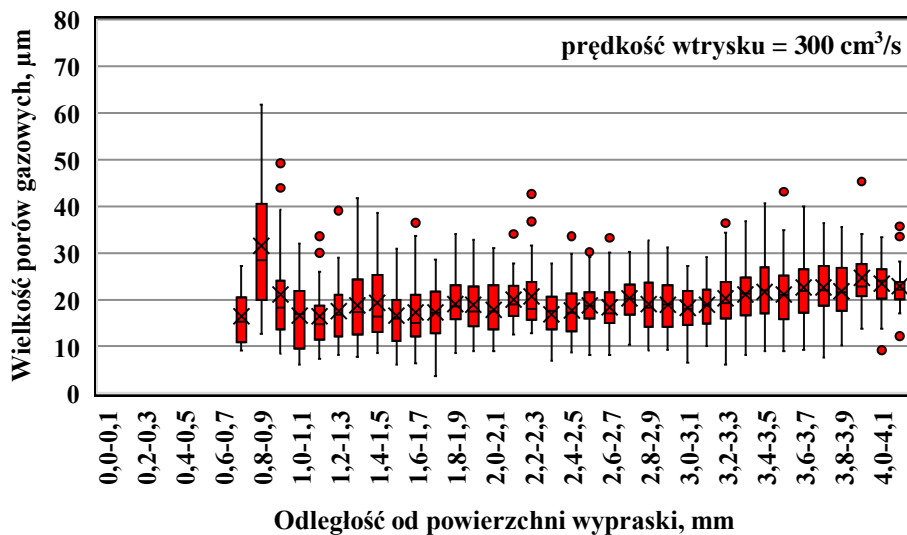
Na podstawie analizy wyników badań własnych można zauważyć, że wytwarzanie kompozytów porowatych w technologii MuCell® z zastosowaniem małych prędkości wtrysku powoduje powstawanie w osnowie poliamidowej dużych porów gazowych, zwłaszcza w obszarach (warstwach) przekrojów położonych blisko powierzchni wyprasek. Zwiększenie prędkości wtrysku powoduje obniżenie rozmiaru porów gazowych oraz zwiększenie jednorodności struktury poliamidowo-włóknisto-porowatej. Najlepsze efekty w zakresie jednorodnej struktury z występującymi w niej porami gazowymi małych rozmiarów można uzyskać przy zastosowaniu w procesie wtryskiwania mikroporującego stopniowanej prędkości wtrysku (rosnący profil prędkości). Przyjęcie takiego rozwiązania w procesie MuCell® pozwala na uniknięcie dużych spadków wartości ciśnienia w gnieździe formującym, obserwowanych na początku fazy wypełniania. Takie zjawisko może być przyczyną rozrywania i łączenia porów gazowych w trakcie ich rozrostu. Duży dynamizm wypełniania gniazda (duża prędkość) powoduje obniżenie lepkości stopu PA66GF30 i zmniejsza spadek ciśnienia na drodze jego płynięcia.



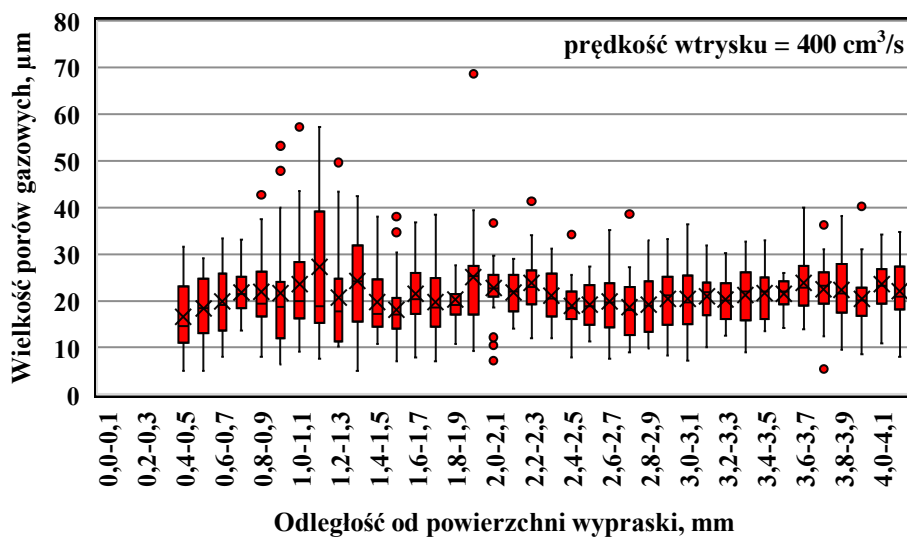
Rys. 96. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 2, o grubości 8,4 mm



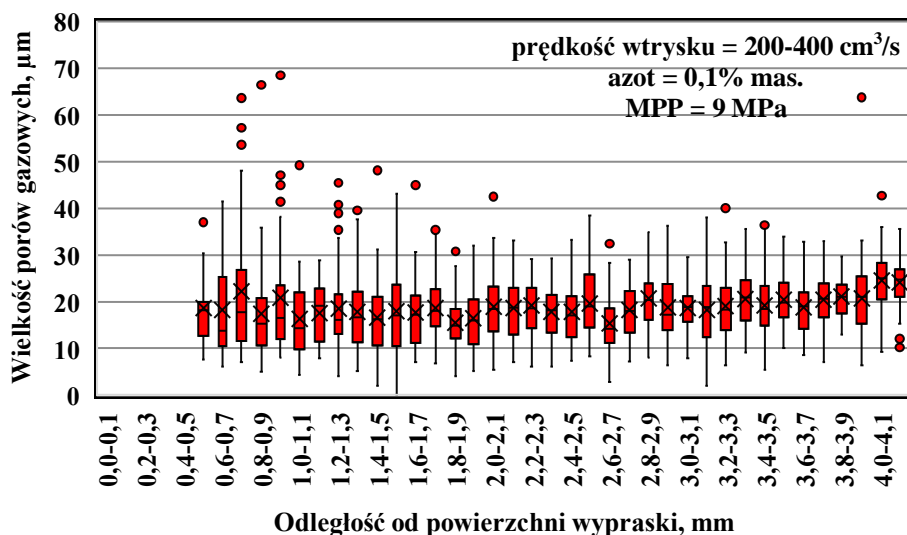
Rys. 97. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 3, o grubości 8,4 mm



Rys. 98. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 4, o grubości 8,4 mm



Rys. 99. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 5, o grubości 8,4 mm



Rys. 100. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 6, o grubości 8,4 mm

Rysunki 101-105 przedstawiają wykresy pudełkowe rozkładu porów gazowych w przekrojach próbek w zależności od odległości analizowanego obszaru od powierzchni wyprasek oraz przy zmiennych wartościach dozy azotu i ciśnienia uplastyczniania. Wykres przedstawiony na rysunku 100 również będzie brany pod uwagę w trakcie analizy wpływu dawki gazu oraz ciśnienia uplastyczniania na wielkość porów gazowych, ponieważ seria 6 była wytwarzana przy minimalnych wartościach tych zmiennych wejściowych.

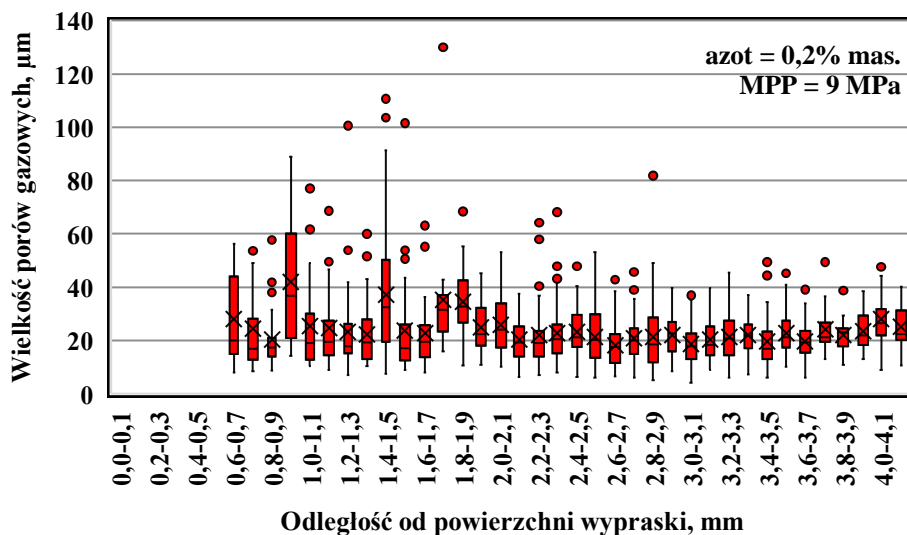
Podobnie jak w przypadku wyprasek o mniejszej grubości, zwiększenie dawki gazu oraz wartości ciśnienia uplastyczniania spowodowało powstanie w osnowie poliamidowej porów gazowych o większych rozmiarach. Przy dawce gazu na poziomie 0,1% mas. oraz ciśnieniu uplastyczniania 9 MPa uzyskano wartości trzeciego kwartylu rozkładu porów nie przekraczające 30 μm oraz pory odstające mniejsze niż 70 μm. Zmiana dawki azotu z 0,1% do 0,2% mas. skutkowałą uzyskaniem znacznie wyższych wartości trzeciego kwartylu, sięgając wartości 60 μm w obszarze od 0,9 do 1,0 mm od ścianki wypraski. Dla tego zestawu parametrów procesu MIM uzyskano także znacznie wyższe wartości odstające niż przy dozowaniu azotu w ilości 0,1% mas. Największy zaobserwowany por gazowy charakteryzował się rozmiarem na poziomie 130 μm. Tłumaczy to niekorzystne właściwości mechaniczne, uzyskane dla tego zestawu zmiennych procesowych. Zwiększenie dawki gazu do poziomu 0,3% nie spowodowało dalszego wzrostu rozmiarów porów gazowych, aczkolwiek pory uzyskane dla tej wartości zmiennej były znacząco większe niż te powstałe w osnowie PA66 dla 0,1% mas. zadozowanego gazu. Zmiana ciśnienia uplastyczniania z 9 MPa na 11 MPa skutkowałą uzyskaniem większych porów gazowych w przypadku dawki gazu równej 0,1% mas. Potwierdzają to wartości

