

Rzeszów, dn. 10.10.2018

Dr hab. inż. Marek Potoczek, prof. PRz
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Magdaleny Zygmuntowicz pt.: „Kompozyty gradientowe Al₂O₃-Ni otrzymywane metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych”

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowi pismo Prodziekana ds. Nauki Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej dr hab. inż. Jerzego Roberta Sobieckiego, prof. PW z dnia 30.08.2018 informujące o powołaniu mnie przez Radę Wydziału Inżynierii Materiałowej PW na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Justyny Magdaleny Zygmuntowicz pt.: „Kompozyty gradientowe Al₂O₃-Ni otrzymywane metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych”.

2. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Justyny Magdaleny Zygmuntowicz która była realizowana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej przy współpracy z Wydziałem Chemicznym tej samej Uczelni. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Katarzyna Konopka z Wydziału Inżynierii Materiałowej PW. Rozprawa liczy 155 stron, w tym 72 rysunki i 23 tabele. Liczba cytowanych pozycji bibliograficznych wynosi 162.

3. Ocena trafności podjęcia tematu, sformułowania celu, zakresu oraz układu pracy

Obecnie wśród kompozytów szczególne miejsce zajmują funkcjonalne materiały gradientowe (ang. *Functionally Graded Materials*). Cechą charakterystyczną tych materiałów jest ciągła zmiana stężenia różnych składników, co umożliwia wzdłuż co najmniej jednego określonego kierunku, uzyskiwanie w sposób zamierzony ciągłej zmiany właściwości

użytkowych lub /i funkcjonalnych. W grupie tej znajdują się m.in. kompozyty ceramika-metal charakteryzujące się podwyższoną odpornością na pękanie w porównaniu do monolitycznej ceramiki przy zachowaniu wysokiej twardości oraz odporności termicznej i chemicznej materiału osnowy. Obecnie istnieje wiele metod wytwarzania kompozytów gradientowych ceramika-metal, np.: chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD), elektroosadzanie, metody prasowania, samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa (SHS), metody odlewania z mas lejnych. Wśród ww. metod za najbardziej ekonomiczne uważane są metody odlewania z mas lejnych gdyż nie wymagają drogiej aparatury, a z drugiej strony na poziomie koloidalnym umożliwiają kontrolę rozmieszczenia składników. Ze względu na wagę omawianego zagadnienia, problematyka ta znajduje się obecnie w centrum zainteresowania wielu ośrodków badawczych i rozwojowych na świecie. Wybór tematu opiniowanej rozprawy doktorskiej należy więc uznać za w pełni prawidłowy.

Celem opiniowanej rozprawy doktorskiej było wytworzenie kompozytów Al_2O_3 -Ni z gradientem cząstek niklu metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych. W ramach pracy zbadane zostały relacje pomiędzy właściwościami mas lejnych, parametrami procesu odlewania odśrodkowego a gradientem rozmieszczenia fazy metalicznej w kompozytach oraz określone zostały wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytów.

Do realizacji tak postawionego celu Doktorantka jako składnik ceramiczny do wytworzenia gradientowego kompozytu wybrała α - Al_2O_3 (korund), a jako składnik metaliczny – nikiel. Mianowicie, korund jest najbardziej rozpowszechnionym materiałem tlenkowym ceramiki specjalnej m.in. ze względu na dużą twardość, dobre parametry wytrzymałości mechanicznej, obojętność chemiczną, a w porównaniu z innymi materiałami ceramiki specjalnej jest tani. Stąd, jego obszerne zastosowanie począwszy od izolatorów świec zapłonowych a skończywszy na quasi-inertnych biomateriałach. Z drugiej strony, nikiel jest m.in. podstawowym metalem bazowym superstopów. Tego typu kompozyty ceramika-metal mogą pracować jako np. łopatki turbin czy rury do transportu gorących i agresywnych gazów lub cieczy. Natomiast jako metodę formowania Doktorantka wybrała metodę odlewania odśrodkowego mas lejnych. Zaletą tej metody jest wymieszanie składników na poziomie koloidalnym, a przez odpowiednie sterowanie procesem kontrola gradientu stężenia komponentów.

