

## Nowoczesne metody formowania i spiekania proszku tlenku cyrkonu

A. Sadlik<sup>a</sup>, G. Matula<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Metalurgii Proszków  
email: sadlikaga@gmail.com

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

**Streszczenie:** W artykule przedstawiono nowoczesne metody formowania proszku tlenku cyrkonu. Ze względu na dynamiczny rozwój metod formowania proszków i spiekania coraz częściej właśnie ta technologia jest wykorzystywana do wytwarzania materiałów inżynierskich. Szybki rozwój technologii przyrostowych oraz formowania wtryskowego pozwala na wytwarzanie kompozytów polimerowo-proszkowych, a następnie w wyniku odpowiedniej obróbki cieplnej lub rozpuszczalnikowo-cieplnej, litego materiału ceramicznego. Tlenek cyrkonu jest znany w szczególności ze względu na swoje wszechstronne zastosowanie. Dzięki biokompatybilności odporności na korozję może być on stosowany w stomatologii, natomiast ze względu na swoje dobre własności mechaniczne jest on wykorzystywany do produkcji narzędzi do obróbki ubytkowej. W ramach badań wykonano próbki za pomocą technologii przyrostowych, a dokładniej technologii Fused Filament Fabrication, formowania wtryskowego, prasowania oraz odlewania z gęstwy i porównano jego stopień skurczu, gęstości po spiekaniu. Wykonano także próbę zginania trójpunktowego dla próbek prasowanych, formowanych wtryskowo i odlewanych z gęstwy. Zastosowanym lepiszczem w przypadku kształtek wytworzonych metodą formowania wtryskowego był polipropylen, parafina i kwas stearynowy, który charakteryzuje się dobrą zwilżalnością. Natomiast w przypadku próbek wytworzonych przez prasowanie i odlewaniem z gęstwy zastosowano parafinę, która charakteryzuje się możliwością szybkiej degradacji przy niskiej temperaturze.

**Abstract:** The article presents modern methods of forming zirconium oxide powder. Due to the dynamic development of powder forming methods and sintering, this technology is more and more often used for the production of materials. The rapid development of additive manufacturing and powder injection molding allows for the production of polymer-powder composites, and then as a result of appropriate heat or solvent-thermal treatment of a solid ceramic material. Zirconium oxide is known in particular for its versatile use. Owing to the biocompatibility of corrosion resistance, it can be used in dentistry, but due to its good mechanical properties, it is used for the production of tools for machining. Within tests,

samples were made using additive manufacturing, and more specifically Fused Filament Fabrication technology, injection molding, pressing and slip casting and compared its degree of shrinkage, density after sintering. A three-point bending test was also carried out for pressed, injection-molded and slip casted samples. The binder used in the case of molded parts made by injection molding was polypropylene, paraffin and stearic acid, which is characterized by good wettability. While in the case, of samples made by pressing and slip casting, paraffin was used, which is characterized by the possibility of rapid degradation at low temperature.

**Słowa kluczowe:** technologie przyrostowe, formowanie wtryskowe, ceramika

## 1. WSTĘP.

Ceramika należy do materiałów inżynierskich, które były najwcześniej stosowane przez człowieka i charakteryzują się największą odpornością na działanie środowiska. Ze względu na posiadanie wiązań kowalencyjnych i jonowych jest ona zwykle twarda i niestety krucha, ale często odporna na zużycie ściernie i wytrzymała na ściskanie. Materiały ceramiczne charakteryzują się takimi własnościami jak dobra biokompatybilność, odporność na korozję, stabilność termiczna. Ponadto klasyczna ceramika posiada wysoką rezystancję elektryczną oraz szereg cech korzystnych podczas produkcji różnych elementów do zastosowań w życiu codziennym [1, 2].

Ogólnie ceramikę można podzielić na tradycyjną oraz inżynierską, która obecnie bardzo dynamicznie się rozwija. Przykładem tego jest tlenek cyrkonu, który z uwagi na przemianę alotropową podczas chłodzenia z temperatury spiekania i niekorzystne naprężenia wewnętrzne często jest stabilizowany itrem. Ciekawym zastosowaniem tego materiału były tygły ceramiczne produkowane około 80 lat temu, które były bezkonkurencyjne w porównaniu do tygli miedzianych [2].