trzeciego kwartylu, które nie przekraczały 30 μm dla serii 6, natomiast dla serii 9 były bliskie 40 μm , w obszarze do 1,6 mm od powierzchni wypraski. Dla kompozytów serii 9 uzyskano również znacząco wyższe wartości punktów odstających niż dla serii 6. Przy zastosowaniu dawki gazu na poziomie 0,2% mas., wzrost ciśnienia uplastyczniania spowodował znaczące ograniczenie rozmiaru porów gazowych. Przy dozowaniu azotu na poziomie 0,3% mas. zmiana ciśnienia uplastyczniania miała marginalny wpływ na uzyskaną strukturę. Jednakże, zaobserwowano większe wartości trzeciego kwartylu w obszarze od 0,7 do 1,2 mm od powierzchni wypraski w przypadku ciśnienia uplastyczniania na poziomie 11 MPa niż dla wartości tego parametru wynoszącej 9 MPa.

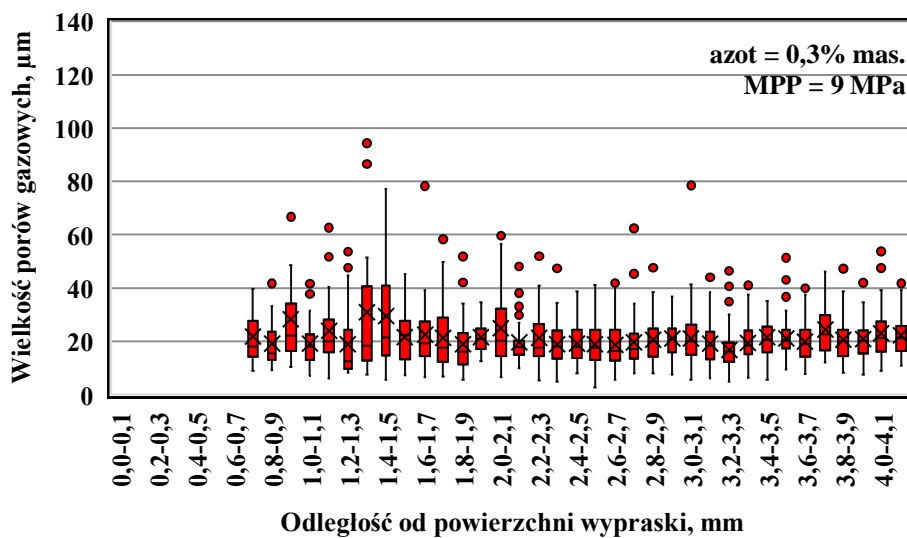
Analogicznie do wyprasek o grubości 6 mm, zwiększanie dawki gazu było przyczyną otrzymania grubszej naskórki, zarówno w przypadku ciśnienia uplastyczniania 9 MPa, jak i 11 MPa. Największe grubości warstwy naskórkowej, równe 0,7 mm uzyskano dla serii 8 oraz 11, przy których wytwarzaniu dozowano azot w ilości 0,3% mas. Odwrotny efekt zaobserwowano jednak w przypadku dawki gazu 0,2% mas., gdzie wzrost ciśnienia uplastyczniania spowodował znaczne obniżenie wymiarów porów gazowych oraz zmniejszenie grubości naskórki. Efektem dużej grubości warstwy naskórkowej oraz obecności stosunkowo małych porów gazowych w obszarach bliskich powierzchni wypraski jest istotnie większa twardość i iloraz HSD/ρ , uzyskane przy dawce gazu 0,3% mas. i ciśnieniu uplastyczniania 9 MPa, w odniesieniu do pozostałych serii. Zaobserwowany efekt potwierdza znaczenie struktury uzyskanej w zakresie od 0 do 1 mm od powierzchni wypraski w kontekście uzyskanej twardości, a także jej stosunku do gęstości pozornej. Kompozyty serii 8 i 11, charakteryzujące się największym obszarem bez obecności porów gazowych wykazały także korzystne wartości ilorazu modułu Young'a i gęstości pozornej. Grubość warstwy naskórkowej, zaobserwowana dla ciśnienia uplastyczniania równego 11 MPa i dawki azotu na poziomie 0,3% mas. uzasadnia również korzystną wartość ilorazu wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej, uzyskane dla tej serii. Potwierdza to istotność tego parametru w kontekście właściwości materiału, oznaczonych w próbach statycznego rozciągania i twardości, odniesionych do gęstości pozornej. Bezwzględne wartości R_m i E nie były tak korzystne przy dozowaniu azotu w ilości 0,3% mas. i ciśnieniu uplastyczniania 11 MPa, a otrzymane wysokie ilorazy R_m/ρ i E/ρ wynikały głównie ze stosunkowo niskiej gęstości pozornej kompozytów, wytworzonych przy tym zestawie parametrów procesu MIM.

W zrealizowanych badaniach eksperymentalnych maksymalna szerokość naskórki dla kompozytów o grubości 8,4 mm była równa około 0,7 mm, przy redukcji gęstości w zakresie od 10 do 14%. We wcześniejszych wynikach badań, opublikowanych przez autora i zespół [115] grubość naskórki w porowatych kompozytach PA66GF30 o grubości 8,4 mm wynosiła około 1,2 mm, przy zredukowanej gęstości wypraski względem materiału litego o około 5%. Oznacza to, że kompozyt o mniejszej porowatości charakteryzuje się naskórkiem

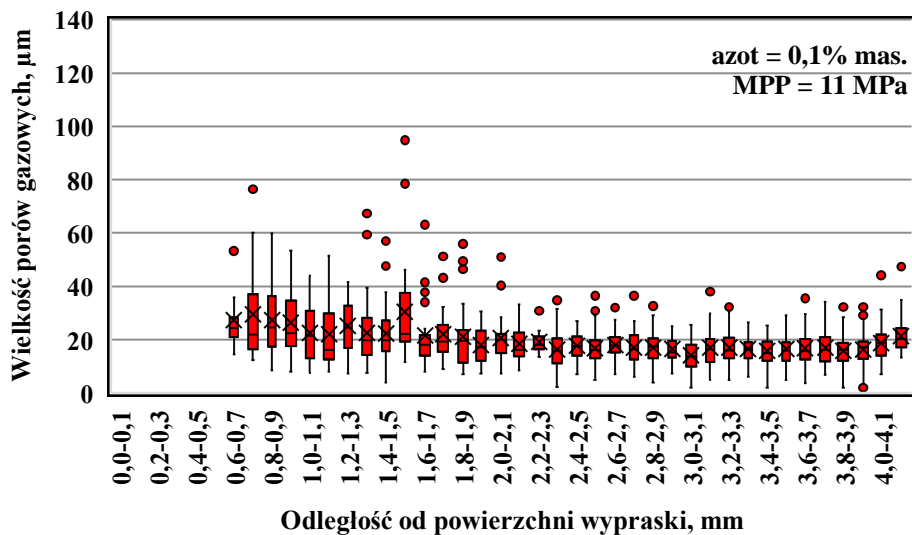
o większej grubości, co może skutkować uzyskaniem wyższych właściwości przy statycznym rozciąganiu i twardości.



