

Wpływ druku 3D na właściwości palne elementów kolejowych z poliwęglanu i polilaktydu

Dieter HOHENWARTER¹, Christopher FISCHER², Matthias BERGER³

Streszczenie

Stosowanie druku przestrzennego do produkcji elementów kolejowych jest bardziej ekonomiczne niż wytwarzanie niewielkiej liczby takich elementów w zakładach przemysłowych, zwłaszcza że w pociągach są stosowane surowe wymagania dotyczące właściwości palnych, określone w normie EN 45545-2. Niniejszy artykuł dotyczy produkcji metodą druku 3D przezroczystych elementów z poliwęglanu. Polimer modyfikowano za pomocą różnych środków zmniejszających palność oraz określano wpływ parametrów druku, zwłaszcza gęstości druku. Polilaktyd był badany tylko w celach porównawczych. Próbkę wydrukowaną i zmodyfikowanych polimerów poddano naświetlaniu promieniowaniem cieplnym, zgodnie z normą ISO 5660-1, za pomocą kalorymetru stożkowego oraz działaniu bezpośredniego płomienia, zgodnie z normą UL 94.

Przetwarzanie i drukowanie polimeru powoduje naprężenia termiczne molekuł. Może to prowadzić do pogorszenia palności, powodując spadek właściwości w porównaniu z poliwęglanem w stanie nieprzetworzonym, co potwierdzono dwiema metodami badawczymi. Zarówno dodatek, jak i gęstość druku wpływają na właściwości palne w zależności od rodzaju polimeru. W podsumowaniu stwierdzono, że należy dokładnie przeanalizować parametry drukowania i dodatki przy określaniu właściwości palnych polimerów.

Słowa kluczowe: odporność ogniowa materiału (poliwęglan, również z dodatkami) po druku 3D, wpływ druku 3D na właściwości ogniowe

1. Wstęp

Połączenie funkcjonalności oraz nowych rozwiązań konstrukcyjnych ma coraz większe znaczenie dla pojazdów szynowych, dlatego oświetlenie LED coraz częściej zastępuje tradycyjne świetlówki ze względu na szersze spektrum światła, mniejsze zużycie energii, a także mniejsze straty energii wynikające z promieniowania cieplnego. Ponieważ modernizacja oświetlenia za pomocą pasków LED wymaga jedynie małej liczby opraw lamp wykonanych z tworzywa sztucznego, konwencjonalne procesy produkcyjne nie są już opłacalne.

Ze względu na małą wielkość produkcji w branży kolejowej, szczególnie w odniesieniu do rynku wtórnego, nowoczesne metody przetwarzania, znane powszechnie jako drukowanie przestrzenne, stają się

bardzo popularne. Przełomowa technologia drukowania przestrzennego oferuje dużą elastyczność w projektowaniu konstrukcji, skraca czas produkcji, a także zmniejsza koszty produkcji szczególnie nielicznych produktów, ponadto umożliwia redukcję zapasów⁴.

Chociaż drukowanie przestrzenne jest znane od początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, dopiero w ciągu ostatnich dziesięciu lat, technologie te stały się powszechne. Obecnie, jednym z głównych procesów drukowania przestrzennego jest drukowanie 3D w technologii FDM (modelowanie ciekłym termoplastem, ang. *Fused Deposition Modeling*). Ze względu na swoją ekonomiczną opłacalność i prawie nieograniczony wybór materiałów, FDM jest obiecującym rozwiązaniem w produkcji części zamiennych do pociągów oraz innych pojazdów szynowych [1]. Mimo to, nie prowadzo-

¹ Prof., Dipl. Ing Dh.; Federalne Centrum Badawcze TGM, Wydział Technologii Tworzyw Sztucznych i Inżynierii Środowiska; e-mail: dhohenwarter@tgm.ac.at.

² Prof., M.Sc; TGM, Laboratorium Inżynierii Polimerów (LKT).

³ Ing.; Federalne Centrum Badawcze TGM, Wydział Technologii Tworzyw Sztucznych i Inżynierii Środowiska.

⁴ Przełomowe technologie tworzą nowe rynki i strategie przetwarzania, ponieważ wprowadzają innowacyjne rozwiązania do istniejących już rynków i konwencjonalnych łańcuchów produkcyjnych.

no dotąd badań nad wpływem druku przestrzennego na właściwości palne w przypadku zastosowań kolejowych.

W artykule opisano przydatność technologii FDM do produkcji opraw lamp LED. Głównymi kryteriami dla tego produktu były przezroczystość materiału i jego właściwości palne, które zbadano za pomocą kalorymetru stożkowego i normy UL 94 [11] oraz oceniono według wymagań normy EN 45545-2 [10]. Przeprowadzono eksperymenty różnicujące gęstość druku i wykorzystujące poliwęglan z różnymi środkami zmniejszającymi palność. Dodatkowo, użyto polilaktydu powszechnie stosowanego w druku 3D, jako materiału odniesienia. Biopolimery zyskują coraz większe znaczenie, ponieważ są uznawane za przyjazne dla środowiska. W związku z tym, badana jest ich odporność ogniowa, w trakcie której należy uwzględnić dodatki w celu uzyskania ogólnego wpływu na środowisko [2, 3]. W niniejszym artykule nie uwzględniono wymagań toksykologicznych.