Dwutlenek cyrkonu jest materiałem polimorficznym, ceramicznym bez dodatków szkła. Jego gęstość wynosi ok.  $6 \text{ g/cm}^3$ , więc jest materiałem o względnie niskiej gęstości. Ponadto, dwutlenek cyrkonu charakteryzuje bardzo mała porowatość, co sprawia, że nie jest on materiałem nasiąkliwym. Ze względu na trzy przemiany alotropowe oraz możliwość niekorzystnych przemian fazowych podczas spiekania, które mogą powodować pęknięcia, materiały ceramiczne na bazie tlenku cyrkonu stabilizuje się  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  lub  $\text{MgO}$ . Tlenek cyrkonu charakteryzuje się wysoką odpornością na siły zgrzyzowe, wytrzymując nawet do 2500N. Dzięki dobrej zgodności biologicznej z ludzkimi tkankami, jest on szeroko wykorzystywany w protetyce stomatologicznej gdzie znajduje zastosowanie podczas produkcji implantów zębowych, koron, wkładów koronowo-korzeniowych oraz w przemyśle medycznym [2].

Podobnie jak inne materiały ceramiczne lub metalowe, tlenek cyrkonu jest wytwarzany z proszku o różnej wielkości cząstek. Ta technologia najogólniej obejmuje parę podstawowych procesów, do których zalicza się wytworzenie proszku, przygotowanie go przez mieszanie ze środkami poślizgowym, następnie formowanie i spiekanie oraz końcową obróbkę wykańczającą. Do istotnych cech materiałów jakie można uzyskać dzięki ogólnie pojętej metalurgii proszków, można zaliczyć możliwość wytwarzania produktów lub półproduktów o ściśle określonym składzie chemicznym i wysokim stopniu czystości oraz kształcie i wymiarach nie wymagających dodatkowej obróbki ubytkowej. Dzięki różnym

metodom formowania i spiekania istnieje możliwość otrzymania wyrobów o dużej dokładności wymiarowej oraz wysokiej jakości powierzchni. Poza powyżej wymienionymi atrybutami materiałów otrzymywanych dzięki metalurgii proszków, występuje szereg innych pozytywnych aspektów, które sprawiają, że ta metoda wytwarzania może konkurować z takimi technologiami jak odlewanie, czy obróbka skrawaniem [4,5].

Jedną z najnowszych metod formowania proszku jest technika przyrostowa wytwarzania elementów. Należy do niej bezpośrednia konsolidacja proszku metodą SLS lub SLM oraz wydruk FFF z filamentu zawierającego duży udział proszku ceramicznego lub metalowego. Generalnie technologia wytwarzania przyrostowego, która potocznie nazywana jest drukiem 3D polega na wytwarzaniu przestrzennych przedmiotów na podstawie modeli geometrycznych CAM. W tych technikach materiał jest nakładany warstwa po warstwie aż do uzyskania gotowego wyrobu. W zależności od metody drukowania 3D może być on nanoszony od góry do dołu lub od dołu do góry, co jest dodatkowym atutem tej technologii. Najczęściej stosowanymi materiałami do wytwarzania tymi metodami są tworzywa polimerowe. Równie często stosuje się także dodatkowe składniki, między innymi cząstki mineralne (talk, kreda), naturalne (drewno), a także od niedawna proszki metali oraz proszki ceramiczne. Zwłaszcza te ostatnie nie nadają się do bezpośredniego drukowania metodami SLS czy SLM z uwagi na duże naprężenia cieplne i pękanie wyrobów. Stąd drukowanie z filamentu zawierającego duży udział cząstek ceramicznych jest lepszym rozwiązaniem [7].

Metoda Fused Filament Fabrication jest najbardziej popularna ze wszystkich metod druku 3D ze względu na stosunkowo niski koszt realizacji wydruku i proste rozwiązanie techniczne. Polega ona na układaniu warstwa po warstwie wytłaczanego przez dyszę filamentu, który stale jest podgrzewany do temperatury topnienia. Filamentami najczęściej są tworzywa termoplastyczne (np. PLA, ABS lub PVA) w postaci żyłki o średnicy 1,75mm, 2,85mm lub 3mm, które są dozowane w sposób ciągły. Uplastycznione tworzywo jest wytłaczane przez dyszę drukującą, przemieszczającą się nad platformą roboczą, na której drukowany jest zaprojektowany element. W momencie kiedy cała warstwa zostanie utworzona na stoliku roboczym, zostaje ona obniżona o wysokość równą grubości jednej warstwy i następuje drukowanie kolejnej [7].