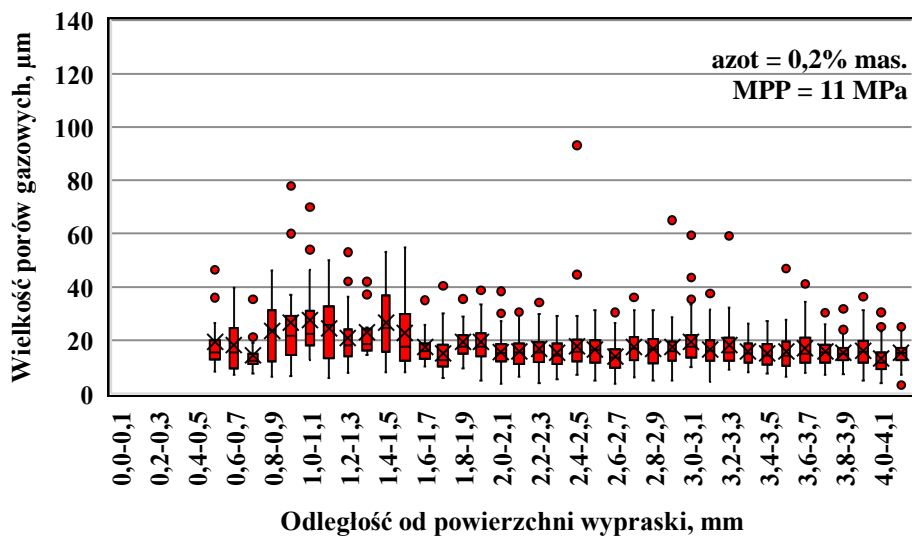
Rys. 101. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 7, o grubości 8,4 mm



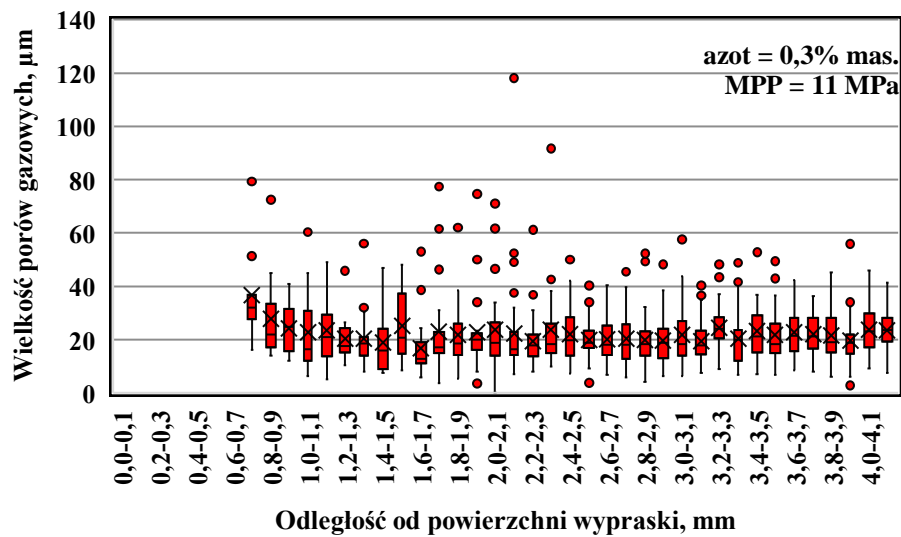
Rys. 102. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 8, o grubości 8,4 mm



Rys. 103. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 9, o grubości 8,4 mm



Rys. 104. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 10, o grubości 8,4 mm



Rys. 105. Rozkłady wielkości porów gazowych w zależności od odległości od powierzchni wyprasek PA66GF30 serii 11, o grubości 8,4 mm

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

5.1. PODSUMOWANIE

W ramach rozprawy zrealizowano badania doświadczalne, których celem było określenie wpływu parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na strukturę i właściwości grubościennych, porowatych kompozytów PA66GF30, dla dwóch wartości grubości ścianek wyprasek. Wyroby grubościenne z tworzyw termoplastycznych są rzadko stosowane do zastosowań konstrukcyjnych, ze względu na duży skurcz przetwórczy, deformacje i wypaczenia, a także małą dokładność wymiarową. Wytwarzanie wyprasek grubościennych o dużych polach przekroju szczególnie istotne jest w zastosowaniach konstrukcyjnych, wymagających przenoszenia dużych obciążeń. Wprowadzenie porów gazowych do struktury materiału umożliwiło eliminację niekorzystnych zjawisk skurczowych. Zagadnienie wtryskiwania mikroporującego kompozytów grubościennych było dotychczas sporadycznie podejmowane przez naukowców. Większość zespołów badawczych w przypadku tworzyw konstrukcyjnych skupia się na wypraskach porowatych o grubości nie przekraczającej 4 mm. Z tego powodu uzasadnione było przyjęcie jako obiektu badań wyprasek o grubości 6 mm oraz 8,4 mm wykonanych z kompozytu PA66GF30, który jest materiałem stosowanym w budowie samochodów.

Głównym celem pracy było uzyskanie porowatych wyprasek grubościennych o właściwościach mechanicznych zbliżonych do właściwości materiału litego, co pozwoli na zwiększenie obszaru zastosowań tego typu materiałów. Dodatkowo jako cel naukowy przyjęto opisanie związków pomiędzy zastosowanymi parametrami procesu wtryskiwania mikroporującego, a uzyskaną strukturą porowatą wyprasek i ich właściwościami mechanicznymi. W kolejnych rozdziałach pracy przedstawiono:

- analizę literatury na temat wtryskiwania mikroporującego tworzyw termoplastycznych, na podstawie której dokonano doboru technologii wytwarzania, materiału oraz cech geometrycznych obiektu badań,
- metodykę i wyniki badań wstępnych, obejmujące dobór parametrów symulacji procesu wtryskiwania mikroporującego oraz dobór zmiennych i stałych parametrów procesowych, zastosowanych w badaniach głównych
- metodykę wytwarzania wyprasek wtryskowych i przeprowadzenia badań ich właściwości, w tym: skurczu przetwórczego, wytrzymałości na rozciąganie, modułu sprężystości wzdłużnej, udarności, twardości oraz gęstości pozornej, a także analizę orientacji włókien szklanych w wypraskach,
- odniesienie uzyskanych właściwości kompozytów porowatych PA66GF30, wytwarzanych przy zmiennych parametrach procesu

wtryskiwania mikroporującego do kompozytu litego, niezawierającego porów gazowych

- wpływ zmiennych parametrów procesowych na właściwości grubościennych porowatych wyprasek PA66GF30
- analizę właściwości mechanicznych kompozytów w kontekście uzyskanej redukcji masy względem materiału litego, poprzez obliczenie ilorazu parametrów wytrzymałościowych i gęstości pozornej,
- wpływ zmiennych parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na wartości ilorazów właściwości mechanicznych i gęstości pozornej porowatych kompozytów PA66GF30,
- kompleksową analizę struktury porowatej z uwzględnieniem rozkładów wielkości porów w funkcji odległości od powierzchni wypraski.

Oryginalnymi osiągnięciami autora, wynikającymi z przeprowadzonych prac są:

- otrzymanie grubościennych, porowatych kompozytów PA66GF30 o zredukowanym skurczu przetwórczym oraz poprawionych niektórych właściwościach wytrzymałościowych względem materiału litego,
- analiza statystyczna i opisanie związków pomiędzy zastosowanymi wartościami parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego a właściwościami mechanicznymi, gęstością pozorną oraz skurczem pierwotnym grubościennych kompozytów PA66GF30,
- opracowanie metody wyznaczania udarności próbek grubościennych, minimalizującej wpływ zakłóceń wynikających z charakteru pęknięcia próbki na wynik pomiaru,
- oryginalna, kompleksowa metoda opisu struktury porowatej, w wyniku której określono szczegółowe relacje pomiędzy zastosowanymi parametrami procesowymi a rozmieszczeniem i wielkością porów w przekroju próbek porowatych PA66GF30,
- analiza związków pomiędzy wartościami parametrów procesowych, uzyskaną strukturą porowatą a właściwościami mechanicznymi odniesionymi do gęstości pozornej. W tym względzie dużym osiągnięciem rozprawy jest potwierdzenie wpływu jednoczesnego działania co najmniej dwóch zmiennych wejściowych na uzyskanie korzystnej struktury, ze względu na właściwości mechaniczne kompozytów PA66GF30.

W ten sposób zrealizowano wszystkie cele i zakres pracy, sformułowane w rozdziale 2 rozprawy doktorskiej.