2. Wymagania dotyczące komponentów kolejowych

Zgodnie z normą EN 45545-2:2016, do materiałów i komponentów w pojazdach szynowych stosuje się

wymagania przedstawione w tablicy 1. Testy ogniowe polimerów opisano ogólnie w pracy [4], a szczególnie do zastosowań kolejowych w pracy [5]. Próby ujednoczenia testów ogniowych, dotyczących zastosowań kolejowych, szczegółowiej opisano w pracy [6].

Fosforowe środki zmniejszające palność są powszechnie stosowane jako substytut dodatków na bazie halogenu, jednak nie ma szczegółowych danych dotyczących zastosowania ich do poliwęglanu w kolejnictwie [7], zwłaszcza że ognioodporność ma wpływ na konstrukcję, np. na przezroczystość.

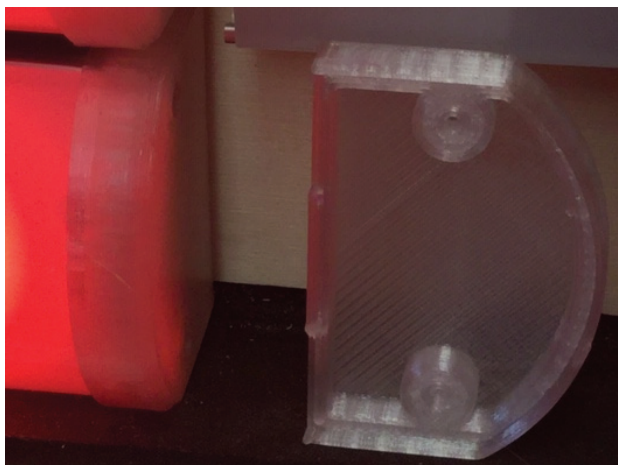
Przedmiotem badań nie są osłony lamp lub rozpraszacze światła, ale elementy do opraw oświetleniowych, na przykład zaślepki z tworzywa sztucznego do opraw oświetleniowych. Rysunek 1 pokazuje przykłady drukowanych w 3D zaślepek końcowych z oprawy LED, mogących różnić się rozmiarem w zależności od zastosowania.

Kategoria wymagań R6 dotyczy dużych części (obwód > 0,2 m), R22 ma zastosowanie do mniejszych części. Jeśli jakąś część można zaliczyć jako mały produkt elektrotechniczny, to jest ona sklasyfikowana jako R26 [10]. Wymaganie R26 obejmuje małe produkty elektrotechniczne z wyłącznikami małej mocy, przekaźniki przeciążeniowe, styczniki, przekaźnik stycznika, przełączniki, przełączniki sterujące lub sygnalizacyjne, zaciski, bezpieczniki [10]. Ze względu

Tablica 1

Wymagania dotyczące materiałów kolejowych dla których obowiązują badania wg ISO 5660-1 lub EN 60695-11-10 (wyciąg z DIN-EN 45545-2:2016)

Kategoria wymagań	Metoda badań	Parametr	Poziom zagrożenia		
			HL 1	HL 2	HL 3
R6	ISO 5660-1 (50 kW/m ²)	MARHE [kW/m ²]	≤ 90	≤ 90	≤ 60
R22	ISO 4589-2	Wskaźnik tlenowy [%]	≥ 28	≥ 28	≥ 32
R26	EN 60695-11-10	Test małego płomienia	V0	V0	V0



Rys. 1. Zaślepki z tworzywa sztucznego do oświetlenia LED w pojazdach kolejowych [fot. Horvath HEH-LED]

na wspomniany fakt, że produkty wykonane w technologii druku 3D nie zostały jeszcze przetestowane pod względem wymagań kolejowych, postanowiono określić właściwości ogniowe wybranych materiałów za pomocą testów zgodnie z ISO 5660-1 (przy natężeniu promieniowania 50 kW/m^2) [9] i UL 94 [11].

Podsumowując, R6 jest głównie testowany za pomocą kalorymetru stożkowego zgodnie z ISO 5660-1, przy użyciu grzejnika stożkowego o intensywności promieniowania cieplnego równej 50 kW/m^2 . Aby pomyślnie przejść ten test, maksymalna średnia szybkość emisji ciepła (MARHE) musi być równa lub mniejsza niż odpowiednio 90 kW/m^2 (HL 1 i HL 2) lub 60 kW/m^2 (HL 3) [10]. W celu spełnienia badania za pomocą kalorymetru stożkowego zgodnie z ISO 5660-1, dla grzejnika stożkowego o natężeniu promieniowania cieplnego 50 kW/m^2 , maksymalna średnia szybkość emisji ciepła (MARHE) musi być równa lub mniejsza niż odpowiednio: 90 kW/m^2 (HL 1 i HL 2) lub 60 kW/m^2 (HL 3) [10].