Jedną z nowoczesnych metod metalurgii proszków jest formowanie wtryskowe proszku PIM (ang. *powder injection molding*). Metoda ta najogólniej polega na ogrzewaniu danego tworzywa, do temperatury w której ulega uplastycznieniu, a następnie poddaniu go działaniu ciśnienia wywołującego szybki przepływ (wtrysk) do przestrzeni formującej tj. gniazda matrycy. Ogrzewanie materiału zachodzi w przestrzeni cylindrycznej wtryskarki. W tej technologii łączy się produkty nieorganiczne z organicznymi. Proszki metali, ceramiki czy ich kombinacje mieszane są ze spoiwem organicznym, które zazwyczaj jest tworzywem termoplastycznym. Do zalet formowania wtryskowego można zaliczyć przede wszystkim możliwość wykonania wyrobu o bardzo skomplikowanym kształcie podczas jednej operacji wtrysku, bez konieczności stosowania dodatkowej obróbki ubytkowej, co ma duże znaczenie przy wytwarzaniu materiałów bardzo twardych, takich jak wolfram, kompozyty ceramiczne czy metalowo-ceramiczne. W technologii formowania wtryskowego proszku wykorzystuje się urządzenia do przetwórstwa tworzyw sztucznych, głównie termoplastycznych. Elementy, które są wytwarzane tą metodą charakteryzują się przede wszystkim skomplikowanym kształtem, cienkimi ściankami (0,1mm) oraz dużą precyzją wykonania. Technologia ta jest zgodna z obecnymi nowoczesnymi kierunkami wytwórstwa materiałów „na gotowo” i dzięki tej głównej zaletce, która pozwala na eliminację dodatkowej obróbki wyrobu, jest coraz częściej wykorzystywana do wytwarzania materiałów narzędziowych [8, 9].

Jedną z wielu metod formowania ceramiki jest odlewanie. Spośród wielu metod odlewania, najbardziej popularne jest odlewanie z gęstwy oraz odlewanie folii. Odlewanie z gęstwy (ang. *slip casting*) polega na wlewaniu gęstwy do formy. Pod pojęciem „gęstwa”, rozumie się masę lejną, którą najczęściej jest wodna zawiesina proszku lub mieszaniny proszków ceramicznych o odpowiedniej wielkości cząstek wraz z dodatkami. Dodatkami mogą być środki zwilżające, upłynniające czy substancje przeciwpieniące. Podczas odlewania wylewnego, gęstwa jest wlewana do formy, gdzie pozostaje do momentu utworzenia czerepu na ścianach formy a następnie pozostałą część gęstwy, która nie została utwardzona, wylewa się z formy. W przypadku odlewania rdzeniowego masa lejna pozostaje w formie aż do momentu całkowitego związania. Po wyciągnięciu z formy uzyskuje się gotowy półwyrób, który kolejno pozostaje poddawany suszeniu oraz spiekaniu. W trakcie odlewania z gęstwy bardzo ważne są jej własności technologiczne, a dokładniej duży udział fazy stałej i niska lepkość [10].

Wśród metod formowania proszków ceramicznych można wyróżnić prasowanie. Jest to formowanie poprzez zagęszczanie proszku lub mieszaniny proszków za pomocą działania sił zewnętrznych w matrycach zamkniętych, które najczęściej działają w jednej osi. Prasowanie pozwala na uzyskanie kształtek o stosunkowo dużej gęstości, która rośnie podczas spiekania. Odpowiednie ciśnienie podczas prasowania odpowiada za zapewnienie stosunkowo jednorodnego rozkładu gęstości w całej objętości kształtki. Prasowanie można podzielić na trzy główne etapy zagęszczania materiału. Pierwszym z nich jest etap, podczas którego następuje przemieszczanie się ziaren i tym samym zwiększenie ilości kontaktów między nimi. Kolejno następuje zahamowanie zagęszczania proszku. Ostatnim etapem jest przekroczenie granicy plastyczności materiału, co sprawia, że następuje częściowe kruszenie się cząstek [11].

Celem pracy jest zbadanie wpływu metod formowania proszku tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (YSZ) i spiekania na własności mechaniczne. W szczególności dotyczy to metody przyrostowej wytwarzania tlenku cyrkonu, ponieważ półprodukt w postaci „wydruku” nie zapewnia wysokiej gęstości z uwagi na ewentualne odstępstwa pomiędzy ścieżkami i dużą ilość polimeru koniecznego do wytworzenia filamentu, który należy traktować jak środek porotwórczy.

## 2. PRZEBIEG BADAŃ

W celu porównania struktury i własności tlenku cyrkonu w zależności od metody formowania i spiekania proszków, do wytworzenia materiału do badań zastosowano metodę przyrostową (FFF- Fused Filament Fabrication), technikę formowania wtryskowego (PIM – Powder Injection Moulding), niskociśnieniowego (PLF Pressureless Forming) oraz klasycznego prasowania w matrycy (PM). Próbkę oznaczono skrótami od nazw angielskich. Po wytworzeniu materiałów zbadano i porównano ich gęstość, skurcz, porowatość oraz wytrzymałość na zginanie po spiekaniu.