5.2. WNIOSKI

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań i analiz własnych sformułowano następujące, najważniejsze wnioski szczegółowe:

- 1) Pozytywne efekty strukturalne w zakresie rozmieszczenia i wielkości porów gazowych były możliwe do uzyskania dzięki jednoczesnemu oddziaływaniu kilku procesowych zmiennych wejściowych, przyjętych w badaniach na odpowiednich poziomach wartości.
- 2) W kontekście właściwości mechanicznych porowatych, grubościennych kompozytów PA66GF, największe znaczenie miały: obecność pojedynczych porów gazowych o dużych rozmiarach, grubość warstwy litego naskórka, wielkość porów gazowych w obszarach bliskich powierzchni wypraski, a także rozkłady wielkości porów gazowych w relacji do odległości od powierzchni wypraski.
- 3) Wysoka wartość grubości warstwy naskórkowej, niezawierającej porów gazowych, powodowała uzyskanie korzystniejszych właściwości przy statycznym rozciąganiu oraz wzrost twardości, ale spowodowała spadek udarności grubościennych, porowatych kompozytów PA66GF30.
- 4) Obecność dużych porów gazowych w obszarach bliskich powierzchni wypraski skutkowałą wzrostem udarności porowatych wyprasek PA66GF30.
- 5) Zarówno zastosowane ciśnienie uplastyczniania jak i dawka azotu w stanie nadkrytycznym miały istotny wpływ na właściwości wytrzymałościowe kompozytów PA66GF30. Najkorzystniejsze wartości bezwzględne modułu Young'a i wytrzymałości na rozciąganie, a także ilorazy tych wartości i gęstości pozornej, uzyskano przy wartości ciśnienia uplastyczniania 11 MPa i ilości dozowanego azotu równej 0,1% mas., niezależnie od grubości ścianki wypraski.
- 6) Wypraski porowate o grubości 6 mm charakteryzowały się udarnością zbliżoną dla materiału litego, niezależnie od zastosowanych parametrów procesowych. W przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm, część zestawów parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego spowodowała istotny spadek udarności, a część skutkowałą uzyskaniem wartości tego parametru na porównywalnym poziomie z materiałem litym. Najkorzystniejszą wartość udarności wyprasek o grubości 8,4 mm uzyskano przy zastosowaniu prędkości wtrysku na poziomie 100 cm³/s oraz 200 cm³/s.
- 7) Odpowiednio dobrane parametry procesu wtryskiwania mikroporującego umożliwiły otrzymanie grubościennych kompozytów porowatych o istotnie wyższym ilorazie udarności i gęstości pozornej od materiału, niezawierającego porów gazowych. Najkorzystniejszą wartość tego parametru dla wyprasek o grubości 6 mm uzyskano przy zastosowaniu jednostajnie rosnącego profilu prędkości wtrysku z prędkością początkową równą 200 cm³/s i końcową równą 400 cm³/s,

a wartość ta była o około 23% wyższa od wartości udarności, oznaczonej dla materiału litego. W przypadku wyprasek o grubości 8,4 mm, istotnie wyższy iloraz udarności i gęstości pozornej porowatego kompozytu PA66GF30 w porównaniu do litego PA66GF30 uzyskano przy ciśnieniu uplastyczniania równym 9 MPa i dawce gazu obojętnego na poziomie 0,1% mas., a różnica ta wynosiła około 8%.

- 8) Najniższe wartości skurczu wzdłużnego dla obu badanych grubości wyprasek zanotowano dla wartości ciśnienia uplastyczniania 9 MPa, dawki azotu na poziomie 0,1% mas., niezależnie od zastosowanej prędkości wtrysku. Wartości skurczu uzyskane przy tym zestawie parametrów procesowych były istotnie niższe w porównaniu z wypraskami litym PA66GF30 o grubości 6 mm.
- 9) Niezależnie od zastosowanych parametrów procesowych i grubości ścianek wyprasek, dla kompozytów porowatych otrzymano istotnie niższe wartości wytrzymałości na rozciąganie, modułu Young'a a także ilorazu tych dwóch parametrów i gęstości pozornej niż dla materiału litego. Jednakże, w przypadku ilorazu modułu Young'a i gęstości pozornej, przy najkorzystniejszych zestawach parametrów procesowych uzyskano jedynie o 3,5% niższą wartość średnią tej właściwości, w przypadku wyprasek o grubości 6 mm, a o 6,2% dla wyprasek o grubości 8,4 mm. Dla ilorazu wytrzymałości na rozciąganie i gęstości pozornej spadki tych wartości wynosiły odpowiednio 7,1% oraz 9,3%.
- 10) Zmiana prędkości wtrysku w badanym zakresie nie miała istotnego wpływu na wytrzymałość na rozciąganie, moduł Young'a oraz odniesienie tych dwóch parametrów do gęstości pozornej grubościennych, porowatych kompozytów PA66GF30, niezależnie od grubości wypraski.
- 11) Prędkość wtrysku miała istotny wpływ na odporność próbek o grubości 6 mm na udarowe obciążenia. Najkorzystniejsze wartości udarności uzyskano przy zastosowaniu jednostajnie rosnącego profilu prędkości wtrysku w zakresie 200-400 cm³/s. Parametr ten nie miał istotnego znaczenia w kontekście analizy zmian udarności wyprasek o grubości 8,4 mm.
- 12) Zarówno ilość dozowanego azotu w stanie nadkrytycznym jak i ciśnienie uplastyczniania nie wpłynęły istotnie na udarność kompozytów PA66GF30, niezależnie od grubości wypraski.
- 13) Zastosowanie w procesie wtryskiwania mikroporującego jednostajnie rosnącego profilu prędkości wtrysku (200-400 cm³/s) umożliwiło wytworzenie wyprasek porowatych o grubości 6 mm o większej wartości ilorazu udarności i gęstości pozornej w porównaniu do tych otrzymanych w procesie wtryskiwania z prędkością 400 cm³/s. Dla wyprasek o grubości 8,4 mm nie potwierdzono istotnego wpływu tego czynnika wejściowego na wartość tego ilorazu. Ilość dozowanego azotu i ciśnienie uplastyczniania nie miały istotnego wpływu na iloraz udarności i gęstości

pozornej porowatych kompozytów PA66GF30, niezależnie od grubości ścianki.

- 14) Poprzez dobór odpowiednich nastaw procesowych możliwe jest wytworzenie wyprasek porowatych PA66GF30 o porównywalnej do wyrobów litych twardości.
- 15) Prędkość wtrysku stopu polimerowego miała istotne znaczenie w kontekście twardości porowatych kompozytów na osnowie poliamidu, wzmacnianych włóknem szklanym. Najkorzystniejsze wartości twardości dla obu rozważanych grubości ścianek wyprasek uzyskano przy zastosowaniu prędkości wtrysku równej $300 \text{ cm}^3/\text{s}$, $400 \text{ cm}^3/\text{s}$ oraz dla jednostajnie rosnącego profilu prędkości wtrysku.
- 16) Dawka azotu w stanie nadkrytycznym oraz ciśnienie uplastyczniania mogą mieć istotny wpływ na twardość porowatych kompozytów PA66GF30. Najkorzystniejszą twardością charakteryzowały się próbki kompozytowe PA66GF30 o grubości 6 mm, wytworzone przy użyciu ciśnienia uplastyczniania 11 MPa i dawce azotu 0,2% mas. Dla próbek o większej grubości, korzystny zestaw parametrów procesowych obejmował ciśnienie uplastyczniania 9 MPa i dawkę azotu na poziomie 0,3% mas.
- 17) Niezależnie od zastosowanych parametrów procesowych i grubości ścianki wypraski, twardość wyprasek kompozytowych odniesiona do gęstości pozornej miała istotnie wyższą wartość dla kompozytów PA66GF30 o porowatej strukturze niż dla próbek litych. Dla wyrobów o grubości 6 mm najkorzystniejsze wartości uzyskano przy realizacji procesu MIM z prędkością $400 \text{ cm}^3/\text{s}$. W przypadku próbek o grubości 8,4 mm, wspomniana wyżej relacja była najkorzystniejsza przy zastosowaniu ciśnienia uplastyczniania 9 MPa i dozowaniu azotu w stanie nadkrytycznym w ilości 0,3% mas.
- 18) Wprowadzenie azotu w stanie nadkrytycznym do osnowy PA66GF30, a także zmiana prędkości wtrysku i dawki azotu, może wpływać na orientację włókien szklanych w osiach X, Y i Z. Jednak, nie zaobserwowano zależności pomiędzy wyznaczoną symulacyjnie orientacją włókien szklanych, a uzyskanymi właściwościami mechanicznymi oraz skurczem kompozytów.