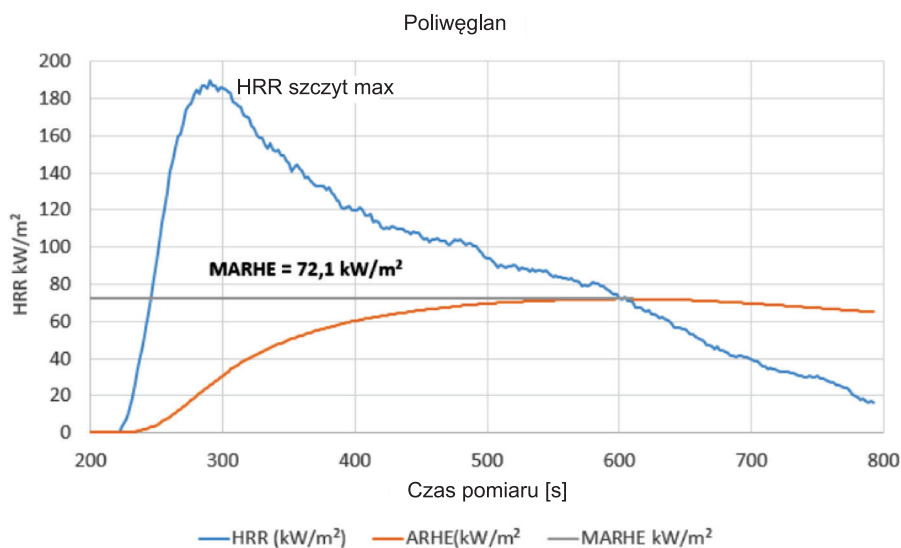
Jak wynika z rysunku 2, wartością MARHE jest maksymalna wartość ARHE (Average Rate of Heat Emission – średnia szybkość emisji ciepła), podczas gdy ARHE jest obliczana przez zsumowanie i uśrednienie wszystkich wartości HRR, począwszy od zapłonu próbki. Poziom zagrożenia (HL) jest określony przez kategorię eksploatacyjną i projektową pojazdu kolejowego i jest zdefiniowany w normie EN 45545 część 1 i 2, natomiast małe elementy elektroniczne muszą przejść test pionowego małego płomienia (ÖVE/ÖNORM EN 60 695-11-10) [12], osiągając V0 jako wynik testu. Procedury testowe, zgodnie z normami UL 94 [11] i ÖVE/ÖNORM EN 60 695-11-10 [12] są równoważne.

3. Właściwości i przetwarzanie polimerów

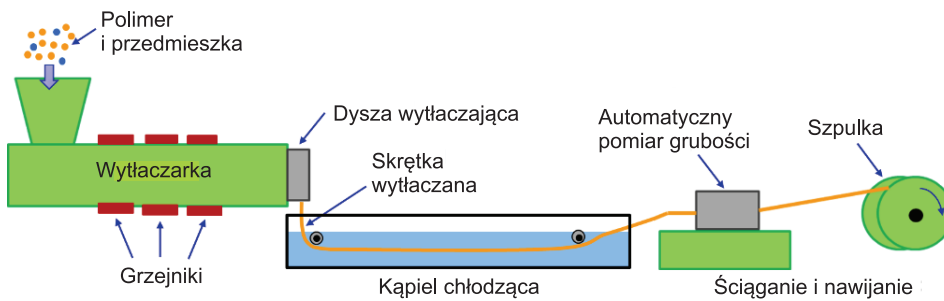
Ze względu na przedstawione wymagania, materiały stosowane w pojazdach szynowych muszą być odporne na działanie płomienia i promieniowanie. Ponieważ środki zmniejszające palność są różne dla obu typów zagrożeń, praktycznie nie ma rozwiązań, które mogłyby poprawić właściwości zmniejszające palność w przypadku bezpośredniego działania płomienia, jak również narażenia na promieniowanie cieplne. Z tego powodu do planowanych zastosowań oświetleniowych wybrano typ poliwęglanu nadający się do druku (dostarczany przez Covestro AG), ponieważ poliwęglan oferuje dobrą ognioodporność, jest samogasnący po zapaleniu, ma wysoką odporność na uderzenia i dobrą przezroczystość optyczną, przypominającą szkło. Ponadto, poliwęglan ma dobrą odporność na promieniowanie UV i stosunkowo wysoką, maksymalną temperaturę pracy wynoszącą około 130°C i dlatego jest powszechnie stosowanym materiałem do zastosowań oświetleniowych [13].

Zgodnie z kartą techniczną produktu, wybrany poliwęglan spełnia tylko parametr V2 wg normy UL 94 i dlatego w celu poprawy palności polimeru użyto dwóch różnych bezhalogenowych przedmieszek (dostarczonych przez firmę Gabriel-Chemie GmbH). Obie przedmieszki FR 1 i FR 2 są odpowiednie do wytłaczania i formowania wtryskowego i nie mają wpływu na przezroczystość optyczną. Według producenta, są one odpowiednie dla poliwęglanu w celu osiągnięcia V0 według normy UL 94. Skuteczność ognioodporności dla promieniowania nie jest podana.

Polilaktyd jest biobazowym i biodegradowalnym polimerem o dobrych właściwościach mechanicz-



Rys. 2. Szybkość wydzielania ciepła (HRR), średnia szybkość emisji ciepła (ARHE) i maksymalna średnia szybkość emisji ciepła (MARHE)



Rys. 3. Schematyczny układ przetwarzania polimerów

nych. Jest on używany jako standardowy materiał dla FDM i został przetestowany jako porównanie z poliwęglanem. Ogniotrwałość polilaktydu nie została poprawiona dodatkami.

4. Wytłaczanie poliwęglanu

Badane próbki wykonano za pomocą laboratoryjnej wytłaczarki (średnica ślimaka 25 mm), która służyła do mieszania poliwęglanu z przedmieszkami. Materiał był wstępnie suszony przez co najmniej sześć godzin w temperaturze 110°C i przetwarzany w niskiej temperaturze topnienia 215°C. Wytłaczany filament⁵ został następnie schłodzony i pocięty na granulat lub nawinięty (na szpulkę), w celu druku 3D. Średnicę splotów ustawiono na 1,75 mm. Schematyczny proces przetwarzania polimerów pokazano na rysunku 3, natomiast wykaz przetworzonych materiałów podano w tabelicy 2.