Do wytworzenia próbek zastosowano proszek tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem, gdzie udział molowy tlenku itru wynosi 8%. Do formowania niskociśnieniowego – PLF, zastosowano parafinę o udziale objętościowym wynoszącym 48%. Nie stosowano kwasu stearynowego jako środka powierzchniowo-czynnego. Do wytworzenia belek formowanych wtryskowo - PIM, zastosowano materiały stanowiące lepiszcze tj. polimer termoplastyczny (PP), parafinę (PW), oraz kwas stearynowy (SA).

Próbki wytworzone techniką przyrostową zostały dostarczone przez Uniwersytet w Leoben, Austria. W celu usunięcia lepszczu konieczne było zastosowanie degradacji rozpuszczalnikowej i termicznej. Jako lepszcz do produkcji filamentu zastosowano poliolefin. Z wyprodukowanego filamentu wydrukowano trzy płytki ceramiczne, które następnie poddano degradacji rozpuszczalnikowej w cykloheksanie oraz cieplnej w maksymalnej temperaturze 500°C.

Niezależnie od metody wytwarzania, w celu obliczenia skurczu po spiekaniu, wymiary wszystkich próbek po formowaniu oraz spiekaniu mierzono za pomocą suwmiarki. Została zmierzona ich długość, szerokość i grubość. Skurczem liniowym nazywamy zmniejszenie wymiarów wypraski w określonym kierunku w stosunku do wymiarów przed spiekaniem. Skurcz liniowy należy obliczyć ze wzoru (rów.1):

$$S_1 = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \times 100\%$$

gdzie:

$S_1$  – skurcz liniowy [%]

$l_0$  i  $l_1$  – wymiar liniowy (długość kształtki) przed i po spiekaniu [mm]

Po spiekaniu próbki zostały poddane badaniu gęstości metodą hydrostatyczną. Do wyznaczenia gęstości tą stosuje się odpowiednią wagę laboratoryjną, która pozwala na pomiar gęstości elementu (zwłaszcza o kształtach nieregularnych) w oparciu o prawo Archimedesusa. W celu wyznaczenia gęstości ciała stałego zawieszają się badaną próbkę na cienkim druciku i dwukrotnie dokonuje pomiaru masy, przy czym za drugim razem po zanurzeniu w cieczy, np. wodzie [12].

Obliczenia gęstości dokonuje się przy wykorzystaniu wzoru (rów. 2):

$$\rho_{cs} = \frac{m_p}{m_p - m_{cs}} \times \rho_c$$

gdzie:

$\rho_{cs}$  – gęstość próbki mierzona metodą hydrostatyczną [ $\text{g/cm}^3$ ],

$m_p$  – masa próbki mierzona w powietrzu [g],

$m_{cs}$  – masa próbki mierzona po zanurzeniu w cieczy [g],

$\rho_c$  – gęstość cieczy, w której została mierzona próbka [ $\text{g/cm}^3$ ].

Cieczą jaka została użyta do pomiaru była woda destylowana o temperaturze 28°C, której gęstość wynosi 0,997 [ $\text{g/cm}^3$ ].

Metodą formowania wtryskowego wytworzono dwie próbki zawierające 6% oraz 14% kwasu stearynowego, oznaczone odpowiednio jako PIM\_1 i PIM\_2. Kwas stearynowy silnie obniża lepkość gęstwy polimerowo-proszkowej, stąd badano jego wpływ na właściwości technologiczne gęstwy. Po formowaniu próbki zostały spiekane w tej samej temperaturze wynoszącej 1400°C.

W przypadku badań wytrzymałości na zginanie materiałów, można rozróżnić parę rodzajów, których różnica polega na sposobie przyłożenia obciążenia na badaną próbkę. Zginanie trójpunktowe charakteryzuje się 2 podporami, na których układa się próbkę.