W ocenie recenzenta zarówno dobór materiałów jak i dobór metody wytwarzania został wykonany prawidłowo i świadczy o dogłębnej analizie stanu wiedzy.

Doktoranta przyjęła szeroki zakres badań, który obejmował:

- a. zbadanie wpływu udziału składników masy leejnej oraz rozmiaru cząstek wyjściowych proszków na właściwości zawiesin kompozytowych,
- b. określenie zależności pomiędzy właściwościami masy leejnej, parametrami procesu odlewania odśrodkowego a uzyskaną mikrostrukturą kompozytów,
- c. określenie możliwości wpływania na skład fazowy kompozytu w procesie jego spiekania,
- d. analizę wybranych właściwości fizycznych kompozytów,
- e. opis makroskopowy i mikroskopowy kompozytów,
- f. określenie wybranych właściwości mechanicznych spieków wzdłuż kierunku gradientu struktury próbki (twardość i K_{IC}),
- g. opisanie relacji pomiędzy parametrami technologicznymi metody a uzyskiwanym gradientem.

Rozprawa tradycyjnie podzielona została na część literaturową oraz część eksperymentalną. Część literaturowa poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, wstępem, a po przedstawieniu dotychczasowego stanu wiedzy Doktorantka dokonuje krytycznego posumowania, z którego wynika jasno cel, teza i zakres pracy. W części eksperymentalnej Doktorantka szczegółowo opisała materiały i zastosowaną metodykę badań oraz wyniki badań własnych wraz z ich dyskusją, podsumowaniem i wnioskami. Spis literatury zawiera 162 pozycje literaturowych, z których pewną część stanowi literatura podstawowa związana z szeroko rozumianą tematyką wytwarzania kompozytów gradientowych. Nie zabrakło w nim także najnowszych pozycji literaturowych związanych z przedmiotem rozprawy. Monografię kończy spis 16-tu publikacji z udziałem Autorki związanych z tematyką rozprawy.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Na początku części literaturowej Autorka przedstawiła najbardziej istotne informacje na temat funkcjonalnych materiałów gradientowych. W szczególności podkreśliła znaczenie poznania zależności pomiędzy parametrami procesu wytwarzania a kształtowanym w tym procesie gradientem rozmieszczenia cząstek metalu w kompozycie. Zwróciła też uwagę na aspekt ekonomiczny procesu wytwarzania. W dalszej części Doktorantka dokonała analizy metod wytwarzania kompozytów gradientowych w aspekcie ich zalet oraz ograniczeń, które skłaniają naukowców do poszukiwania alternatywnych metod. Techniki te powinny ulepszyć

jakość materiału, obniżyć energochłonność procesu technologicznego, a jednocześnie umożliwić uzyskanie gotowego wyrobu, który nie jest możliwy do uzyskania tradycyjnymi metodami. Pod koniec części literaturowej Doktorantka dokonała krytycznego podsumowania części literaturowej, na podstawie którego sformułowała cel, tezę i zakres pracy.

Oceniając całość kształtu części literaturowej rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że dobór materiału w tej części pracy został przeprowadzony właściwie, a sposób jej przedstawienia oceniam jako bardzo klarowny i jasny. Opracowanie literaturowe zawiera najistotniejsze informacje, które pozwalają umieścić tematykę pracy na tle aktualnego stanu wiedzy.