Tabela 2

Materiały wytłaczane do badań palności

Próbka	Skład próbek
Poliwęglan	100% poliwęglan
FR 1_3%	97% PC + 3% Przedmieszka FR 1
FR 1_5%	95% PC + 5% Przedmieszka FR 1
FR 1_20%	80% PC + 20% Przedmieszka FR 1
FR 1_30%	70% PC + 30% Przedmieszka FR 1
FR 1_35%	65% PC + 35% Przedmieszka FR 1
FR 2_3%	97% PC + 3% Przedmieszka FR 2
FR 2_5%	95% PC + 5% Przedmieszka FR 2
FR 2_20%	80% PC + 20% Przedmieszka FR 2
FR 2_30%	70% PC + 30% Przedmieszka FR 2
FR 2_35%	65% PC + 35% Przedmieszka FR 2

5. Drukowanie próbek testowych

Do druku badanych próbek użyto czystego poliwęglanu, wytłaczanych mieszanek poliwęglanu oraz polilaktydu w stanie nieprzetworzonym. Próbki z poliwęglanu były drukowane w temperaturze dyszy 300°C przy temperaturze podłoża 150°C. Polilaktyd przetwarzano (tzn. drukowano) w temperaturze 270°C i przy temperaturze podłoża 60°C. Wielkość próbki dla kalorymetru stożkowego wybrano zgodnie z normą ISO 5660-1 (100 mm × 100 mm, grubość 3 mm). Próbki do badań według normy UL 94 miały formę prostokąta o wymiarach 125 mm × 13 mm i grubość 3 mm. Gęstość druku wahała się od 10% do 100%, co oznacza zmniejszenie całkowitej ilości materiału maksymalnie o 17% (tabl. 3). Wynika to z faktu, że przez zmianę gęstości druku zmniejsza się tylko objętość rdzenia. Warstwa zewnętrzna o grubości 1 mm, została wydrukowana bez redukcji materiału, natomiast rdzeń wewnętrzny wydrukowano jako strukturę plastra miodu w kształcie diamentu, co pokazano na rysunku 4.

Tabela 3

Wpływ gęstości druku na masę próbki

Gęstość druku [%]	Względna masa próbki [%]
100	100,0
50	91,2
25	87,2
10	83,2



Rys. 4. Przekrój poprzeczny próbek z polilaktydu do próby rozciągania: a) z gęstością druku 50%, b) z gęstością druku 10%

⁵ Tworzywo używane w procesie drukowania przestrzennego.

6. Wstępne badania granulatu poliwęglanu

Pierwsze testy palności na kalorymetrze stożkowym przeprowadzono z zastosowaniem tylko samego granulatu. Dokonano tego w celu wstępnego ustalenia odpowiedniej wartości procentowej dodatku, który umożliwiłby odpowiednią poprawę właściwości spalania poliwęglanu. Badania przeprowadzono przy intensywności ogrzewania 50 kW/m² i masie próbki 30 g, która jest równa masie drukowanych próbek.

Jak pokazano na rysunku 5, dodanie do poliwęglanu środka zmniejszającego palność FR 1 powoduje wcześniejszy zapłon materiału. Całkowita uwolniona energia została zredukowana, na co wskazuje obszar pod krzywą i MARHE. Uzyskane wartości szybkości wydzielania ciepła (HRR) i wartości MARHE podano w tabelicy 4.

Można zauważyć, że dodanie 30% środków zmniejszających palność, zmniejszyło energię wydzielania ciepła, jednakże dodanie ich ponad 30%, spowodowało ponowny wzrost HRR. Z rysunku 6 wynika, że przedmieszka FR 2 była bardziej skuteczna niż FR 1, podczas gdy w przypadku 3% przedmieszki, ten efekt nie

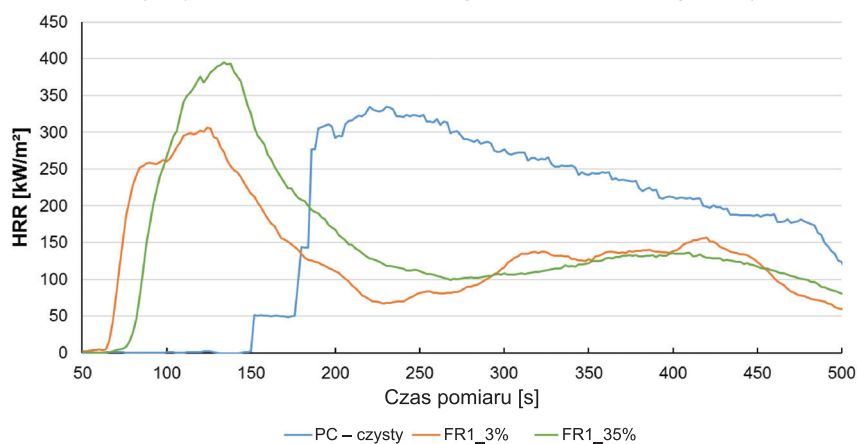
jest widoczny. Czysty antypiren FR 2 wykazał wyższą wartość MARHE niż próbka poliwęglanu z domieszką zaledwie 30% FR2, co było zaskoczeniem. Może to być spowodowane synergicznym efektem dodatku.