Środkowy, górny wałek ma na celu przenoszenie obciążenia. Naprężenie zginające w próbkach oblicza się według poniższego wzoru ( równ. 3) :

$$\sigma_g = \frac{P l}{4W_g}$$

gdzie:

P- siła działająca [N]

l- odległość między podporami [mm]

$W_g$  – wskaźnika przekroju prostokątnego

Natomiast wskaźnik przekroju prostokątnego można uzyskać dzięki równaniu ( równ. 4):

$$W_g = \frac{bh^2}{6}$$

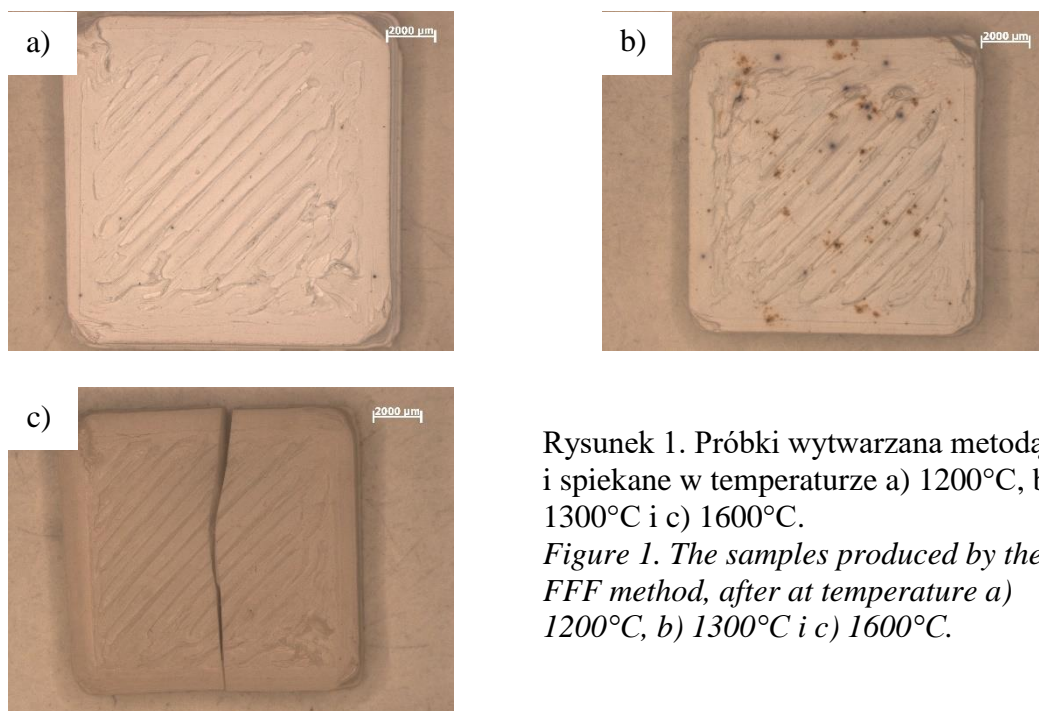
gdzie:

b- szerokość przekroju prostokątnego

h- wysokość przekroju prostokątnego.

### 3. WYNIKI BADAŃ.

Na poniżej widocznym rysunku nr 1 przedstawione są próbki wytworzone metodą przyrostową.



Rysunek 1. Próbkki wytwarzana metodą FFF i spiekane w temperaturze a) 1200°C, b) 1300°C i c) 1600°C.

*Figure 1. The samples produced by the FFF method, after at temperature a) 1200°C, b) 1300°C i c) 1600°C.*

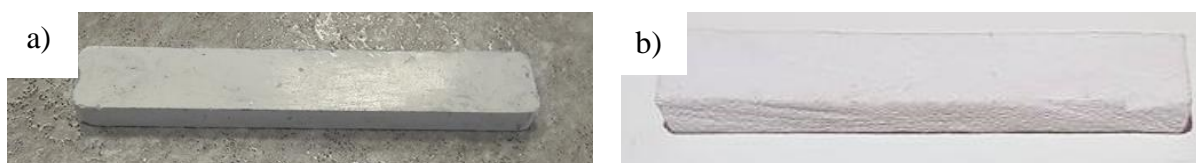
W celu porównania skurczu oraz objętości próbek w zależności od rodzaju pieca oraz temperatury spiekania, próbka nr FFF\_1 była spiekana w piecu rurowym w temperaturze 1200°C. Natomiast próbka nr FFF\_2 i FFF\_3 została spieczona w temperaturze odpowiednio 1300 i 1600°C, w piecu komorowym. Ustawiona temperatura pieca rurowego wynosiła 1300°C, lecz po kalibracji okazało się, że rzeczywista temperatura w środku reaktora jest o ok. 100°C niższa. Wynika to z budowy pieca, a w szczególności termopary która znajduje się poza reaktorem.