Część doświadczalna rozprawy zawiera bardzo obszerne wyniki badań własnych Autorki nad opracowaniem warunków formowania kompozytów oraz wpływem czynników technologicznych i materiałowych na efektywność procesu wytwarzania kompozytów metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych. Wspomniana metoda charakteryzuje się prostą konstrukcją aparatury i ekonomicznością procesu technologicznego, ale wymaga bardzo dobrej znajomości chemii koloidów i właściwości reologicznych mas lejnych. Dlatego też, podstawowym warunkiem zastosowania techniki odlewania odśrodkowego jest uzyskanie stabilnej zawiesiny, gdyż tylko wtedy możliwe jest uzyskanie struktury gradientowej. W związku z tym, na początku części doświadczalnej Autorka wiele wysiłku i uwagi poświęciła badaniom nad opracowaniem optymalnego składu mas lejnych pozwalającego wytworzyć stabilną zawiesinę $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ o niskiej lepkości. Przeprowadzone badania obejmowały: dobór ilości upłynniaczy, określenie skłonności do sedymentacji masy lejnej oraz określenia wpływu stężenia fazy stałej na właściwości masy lejnej. W celu określenia tych parametrów Doktorantka wykonała badania elektrokinetyczne mas kompozytowych oraz badania reologiczne, które obejmowały właściwości lepkosprężyste mas lejnych o różnym stężeniu fazy stałej oraz o różnej wielkości cząstek niklu, a także zmianę lepkości i naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania. Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorantka wytypowała najbardziej korzystne składy zawiesin do odlewania odśrodkowego. W kolejnym etapie badań Doktorantka skupiła się na określeniu wpływu czynników technologicznych i materiałowych na efektywność wytwarzania kompozytów. Wykazała, że zastosowanie porowatych form gipsowych w metodzie odlewania odśrodkowego prowadzi do kontrolowanego uzyskania struktury gradientowej kompozytów ceramika-metal, a porowatość formy lub nasączenie formy wodą ma wpływ na wysokość strefy rozmieszczenia fazy metalicznej w kompozycie. Doktorantka wykazała też, że na uzyskany gradient mają wpływ takie czynniki jak wielkości cząstek fazy metalicznej, zawartość fazy stałej w masie

lejnej, a także zastosowana w odlewaniu odśrodkowym prędkość obrotowa. Na podstawie badań dylatometrycznych dobrała właściwy program spiekania. Kolejnym godnym odnotowania osiągnięciem Autorki było skorelowanie warunków procesu technologicznego z właściwościami kompozytów w stanie surowym oraz w postaci gotowych spieków. Na podstawie obserwacji makroskopowych i mikroskopowych stwierdzono, że kompozyty charakteryzowały się trójstrefową budową. Przyjmując umownie wewnętrzną część spieku jako strefę I, stwierdzono, że zawiera ona głównie cząstki Al_2O_3 , strefa II cechowała się zwiększonym udziałem cząstek fazy metalicznej niż jej średni udział w kompozycie, natomiast strefa III charakteryzowała się stężeniem metalu o takiej samej wartości jak w masie wyjściowej do wytwarzania kompozytów. Stwierdzono także gradientowe przejście między strefą bogatą w nikiel a strefą wolną od cząstek niklu. Zmianę stężenia Ni w tych strefach Doktorantka bardzo dobrze skorelowała z warunkami wytwarzania kompozytu. Na zakończenie części doświadczalnej Doktorantka wykazała, że właściwości lokalne kompozytu, mierzone wzdłuż gradientu struktury, zależały od zawartości cząstek niklu i zmieniały się odpowiednio w poszczególnych strefach. Wzrost stężenia niklu w poszczególnych strefach prowadził do zmniejszania twardości i podwyższania odporności na kruche pękanie.

Wyniki zawarte w rozprawie są dobrze opracowane i udokumentowane, zawierają szereg interesujących i ważnych informacji, zarówno z naukowego, jak i technologiczno-aplikacyjnego punktu widzenia. Oceniając część doświadczalną rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że wykonane zostały badania, które pozwalają na wyciągnięcie głównych i dobrze udokumentowanych wniosków. Wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone bardzo starannie i prawidłowo, a interpretacja wyników nie budzi wątpliwości recenzenta.

Autorka rozprawy nie ustrzegła się jednak kilku drobnych nieścisłości lub pomyłek, które zostały wypunktowane w następnym podrozdziale.

5. Uwagi i pytania do Doktorantki

- 5.1. Zdaniem recenzenta w opisie części literaturowej zabrakło uzasadnienia dlaczego Doktorantka wybrała do badań właśnie układ Al_2O_3 -Ni, tym bardziej, że materiał ten jest wymieniony w tytule rozprawy.
- 5.2. Ze względu na dużą ilość badanych parametrów procesu wytwarzania kształtujących mikrostrukturę kompozytów gradientowych można było uzupełnić plan badań o

schemat graficzny wraz z zaznaczeniem ww. parametrów wytwarzania – np.: rozbudowanie rysunku 11 (str. 49) o badane parametry procesu wytwarzania.