Tablica 4

Wyniki badań palności (ISO 5660-1) z użyciem granulatu poliwęglanu

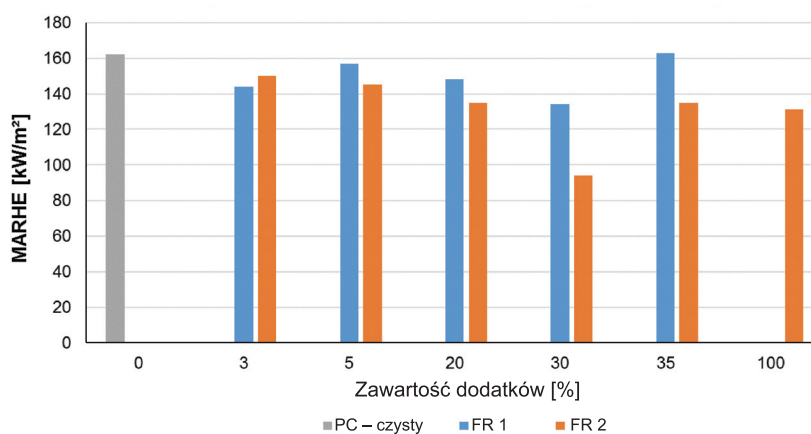
Próbka	Czas zapłonu [s]	HRR _{max} [kW/m ²]	MARHE [kW/m ²]
Poliwęglan	179	335	162
FR 1_3%	56	306	144
FR 1_5%	52	269	157
FR 1_20%	47	291	148
FR 1_30%	59	352	134
FR 1_35%	66	395	163
FR 2_3%	55	341	150
FR 2_5%	51	283	145
FR 2_20%	54	286	135
FR 2_30%	81	261	94
FR 2_35%	60	336	135
FR 2_100%	60	288	131

Badanie szybkości wydzielania ciepła (HRR)
(Natężenie promieniowania cieplnego: 50 kW/m², Próbką: granulatu)



Rys. 5. Wpływ zawartości dodatku na szybkość wydzielania ciepła przez poliwęglan

Badanie MARHE
(Natężenie promieniowania cieplnego: 50 kW/m², Próbką: granulatu)



Rys. 6. Wpływ zawartości dodatku na MARHE dla poliwęglanu

7. Badanie próbek drukowanych

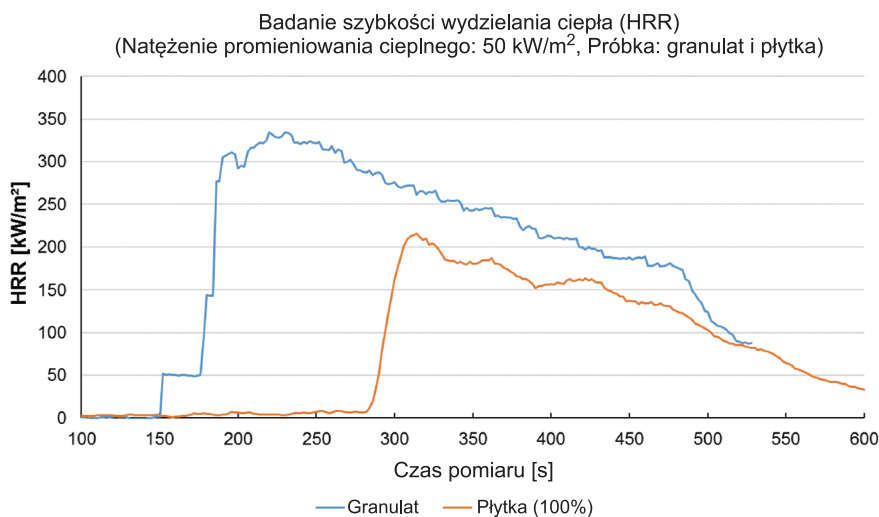
W porównaniu z granulatem, próbki drukowane powinny wykazywać lepszą ognioodporność ze względu na zamkniętą powierzchnię. Granulat ma większą powierzchnię i nie jest szczelnie upakowany i dlatego więcej tlenu wchodzi w reakcję z granulowanym polimerem, pogarszając właściwości palne. Teoria ta została potwierdzona na rysunku 7.

Jeśli porówna się wykres HRR granulatu z wykresem płytki drukowanej w 3D o gęstości 100%, można zauważyć, że płytka zapala się po czasie prawie dwukrotnie dłuższym niż granulat. Ponadto, MARHE granulatu jest ponad dwukrotnie większa od MARHE płytki drukowanej w 3D (tabl. 5).

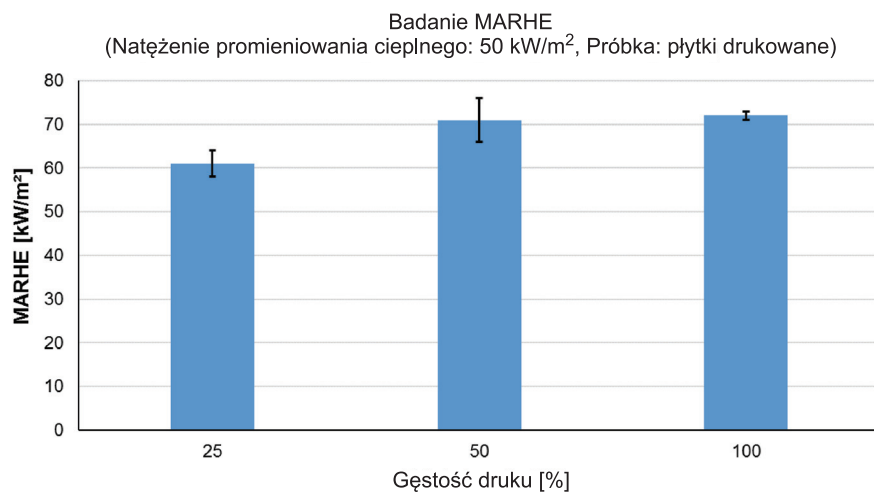
Tablica 5

Porównanie MARHE granulatu i drukowanego poliwęglanu

Próbka	Gęstość druku [%]	MARHE [kW/m ²]
Granulat	–	162
Płytką	100	72



Rys. 7. Wpływ rodzaju próbki (granulat i płytka drukowana) z poliwęglanu na MARHE



Rys. 8. Wpływ gęstości druku na MARHE drukowanych próbek poliwęglanu

Rysunek 8 i tablica 6 pokazują wpływ gęstości czystego poliwęglanu na MARHE.