Na rys. 2 przedstawiono próbki prasowane jednoosiowo. Średnica stempla wynosiła 30mm a ciśnienie pod jakim prasowano materiał wynosiło 69,38 MPa. Następnie próbki wycięto na kształt prostopadłościanu oraz poddano degradacji termicznej i spiekaniu w piecu komorowym. Podobnie materiały formowane wtryskowo oraz niskociśnieniowo poddano degradacji cieplnej i spiekaniu. Pierwszy etap degradacji polegał na nagrzewaniu z temperatury otoczenia do 100°C w czasie jednej godziny oraz wygrzewaniu w niej przez kolejną godzinę. Następnie piec został zaprogramowany tak by czas nagrzewania oraz wygrzewania wynosił po dwie godziny 2. Skok temperatury wynosił 50°C, rozpoczynając od 150°C a kończąc na 500°C. Kolejnym etapem był proces spiekania, który został wykonany w temperaturze 1600°C dla próbek prasowanych i formowanych niskociśnieniowo oraz 1400°C dla formowanych wtryskowo. Czas nagrzewania do temperatury spiekania wynosił 3 godziny, a czas wygrzewania 2. Zaprogramowany czas chłodzenia do temperatury otoczenia wynosił 3 godziny, lecz duża pojemność cieplna pieca spowodowała, że czas ten był dłuższy i wynosił 5 godzin. Podczas degradacji i spiekania komora pieca była przedmuchiwana powietrzem. Na rysunku 3 przedstawiono próbkę odlewaną z gęstwy polimerowo-proszkowej po formowaniu oraz spiekaniu.



Rysunek 2. Próbkki prasowane przed spiekaniem.

*Figure 2. Samples pressed before sintering.*



Rysunek 3. Próbkki odlewane: a) przed spiekaniem, b) po spiekaniu

*Figure 3. Samples for slip casting: a) before sintering b) after sintering*

Wymiary oraz obliczony skurcz w zależności od metody formowania i temperatury spiekania dla wszystkich próbek przedstawiono w tabelicy 1.



Tablica 1. Wyniki pomiar<sup>o</sup>w i oblicze<sup>n</sup> skurczu.

Table 1. The results of measurements and shrinkage calculations.

	Material	Długość, mm	Szerokość, mm	Grubość, mm
FFF_1 1200 °C	Formowana	15,30	15,32	2,15
	Spiekana	13,90	13,70	1,90
	Skurcz [%]	<b>9,15</b>	<b>10,57</b>	<b>11,62</b>
FFF_2 1300 °C	Formowana	15,30	15,32	2,15
	Spiekana	12,15	12,10	1,85
	Skurcz [%]	<b>20,58</b>	<b>21,02</b>	<b>13,95</b>
FFF_3 1600 °C	Formowana	15,30	15,32	2,15
	Spiekana	12,08	12,05	1,71
	Skurcz [%]	<b>21,04</b>	<b>21,34</b>	<b>20,46</b>
PIM_1 1400 °C	Formowana	58,4	9,95	4,11
	Spiekana	49,98	8,19	3,35
	Skurcz [%]	<b>14,57</b>	<b>17,69</b>	<b>18,49</b>
PIM_2 1400 °C	Formowana	59,4	9,94	4,06
	Spiekana	49,98	8,21	3,32
	Skurcz [%]	<b>17,54</b>	<b>17,4</b>	<b>18,2</b>
PM_1 1600 °C	Formowana	29,9	8,40	5,40
	Spiekana	23	6,24	3,86
	Skurcz [%]	<b>23,08</b>	<b>25,71</b>	<b>28,51</b>
PM_2 1600 °C	Formowana	29,9	7,98	3,75
	Spiekana	23,20	5,98	2,55
	Skurcz [%]	<b>22,40</b>	<b>25,19</b>	<b>32</b>
PM_3 1600 °C	Formowana	30	7,80	6
	Spiekana	22,8	5,21	4,32
	Skurcz [%]	<b>24</b>	<b>33,20</b>	<b>28</b>
PLF_1 1600 °C	Formowana	60	10	3,90
	Spiekana	46	7,41	2,53
	Skurcz [%]	<b>23,33</b>	<b>25,9</b>	<b>35,12</b>
PLF_2 1600 °C	Formowana	60	10	4,01
	Spiekana	46	7,6	3,15
	Skurcz [%]	<b>23,33</b>	<b>24</b>	<b>21,44</b>
PLF_3 1600 °C	Formowana	60	10	4,05
	Spiekana	38,90	7,25	3,70
	Skurcz [%]	<b>35,16</b>	<b>27,5</b>	<b>8,64</b>



Analizując wpływ temperatury spiekania na wielkość skurczu próbek wytwarzanych techniką przyrostową można zauważyć, że wzrostowi temperatury spiekania z 1200 do 1300 °C towarzyszy dość duży skurcz, który następnie nie jest tak intensywny przy kolejnym wzroście temperatury do 1600 °C. Generalnie największym skurczem liniowym dochodzącym do 35% charakteryzowały się materiały odlewane