Sformułowane wnioski pozwalają na częściowe przyjęcie postawionej hipotezy badawczej. Możliwe jest uzyskanie grubościennych, porowatych kompozytów na osnowie poliamidu 66 o udarności i twardości zbliżonej, a nawet wyższej od materiału litego, poprzez modyfikację parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego. Jednocześnie, należy stwierdzić, że wytrzymałość na rozciąganie i moduł Young'a porowatych, grubościennych kompozytów PA66GF30 jest istotnie niższa od wartości tych parametrów dla materiału niezawierającego porów gazowych. Wniosek ten jest ważny także w odniesieniu tych wartości do gęstości pozornej wyprasek.

5.3. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych badań i analiz, a także w oparciu o sformułowane wnioski można wskazać kierunki do dalszych prac, które obejmują:

- 1) Badanie wpływu prędkości wtrysku na właściwości mechaniczne i strukturę porowatą kompozytów PA66GF30 przy zastosowaniu wyższych wartości ciśnienia uplastyczniania i dawki azotu w stanie nadkrytycznym.
- 2) Wyznaczenie współczynników kształtu uzyskanych porów gazowych poprzez scharakteryzowanie ich geometrii w kilku kierunkach.
- 3) Określenie orientacji włókien szklanych w 3 strefach: naskórek, warstwa przejściowa, rdzeń, z zastosowaniem mikrotomografii komputerowej.
- 4) Próbę wytworzenia, w oparciu o uzyskaną wiedzę, lekkiej, grubościennej wypraski kompozytowej, docelowo przeznaczonej do zastosowania w budowie pojazdów (zastępując element metalowy).
- 5) Określenie wpływu porów gazowych na zmiany stopnia krystaliczności osnowy poliamidowej.
- 6) Modyfikację istniejącego modelu matematycznego, pod kątem przebiegu zarodkowania i intensywności rozrostu porów gazowych w procesie wtryskiwania mikroporującego grubościennych wyprasek z PA66GF30.
- 7) Określenie wpływu zawartości włókien krótkich na rozmieszczenie i wielkość porów w wypraskach grubościennych, wytworzonych w technologii mikroporującego wtryskiwania.

SPIS LITERATURY

- [1] Altan M., 2018. Thermoplastic Foams: Processing, Manufacturing, and Characterization. InTech.
- [2] Ashby M. F., Jones R. H., 1995. Materiały inżynierskie. WNT Warszawa.
- [3] Avery J., 2001. Gas-Assist Injection Molding: Principles and Applications, Hanser Gardner Publication Inc. Cincinnati.
- [4] Bakalova M., Konsulova-Bakalova M., 2017. Application of SolidWorks Plastic in the Training in Mechanical Engineering. Annual Journal of Technical University of Varna, 1, 85-96.
- [5] Bayer Sp. z o. o., 2001. Przetwórstwo metodą wtrysku. Prospekt wydany przez Bayer Sp. z o. o.
- [6] Beaumont J. P., 2007. Runner and Gating Design Handbook. Hanser Publishers Monachium.
- [7] Berry M., 2011. Microcellular Injection Molding. Applied Plastics Engineering Handbook. Elsevier, 203-216.
- [8] Bieliński M., 2004. Techniki porowania tworzyw termoplastycznych. Wyd. Ucz. ATR w Bydgoszczy Bydgoszcz.
- [9] Błędzki A. K., Kirchling H., Rohleder M., Chate A., 2012. Correlation between injection moulding processing parameters and mechanical properties of microcellular polycarbonate. Journal of Cellular Plastics, 48, 4, 301-340.
- [10] Bociąga E., 2008. Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych. WNT Warszawa.
- [11] Bociąga E., Skoneczny W., 2020. Characteristics of injection molded parts with the areas of weld lines. Polimery, 65, 5, 337-345.
- [12] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., 2003. Kompozyty. Oficyna Wydawnicza PW Warszawa.
- [13] Campo E. A., 2006. The Complete Part Design Handbook For Injection Molding of Thermoplastics. Hanser Publishers Monachium.
- [14] COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS, EUROPEAN COMMISSION, COM(2020) 562 final, Brussels, 17.9.2020.
- [15] Czepiel M, Bańkosz M, Sobczak-Kupiec A., 2023. Advanced Injection Molding Methods: Review. Materials, 16, 17, 5802.
- [16] Czyżewski P., Marciniak D., Nowinka B., Borowiak M., Bieliński M., 2022. Influence of extruder's nozzle diameter on the improvement of functional properties of 3D-printed PLA products. Polymers, 14, 2, 356.
- [17] Ding Y., Hassan M. H., Bakker O., Hinduja S., Bártolo P., 2021. A Review on Microcellular Injection Moulding. Materials, 14, 15, 4209.
- [18] Ding Y., Vyas C., Bakker O., Hinduja S., Bartolo P., 2022. Modelling and Simulation of MuCell®: The Effect of Key Processing Parameters on Cell Size and Weight Reduction. Polymers, 14, 4215.
- [19] Ehrenstein G. W., Brocka-Krzemińska Ż., 2016. Materiały polimerowe. Struktura, właściwości zastosowanie. PWN Warszawa.
- [20] Feng Y., Zhan H., Mi H., Antwi-Afari M., Chen Y., Gu L., Dong B., Liu C., Shen C., 2023. Microcellular injection molding of foamed engineering plastic parts with high dimensional accuracy. Journal of Applied Polymer Science, 140, 35.

- [21] Fernandez A., Muniesa M., 2012. Influence of Packing Phase Parameters in the Optimization of Mechanical, Weight Reduction and Dimensional Properties of Microcellular Foaming Injection Molding of Polypropylene. *Advanced Materials Research*, 445, 319-324.
- [22] Fischer J., 2012. *Handbook of Molded Part Shrinkage and Warpage*. William Andrew Nowy Jork.
- [23] Frącz W., Krywult B., 2008. *Projektowanie i wytwarzanie elementów z tworzyw sztucznych*. Ofic. Wyd. PR Rzeszów, 109-124.
- [24] Frenkler D., Zawistowski H., 1998. *Gorące kanały w formach wtryskowych*. PLASTECH WPiKT Warszawa.
- [25] Fukushima Y., Suzuki T., Onda K., Komatsu H., Kuroiwa H., Kaburagi T., 2017. Study on the online monitoring of burn marks by gas sensor. *Int. J. Autom. Technol*, 11, 112–119.
- [26] Galina H., 1998. *Fizykochemia polimerów*. Ofic. Wyd. PR Rzeszów.
- [27] Gomez-Monterde J., Sanchez-Soto M., MasPOCH M. L., 2018. Microcellular PP/GF composites: Morphological, mechanical and fracture characterization. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 104, 1-13.
- [28] Goodship V., Ogur E. O., 2004. *Polymer Processing with Supercritical Fluids*. *Rapra Review Reports*, 15, 8.
- [29] Gosselin R., Rodrigue D., 2005. Cell morphology analysis of high density polymer foams. *Polymer Testing*, 24, 8, 1027-1035.
- [30] Guilong W., Guoqun Z., Guiwei D., Yue M., Chul B., 2018. Lightweight and strong microcellular injection molded PP/talc nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 168, 10, 38-46.
- [31] Hamanaka S., Yamashita K., Nonomura C., Thi T., Wakano T. Yokoyama A., 2017. Measurement of fiber orientation distribution in injection molded composites with high filler content. *AIP Conf. Proc.*, 1914, 140011.
- [32] Han C. D., Yoo H. J., 1981. Studies on structural foam processing. IV. Bubble growth during mold filling. *Polymer Eng. Sci.*, 21, 518-533.
- [33] He W., Yang J., Chen Y., Liu P., Li C., Xiong M., Niu X., Li X., 2022. Study on co-injection molding of poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) and polypropylene: Simulation and experiment. *Polymer Testing*, 108, 107510.
- [34] Hongxia L., Kui L., Danyang Z., Minjie W., Qian L., Jianhua L., 2018. Multi-Objective Optimizations for Microinjection Molding Process Parameters of Biodegradable Polymer Stent. *Materials*, 11, 2322.
- [35] Hosseini A., Chotenovsky D., Farrell K., Farrell S., Sparrey C., 2014. The effects of gas assisted injection molding on the mechanical properties of medical grade thermoplastic elastomers. *Polymer Testing*, 38, 1–6.
- [36] Hou J., Guogun Z., Guilong W., Guiwei D., Jiaju X., 2017. A novel gas-assisted microcellular injection molding method for preparing lightweight foams with superior surface appearance and enhanced mechanical performance. *Materials & Design*, 127, 5, 115-125.
- [37] <https://www.eia.gov/international/data/world/petroleum-and-other-liquids> (dostęp 13.03.2024 11:00).
- [38] Ishikawa T., Taki K., Ohshima M., 2012. Visual Observation and Numerical Studies of N₂ vs. CO₂ Foaming Behavior in Core-Back Foam Injection Molding. *Polymer Engineering and Science*, 52, 4, 875-883.