Tablica 6

Wpływ gęstości druku na MARHE poliwęglanu

Materiał	Gęstość druku [%]	MARHE [kW/m ²]
Poliwęglan	25	61 ± 3
	50	71 ± 5
	100	72 ± 1

Podczas gdy zmniejszenie gęstości druku doprowadziło do redukcji MARHE, wynik próbki z poliwęglanu o gęstości druku 50% wyróżnia się. Nie tylko płytka o gęstości druku 25% zapala się wcześniej, ale błąd pomiaru próbki o gęstości druku 50% jest znacznie większy. Ewentualnym wyjaśnieniem tych obserwacji jest różnica w masie próbki, a tym samym w ilości powietrza zawartej w płytkach drukowanych. Podczas gdy redukcja masy próbki spowodowałaby obniżenie MARHE, więcej zamkniętego powietrza

sprzyjałoby spalaniu. Oczywiście przy gęstości druku 50% obydwa efekty wydają się wzajemnie kompensować, co w rezultacie daje niezmienną MARHE poliwęglanu, ale o większym błędzie pomiaru w porównaniu z drukiem o gęstości 100%.

Podsumowując, wynik otrzymany w przypadku drukowanego granulatu, w którym zastosowano FR 2, był lepszy niż w przypadku drukowanego granulatu, w którym zastosowano FR 1 (patrz rys. 6). Nie zweryfikowano ogólnego zmniejszenia MARHE spowodowanego mniejszą gęstością druku, ponieważ nie było istotnych różnic między FR 2_30% przy gęstości druku wynoszącej 25% i 50% (tablica 7, rys. 9).

Tablica 7

Wpływ gęstości druku na MARHE poliwęglanu

Materiał	Gęstość druku [%]	Czas do zapłonu [s]	MARHE [kW/m ²]
Poliwęglan	25	370 ± 35	61 ± 3
	50	288 ± 64	71 ± 5
	100	246 ± 24	72 ± 1
FR 2_30%	25	64 ± 15	134 ± 9
	50	70 ± 8	170 ± 29
Poliaktyd	25	24 ± 0	192 ± 21
	50	35 ± 1	195 ± 25
	100	29 ± 1	202 ± 4

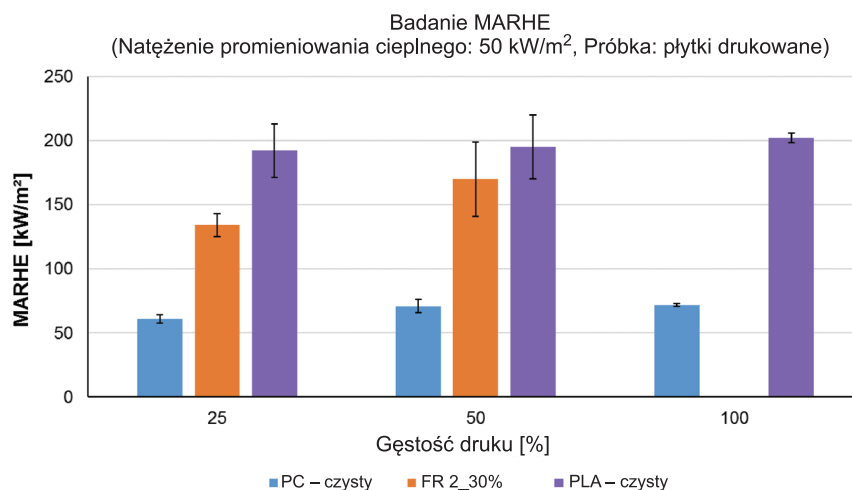
Zmiana gęstości druku również nie wpływa na palność polilaktydu. Jak pokazano na rysunku 9, MARHE polilaktydu nie zmniejszyła się przy mniejszych gęstościach druku. W związku z tym, wpływ gęstości druku na każdy materiał musi być analizowany oddzielnie, a wnioski z badań innych polimerów są niedopuszczalne.

Można stwierdzić, że uniepalniająca przedmieszka spowodowała pogorszenie ognioodporności poli-

węglanu. Podczas gdy płytki drukowane w 3D wykonane z czystego poliwęglanu spełniłyby kryteria normy EN 45545-2 dla HL 1 i HL 2, partia poliwęglanu zawierająca FR 2 wykazała dwukrotnie wyższe wyniki MARHE. W związku z tym, testowany antypiren dla płytek drukowanych w 3D działa wbrew oczekiwaniom, jakie widać w wynikach z zastosowaniem granulatu. Należy zatem stwierdzić, że środki zmniejszające palność mogą działać w różny sposób, w zależności od technologii przetwarzania i kształtu próbek.