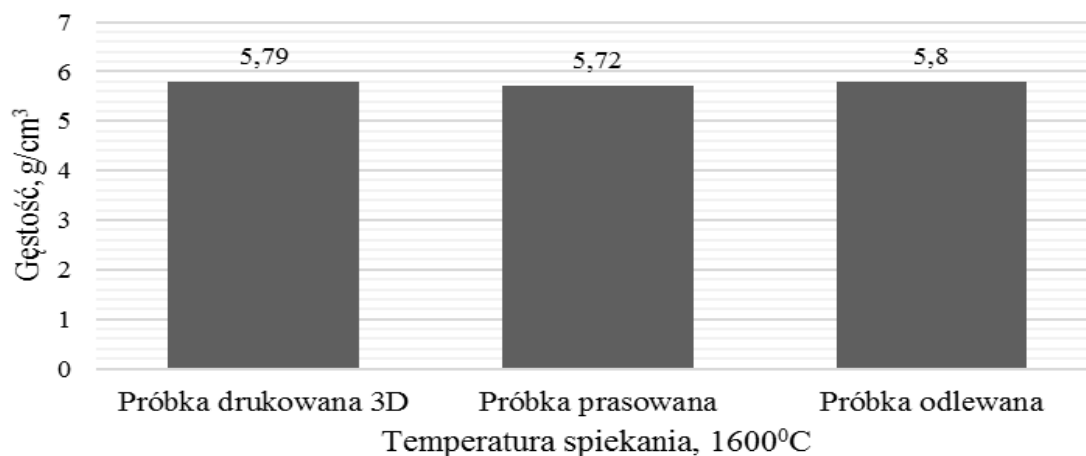
Wyniki pomiarów gęstości wszystkich materiałów niezależnie od metody formowania i warunków spiekania przedstawiono w tablicy nr 2. Wszystkie trzy próbki prasowane i spiekane były ważone jednocześnie aby obniżyć ewentualny błąd pomiarowy. Podobnie próbki formowane niskociśnieniowo. Analizując wyniki pomiaru gęstości wszystkich próbek można zauważyć, że jest ona dosyć zbliżona i niezależnie od metody formowania, po spiekaniu w temperaturze 1600 °C wynosi 5,72 g/cm<sup>3</sup> dla próbek prasowanych, 5,79 g/cm<sup>3</sup> dla drukowanych i maksymalnie 5,8 g/cm<sup>3</sup> dla odlewanych, co przedstawiono na rysunku nr 4.

Tablica 2. Wyniki pomiaru masy oraz gęstości próbek.

Table 2. Results of mass and density measurement of samples

Material	Masa „na sucho” [g]	Masa „na mokro” [g]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
FFF_1 1200 °C	1,1535	0,9523	5,71
FFF_2 1300 °C	1,2502	1,0185	5,37
FFF_3 1600 °C	1,2527	1,0370	5,79
PIM_1 1400 °C	7,1433	5,8355	5,5410
PIM_2 1400 °C	5,5250	4,5352	5,0489
PM_1-3 1600 °C	7,2	5,94	5,72
PLF_1-3 1600 °C	4,72	3,91	5,80

Porównanie gęstości próbek wytwarzanych różnymi metodami metalurgii proszków



Rysunek 4. Porównanie gęstości próbek po spiekaniu w temp. 1600 °C, formowanymi różnymi metodami.

Figure 4. Compare the density of sintered samples at 1600 °C molded by different methods.

W tablicy nr 3 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na zginanie wytworzonych spieków. Badania próbek wytworzonych metodą FFF nie zostały wykonane z uwagi na zbyt małe wymiary próbek. Z uwagi na dużą rozbieżność wyników badania wytrzymałości próbek prasowanych trudno je właściwie zinterpretować. Natomiast wyniki badań materiałów formowanych wtryskowo oraz niskociśnieniowo są porównywalne. Wyższa temperatura spiekania materiałów odlewanych wpływa na ich wyższą wytrzymałość na zginanie.

Tablica 3. Wyniki wytrzymałości na zginanie próbek formowanych wtryskowo.

Table 3. The results of bending strength of injection molded samples.

