

Prof. dr hab. inż. Jan Dorosz
Politechnika Białostocka
Wydział Elektryczny

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Cygana pt. „Kompozyty korundowe z grafenową fazą umacniającą”

Rozprawa doktorska mgr Tomasza Cygana pt. „Kompozyty korundowe z grafenową fazą umacniającą” poświęcona jest opracowaniu podstaw technologii wytwarzania kompozytów na osnowie tlenku glinu z dodatkiem grafenowych faz umacniających. Licząca 113 stron, staranna edytorsko praca jest podzielona na 3 zasadnicze, logicznie następujące po sobie części: literaturową (rozdziały 1 – 8), cel i hipotezy pracy oraz doświadczalną (rozdziały 9 – 13). Zawierają one, poprzedzoną streszczeniem, analizę stanu wiedzy oraz wyniki badań własnych (rozdziały 5-8). Układ pracy jest poprawny - pozwala na jednoznaczną ocenę osiągnięć jej Autora.

Tworzywa ceramiczne, ze względu na swoje unikalne właściwości (jak np.: wysoka twardość, odporność chemiczna, odporność na ścieranie, stabilność parametrów mechanicznych w szerokim zakresie temperatur) znajdują zastosowania jako materiały konstrukcyjne czy narzędziowe w wielu gałęziach przemysłu, biomedycyny, nauki. Ich dalsze zastosowania są ograniczone wadami tych materiałów (pory, mikropęknięcia) generowane głównie w procesach technologicznych ich wytwarzania. W celu eliminacji tych wad (lub też ich ograniczenia) konieczne jest poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych prowadzących do poszerzenia obszarów zastosowań ceramiki. Jednym z kierunków są badania nad wielofazowymi kompozytami ceramicznymi na osnowie tlenku glinu z grafenowymi fazami umacniającymi, którym poświęcona jest recenzowana rozprawa. Podjęcie tej tematyki jako problemu naukowego jest jak najbardziej uzasadnione i godne rozprawy doktorskiej. Uważam, że zagadnienia naukowe będące przedmiotem tej pracy są aktualne zarówno z naukowego jak i z może nawet więcej, z praktycznego punktu widzenia.

W pierwszej części rozprawy (nazwanej „literaturową”) Autor dokonał analizy aktualnego stanu wiedzy w oparciu o obszerną literaturę, obejmującą 197 pozycji (w tym 9, to współautorskie publikacje Autora w których 4-krotnie jest On pierwszym autorem) co pozwala twierdzić, że dysponuje On wymaganą wiedzą przedmiotu.

Przedmiotem rozprawy jest rozwiązanie oryginalnego zagadnienia naukowego, polegającego na:

1. Opracowaniu procesu technologicznego wytwarzania tlenku grafenu oraz płatkowego grafenu z powłoką niklowo-fosforową.
2. Opracowaniu procesu technologicznego wytwarzania kompozytów o różnych składach mieszanek kompozytowych z wykorzystaniem metody metalurgii proszków.
3. Wytworzeniu kompozytów na osnowie tlenku glinu z dodatkiem grafenu wielowarstwowego, tlenku grafenu oraz grafenu z powłoką niklowo-fosforową z zastosowaniem zmodyfikowanej metody Hummers'a
4. Charakteryzacji wytworzonych materiałów kompozytowych.
5. Analizie otrzymanych wyników i przedstawieniu wynikających z niej wniosków.