8. Porównanie według wymagań normy UL 94

Powszechnie wiadomo, że środki zmniejszające palność działają inaczej w zależności od tego, czy materiał jest wystawiony na działanie otwartego ognia czy na promieniowanie cieplne, dlatego dla celów porównawczych przeprowadzono testy według normy UL 94 [14]. Wyniki badań podano w tablicy 8. Czysty poliwęglan spełnia kryteria klasy V0, jedynie przy gęstości druku mniejszej lub równej 50%. Ponadto, przedmieszki FR 1 i FR 2 wydają się pogarszać palność przy badaniu z otwartym płomieniem. Podczas gdy zawartość 2% dodatku FR 2 nie wpływa na klasę według UL 94 dla poliwęglanu, dodatek 5% powoduje, że materiał nie osiąga klasy V0. Przy dodaniu 30% FR 1 do poliwęglanu, nie osiągnięto wymaganych wyników według normy UL 94 i jedynie przy gęstości druku 50% jest możliwe uzyskanie klasy V1. Próbkę obu mieszanek poliwęglanu przedstawiono na rysunku 10. Wyniki według UL 94 są porównywalne z danymi uzyskanymi za pomocą kalorymetru stożkowego. Podobnie wydaje się, że na palność materiałów drukowanych, testowanych zgodnie z UL 94, wpływają również w złożony sposób parametry druku.



Rys. 9. Wpływ gęstości druku na MARHE drukowanych próbek poliwęglanu i polilaktydu

Tablica 8
Wpływ gęstości druku na palność czystego i modyfikowanego poliwęglanu

Material	Gęstość druku [%]	Całkowity czas spalania [s]	Ocena
Poliwęglan czysty	25	6	V0
	50	4	V0
	100	13	V1
FR 1_30%	25	36	nie spełnił wymagań
	50	32	V1
FR 2_2%	25	13	V1
	50	8	V0
FR 2_5%	25	10	V1
	50	15	V1

9. Wnioski

Wstępne próby z użyciem granulatu do badań palności za pomocą kalorymetru stożkowego dowiodły skuteczności stosowania trudnopalnych przedmieszek FR 1 i FR 2. Ponieważ granulaty zawierają znaczną ilość powietrza pomiędzy poszczególnymi cząstkami, czas zapłonu ulega skróceniu w porównaniu z próbkami drukowanymi (patrz rys. 7). Ponadto, szybkość wydzielania ciepła jest wyższa, jeśli testowany jest granulaty (patrz tablica 5). Może to być spowodowane dodatko-

wymi naprężeniami termicznymi podczas wyciskania filamentu i drukowania.

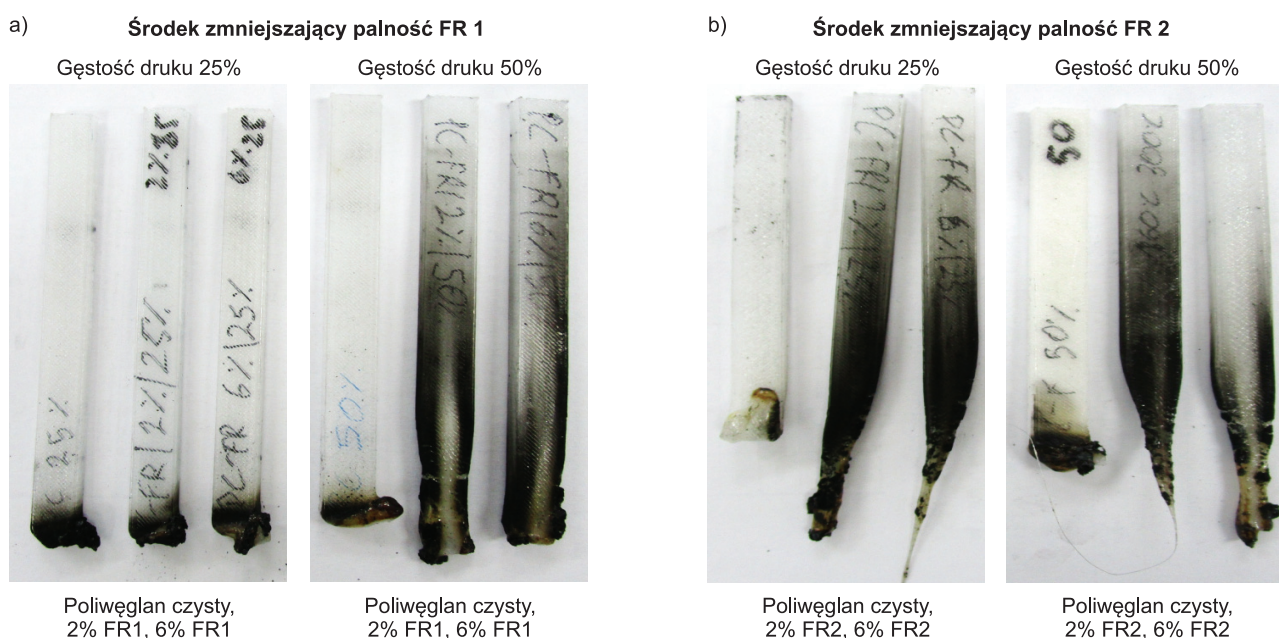
Zmniejszenie gęstości druku dla poliwęglanu o 50% powoduje utratę tylko 9% masy wydrukowanych próbek (tablica 3), ale MARHE zostało znacznie obniżone. Przy 25% gęstości druku MARHE zostało zmniejszone o 15% w porównaniu z próbką o dużej gęstości druku (tablica 6).

