

Prof. dr hab. inż. Lucyna Jaworska

Kraków, 27.09.2018

Wydział Metali Nieżelaznych

Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica

w Krakowie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej

mgr inż. Justyny Magdaleny Zygmuntowicz

pod tytułem

Kompozyty gradientowe Al_2O_3 -Ni otrzymywane metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych

Uwagi ogólne

Praca doktorska magister inż. Justyny Magdaleny Zygmuntowicz powstała na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Promotor pracy Pani profesor **Katarzyna Konopka** jest cenioną specjalistką w dziedzinie wytwarzania materiałów kompozytowych. Większa część realizowanych przez Nią prac jest ukierunkowana na określenie korelacji pomiędzy metodami wytwarzania, a budową kompozytów ceramika-metal oraz ich właściwościami. W tym właśnie obszarze badawczym została ulokowana praca Doktorantki. Przedmiotem badań Pani Zygmuntowicz jest kompozyt z gradientem stężenia cząstek drugiej fazy, w przypadku omawianej rozprawy, niklu, osnowę stanowi tlenek glinu. Materiały z gradientem składu fazowego i właściwości, coraz częściej znajdują zastosowanie w wyrobach komercyjnych. Przykładem takiego materiału mogą być materiały narzędziowe z otrzymywane z węglików i kobaltu. Jest to ciekawy temat, w dużej części prac będący przedmiotem badań podstawowych. Najważniejszym zagadnieniem technologicznym dla materiałów gradientowych jest formowanie mikrostruktury gradientowej. Stosuje się wiele

metod formowania, które pozwalają wytwarzać mikrostruktury objętościowe jak i cienkie warstwy gradientowe, których jest obecnie znacznie więcej i znajdują szersze zastosowanie w wyrobach. Formowanie szczególnie materiałów z gradientem w dużej objętości, sprawia problemy głównie z uwagi na powtarzalność gradientu faz. Wytwarzanie materiałów gradientowych jest bardzo uzasadnione z uwagi na możliwość optymalnego wykorzystania materiałów, co wyraźnie wskazuje na korzyści ekonomiczne, jak i możliwość unikania łączenia materiałów drogą spajania, co generuje wiele problemów w procesie wytwarzania, na przykład duże różnice współczynników rozszerzalności cieplnej na granicach faz i temu podobne.

Praca ma charakter naukowy, połączony z bardzo ważnymi zagadnieniami o charakterze technologicznym. Jako metodę wytwarzania kompozytów Al_2O_3 z gradientem faz doktorantka wybrała metodę odlewania odśrodkowego mas lejnych.

W zakresie badań naukowych Doktorantka skoncentrowała się na badaniach dotyczących kontrolowanego rozmieszczenia cząstek metalu w osnowie ceramicznej i pokazaniu wpływu różnicy wielkości cząstek metalu na mikrostrukturę i właściwości otrzymanych kompozytów. W zakresie technologicznym Doktorantka stworzyła podstawy projektowania i technologii wytwarzania gradientowych kompozytów ceramika-metal metoda odlewania odśrodkowego mas lejnych. W pracy, do wytworzenia kompozytów ceramika – metal z gradientem rozmieszczenia cząstek metalu, zastosowano nowo opracowaną na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej metodę odlewania odśrodkowego mas lejnych. Metoda ta łączy dwie dotychczasowe koncepcje kształtowania mikrostruktury materiałów gradientowych, pierwszą formowania materiałów za pomocą siły odśrodkowej z drugą koncepcją polegającą na klasycznym odlewaniu z gęstwy.

Doktorantka za cel pracy przyjęła wytworzenie kompozytów Al_2O_3 -Ni z gradientem cząstek niklu metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych, zbadanie relacji pomiędzy właściwościami mas lejnych, parametrami procesu odlewania odśrodkowego, a gradientowym rozmieszczeniem fazy metalicznej w próbkach odlewanych odśrodkowo oraz określenie wybranych właściwości kompozytów.

W pracy Doktorantka potwierdziła następującą tezę badawczą:
Zastosowanie form porowatych w metodzie odlewania odśrodkowego mas lejnych prowadzi do uzyskania struktury gradientowej kompozytów ceramika-metal. Korelacja parametrów technologicznych kształtuje mikrostrukturę gradientową.

Magister inż. Justyna Magdalena Zygmuntowicz przeprowadziła badania w następującym zakresie:

- badań wpływu udziału masy leejnej oraz wielkości cząstek wyjściowych proszków na właściwości zawiesin kompozytowych,
- określenia zależności pomiędzy właściwościami masy leejnej, parametrami procesu odlewania, a uzyskaną mikrostrukturą kompozytów
- określenia możliwości wpływania na skład fazowy kompozytu w procesie jego spiekania,
- analizy właściwości fizycznych, mechanicznych spieków,
- analizy makro- i mikrostruktury spieków,
- określenia relacji pomiędzy parametrami technologicznymi metody, a uzyskiwanym gradientem.

W świetle poczynionych uwag wstępnych recenzentka wyraża pogląd, że zarówno temat pracy doktorskiej magister inż. Justyny Magdaleny Zygmuntowicz jak i zakres pracy należy ocenić bardzo wysoko. Praca pod tym względem spełnia wymagania przyjęte w obszarze Inżynierii Materiałowej.