W pierwszej części („literaturowej”) recenzowanej pracy mgr Tomasz Cygan scharakteryzował kompozyty ceramiczne. Podał definicje je opisujące oraz ich klasyfikację. Zwrócił szczególną uwagę na kruchość materiałów ceramicznych – parametr, który głównie ogranicza możliwości ich zastosowań. Przedstawił znane trzy modele dekohezji materiału umożliwiające analizę mechaniczną zjawiska pęknięcia. Dokonał ich analizy i wskazał na najbardziej prawdopodobny, stosowany do analizy pęknięcia tworzyw ceramicznych (model I – rys.1). Podał dla tego modelu krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{IC} charakteryzujący maksymalne pole naprężeń pobliżu pęknięcia wskazujący na odporność materiału na kruche pęknięcie. Autor krytycznie ocenił metodę wgłębnikową (na bazie pomiaru twardości Vickersa) najczęściej stosowaną do wyznaczania współczynnika intensywności naprężeń – wskazał na problemy związane z tym pomiarem, przez co otrzymany wynik nie może być interpretowany jako wartość bezwzględna odporności materiału na pęknięcie. Jako główną przyczynę niskiej odporności na kruche pęknięcie materiałów ceramicznych słusznie podał Autor defekty mikrostrukturalne wynikające z niedoskonałości procesu technologicznego a także naprężenia cieplne, przemiany fazowe, szoki termiczne. Jako metodę poprawy tego stanu rzeczy wskazał na konieczność badań nad kompozytami ceramicznymi. Z tego względu dokonał przeglądu metod pozwalających na poprawę odporności na kruche pęknięcie kompozytów ceramicznych.

Logicznym następstwem powyższego jest punkt 4 rozprawy w którym mgr Tomasz Cygan przedstawił metody poprawy odporności przedmiotowych materiałów na kruche pęknięcie. Scharakteryzował główne mechanizmy zachodzące w kompozytach na osnowie ceramicznej jak: odchylenie pęknięć, przemiana fazowa, mostkowanie pęknięć, mechanizm dyslokacyjny (istotny w wysokich temperaturach). Ponadto zwrócił uwagę na możliwość poprawy odporności na kruche pęknięcie poprzez utworzenie w materiale sieci mikropęknięć, które lokalnie zaburzają jego spójność. Wskutek tego materiał w określonym zakresie poddaje się działaniu zewnętrznych obciążeń. Wyszczególnił też główne czynniki pozwalające tworzyć sieci

mikropęknięć w tworzywach ceramicznych jak: zachodzący podczas chłodzenia wzrost objętości wtrąceń, transformacja fazowa cząstek, różnica współczynników rozszerzalności cieplnej ziaren o różnym składzie fazowym lub różną orientację anizotropowych ziaren w materiale jednofazowym. Omówił także proces dekohezji laminatu.

Szczególne uwagę poświęcił Autor właściwościom tlenku glinu i metodom wytwarzania oraz zastosowaniom kompozytów na jego podstawie (pkt. 5), co ściśle wiąże się z tematem rozprawy.

Podobnie, w punkcie 6 scharakteryzował grafen i jego pochodne pod kątem ich zastosowania jako faz umacniających kompozytów ceramicznych. Mgr Tomasz Cygan, mając na względzie wykorzystanie wyników jego badań w praktyce ocenił aktualne osiągnięcia w zakresie wytwarzania ceramiki narzędziowej na podstawie korundu umacnianej różnymi fazami (węgiel krzemu, tlenek cyrkonu, węglikoazotek tytanu) – w tym i grafenowymi. Wykazał, że ze względu na charakterystyczną budowę i wynikające z niej unikatowe właściwości grafen i jego pochodne są idealnymi kandydatami do zastosowania jako fazy umacniające w narzędziach do obróbki metali otrzymywanych z tlenku glinu. W szczególności, dotyczy to zwiększonej odporności na kruche pękanie i zużycie ściernie, a także zwiększonej przewodności cieplnej i samosmarujących właściwości grafenu.

Autor, po dokonaniu w krytyczny sposób przeglądu literatury dotyczącej technologicznych zagadnień związanych z wytwarzaniem kompozytów na podstawie korundowej umacnianych fazami grafenowymi, wyspecyfikował główne problemy występujące w tych procesach. To niewątpliwie ważne, bo konieczne do uwzględnienia w badaniach własnych Autora.