Zmniejszenie gęstości druku powoduje większe odchylenie standardowe, które było szczególnie zauważalne w przypadku poliwęglanu o wysokiej zawartości środka zmniejszającego palność (30% FR 2), co przedstawiono w tablicy 7 i na rysunku 8.

Testy według normy UL 94 wykazały złożony wpływ gęstości druku na właściwości palne. Podczas gdy większa gęstość druku powoduje, że czysty poliwęglan traci ocenę V0, wpływ ten został odwrócony w trakcie stosowania środków zmniejszających palność. Z tego powodu większa gęstość druku zapewnia lepsze właściwości przy spalaniu materiałów trudnopalnych.

Podziękowanie

Szczególne podziękowania należą się Dominikowi Holubowi i Michaelowi Kowatschowi, którzy stworzyli fundamenty do tych badań. Autorzy chcieliby również podziękować inżynierowi Helmuthowi Horvathowi z HEH-LED za wsparcie i rozpoczęcie tego dzieła, a także firmie Gabriel-Chemie GmbH, która zapewniła środki zmniejszające palność. Autorzy również dziękują Pani mgr Sabine Stobel za wsparcie, a recenzentowi za cenne uwagi.



Rys. 10. Próbkki do badań według normy UL 94 po badaniu poliwęglanu czystego i zmieszanego: a) poliwęglan zmieszany z FR 1, b) poliwęglan zmieszany z FR 2

Literatura

1. Gebhardt A., Hötter, J.S.: *Additive Manufacturing, 3D Printing for Prototyping and Manufacturing* [Drukowanie przestrzenne, drukowanie 3D do prototypowania i produkcji], Carl Hanser Verlag, Munich, 2016.
2. Biopolymers – Polylactic acid and flame retardant [Biopolimery – Polilaktyd a ognioodporność], Clariant Plastics & Coatings (Niemcy) GmbH: WWW <https://www.flameretardants-online.com/news/archive?showid=17854> [dostęp 02.01.2020].
3. European Bioplastics e.V. [Dane rynkowe dotyczące biotworzyw sztucznych], WWW <https://www.european-bioplastics.org/market> [dostęp 07.01.2020].
4. Troitzsch J.: *Plastics Flammability Handbook* [Podręcznik palności tworzyw sztucznych], Carl Hanser Verlag, Monachium, 2004.
5. Hohenwarter D.: *Experience gained of fire tests according to EN 45 545-2 and DIN 5510-2 for testing of seats* [Doświadczenia zdobyte w testach palnościowych siedzeń przeprowadzonych zgodnie z normami EN 45 545-2 i DIN 5510-2], Problemy Kolejnictwa [Railway Reports], 2016, Volume 60, Issue 171, pp. 27–38.
6. Troitzsch J.: *The globalisation of fire testing and its impact on polymers and flame retardants* [Globalizacja badań ogniowych i jej wpływ na polimery i środki zmniejszające palność], In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, Issue 1, April 2005, pp. 146–149, kwiecień 2005, pp. 146–149.
7. Hörold S.: *Phosphorus flame retardants in thermoset resins* [Fosforowe środki zmniejszające palność w żywicach termoutwardzalnych], In: Polymer Degradation and Stability, Vol. 64, nr 3, Czerwiec 1999, pp. 427–431.
8. Allender P.J.: *Flame retardant polymer aspects of design* [Aspekty dotyczące trudnopalnych polimerowych konstrukcji], In: Materials & Design, Vol. 8, Issue 3, May–June 1987, pp. 160–167.
9. ISO 5660-1: Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate Part 1: Heat release rate; cone calorimeter method [Badania reakcji na ogień – Uwalnianie się ciepła, wytwarzanie dymu i szybkość strat masowych – Część 1: Szybkość wydzielania ciepła; metoda kalorymetru stożkowego], March 2015.
10. EN 45545-2: Railway applications – Fire protection on railway vehicles. Part 2: Requirements for fire behavior of material and components [Zastosowania kolejowe – Ochrona przeciwpożarowa pojazdów szynowych. Część 2: Wymagania dotyczące odporności ogniowej materiałów i komponentów], March, 2016.
11. UL 94: Standard for Safety Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances Edition [Norma dotycząca testów bezpieczeństwa na palność materiałów z tworzyw sztucznych dla części urządzeń i wyposażenia]: 5th Edition, released in February 2013, Issue 5, released in February, 2013.
12. ÖVE/ÖNORM EN 60 695-11-10: Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr Teil 11-10: Prüfverfahren mit 50-W-Prüfflamme horizontal und vertical Edition: November, 2014.
13. Covestro A.G.: *Polycarbonat für die Massenproduktion im 3D-Druck* [Poliwęglan do produkcji masowej w druku 3D], in: Österreichische Kunststoffzeitschrift, Volume 11/12, Wien, 2019.
14. Hohenwarter D., Fischer C., Berger M.: *Development of a flame retardant and 3D-printable material applicable for light covers in railways* [Opracowanie środka zmniejszającego palność i nadającego się do druku 3D stosowanego na oprawy świetlne w kolejnictwie], Report to innovation study funded by the Austrian Research Promotion Agency (FFG), 2019 [Raport z badania innowacyjności finansowanego przez Austriacką Agencję Promocji Badań (FFG)], 2019.

Kontakt

Federal Institute for Testing Materials in Polymer and Environmental Engineering
www.kunststoff.ac.at/tgm-va-ku
(only available in German)
Laboratory for Polymer Engineering (LKT)
www.kunststoff.ac.at/lkt
(only available in German)