Charakterystyka rozprawy

Rozprawa zredagowana jest w poprawnie, zgodnie z zasadami ogólnie przyjętymi dla tego typu opracowań, tzn. zawiera aktualny stan wiedzy na temat funkcjonalnych materiałów gradientowych i metod ich wytwarzania i wynikający z tego opracowania cel badań. Następnie w pracy znajduje się opis metodyki badawczej, wyniki dyskusja z badań własnych, podsumowanie, wnioski i zestawienie literatury. Autorka wykorzystała 162 pozycje bibliograficzne cytowane w rozprawie. Cytowana literatura, obejmuje okres ostatnich 25-lat (z wyjątkiem kilku starszych pozycji) i świadczy o dobrym rozpoznaniu tematu rozprawy przez Doktorantkę. Ostatni rozdział stanowi spis publikacji z udziałem autorki powiązanych z tematyką rozprawy.

Szczegółowa charakterystyka rozprawy

Recenzowaną rozprawę rozpoczyna wstęp do problematyki badań z uzasadnieniem aktualności i innowacyjności podjętej tematyki. Doktorantka w części literaturowej przedstawiła ogólną koncepcję funkcjonalnych materiałów gradientowych, czynniki

determinujące powstawanie gradientu, klasyfikacje tego typu materiałów, korzyści ekonomiczne wynikające z zastosowania, kilka przykładów potencjalnych zastosowań oraz scharakteryzowała liczne metody wytwarzania materiałów gradientowych.

Następnie przedstawiła cel, tezę i zakres planowanych badań. Kolejny podrozdział zawiera informacje związane z metodyką badawczą. Pierwsza część opisu metodyki badawczej dotyczy przygotowania mas lejnych, pomiarów potencjału zeta, wielkości cząstek i właściwości reologicznych mas lejnych. Następny podrozdział opisuje badania termograwimetryczne, dylatomeryczne oraz pomiary gęstości zaformowanych proszków. Kolejny podrozdział dotyczy opisu metodyki badań spieków, począwszy od gęstości, porowatości, poprzez skład fazowy, mikrostrukturę, twardość i wyznaczenie odporności na kruche pękanie metodą wgłębnikową oraz analizę stereologiczną mikrostruktury kompozytów.

W pierwszych podrozdziałach części doświadczalnej rozprawy Doktorantka przedstawiła technologię wytwarzania kompozytów ceramika-metal z gradientem stężenia fazy metalicznej techniką odlewania odśrodkowego mas lejnych. Następnie Autorka rozprawy skoncentrowała się na optymalizacji składu mas lejnych w celu otrzymania stabilnej zawiesiny $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, o niskiej lepkości. Badania obejmowały dobór ilości upłynniaczy, określenie skłonności do sedymentacji masy lejnej oraz określenie stężenia fazy stałej i wpływu udziału tej fazy na lepkość mas lejnych. Badania realizowano dla dwóch wielkości proszku niklu (średniej wielkości cząstek $3\ \mu\text{m}$ i $8,5\ \mu\text{m}$). Fazę ceramiczną stanowił proszek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ firmy Tamei Chemicals, o średniej wielkości cząstek wynoszącej $0,1\ \mu\text{m}$, (wg. Informacji o proszku pochodzących od producenta). Bardzo ciekawą część pracy stanowią badania rodzaju form gipsowych na uzyskany gradient mikrostruktury kompozytów. Na podstawie tych badań potwierdzono znaczący wpływ rodzaju zastosowanych form gipsowych i stwierdzono, że zastosowanie suchej formy gipsowej skraca czas trwania procesu w stosunku do form nasączonych wodą. W tej części badań określono wpływ prędkości obrotowych procesu odlewania odśrodkowego na uzyskany gradient mikrostruktury kompozytów. Na podstawie analizy wpływu poszczególnych parametrów technologicznych oraz materiałowych dokonano wyboru najkorzystniejszych parametrów wytwarzania kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$, metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla próbek wytwarzanych z masy lejnej zawierającej 50% obj. fazy stałej w tym 10% obj. Ni, przy prędkości obrotowej 1200 obr/min, w temperaturze 25°C przez 90 minut. Masa lejna zawierała 0,1% mas. wodorocytrynianu diamonu oraz 0,3% mas. kwasu cytrynowego. Kształtki spiekano w 1400°C , w czasie 2 godzin. Parametry spiekania

określono na podstawie badań termogravimetrycznych i dylatometrycznych. Przeprowadzono badania składu fazowego, mikrostruktury, określono kształt i wielkość cząstek fazy niklowej oraz za pomocą analizy stereologicznej scharakteryzowano gradient stężenia fazy metalicznej. Dla spieków określono gęstości, twardości, odporności na kruche pękanie.

Tak duży zakres badań świadczy o solidnym przygotowaniu merytorycznym do realizacji tego trudnego i złożonego tematu. Świadczy to również o dużej wiedzy Autorki pracy doktorskiej, w zakresie znajomości metod badawczych stosowanych w inżynierii chemicznej i materiałowej.