Ta obszerna i krytyczna analiza stanu wiedzy doprowadziła Autora rozprawy do sformułowania celu pracy i hipotez badawczych:

Cel pracy: Opracowanie założeń do technologii wytwarzania kompozytów na podstawie tlenku glinu z dodatkiem grafenowych faz umacniających, których zadaniem jest poprawa właściwości mechanicznych kompozytów, w tym podwyższenie odporności na kruche pękanie, dedykowanym narzędziom skrawającym.

Hipotezy badawcze:

- 1. Poprzez modyfikację powierzchni fazy umacniającej, a tym samym tworzącego się interfejsu na granicy faz osnowa- umocnienie, można wpływać na poprawę właściwości mechanicznych.*
- 2. Zastosowanie grafenu jako fazy umacniającej prowadzi do wzrostu właściwości użytkowych (skrawnych oraz trybologicznych) wytworzonych kompozytów, poprzez jednoczesną poprawę właściwości mechanicznych oraz tworzenie się tribofilmu testowych prób pracą.*
- 3. Istnieje optymalny udział fazy umacniającej w kompozytach na bazie korundu, zapewniający najlepszą poprawę ich właściwości mechanicznych.*

Wyniki badań własnych zostały przedstawione w III części rozprawy (doświadczalnej, rozdziały 9-13).

Mgr Tomasz Cygan wytworzył kompozyty na osnowie tlenku glinu z dodatkiem grafenu wielowarstwowego, tlenku grafenu oraz tlenku grafenu z powłoką niklowo-fosforową. Materiał referencyjny stanowił spiek z korundu. Wcześniej przygotował niezbędne materiały korzystając z komercyjnie dostępnych substratów proszkowych:

- poprzez zastosowanie zmodyfikowanej metody Hummers'a (rys. 14–schemat procesu), na bazie komercyjnego grafenu płatkowego Gn(4) otrzymał tlenek grafenu (GO) o wysokiej jakości,
- wykorzystując metodę redukcji chemicznej z grafenu Gn(12) wytworzył 3 serie grafenu z naniesionymi w różnym czasie (60s, 90s,130s) powłokami niklowo-fosforowymi (Gn-Ni-P) (rys.15–schemat procesu).

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych oraz doniesień literaturowych Autor określił zakres zmian (od 0,2 do 2,0 %wag.) udziału faz umacniających w kompozytach (Tabela 2). Następnie, z wykorzystaniem metody metalurgii proszków z tak przygotowanych substratów wytworzył serie kompozytów korundowych o różnej zawartości umacniającej fazy grafenowej (Rys. 16 – schemat procesu technologicznego). Przed przystąpieniem do ich charakteryzacji wszystkie próbki zostały oszlifowane i wypolerowane, a następnie poddane pomiarom: gęstości, porowatości, twardości, wyznaczeniu modułu Younga, odporności na pękanie oraz serii badań mikroskopowych. W ramach tych ostatnich charakteryzację faz grafenowych oraz kompozytów wykonano za pomocą spektroskopii Ramana, poprzez obserwację oraz dyfrakcję elektronową z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wyznaczone też zostały współczynniki tarcia i wskaźniki zużycia wytworzonych kompozytów (Tabela 3).

Mgr Tomasz Cygan w punkcie 11 rozprawy szczegółowo przedstawił wyniki swoich badań. Scharakteryzował użyte w eksperymentach materiały wyjściowe z użyciem nowoczesnych metod badawczych. Dokonał optymalizacji procesu konsolidacji z wykorzystaniem technologii SPS (dla mieszanki proszkowej z udziałem 1% grafenu Gn94)). Określił fizyczne i mechaniczne cechy wytworzonych kompozytów oraz dokonał wnikliwej analizy mechanizmów odpowiedzialnych za poprawę odporności na pękanie (znakomicie udokumentowanych fotograficznie). Podobnie, wyjaśnił i udokumentował tribologiczne i skrawne właściwości wytworzonych przez siebie materiałów.