5.3. W rozdziale 4 „Metodyka badawcza” (str. 38) Autorka jak najbardziej poprawnie określiła gęstość kompozytu w stanie surowym na podstawie gęstości rzeczywistych komponentów wyznaczonych w piknometrze helowym. Jednak razi określenie „gęstość teoretyczna wyznaczona z metody mieszanin”, należałoby to zastąpić terminem „gęstość wyliczona na podstawie metody mieszanin”, gdyż gęstość teoretyczna, zwana też gęstością rentgenograficzną lub krystalograficzną dotyczy monokryształów.

5.4. W rodz.5, w tabeli 20 (str. 117) termin „porowatość” (kolumna 5) powinien być bardziej precyzyjny, należało użyć określenia „porowatość otwarta”.

5.5. Zauważono też, kilka drobnych błędów o charakterze literówek lub pomyłek wyrazowych, które zdaniem recenzenta są niemożliwe do uniknięcia przy redagowaniu obszernych prac, ale z obowiązku recenzowania muszą je wymienić:

- str. 29: „samopostępująca syntezy wysokotemperaturowa metoda”,
- str. 74: „właściwości sprężyste układu dominują nad właściwościami sprężystymi”,
- str. 126: „tlenek glinu i niklu” (chodzi o metaliczny nikiel, a nie jego tlenek, co jak najbardziej poprawnie wynika z kontekstu dalszych zdań).

Recenzent jednak zaznacza, że powyższe uwagi mają charakter polemiczny i nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

6. Najważniejsze osiągnięcia pracy

Do głównych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Justyny Zygmuntowicz należy zaliczyć:

- 6.1. Opracowanie ekologicznej i jednocześnie ekonomicznej metody wytwarzania kompozytów gradientowych ceramika-metal polegającej na odlewaniu odśrodkowym mas lejnych, a także skorelowanie cech mikrostruktury kompozytu z warunkami wytwarzania.
- 6.2. Aplikacyjny charakter pracy.
- 6.3. Zrealizowanie trudnego i czasochłonnego celu pracy.
- 6.4. Obszerna i jednocześnie bardzo dobrze udokumentowana część doświadczalna.
- 6.5. Znaczny dorobek publikacyjny związany z tematyką rozprawy – 16 publikacji.

7. Wniosek końcowy

Recenzent pragnie z naciskiem podkreślić, że bardzo wysoko ocenia omawianą rozprawę doktorską. Zawiera ona cenne informacje na temat kompozytów gradientowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ wytwarzanych metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych, a także na temat wyjaśnienia korelacji pomiędzy parametrami wytwarzania a mikrostrukturą kompozytów. Przedstawione wyniki badań mają także duże znaczenie aplikacyjne. Nie bez znaczenia jest duży dorobek naukowy Doktorantki związany z tematyką rozprawy: 16 publikacji, z czego 11 w czasopiśmie należących do listy JRC i 5 publikacji w czasopiśmie spoza listy JRC, a także jedno zgłoszenie patentowe i udział w dwóch projektach badawczych, z czego kierownictwo w jednym (Preludium 12). Reasumując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa Pani mgr inż. Justyny Zygmuntowicz pt.: „Kompozyty gradientowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ otrzymywane metodą odlewania odśrodkowego mas lejnych” spełnia wszystkie warunki stawiane przez art.12-ty „Ustawy o stopniach i tytułach naukowych” (Dziennik Ustaw z dn. 14.03.2003 wraz z późniejszymi zmianami), wnoszę więc do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Justyny Zygmuntowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na walory naukowe i technologiczne rozprawy, jej kompleksowy a zarazem praktyczny charakter, dobrze przemyślaną i prawidłowo zastosowaną metodykę badań, pogłębioną dyskusję otrzymanych wyników, a także znaczny dorobek naukowy (16 publikacji i jedno zgłoszenie patentowe) wnoszę do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o jej wyróżnienie.