Praca zawiera podsumowanie oraz wnioski. Rozdziały te mają zarówno charakter wskazówek technologicznych, jak i przedstawiają ocenę potencjału otrzymanych materiałów do otrzymywania innych kompozytów.

W części literaturowej oraz w opisie metodyki badawczej i części doświadczalnej recenzentka dopatrzyła się kilku niezręczności gramatycznych i nomenklaturowych. Błędy te o małym znaczeniu, najczęściej polegają na niedokończeniu zdania. Na przykład na stronie numer 44 znajduje się zdanie: „Do najistotniejszych przekształceń należały: przekształcenia obrazu pod względem barwy i kontrastu, otwieranie, zamykanie, dylatacja i erozja [117,120]”, pytanie tylko czego i w jaki sposób? W opisie metodyki badawczej w rozdziałach 4.1.2.3 i 4.1.3 wprowadzono dwukrotnie te same zależności (2) i (4) dla pomiaru gęstości pozornej oraz (3) i (6) dla pomiaru gęstości względnej. Na stronie 50 stwierdzono, że każdorazowo parametry procesu technologicznego były dobierane doświadczalnie. Zdanie dotyczy mieszania mas w homogenizatorze, tylko jakie były kryteria oceny tego doboru? Niepotrzebnie zmieniano oznaczenia stref gradientu, na stronie 82 i 84 występuje „a, b, c i d” natomiast na rys. 37 pojawiły się 3 strefy I, II, III, a obszar „c” z rysunku 35 znika bezpowrotnie z rys. 36.

W części doświadczalnej rozprawy Recenzentka dopatrzyła się następujących nieścisłości:

- Na stronie 61 opisano zjawisko tiksotropii, jednak brakuje w tym miejscu pracy powiązania z przedmiotem badań. Co wynika z faktu że badane zawiesiny były cieczami rozrzedzanymi ścinaniem, o nieznacznym charakterze tiksotropowym?

- uważam, że zdanie ze strony 90: „...ruch cząstek metalu w masie leejnej pod wpływem działania siły odśrodkowej może być opisany przez prawo Stokesa” jest zbyt dużym uproszczeniem. Prawo Stokesa jest podstawowym prawem w nauce inżynierii chemicznej i procesowej, w zakresie procesów sedymentacji. Prawo Stokesa z dużym przybliżeniem opisuje opadanie pojedynczej cząstki w zakresie laminarnego (uwarstwionego) ruchu. W przypadku zawiesiny, gdzie w cieczy dyspersyjnej opada znaczna liczba cząstek ciała stałego nie da się zaniedbać wzajemnego oddziaływania cząstek i jeszcze innych zjawisk (np. oddziaływania ścian, tworzenia chmur, itp.) stąd pojawiło się wiele poprawek do formuły Stoksa, autorstwa wielu naukowców. Doktorantka wskazuje na swoje publikacje z tego zakresu, ale w tej rozprawie brakuje uzasadnienia dla wniosków przedstawianych dla rozkładu fazy metalicznej w kompozycie gradientowym, prezentowanym na rys. 39.
- Brakuje wytłumaczenia, co może spowodować powstanie fazy spinelowej NiAl_2O_4 ?

Te drobne uwagi jednak nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy.

Ocena rozprawy

W opinii recenzentki praca magister inżynier Justyny Magdaleny Zygmuntowicz jest napisana poprawnie, uporządkowana oraz przeprowadzona prawidłowo od strony eksperymentalnej. Najsilniejszą stroną pracy jest część o charakterze technologicznym. Doktorantka otrzymała oryginalne kompozyty o dużym potencjale aplikacyjnym z możliwością przeniesienia tej metody wytwarzania na inne materiały gradientowe.

Podsumowując mogę stwierdzić, że postawiony cel pracy został zrealizowany, a teza potwierdzona. Podkreślić należy, że Autorka w sposób prawidłowy sformułowała problem naukowy i przedstawiła jego rozwiązanie. Przyjęty sposób postępowania wskazuje na dużą wiedzę Autorki w zakresie chemii, wytwarzania materiałów z gradientem składu fazowego i gradientem właściwości, fizykochemii ciała stałego, metod badań właściwości materiałów oraz zasad projektowania materiałów inżynierskich.

Opinia końcowa

Recenzowaną pracę oceniam bardzo wysoko. Doktorantka potwierdziła znajomość podjętej tematyki, a także godne są podkreślenia umiejętności w zakresie prowadzenia eksperymentów i wyciągania wniosków.

Na podstawie przeprowadzonej analizy pracy doktorskiej pod tytułem "Kompozyty gradientowe Al₂O₃-Ni otrzymywane metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych" przedłożonej przez magister inżynier Justynę Magdalenę Zygmuntowicz wyrażam opinię, że spełnia ona wymagania ustawy z dnia 27 lipca 2005 roku „Prawo o Szkolnictwie Wyższym” oraz ustawy z dnia 18 marca 2011 o zmianie ustawy „Prawo o Szkolnictwie Wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw”. W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Magdaleny Zygmuntowicz do publicznej obrony.

L. J. J. J. J.