

mgr inż. Joanna Tańska

(tytuł zawodowy, imię i nazwisko)

Wydział Chemiczny/ Katedra Technologii Chemicznej

(Wydział/Katedra/Zakład)

Politechnika Warszawska

(Uczelnia)

Warszawa, dn. 14.02.2025

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „Związki koordynacyjne niklu i molibdenu jako prekursorzy fazy metalicznej w formowaniu koloidalnym kompozytów o osnowie ceramicznej”

promotor: **dr hab. inż. Paulina Wiecińska, prof. uczelni**

promotor pomocniczy: **dr inż. Paweł Falkowski**

Obserwując rozwój cywilizacji, można dostrzec, że jednym z kluczowych czynników postępu jest opracowywanie nowych materiałów, które odpowiadają rosnącym wymaganiom i potrzebom człowieka. Interesującą grupą materiałów są kompozyty ceramika-metal, które łączą w sobie zalety obu składników, co pozwala na uzyskanie materiałów o wyjątkowych właściwościach. Przykładowo, obecność cząstek metalu w ceramicznej osnowie może działać jako bariera dla propagacji pęknięć, poprawiając tym samym odporność na kruche pękanie wyrobu. Parametr ten jest zależny od wielu czynników, m.in. od wielkości cząstek metalicznych oraz tego, czy są one równomiernie rozmieszczone w objętości materiału. Mikrometrowe cząstki ograniczają możliwość kontroli mikrostruktury, trudniej bowiem uzyskać jednolite rozmieszczenie fazy metalicznej w ceramicznej osnowie, co może prowadzić do wystąpienia lokalnych niejednorodności i pogorszenia właściwości mechanicznych wyrobów. Jednakże, stosowanie nanocząstek metalicznych wiąże się z pewnymi trudnościami technologicznymi, gdyż są one bardziej podatne na aglomerację, a także ze względu na ich wysoką łatwopalność, wymagają specjalnych warunków przechowywania (w chłodnym, suchym gazie obojętnym, aby zapobiec ich utlenianiu na powierzchni). Z tego powodu, ciekawym podejściem jest stosowanie prekursorów fazy metalicznej w procesie otrzymywania nanokompozytów ceramika-metal, takich jak na przykład związki koordynacyjne z grupy acetyloacetonianów, które w podwyższonej temperaturze ulegają rozkładowi i redukcji z wytworzeniem cząstek metalu.

Szczególnie istotnym etapem produkcyjnym podczas otrzymywania materiałów ceramicznych i kompozytów ceramika-metal jest proces formowania. Dużym zainteresowaniem cieszą się metody wykorzystujące układy koloidalne, takie jak np. metoda odlewania z gęstwy (ang. *slip casting*) oraz metoda odlewania żelowego (ang. *gelcasting*), m.in. ze względu na możliwość lepszej kontroli nad rozmieszczeniem fazy wzmacniającej w objętości finalnego materiału, w porównaniu np. z prasowaniem. Jedną z interesujących nowych metod bazujących na układach koloidalnych jest cyfrowe przetwarzanie światła (ang. *digital light processing* – DLP), która do utwardzania zawieszin wykorzystuje reakcję fotopolimeryzacji. Jej kluczową zaletą, w porównaniu do metod odlewania, jest brak konieczności stosowania form odlewniczych. Proces drukowania wymaga jedynie wcześniejszego przygotowania trójwymiarowego modelu w oprogramowaniu CAD (ang. *computer aided design*), co znacząco obniża koszty produkcji pojedynczych elementów i pozwala na stosunkowo łatwe formowanie wyrobów o wysokiej złożoności geometrycznej.

W literaturze naukowej przedmiotu wciąż brakuje satysfakcjonujących rozwiązań dotyczących wytwarzania nanokompozytów ceramika-metal. Warto zwrócić uwagę na fakt, iż przeprowadzony

przegląd literatury wskazuje na brak doniesień dotyczących druku 3D kompozytów ceramika-metal z dyspersji zawierających jednocześnie cząstki ceramiczne i metaliczne.

Celem badań w ramach niniejszej rozprawy było opracowanie wodnych i organicznych dyspersji z tlenku glinu i tlenku cyrkonu z udziałem acetyloacetonianu niklu lub molibdenyłu jako prekursorów fazy metalicznej, które w wyniku procesów formowania i spiekania umożliwiają uzyskanie kompozytów ceramika-metal o poprawionych parametrach użytkowych. Celem komplementarnym badań był dobór parametrów druku 3D metodą litograficzną DLP, pozwalających na uzyskanie dobrej jakości tworzyw kompozytowych o zaprojektowanej geometrii.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano dwa proszki ceramiczne: tlenek glinu (TM-DAR) o średniej wielkości cząstek wynoszącej 150 nm oraz tlenek cyrkonu (TZ-PX-245) o średniej wielkości cząstek 40 nm. Jako fazę metaliczną zastosowano dwa proszki metaliczne (Ni i Mo) o mikrometrowej wielkości cząstek oraz ich prekursorzy – acetyloacetoniany niklu i molibdenyłu. W badaniach wykorzystano również dodatki organiczne niezbędne do przygotowania zawiesin, takie jak związki upłynniające, monomery, fotoinicjatory, rozpuszczalniki, aktywator i inicjator polimeryzacji.