Mgr Tomasz Cygan eksperymentalnie zweryfikował wyniki badań. Z trzech kompozytów o najlepszych właściwościach mechanicznych wykonano ostrza skrawające celem określenia właściwości skrawnych – ich parametry podano w tabeli 7. Wykorzystano je w procesach toczenia wzdłużnego „na sucho” wałków ze stali C45 oraz żeliwa szarego EN GJL 250. Parametry toczenia zawiera tabela 4. Celem porównania trwałości wytworzonych narzędzi Autor przeprowadził badania skrawne z użyciem komercyjnych ostrzy IS8 oraz płytek TAZ - wyniki podano tabela 8. Z zawartych tu danych jednoznacznie wynika, że możliwości

kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\%\text{GO}$ zdecydowanie przewyższają osiągnięcia komercyjnego ostrza IS8 jeśli chodzi o takie parametry jak: prędkość toczenia „na sucho” (450/355 obr/min), temperaturę pod płytką ($85/144^\circ\text{C}$), zużycie (0,166/0,426). Osiągnięcie m. innymi ponad 2,5-krotne poprawy trwałości płytki przy niższej o ponad 50°C temperaturze pod płytką jest osiągnięciem godnym uznania. Eksperyment potwierdził poprawność przyjętych założeń.

Postawione zadanie mgr Tomasz Cygan rozwiązał w sposób oryginalny, wykazując tym samym bardzo dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu. Potwierdził to poprzez działania mające na celu udowodnienie postawionej tezy.

Jako oryginalne osiągnięcia Autora uważam:

1. Wytworzenie grafenowych substratów.
2. Wytworzenie kompozytów korundowych z grafenową fazą umacniającą – ich charakteryzacja i określenie podstaw technologicznych ich produkcji.
3. Wnikliwą, dobrze udokumentowaną analizę wyników badań.
4. Wytworzenie narzędzi skrawających na bazie opracowanych kompozytów, ich charakteryzacja i praktyczna weryfikacja parametrów.

Wszystko to stanowi wartościowy dorobek Autora i czyni rozprawę znaczącą w zakresie badań, projektowania i wytwarzania korundowych materiałów kompozytowych umacnianych fazą grafenową. Potwierdzeniem oryginalności badań są publikacje ich wyników w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej.

Przyjęte w rozprawie założenia są uzasadnione, właściwy dobór metod badawczych i pomiarowych oraz wnioski wynikające z wykonanej pracy pozwalają stwierdzić, że postawione Autorowi zadanie zostało rozwiązane poprawnie, a cel rozprawy osiągnięty.

Uwagi wynikające z lektury rozprawy:

1. Na rys 40 przedstawiono analizę stereologiczną dla kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{GO}$ – dlaczego nie przedstawiono takiej analizy dla pozostałych kompozytów ?
2. Przy badaniu właściwości skrawanych badanych kompozytów użyto jako narzędzi referencyjnych płytki komercyjne (TAZ oraz ISCAR) nie podając uzasadnienia.
3. Wprawdzie celem rozprawy jest poprawa właściwości mechanicznych kompozytów, lecz (co wykracza poza zakres pracy), ze względu na szerokie zastosowania tego rodzaju materiałów w elektrotechnice i elektronice, interesujące byłyby też ich elektryczne parametry (z racji obecności w kompozytach różnych form grafenu).
4. Czy dokonano zgłoszenia patentowego?
5. Byłoby cenne wskazanie kierunków dalszych badań.

Powyższe uwagi nie wpływają na wartość recenzowanej rozprawy doktorskiej, którą oceniam bardzo wysoko. Uwagi mogą być inspiracją do dalszych badań.

Pan mgr Tomasz Cygan samodzielnie rozwiązał trudny problem naukowo-badawczy, co wymagało zarówno wysokiego zasobu wiedzy teoretycznej, jak też zawansowanych umiejętności eksperymentalnych.

Osiągnięcia poznawcze zaprezentowane w pracy mgr. Tomasza Cygana pozwalają na stwierdzenie, że spełnia On wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w zakresie dyscypliny inżynieria materiałowa. Wnioskuje o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Białystok, 29.09.2021 r.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'mgr Dolew', is written in a cursive style.