

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 Al_2O_3 ze względu na szeroko przebadany potencjał zastosowania jako materiał biomedycznych na panewki stawu biodrowego. W przypadku kompozytów piezoelektrycznych jako zbrojenie wybrano jodosiarczek antymonu (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 (μGC) 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 kalymetrii skaningowej (DSC) stwierdzono, że węgiel szklisty wpływa na proces krystalizacji polietylenu, a μ 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 μ GC oraz 4% dla μ GC.

W przypadku badań dotyczących kompozytów heterofazowych przygotowano próbki do badań metodą druku 3D. W przypadku kompozytów zawierających nano- Al_2O_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- Al_2O_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 μ GC jako zbrojenie i wynika on ze znaczącej poprawy przewodności elektrycznej matrycy polimerowej.

Glassy carbon (GC) is a material with a unique combination of properties. It has high hardness and chemical resistance like ceramic materials, while maintaining high thermal and electrical conductivity like typical carbon materials. Thanks to this, it is a material with great potential and now it is successfully used in electrochemistry for electrodes. In addition, its biomedical potential is being developed thanks to its biocompatibility. However, this material also has potential as reinforcement in composite materials. In recent years, scientific works have appeared on glassy carbon as reinforcement of materials based on metals, i.e., aluminium, magnesium, and copper. These works show that glassy carbon allows to obtain materials with good sliding properties while maintaining good strength. In addition, a works demonstrating the potential of glassy carbon in composites based on resins and thermoplastics can be found. In both cases, glassy carbon allows to improve tribological properties, while in the case of thermoplastics there are works showing an improvement in electrical properties. However, the potential of glassy carbon as a reinforcement for thermoplastics is still not sufficiently understood.

The aim of the study was to investigate the influence of glassy carbon on the properties of composites based on a thermoplastic material. For this purpose, high-density polyethylene (HDPE) was chosen as the matrix, which can be used as a material for tribological and microelectronics applications. The research focuses in particular on the influence of grain size on the properties of the HDPE matrix. The effect of glassy carbon on the properties of heterophase composites exhibiting desirable tribological and piezoelectric properties was also investigated. An additional aspect of the work was the study of materials made using the 3D printing method (Fused Deposition Modeling – FDM), due to the growing interest of the composite industry in HDPE filaments. Because of the above assumptions, the thesis was formulated that it is possible to make HDPE/GC composite filaments for FDM 3D printing and obtain prints with special tribological and piezoelectric properties. In the work as a reinforcement of composites for tribological applications, nano Al_2O_3 was chosen due to the widely researched potential of use as a biomedical material for the hip joint. For piezoelectric composites, antimony sulfide (SbSI) was chosen as the reinforcement due to its documented good connections with the polymer matrix.

The research part included three main elements: development of a procedure glassy carbon with two different grain sizes preparation, testing the impact of glassy carbon on the polymer matrix and investigate the properties of tribological and piezoelectric composites with the addition of glassy carbon. In the first part, by using high-energy milling, a glassy carbon powder with an average grain size $D_{4/3} = 5.17 \mu\text{m}$ was obtained, which was classified as micrometric (μGC) and glassy carbon powder with an average grain size $D_{4/3} = 0.58 \mu\text{m}$, which was classified as submicrometric ($\text{s}\mu\text{GC}$). Next, the influence of both fractions on the crystallization process and the grain size of the HDPE matrix was investigated. Using differential scanning calorimetry (DSC), glassy carbon was found to affect the crystallization process of polyethylene, and $\text{s}\mu\text{GC}$ significantly interferes with this process, constituting an obstacle for

polymer chains. Based on X-ray analysis of the structure, it was found that glassy carbon is a heterogeneous nucleus of the crystallization process of the tetragonal phase of polyethylene and leads to a reduction in the grain size of the polymer matrix. Mechanical tests have shown a significant increase in tensile strength for both types of reinforcement. Electrical studies were also carried out, which showed that glassy carbon improves the electrical conductivity of polyethylene and percolation threshold of 5% by volume for μ GC and 4% for μ GC were achieved.

In the case of research on heterophase composites, samples were prepared by 3D printing. In the case of composites containing nano- Al_2O_3 , tribological studies were carried out. It has been shown that the addition of glassy carbon allows the formation of carbon tribofilm allowing for self-lubrication during friction. Additionally, GC decreased wear rate in the case of composites containing nano- Al_2O_3 . No significant effect of grain size on the behaviour of tribological composites was found. Studies on piezoelectric composites containing SbSI have shown that the addition of glassy carbon significantly increases the voltage signal and the power generated. The largest increase was shown for a composite containing μ GC as reinforcement and is due to a significant improvement in the electrical conductivity of the polymer matrix.