Material	Charakterystyczne wymiary			Siła	Wytrzymałość na zginanie
	$l_0$	b	h		
	[ mm ]			[ N ]	[ MPa ]
<b>PIM_1</b> <b>1400 °C</b>	25	8,43	3,35		<b>84,03</b>
<b>PIM_2</b> <b>1400 °C</b>	25	8,30	3,41		<b>87,70</b>
<b>PM_1</b> <b>1600 °C</b>	15	6,24	3,86	547	<b>132,42</b>
<b>PM_2</b> <b>1600 °C</b>	15	5,98	2,55	427	<b>247,1</b>
<b>PM_3</b> <b>1600 °C</b>	15	5,21	4,32	150	<b>34,72</b>
<b>PLF_1</b> <b>1600 °C</b>	11	7,41	2,53	300	<b>104,43</b>
<b>PLF_2</b> <b>1600 °C</b>	11	7,41	2,53	273	<b>95,03</b>
<b>PLF_3</b> <b>1600 °C</b>	11	7,41	2,53	268	<b>93,29</b>

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że niezależnie od metod formowania proszku, decydującym o wysokiej gęstości oraz własnościach mechanicznych jest proces spiekania, w szczególności temperatura spiekania. Na skłonność do kurczenia się materiału ma wpływ zarówno metoda wytwarzania jak i udział lepiszcza. Można zauważyć, że próbki odlewane z gęstwy miały największy skurcz dochodzący do 35%. Jest to związane z największym udziałem lepiszcza w tych materiałach. prasowane miały stosunkowo mniejszy skurcz po spiekanii niż próbki odlewane z gęstwy. Wyniki badania gęstości metodą hydrostatyczną pozwoliły na określenie wpływu temperatury spiekania na gęstość wytworzonego materiału. Niezależnie od udziału kwasu stearynowego który dodano do próbek formowanych wtryskowo, ich skurcz, gęstość i wytrzymałość na zginanie po spiekanii jest porównywalna, natomiast udział kwasu silnie obniża lepkość mieszaniny polimerowo-proszkowej podczas formowania.

Wyniki badań wytrzymałości na zginanie próbek prasowanych są dość rozbieżne i należałoby te badania powtórzyć. Teoretycznie proszek formowany tą metodą jest najbardziej zagęszczony więc wytrzymałość mechaniczna po spiekaniu powinna być również najwyższa. Niestety z uwagi na brak matrycy do prasowania belek o odpowiednim kształcie, były one docinane z krążków, co mogło spowodować uszkodzenie i w efekcie tak dużą rozbieżność wyników badań własności mechanicznych, zwłaszcza że skurcz oraz gęstość tych materiałów jest porównywalna z próbkami wytwarzanymi innymi metodami.

Każda z przedstawionych metod formowania proszku nadaje się do produkcji ceramicznych elementów z tlenku cyrkonu. Własności mechaniczne są zależne głównie od warunków spiekania, a mniej od warunków formowania. Metoda formowania wymusza konieczność stosowania różnych lepiszczy o odpowiednich własnościach i wysokim udziale objętościowym, co skutkuje dużym skurczem po spiekaniu. Do prasowania proszku wystarczy jedynie środek poślizgowy lecz metoda nie pozwala na wytwarzanie elementów o skomplikowanych kształtach.

## 5. LITERATURA

1. Jaegermann Z., *Nowoczesne materiały ceramiczne stosowane w technikach protetyki stomatologicznej*, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych.
2. Blicharski M., *Wstęp do inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003.
3. Lasek K., Okoński P., Mierzwińska-Nastalska E., *Tlenek cyrkonu – własności fizyczne i zastosowanie kliniczne*, Katedra Protetyki Stomatologicznej Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, Warszawa, 2006.
4. L.A. Dobrzański., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice – Warszawa 2002.
5. Ciaś A., Frydrych H., Pieczonka T., *Zarys metalurgii proszków*, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne Warszawa 1992.
6. Sasimowski E., *Przyrostowe metody wytwarzania elementów z tworzyw polimerowych*, Politechnika Lubelska, 2015.
7. Caban J., Szala M., Kęsik J., Czuba Ł., *Wykorzystanie druku 3d w zastosowaniach automotive*. Lublin, 2017.
8. Zbigniew S. Rak, *Mechaniczne i fizykochemiczne podstawy formowania tworzyw ceramicznych*, praca habilitacyjna, Warszawa 1998.
9. L.A. Dobrzański, G. Matula, *Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane*, Open Access Library vol.8(14) 2012.
10. Oczó K., *Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych*, Oficyna Wydawnictwa Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
11. Wiśniewski P., Szafran M., *Prasowanie proszków ceramicznych*, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, 2006.
12. <http://www.up.poznan.pl/kfiz/images/attachments/protokoly/a1.pdf>, dostęp: 10.11.2018.