- [39] Jachowicz T., Duleba B., Krasinskyi V., 2014. Ocena technologiczności wyprasek wtryskowych na podstawie numerycznej symulacji wtryskiwania termoplastycznych tworzyw polimerowych. *Przetwórstwo Tworzyw*, 3, 233-246.
- [40] Jandyal A., Chaturvedi I., Wazit I., Raina A., Haq M. R., 2022. 3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0. *Sustainable Operations and Computers*, 3, 33-42.
- [41] Jiang S. F., Lu C. D., 2009. Review of Gas-Assisted Injection Molding Process. *Advanced Materials Research*, 69-70, 645-648.
- [42] Jiang S.F., Su M.Y., Li J.Q., Hong T., 2011. The Inherent Defects of Injection Molding Products and its Special Processes. *AMM*, 80–81, 385–390.
- [43] Jin F. L., Zhao M., Park M., Park S. J., 2019. Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers*, 11, 6, 953.
- [44] Jones P., 2008. *The Mould Design Guide*. Smithers Rapra Technology Wielka Brytania.
- [45] Karta charakterystyki materiału Technyl A218 V30 BK 34NG. https://www.domochemicals.com/products/product-finder/api/download-service/v1/downloads?type=TECHNICAL_DATA_SHEET&reference=001570&language=en (dostęp 05.08.2024 10:00).
- [46] Kastner C., Steinbichler G., Kahlen S., Jerabek M., 2019. Influence of process parameters on mechanical properties of physically foamed, fiber reinforced polypropylene parts. *J. Applier Polym. Sci.*, 136, 47275.
- [47] Kastner C., Steinbichler G., Kahlen S., Jerabek M., Lummerstorfer, T., 2020. Nonlinear influences of process parameters on mechanical properties of physically foamed, fiber-reinforced polypropylene parts. *J. Appl. Polym. Sci.*, 137, 49569.
- [48] Kazarian S. G., 2000. *Polymer Processing With Supercritical Fluids*. *Polymer Science ser. C.*, 42, 1, 78-101.
- [49] Kelly A., Woodhead M., Coates P., 2005. Comparison of injection molding machine performance. *Polymer Engineering and Science*, 45, 6, 857-865.
- [50] Kharbas H. A., McNulty J. D., Ellingham T., Thompson C., Manitiu M., Scholz G., Turng L. S., 2017. Comparative Study of Chemical and Physical Foaming Methods for Injection Molded Thermoplastic Polyurethane. *J. Cell. Plast.*, 53, 373–388.
- [51] Kim H. K., Kim J., Kim D., Ryu Y., Cha S. W., 2022. Vibration and Sound Response of Glass-Fiber-Reinforced Polyamide 6 Using Microcellular-Foaming-Process-Applied Injection Molding Process. *Polymers*, 2, 14, 173.
- [52] Kim H. K., Sohn J. S., Ryu Y., Kim S. W., Cha S. W., 2019. Warpage Reduction of Glass Fiber Reinforced Plastic Using Microcellular Foaming Process Applied Injection Molding. *Polymers*, 11, 360.
- [53] Klein P., 2009. *Fundamentals of Plastics Thermoforming*. *Synthesis Lectures on Materials Engineering*, 1.
- [54] Kmetty Á., Litauszki K., Réti D., 2018. Characterization of Different Chemical Blowing Agents and Their Applicability to Produce Poly(Lactic Acid) Foams by Extrusion. *Applied Sciences*, 8, 10, 1960.
- [55] Konczal N., Nowinka B., Bieliński M., 2022. Influence of chemical foaming on the structure and selected properties of glass fiber reinforced PA6. *Polimery*, 67, 10.
- [56] Kruszelnicka W., Bałdowska-Witos P., Flizikowski J., Tomporowski A., Ropińska P., Ignaczak P., 2018. THE BLOWING PROCESS OF A PET BOTTLES. *INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL "MACHINES. TECHNOLOGIES. MATERIALS."*, 12, 8, 313-315.

- [57] Kunststoff Institut Ludenscheid., 2001. Guide to Surface Defects on Thermoplastic Injection-moulded Parts.
- [58] Lee B. H., Kim B. H., 1995. Optimization of Part Wall Thicknesses to Reduce Warpage of Injection-Molded Parts Based on The Modified Complex Method. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 34, 5, 793–811.
- [59] Lee J. L., Cha S. W., 2005. Influence of Mould Temperature on the Thickness of a Skin Layer and Impact Strength in the Microcellular Injection Moulding Process. *Cellular Polymers*, 24, 5.
- [60] Li L., Peng Y., Wei W., 2014. Recent Advances on Fluid Assisted Injection Molding Technique. *Recent Pat. Mech. Eng.*, 7, 82–91.
- [61] Liu S. J., Lin I. H., 2002. Variations in surface gloss on parts made by gas assisted injection moulding. *Plastics, Rubber and Composites*, 31, 1, 28–35.
- [62] Liu X., Pan Y., Zheng G., Liu H., Chen Q., Dong M., Liu C., Zhang J., Wang N., Wujcik E. K., Li T., Shen C., Guo Z., 2018. Overview of the Experimental Trends in Water-Assisted Injection Molding. *Macromol. Mater. Eng.*, 303, 1800035.
- [63] Llewelyn G., Rees A., Griffiths A., Jacobi M., 2019. A Novel Hybrid Foaming Method for Low-Pressure Microcellular Foam Production of Unfilled and Talc-Filled Copolymer Polypropylenes. *Polymers* 11, 11, 1896.
- [64] Llewelyn G., Rees A., Griffiths C., Jacobi M., 2020. A Design of Experiment Approach for Surface Roughness Comparisons of Foam Injection-Moulding Methods. *Materials*, 13, 2358.
- [65] Luo M., Liu B., Li T., Xu J., Zhu N., Zeng X., Jiang T., He L., 2023. Effect of viscosity on foaming behavior and surface quality of foamed polyamide 6. *Journal Of Applied Polymer Science*, 140, 43.
- [66] Maisuriya V., Jain P., Jariwala H., Badagha D., 2020. Analysis of unidirectional aligned Banana and Glass fibre reinforced polyester composite for tensile and flexural strength. *Journal of Polymer & Composites*, 8, 2.
- [67] Menczel J.D., Judovits L., Prime R. B., Bair H. E., Reading M., Swier S., 2009. *Differential scanning calorimetry (DSC)*. Wiley New Jersey.
- [68] Mills N., 2007. *Polymer Foams Handbook. Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*. Butterworth-Heinemann Oxford.
- [69] Mourya A., Nanda A., Sushant K. P., Kumar R., 2023. An explanatory study on defects in plastic molding parts caused by machine parameters in injection molding process. *Materials Today: Proceedings*, 78, 3.
- [70] Münstedt H., 2021. Rheological Measurements and Structural Analysis of Polymeric Materials. *Polymers*, 13, 7.
- [71] Nobe R., Qiu J., Kudo M., Ito K., Kaneko M., 2019. Effects of SCF Content, Injection Speed and CF Content on the Morphology and Tensile Properties of Microcellular Injection-Molded CF/PP Composites. *Polymer Engineering And Science*, 59, 7, 1371-1380.
- [72] Nowinka B., Czyżewski P., Sykutera D., Marciniak D., 2022. Analysis of microcellular injection molding with use of FEM simulation. *AIP Conference Proceedings*, 2611, 1.
- [73] Ogila K., Shao M., Yang W., Tan J., 2017. Rotational molding: A review of the models and materials. *Express Polymer Letters*, 11, 778-798.
- [74] Oikonomou D., Heim H. P., 2023. Analysis and Validation of Varied Simulation Parameters in the Context of Thermoplastic Foams and Special Injection Molding Processes. *Polymers*, 15, 2119.