Pierwszy etap badań obejmował charakterystykę proszków ceramicznych, w tym pomiary gęstości rzeczywistej, wielkości cząstek, powierzchni właściwej oraz analizę ich morfologii. Następnie przygotowano wodne zawiesiny na bazie Al_2O_3 i ZrO_2 , przeznaczone do formowania metodami odlewania z gęstwy i odlewania żelowego, oraz zawiesiny z tlenku glinu do druku metodą DLP. W każdej z tych metod faza metaliczna była wprowadzana w postaci prekursorów. Dodatkowo, w przypadku metody druku DLP, rozszerzono zakres badań o możliwość zastosowania proszków metalicznych (niklu i molibdenu) jako fazy metalicznej, co związane było z faktem, iż formowanie kompozytów ceramika-metal metodą druku DLP nie zostało wcześniej opisane w literaturze naukowej. Takie podejście pozwoliło na porównanie właściwości kompozytów wytworzonych przy użyciu zarówno proszków metalicznych, jak i prekursorów. W przypadku materiałów otrzymanych metodami odlewania z gęstwy i odlewania żelowego, zdecydowano się na porównanie uzyskanych w ramach niniejszej pracy wyników dla próbek otrzymanych z użyciem prekursorów metali do kompozytów wytworzonych z użyciem proszków metalicznych, opisanych w literaturze.

Zawiesiny poddano charakterystyce reologicznej, obejmującej testy oscylacyjne, pomiary lepkości dynamicznej i naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania, a także wyznaczenie granicy płynięcia. Wykazano, że wszystkie układy charakteryzują się cechami płynów rozrzedzanych ścinaniem, co ułatwia proces formowania, a ich lepkość jest wystarczająco niska, aby móc je wykorzystać zarówno do metod odlewania z gęstwy i odlewania żelowego, jak i do druku DLP. Dodatkowo, zbadano wpływ fotoinicjatorów oraz dodatku fazy metalicznej (w postaci proszków i prekursorów) na głębokość sieciowania zawiesin przeznaczonych do druku DLP. Stwierdzono, że dodatek fazy metalicznej obniża głębokość utwardzania zawiesin, jednak uzyskane wartości ($>130 \mu\text{m}$) są wystarczająco wysokie do zastosowania dyspersji o opracowanych składach w metodzie druku DLP.

Następnie, próbki uformowano przy użyciu trzech różnych metod, wykorzystujących układy koloidalne – metody odlewania z gęstwy, odlewania żelowego i cyfrowego przetwarzania światła (DLP). W przypadku druku DLP, dokonano doboru parametrów, takich jak: wysokość pojedynczej warstwy, czas bazowy wydruku, czas dołączenia oraz intensywność światła, co pozwoliło na wydruk materiałów ceramicznych z monolitycznego Al_2O_3 i kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$.

Kolejny etap badań dotyczył charakterystyki próbek w stanie surowym, obejmującej pomiary gęstości względnej i analizę mikrostruktury. Gęstości względne wszystkich otrzymanych serii próbek mieściły się w przedziale 54-65% gęstości teoretycznej. Analiza mikrostruktury kształtek w stanie surowym wykazała, że prekursorzy fazy metalicznej są stosunkowo równomiernie rozłożone w objętości próbki. Przeprowadzono również analizę termiczną TG/DTG/DTA/MS próbek w stanie surowym oraz proszków metalicznych i prekursorów metali, co umożliwiło dobór parametrów procesu spiekania. Wyniki wskazały, że spiekanie powinno przebiegać dwuetapowo: najpierw w atmosferze powietrza (do 400°C) w celu usunięcia dodatków organicznych, a następnie w atmosferze obojętnej lub redukcyjnej,

aby uniknąć utlenienia metali. Próbkę spiekano bezciśnieniowo (1550°C, Ar/H₂) lub metodą SPS (1150°C, 60 MPa, Ar).

W ostatnim etapie badań, spieki poddano badaniom gęstości, skurczliwości, twardości Vickers'a i odporności na kruche pękanie. Wykonano także analizę składu fazowego metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz analizę mikrostruktury przy użyciu skaningowych mikroskopów elektronowych. Stwierdzono, że nawet niewielki udział fazy metalicznej (0,5%_{obj.}) powoduje wzrost odporności na kruche pękanie sięgający nawet do ok. 50% w stosunku do ceramiki monolitycznej. W próbkach wytworzonych metodą druku DLP, zaobserwowano większy wzrost współczynnika K_{IC} dla kompozytów otrzymanych przy użyciu prekursorów niż proszków metalicznych, co może wynikać z bardziej jednorodnego rozkładu fazy metalicznej w objętości tych materiałów, czego dowiodła analiza mikrostruktury spieków.

Podsumowując, w ramach badań do niniejszej rozprawy, opracowano nowe, wodne i organiczne zawiesiny, w których fazę metaliczną była wprowadzana w postaci soli – acetyloacetonianów niklu i molibdenyłu. Tego typu układy nie były wcześniej stosowane w otrzymywaniu wyrobów ceramicznych metodami formowania wykorzystującymi układy koloidalne. Kształtki uzyskane z opracowanych zawiesin charakteryzowały się dobrymi właściwościami zarówno w stanie surowym, jak i po procesie spiekania. Dodatkowym osiągnięciem było wytworzenie kompozytów ceramika-metal z fotoutwardzalnych dyspersji zawierających jednocześnie cząstki ceramiczne i metaliczne lub prekursorzy fazy metalicznej, co nie było dotychczas opisane w literaturze naukowej przedmiotu.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramika-metal, prekursorzy fazy metalicznej, formowanie z układów koloidalnych, cyfrowe przetwarzanie światła, druk 3D

Joanna Taisle