

PhD thesis

by

mgr inż. Piotr Olesik

**The effect of addition of glassy carbon particles  
at different grain size on properties of heterophase  
HDPE matrix composites made by FDM 3D-printing**

*Wpływ wielkości ziarna węgla szklistego na właściwości heterofazowych kompozytów HDPE  
wytworzonych metodą druku 3D FDM.*

Supervisor: dr hab. inż. Mateusz Kozioł, prof. Pol. Śl.

Co-supervisor: dr inż. Tomasz Pawlik

**KATOWICE 2023**

**Politechnika Śląska**

**Wydział Inżynierii Materiałowej**

**Katedra Technologii Materiałowych**



**Politechnika  
Śląska**

Węgiel szklisty (glassy carbon - GC), jest materiałem o wyjątkowej kombinacji właściwości. Posiada on wysoką twardość i odporność chemiczną jak materiały ceramiczne, jednocześnie zachowując wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne jak typowe materiały węglowe. Dzięki temu jest on materiałem o dużym potencjale i na ten moment z sukcesem wykorzystywany jest w elektrochemii na elektrody. Dodatkowo jest rozwijany jego potencjał biomedyczny, dzięki jego biokompatybilności. Jednakże, materiał ten ma również potencjał jako zbrojenie w materiałach kompozytowych. W ciągu ostatnich lat pojawiły się prace naukowe dot. węgla szklistego jako zbrojenia materiałów na osnowie metali tj. aluminium, magnez oraz miedź. Z prac tych wynika, że węgiel szklisty pozwala uzyskać materiały o dobrych właściwościach ślizgowych przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości wytrzymałościowych. Oprócz tego znaleźć można prace wykazujące potencjał węgla szklistego w kompozytach na osnowie żywic oraz termoplastów. W obu przypadkach węgiel szklisty pozwala na poprawę właściwości trybologicznych, natomiast w przypadku termoplastów są prace wykazujące poprawę właściwości elektrycznych. Jednakże potencjał węgla szklistego jako zbrojenia termoplastów nadal nie jest dostatecznie poznany.

Celem pracy było zbadanie wpływu węgla szklistego na właściwości kompozytów na osnowie materiału termoplastycznego. W tym celu wybrano jako osnowę polietylen wysokiej gęstości (HDPE), który może być stosowany jako materiał do zastosowań trybologicznych oraz mikroelektroniki. W pracy skupiono się w szczególności na wpływie wielkości ziaren na właściwości matrycy HDPE. Badano również wpływ węgla szklistego na właściwości kompozytów heterofazowych wykazujących pożądaną właściwości trybologiczne i piezoelektryczne. Dodatkowym aspektem w pracy było badanie materiałów wykonanych metodą druku 3D (Fused Deposition Modeling – FDM), ze względu na rosnące zainteresowanie branży kompozytowej filamentami z HDPE. Na podstawie powyższych założeń sformułowano tezę, że możliwe jest wykonanie filamentów kompozytowych HDPE/GC do druku 3D FDM oraz uzyskanie wydruków o specjalnych właściwościach trybologicznych i piezoelektrycznych. W pracy jako zbrojenie kompozytów do zastosowań trybologicznych wybrano nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ze względu na szeroko przebadany potencjał zastosowania jako materiał biomedycznych na panewki stawu biodrowego. W przypadku kompozytów piezoelektrycznych jako zbrojenie wybrano jodosiarczek antymonu ( $\text{SbSI}$ ), ze względu na udokumentowane dobre połączenia z osnową polimerową.

Część badawcza obejmowała trzy główne elementy: opracowanie procedury wytworzenia węgla szklistego o dwóch różnych wielkościach ziarna, badania wpływu węgla szklistego na osnowę polimerową oraz badanie właściwości kompozytów trybologicznych i piezoelektrycznych z dodatkiem węgla szklistego. W pierwszej części korzystając z mielenia wysokoenergetycznego uzyskano proszek węgla szklistego o średniej wielkości ziarna  $D_{4/3} = 5.17 \mu\text{m}$ , który został zakwalifikowany jako mikrometryczny ( $\mu\text{GC}$ ) oraz proszek węgla szklistego o średniej wielkości ziarna  $D_{4/3} = 0.58 \mu\text{m}$ , który został zakwalifikowany jako submikrometryczny ( $\text{s}\mu\text{GC}$ ). Następnie zbadano wpływ obu tych frakcji

na proces krystalizacji oraz wielkość ziarna matrycy HDPE. Korzystając z różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) stwierdzono, że węgiel szklisty wpływa na proces krystalizacji polietylenu, a  $\mu$ GC w znacznym stopniu zaburza ten proces stanowiąc przeszkodę dla łańcuchów polimerowych. Na podstawie rentgenowskiej analizy struktury stwierdzono, że węgiel szklisty stanowi heterogeniczne zarodki procesu krystalizacji fazy tetragonalnej polietylenu oraz prowadzi do zmniejszenia wielkości ziarna matrycy polimerowej. Badania mechaniczne wykazały istotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie w przypadku obu rodzajów zbrojenia. Przeprowadzono również badania elektryczne, które wykazały, że węgiel szklisty poprawia przewodnictwo elektryczne polietylenu i osiągnięto prób perkolacyjny na poziomie 5% objętościowych dla  $\mu$ GC oraz 4% dla  $\mu$ GC.

W przypadku badań dotyczących kompozytów heterofazowych przygotowano próbki do badań metodą druku 3D. W przypadku kompozytów zawierających nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  przeprowadzono badania trybologiczne. Wykazano, że dodatek węgla szklistego pozwala na powstanie trybofilmu węglowego pozwalającym na samo smarowanie w trakcie tarcia. Dodatkowo, dodatek węgla szklistego pozwala na ograniczenie zużycia w przypadku kompozytów zawierających nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nie stwierdzono istotnego wpływu wielkości ziarna na zachowanie kompozytów trybologicznych. Badania dotyczące kompozytów piezoelektrycznych zawierających SbSI wykazały, że dodatek węgla szklistego znacząco zwiększa sygnał napięciowy oraz generowaną moc. Największy wzrost wykazano dla kompozytu zawierającego  $\mu$ GC jako zbrojenie i wynika on ze znaczącej poprawy przewodności elektrycznej matrycy polimerowej.