

Warszawa, 09.10.2018r.

Mgr inż. Aleksandra Kędzierska-Sar

Katedra Technologii Chemicznej

Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

e.mail: olkakedz@gmail.com

tel. 48 606 285 591

## STRESZCZENIE

Wśród zaawansowanych materiałów stosowanych na przykład w przemyśle motoryzacyjnym, kosmicznym czy elektronicznym, kompozyty o osnowie ceramicznej i wzmocnieniu w postaci cząstek metalu zajmują ważną pozycję. Połączenie tak różnych materiałów może skutkować poprawą lub modyfikacją właściwości otrzymanego materiału względem wyjściowych komponentów. W taki sposób można zwiększyć odporność na kruche pękanie materiału ceramicznego, ale także jego twardość czy wytrzymałość na zginanie. Dodatkowo można zaprojektować materiały o zwiększonej przewodności cieplnej i odporności na szok cieplny, czy o zmodyfikowanych właściwościach elektrycznych.

Istotnym czynnikiem ograniczającym nieco zastosowanie tego rodzaju materiałów w jeszcze szerszym zakresie są obecnie stosowane metody ich formowania i spiekania. Nadal najbardziej popularne jest formowanie z mas sypkich (mieszaniny proszków) wykorzystujące m.in. metodę prasowania izostatycznego, prasowania na gorąco, iskrowego spiekania plazmowego lub spiekania swobodnego. Formowanie wyrobów w ten sposób nie pozwala na otrzymywanie materiałów o skomplikowanych kształtach i może generować dodatkowe koszty.

Inaczej jest w przypadku metod formowania z mas lejnych. Metody te pozwalają na otrzymanie wyrobu odwzorowującego kształt formy, a więc o różnorodnych kształtach. Spośród szerokiej gamy metod na wyróżnienie zasługuje, wynaleziona w latach 90. ubiegłego wieku, metoda odlewania żelowego. W tej pracy zastosowano ją do otrzymywania kompozytów w układzie tlenek glinu – wolfram. Jej istotą jest wprowadzenie do zawiesiny proszków monomeru, który po odlaniu do formy polimeryzuje tworząc sieć polimerową unieruchamiającą cząstki proszku. Dzięki temu w stosunkowo krótkim czasie możliwe jest wyjęcie otrzymanej kształtki z formy. Aby uzyskać pożądane parametry otrzymanych

materiałów, niezbędna jest wnikliwa analiza każdego z etapów procesu, poczynając od przygotowania stabilnej i homogenicznej zawiesiny, przez analizę właściwości surowych kształtek, po analizę procesu spiekania materiałów i mikrostruktury otrzymanych materiałów.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę doboru parametrów zawiesiny, tak aby otrzymać stabilną i homogeniczną zawiesinę proszku tlenku glinu i wolframu w wodzie. Właściwie dobrana substancja upłynniająca oraz pH zawiesiny pozwoliły na stabilizację cząstek metalu względem cząstek tlenku glinu w zawieszynie przez zastosowanie mechanizmu heterokoagulacji. W dalszej części pracy analizowano wpływ cząstek wolframu oraz tlenku glinu na proces polimeryzacji użytego w pracy monomeru – monoakrylanu glicerolu. Wyznaczona na podstawie badań szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej energia aktywacji procesu polimeryzacji uwydatniła katalizujący wpływ cząstek metalu na proces polimeryzacji, co w procesie odlewania żelowego spowodowało negatywne skutki. Wolfram obecny w zawieszynie tlenku glinu używanej w odlewaniu żelowym powodował nierównomierny przebieg tego procesu w całej objętości zawiesiny, co spowodowało niższe wartości wytrzymałości na rozrywanie surowych kształtek względem kształtek z tlenku glinu.

Ponieważ otrzymane wyniki nie pozwalały na otrzymanie metodą odlewania żelowego dobrej jakości kształtek zawierających cząstki proszku metalu, w drugiej części pracy analizowano możliwość otrzymania kompozytu przez wprowadzenie do zawiesiny prekursora metalu, który w trakcie spiekania byłby zredukowany do postaci metalicznej.

Jako prekursor wolframu został wykorzystany diwodorowolframian(VI) heksaamonu. Analizowano właściwości zawiesin o stężeniu 55%obj. tlenku glinu i zawartości prekursora do 1,35%mas. w stosunku do masy tlenku glinu. Obecność prekursora powodowała wzrost lepkości zawiesiny, a przez to także wydłużenie czasu jałowego podczas polimeryzacji zawiesiny. Otrzymane kształtki charakteryzowały się gęstością względną na poziomie 52% (bez udziału dodatków organicznych).

Analiza termiczna procesu rozkładu dodatków organicznych oraz rozkładu i redukcji prekursora wolframu pokazuje, że główny ubytek masy zachodzi w zakresie temperatur od 300-500°C. Dodatkowo drugi stopień redukcji prekursora widoczny jest w temperaturze około 850°C. Pełna wiedza dotycząca procesu spiekania i powstających podczas rozkładu dodatków organicznych jest kluczowa do otrzymania kompozytu o wysokiej jakości.

Uzyskane kompozyty charakteryzują się wielkością ziaren wolframu poniżej 100 nm. Nanoczątki metalu usytuowane są na granicach ziaren tlenku glinu, w punktach potrójnych

oraz wewnątrz ziaren tlenku glinu. Uzyskana maksymalna zawartość metalu w kompozycie wynosi około 0,5%mas. Dodatkowo w kompozycie obecna jest też faza węgliku wolframu  $W_2C$ , która pozytywnie wpływa na właściwości mechaniczne materiału.

Otrzymane kompozyty charakteryzują się wartością twardości na poziomie 19 GPa, co w odniesieniu do wartości twardości próbki referencyjnej z tlenku glinu wynoszącej 17,4 GPa stanowi poprawę o około 10%. Obecność nanocząstek wolframu ma także pozytywny wpływ na odporność na kruche pękanie takich kompozytów, nieznacznie modyfikuje także ich właściwości elektryczne.