

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Rozprawa doktorska

mgr inż. Patryk WRZEŚNIEWSKI

**Rola mechanizmów deglomeracji nanorurek węglowych
w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu
z osnową magnezową**

Promotor:

prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska

Politechnika Śląska

Promotor pomocniczy:

dr inż. Paweł Ostachowski

Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie

Katowice, 2023 r.

STRESZCZENIE

Rola mechanizmów deaglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową

W pracy dokonano analizy możliwości deaglomeracji nanokomponentu - wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) w procesie wytwarzania kompozytów na osnowie magnezu, w postaci spieków i prętów kompozytowych otrzymanych ze spieków. Studium stanu zagadnienia wykazało, że kluczowym problemem w konsolidacji kompozytów zbrojonych nanokomponentami, w tym MWCNT, jest ich tendencja do aglomeracji. W celu ograniczenia tego problemu stosowane są rozwiązania bazujące na procesach technologicznych uwzględniających sonifikację i przeróbkę plastyczną. Nowym i dotychczas nieopisanym w literaturze rozwiązaniem jest możliwość zastosowania reakcji SHS oraz wyciskania z rewersyjną matrycą KOBO, jako skutecznych metod deaglomeracji nanokomponentów. Te zagadnienia stanowiły główną problematykę badań własnych.

Prace eksperymentalne obejmowały przygotowanie metodą sonifikacji w cieczy technologicznej mieszanin proszków mikroziarnistego Mg z nanostrukturalnymi, dwuskładnikowymi (Mg-MWCNT) oraz trójskładnikowymi (Mg-MWCNT-nanostrukturalny Si), a następnie ich konsolidację za pomocą spiekania pod ciśnieniem, w próżni. W odniesieniu do spieków Mg-MWCNT zastosowano dodatkowo wyciskanie z rewersyjną matrycą (metoda KOBO), która jest jedną z metod SPD. Podczas spiekania mieszanin Mg-MWCNT-(n)Si zachodziła silnie egzotermiczna reakcja Mg z Si i tworzył się krzemek Mg_2Si , który stanowił dodatkową fazę w kompozycie.

W celu określenia najkorzystniejszej procedury deaglomeracji nanokomponentów i tworzenia mieszanin proszków testowano kilka wariantów sonifikacji w cieczy technologicznej (alkoholu). Wykazano, że osobna deaglomeracja nanokomponentów, a następnie mieszanie ich z Mg jest najskuteczniejszą metodą otrzymywania uporządkowanych mieszanin proszków mikroziarnistego z nanoziarnistym.

Ze spiekanych mieszanin proszków składających się z proszku magnezu pokrytego mieszaniną MWCNT i (n)Si o udziałach MWCNT:(n)Si równych 1:2, 2:4 i 3:6 otrzymano kompozyty z wielofazowym szkieletem. W osnowie na bazie Mg powstał szkielet Mg_2Si -MWCNT-MgO-Mg oraz pojedyncze różnej wielkości cząstki Mg_2Si , w tym zawierające MWCNT. Intensywna reakcja SHS pomiędzy (n)Si a Mg sprzyjała deaglomeracji MWCNT.

Udział 6 vol.% (n)Si i 3 vol.% MWCNT w mieszaninie proszków na bazie magnezu spowodował dwukrotne zwiększenie twardości kompozytu w stosunku do referencyjnego spieku magnezowego. Ponadto stwierdzono zmniejszenie rozmiarów cząstek Mg_2Si wraz ze wzrostem udziału objętościowego MWCNT i (n)Si w mieszaninie. Wykazano obecność MWCNT zarówno w fazie Mg_2Si , jak i w szkielecie wielofazowym. Na podstawie badań kompozytu i izolatu metodami XRD i HREM nie stwierdzono degradacji chemicznej MWCNT i powstawania SiC, możliwych podczas syntezy typu SHS krzemku Mg_2Si .

Przeróbka plastyczna spieków Mg-MWCNT metodą KOBO bez wstępnego podgrzania wsadu i po podgrzaniu do $150^\circ C$ oraz materiałów referencyjnych pozwoliła na wytworzenie prętów o średnicy 8 mm. Pręty kompozytowe charakteryzowały się mniejszą porowatością w stosunku do materiałów wyciskanych z proszku Mg, a nagrzanie wsadu do $150^\circ C$ spowodowało dalsze jej obniżenie.

Badania wytrzymałościowe prętów kompozytowych wykazały ich zwiększoną sztywność i twardość w porównaniu do wszystkich referencyjnych prętów magnezowych i większą wytrzymałość w porównaniu do prętów na bazie proszku magnezu. Nie stwierdzono wzrostu wytrzymałości wraz ze wzrostem udziału objętościowego MWCNT w materiale. Zwiększenie temperatury wyciskania do $150^\circ C$ spowodowało wzrost właściwości wytrzymałościowych prętów kompozytowych i ich plastyczności.

Podczas mieszania Mg z MWCNT następowała wtórna kontrolowana aglomeracja MWCNT na powierzchni proszku Mg. W spiekany kompozycie powstał szkielet MWCNT/MgO, który pod wpływem KOBO ulegał transformacji. Oprócz wydłużenia komórek szkieletu, możliwa była jego segregacja na przekroju poprzecznym, zależna od warunków procesu. Ponadto MWCNT w wyniku wyciskania ulegały fragmentacji i ukierunkowaniu. Niewielka ilość MWCNT migrowała do osnowy metalowej pod wpływem płynięcia magnezu podczas odkształcenia plastycznego.

Zarówno obecność szkieletu MWCNT/MgO, jak i obecność MWCNT w osnowie MgO miały wpływ na efekty rekrytalizacji metalowej osnowy. Ziarno Mg było mniejsze niż w materiałach referencyjnych, a jego kształt determinowało sąsiedztwo MWCNT.