- [75] Osswald T., Baur E., Brinkmann S., Oberbach K., Schmachtenberg E., 2006. International Plastics Handbook. Hanser Publishers Monachium.
- [76] Osswald T., Rudolph N., 2015. Polymer Rheology. Fundamentals and Applications. Hanser Publishers Monachium, 1-21.
- [77] Osswald T., Turng L. S., Gramann P. J., 2015. Injection Molding Handbook. Hanser Publishers Monachium, 9-18.
- [78] Oumer A. N., 2013. A Review of Effects of Molding Methods, Mold Thickness and Other Processing Parameters on Fiber Orientation in Polymer Composites. Asian Journal of Scientific Research, 6, 3, 401-410.
- [79] Pai B., 2021. A Big Step for Foaming Simulation: Bubble Shrinkage No Longer Unpredictable. Dostęp online: <https://www.moldex3d.com/blog/top-story/a-big-step-for-foaming-simulation-bubble-shrinkage-no-longer-unpredictable/> (dostęp 05.07.2024 12:00).
- [80] Patil A., Patel A., Purohit R., 2017. An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. Materials Today: Proceedings, 4, 2, 3807-3815.
- [81] Payvar P., 1987. Mass transfer-coontrolled bubble growth during rapid decompression of a liquid. Int. J. Heat Mass Transf., 30, 699-706.
- [82] Plastics – the Facts 2022, Plastics Europe, https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2023/03/PE-PLASTICS-THE-FACTS_FINAL_DIGITAL-1.pdf (dostęp 29.02.2024 10:00).
- [83] Plastics Europe launches Plastics – the fast Facts 2023, Plastics Europe, <https://plasticseurope.org/media/plastics-europe-launches-the-plastics-the-fast-facts-2023> (dostęp 29.02.2024 10:00).
- [84] PN-EN ISO 1133-1:2022-12. Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych -- Część 1: Metoda standardowa.
- [85] PN-EN ISO 11357-1:2016-11. Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 1: Zasady ogólne.
- [86] PN-EN ISO 11357-2:2014-06. Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 2: Wyznaczanie temperatury zeszklenia i stopnia przejścia w stan szklisty.
- [87] PN-EN ISO 11357-3:2018-06. Tworzywa sztuczne -- Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) -- Część 3: Oznaczanie temperatury oraz entalpii topnienia i krystalizacji.
- [88] PN-EN ISO 179-1:2023-11. Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego -- Część 1: Nieinstrumentalne badanie udarności.
- [89] PN-EN ISO 306:2023-05. Tworzywa sztuczne – Materiały termoplastyczne – Oznaczanie temperatury mięknięcia Vicata (VST).
- [90] Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P., 2001. Properties of Gases and Liquids, 5th Edition. McGraw-Hill Education.
- [91] Puja D., Nayak P. K., Muthusamy K., Kesavan R. K., 2023. Foams for Thermal Insulation. Polymeric Foams: Applications of Polymeric Foams, 7, 145-165.
- [92] Pustavrh J., Hočevar M., Podržaj P., Trajkovski A., Majdic F., 2023. Comparison of hydraulic, pneumatic and electric linear actuation systems. Sci Rep 13, 20938.
- [93] Puszyński A., Pielichowski J., 2012. Chemia polimerów. FOSZE Rzeszów.
- [94] Pye R. G., 1989. Injection Mould Design. Longman Scientific & Technical Nowy Jork.

- [95] Rabek J. F., 2013. *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*. PWN Warszawa.
- [96] Rabek J. F., 2017. *Współczesna wiedza o polimerach. Budowa strukturalna polimerów i metody badawcze*. PWN Warszawa
- [97] Rakowski A., 2003. Wpływ budowy formy na powstawanie wad wyrobów wtryskowych. *Symposium Plastech 2003*.
- [98] Ray, S, Cooney R. P., 2018. *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition): Chapter 9 - Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites*. William Andrew Publishing.
- [99] Rosato D. V., 2004. *Blow Molding Handbook*. Hanser Publisher.
- [100] Rosner D. E., Epstein M., 1972. Effects of interface kinetics, capillarity and solute diffusion on bubble growth rates in highly supersaturated liquids.
- [101] Ryu Y., Sohn J.S., Yun C. S., Cha S.W., 2020. Shrinkage and Warpage Minimization of Glass-Fiber-Reinforced Polyamide 6 Parts by Microcellular Foam Injection Molding. *Polymers*, 12, 889.
- [102] SadAbadi H., Ghasemi M., 2007. Effects of Some Injection Molding Process Parameters on Fiber Orientation Tensor of Short Glass Fiber Polystyrene Composites (SGF/PS). *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26, 17, 1729–1741.
- [103] Saechtling H., 2000. *Tworzywa sztuczne*. WNT Warszawa.
- [104] Selke S., Culter J., Hernandez R., 2004. *Plastics Packaging. Properties, Processing, Applications and Regulations*. Hanser Publishers Monachium.
- [105] Shafi M. A., Lee J. G., Flumerfelt R. W., 1996. Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing. *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1950-1959.
- [106] Shen C., Kramschuster A., Ermer, D., Turng, L. S., 2006. Study of shrinkage and warpage in microcellular co-injection molding. *International Polymer Processing*, 21, 4, 393-401.
- [107] Simon S. A., Hain J., Sracic M. W., Tewani H. R., Prabhakar P., Osswald T. A., 2022. Mechanical Response of Fiber-Filled Automotive Body Panels Manufactured with the Ku-Fizz™ Microcellular Injection Molding Process. *Polymers*, 14, 22, 4916.
- [108] Studer M., Ehrig F., 2014. Minimizing Part Warpage in Injection Molding by Optimizing Wall Thickness Distribution. *Advances in Polymer Technology*, 33.
- [109] Sun X., Yang W.M., Wang X.T., Yan Q., Zhang J., 2006. Injection Molding Defects and Its Generation Mechanism Based on Visualization. *AMR*, 11–12:705–708.
- [110] Sun Y., Ueda Y., Suganaga H., Haruki M., Kihara S., Takishima, S., 2015. Pressure drop threshold in the foaming of low-density polyethylene, polystyrene, and polypropylene using CO₂ and N₂ as foaming agents. *J. Supercrit. Fluids*, 103, 38–47.
- [111] Sykutera D., Czyżewski P., Kościuszko A., Szewczykowski P., Wajer L., Bieliński M., 2018. Monitoring of the injection and holding phases by using a modular injection mold. *J. Polym. Eng*, 38, 63–71.
- [112] Sykutera D., Czyżewski, P., Szewczykowski, P., 2020. The Microcellular Structure of Injection Molded Thick-Walled Parts as Observed by In-Line Monitoring. *Materials*, 13, 5464.
- [113] Sykutera D., Szewczykowski P., Roch M., Wajer Ł., Grabowski M., Bieliński M., 2018. Effect of nitrogen content on physical properties of glassfiber reinforced polyamide 6 prepared by microcellular injection molding. *Polimery*, 63, 11-12, 743-749.

- [114] Sykutera D., Wajer Ł., Bieliński M., 2016. Wtryskiwanie mikroporujące poliamidu 6.6. *Przetwórstwo Tworzyw*, 22, 5, 477-484.
- [115] Szewczykowski P., Sykutera D., Czyżewski P., Cieszko M., Szczepański Z., Nowinka B., 2023. Structure Analysis and Its Correlation with Mechanical Properties of Microcellular Polyamide Composites Reinforced with Glass Fibers. *Materials*, 16, 23.
- [116] Szostak M., Krzywdzinska P., Barczewski M., 2018. MuCell® and InduMold technologies in production of high quality automotive parts from polymer materials. *Polimery*, 63, 145–152.
- [117] Tao Y., Hinduja S., Heinemann R., Gomes A., Bártolo P. J., 2020. A Study of Physico-Mechanical Properties of Hollow Glass Bubble, Jute Fibre and Rubber Powder Reinforced Polypropylene Compounds with and without MuCell® Technology for Lightweight Applications. *Polymers*, 12, 2664.
- [118] Trexel Inc., 2015. A GUIDE TO THE MUCELL® MICROCELLULAR FOAM INJECTION MOLDING PROCESS – T SERIES. Trexel Inc. Wilmington.
- [119] Tybura T., 2000. Hybrydowy (elektryczno-hydrauliczny) napęd wtryskarek. *Symposium Plastech 2000*.
- [120] Utracki L. A., 2010. PVT of amorphous and crystalline polymers and their nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 3, 411-421.
- [121] Vaggar G., Sameer M., Chitragar M., Sharif M., Kareem A., 2022. Plastic Extrusion Machine: A Review. *International Journal Of Engineering Research & Technology*, 11, 06.
- [122] Vinventa M., Girouda T., Clarke A., Eberhardt C., 2005. Description and modeling of fiber orientation in injection molding of fiber reinforced thermoplastics. *Polymer*, 46, 6719–6725.
- [123] Volpe V., Pantani R., 2016. Effect of processing condition on properties of polylactic acid parts obtained by foam injection molding. *Journal of Cellular Plastics*, 53, 5.
- [124] Wang D., Cai Z., Huang X., Wang L., 2021. Study on the Dissolution and Diffusion of Supercritical Carbon Dioxide in Polystyrene Melts Based on Adsorption and Diffusion Mechanism. *ACS Omega*, 6, 1971–1984.
- [125] Wang G., Zhao G., Dong G., Mu Y., Park C. B., 2018. Lightweight and strong microcellular injection molded PP/talc nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 168, 38-46.
- [126] Wang J., 2021. Numerical Simulation of Co-Injection Molding. *IMECE2000-1241*, 257-271.
- [127] Wang X., Wu, G., Xie, P., Gao, X., Yang W., 2020. Microstructure and Properties of Glass Fiber-Reinforced Polyamide/Nylon Microcellular Foamed Composites. *Polymers*, 12, 2368.
- [128] Wieczorek P., Sykutera D., Czyżewski P., 2024. Circular economy of barrier packaging produced in co-injection molding technology. *MATEC Web of Conferences*, 391.
- [129] Wilczyński K., 2016. Komputerowe wspomaganie projektowania w przetwórstwie tworzyw sztucznych. *Oficyna Wydawnicza PW Warszawa*.
- [130] Wilczyński K., 2018. *Przetwórstwo tworzyw polimerowych*. Ofic. Wyd. PW Warszawa.
- [131] Wu H., Haugen H., Wintermantel E., 2012. Supercritical CO₂ in injection molding can produce open porous polyurethane scaffolds - a parameter study. *Journal of Cellular Plastics*, 48, 2, 141-159.

- [132] Wu H., Wintermantel E., Haugen H., 2010. The Effects of Mold Design on the Pore Morphology of Polymers Produced with MuCell ®Technology. *Journal of Cellular Plastics*, 46, 6, 519-530.
- [133] www.trexel.com/co2-vs-n2 [22.01.2024 9:00].
- [134] Yu S., Kong W., Xu L., Zou J., Han W., Liu Z., Luo J., Xie Z., Wu H. Zhou H., 2023. Cellular distribution and warpage deformation in double-sided in-mold decoration combined with microcellular injection molding process, *Journal of Materials Processing Technology*, 317.
- [135] Yu S., Song, S., Gao H., Wang K., Xu L., Guo H., Han W., You J., Liu Z., Zhou H., 2024. Crystallinity and mechanical properties of polypropylene products foamed by microcellular injection molding process. *Journal of Applied Polymer Science*, 141.
- [136] Zawistowski H., 2003. Kontrola technologiczności konstrukcji wyrobów wtryskowych. *Symposium Plastech 2003*.
- [137] Zawistowski H. Zięba S., 2015. Ustawianie procesu wtryskiwania tworzyw termoplastycznych. *Wyd. Poradników I KSI*.
- [138] Zawistowski H., Frankler D., 1984. *Konstrukcja Form Wtryskowych*. WNT Warszawa.
- [139] Zhao J., Qiao Y., Wang G., Wang C., Park C., 2020. Lightweight and tough PP/talc composite foam with bimodal nanoporous structure achieved by microcellular injection molding. *Materials and Design*, 195.
- [140] Zhao N., Lian J., Wang P., Xu Z., 2022. Recent progress in minimizing the warpage and shrinkage deformations by the optimization of process parameters in plastic injection molding: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 120, 85-101.
- [141] Zhao P., Zhao Y., Kharbas H., Zhang J., Wu T., Yang W., Fu J., Turng L.S., 2019. In-situ ultrasonic characterization of microcellular injection molding, *Journal of Materials Processing Technology*, 270, 254-264.
- [142] Zhenhao X., Xinyi S., Tao L., Ling Z., 2014. Microcellular injection molding of polypropylene and glass fiber composites with supercritical nitrogen. *Journal of Cellular Plastics*, 50, 5, 489-505.
- [143] Zhou Y., Tian Y., Peng X., 2023. Applications and Challenges of Supercritical Foaming Technology. *Polymers*, 15, 2, 402.
- [144] Zorko D., 2023. Effect of Process Parameters on the Crystallinity and Geometric Quality of Injection Molded Polymer Gears and the Resulting Stress State during Gear Operation. *Polymers*, 15, 20.

STRESZCZENIE

Kształtowanie struktury i właściwości kompozytów na osnowie poliamidu w procesie mikroporującego wtryskiwania

mgr inż. Bartosz Nowinka

Słowa kluczowe: wtryskiwanie mikroporujące, kompozyty grubościenne, materiały porowate, parametry procesowe, właściwości mechaniczne

W niniejszej rozprawie podjęto zagadnienie wpływu parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na strukturę i właściwości grubościennych kompozytów porowatych z poliamidu 66, wzmocnianego krótkimi włóknami szklanymi w ilości 30% mas. (PA66GF30). Głównym celem badań było uzyskanie kompozytu porowatego, o jak najwyższych właściwościach mechanicznych, względem wyrobu litego. W ramach pracy przeprowadzono eksperyment w warunkach przemysłowych, w efekcie którego wytworzono w technologii MuCell® lite oraz porowate wypraski PA66GF30 o dwóch grubościach ścianek, przy zmiennej wartości prędkości wtrysku, ciśnienia uplastyczniania oraz dawki azotu w stanie nadkrytycznym. Otrzymane próbki zbadano pod kątem gęstości pozornej, wytrzymałości na rozciąganie, udarności, twardości. Wyznaczone właściwości mechaniczne odniesiono do gęstości pozornej danej serii badawczej, poprzez obliczenie ich ilorazów. Wszystkie wyznaczone właściwości mechaniczne, uzyskane przy zastosowaniu różnych zestawów zmiennych, porównano ze sobą przy użyciu jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA). Dodatkowo, przeprowadzono dogłębną analizę struktury porowatej w badanych grubościennych kompozytach, odnosząc wielkość porów gazowych do odległości od powierzchni wyprasek. Podjęto także próbę oszacowania wpływu zmiennych parametrów procesu wtryskiwania mikroporującego na orientację włókien krótkich w rozważanych kompozytach. W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono istotny wpływ wszystkich badanych parametrów procesowych na strukturę oraz właściwości porowatych

wyprasek PA66GF30. Określono kluczowe zależności pomiędzy morfologią materiału a jego właściwościami mechanicznymi. Względem wyprasek litych, osiągnięto kompozyty porowate o gorszych właściwościach przy statycznym rozciąganiu, ale o podniesionej udarności i twardości. Szczególnie korzystne właściwości uzyskano w przypadku grubości wypraski 6 mm. Przedstawione wyniki badań i wyciągnięte wnioski pozwolą na zwiększenie zakresu zastosowań porowatych kompozytów PA66GF30, szczególnie w branży motoryzacyjnej. Oznaczone właściwości mechaniczne dla tego materiału, oraz niższa gęstość w odniesieniu do kompozytu litego sprawiają, że jest on ciekawą alternatywą dla standardowych kompozytów polimerowych, a nawet dla stopów aluminium i stali. Opracowane wyniki badań oraz analizy mogą stanowić wytyczne dla przedsiębiorstw, zajmujących się wytwarzaniem porowatych elementów konstrukcyjnych w technologii wtryskiwania mikroporującego, a także dla konstruktorów wyprasek wtryskowych.

ABSTRACT

Formation of structure and properties of polyamide matrix composites in microcellular injection molding process

M.Sc. Bartosz Nowinka

Key words: Microcellular injection molding, thick-walled composites, porous materials, process parameters, mechanical properties

This dissertation addresses the issue of the influence of microcellular injection molding process parameters on the structure and properties of thick-walled porous composites made of polyamide 66, reinforced with short glass fiber in the amount of 30% by weight (PA66GF30). The main objective of the research was to obtain a porous composite with the highest possible mechanical properties compared to the material without gas pores. As part of the work, an experiment was carried out in industrial conditions, which resulted in the production of solid and porous PA66GF30 samples with two wall thicknesses, at variable injection rate, plasticizing pressure and supercritical nitrogen dose. The obtained samples were tested in terms of the obtained apparent density, tensile strength, impact strength and hardness. The tested mechanical properties were related to the apparent density of a given research series by calculating the quotient of these factors. All mechanical properties obtained using different sets of variables were compared with each other using one-way analysis of variance (ANOVA). In addition, a detailed analysis of the porous structure in the obtained composites was carried out, relating the size of gas pores to the distance from the surface of the moldings. An attempt was also made to estimate the effect of variable parameters of the microcellular injection molding process on the orientation of short fibers in the considered composites. As a result of the conducted research, a significant effect of all the tested process parameters on the structure and properties of the tested materials was confirmed. Key relationships between the morphology of the material and its mechanical properties were determined. In

relation to the solid material, porous composites were obtained with worse properties in static tensile test, but with increased impact strength and hardness. Particularly favorable properties were obtained in the case of a molding with wall thickness of 6 mm. The presented research results and conclusions will allow for an increase in the range of applications of porous PA66GF30 composites, especially in the automotive industry. The obtained mechanical properties for this material and lower density in relation to the solid composite make it an interesting alternative to standard polymer composites, and even for aluminum and steel alloys. The developed research results and analyses may constitute guidelines for companies involved in the production of porous structural elements using microcellular injection molding, as well as for designers of injection mouldings.