

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Katedra Inżynierii Wody i Ścieków

prof. dr hab. inż.  
**Mariusz Dudziak**

Gliwice, 11.01.2022 r.

#### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Pawłowskiego  
pt. „Opracowanie technologii kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wytwarzania  
warstwy metalicznej na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych”  
wykonanej pod kierunkiem  
prof. dr hab. inż. Małgorzaty Jakubowskiej

#### **Podstawa opracowania**

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Mechatroniki Politechniki Warszawskiej prof. dr hab. inż. Gerarda Cybulskiego, a poparta jest Uchwałą nr 258/II-IM/2021 Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Mechaniczna PW w sprawie wyznaczenia recenzentów w przewodzie doktorskim mgr inż. Radosława Pawłowskiego podpisaną przez Przewodniczącego RD prof. dr hab. inż. Roberta Sitnika i jej Sekretarza prof. dr hab. inż. Tomasza Chmielewskiego z dnia 1 grudnia 2021 roku.

#### **Celowość podjęcia tematu**

Srebrzenie elementów zestykowych szyno-przewodów prądowych wymagane jest każdorazowo ze względu na szybką pasywację miedzi oraz aluminium tj. materiałów z których wykonywane są szynotory prądowe. Narost warstwy tlenkowej na tych powierzchniach znacząco podwyższa rezystancję układu zestykowego, co wpływa niekorzystnie na przesył energii elektrycznej.

Autor przedstawionej do oceny rozprawy podjął badania nad opracowaniem technologii kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wytwarzania warstwy metalicznej na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych. Celowość podjęcia pracy doktorskiej o tej tematyce jest uzasadniona.

## Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca liczy 183 strony i zawiera 117 rysunków, 19 tabel, spis 117 cytowanych pozycji bibliograficznych oraz 9 załączników.

Rozprawę podzielono na 12 podstawowych rozdziałów zawierających m.in. wprowadzenie, cel i zakres pracy, przegląd literaturowy, opis badań własnych Doktoranta z równoczesną prezentacją i analizą wyników badań, podsumowanie i wnioski.

Wprowadzenie jest uzasadnieniem wyboru tematyki badawczej wynikającym z potrzeby poszukiwania alternatywy do procesów elektrochemicznych stosowanych w zakresie srebrzenia przemysłowego. Doktorant stwierdził, że pewne możliwości w tym zakresie daje zastosowanie nanoproszku srebra.

W kolejnym rozdziale przedstawiony został cel pracy. Celem głównym pracy było opracowanie wielkoskalowej technologii wytwarzania warstw srebrowych ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb przemysłu elektroenergetycznego.

Do realizacji celu pracy Doktorant zaplanował realizację 11 cząstkowych etapów badawczych tj.:

1. Opracowanie metody otrzymywania prekursora nanoproszku srebra na skalę przemysłową wraz ze wszystkimi parametrami procesu jego syntezy.
2. Zaprojektowanie oraz budowa reaktora do wytwarzania nanoproszku srebra na skalę przemysłową.
3. Zbadanie wpływu parametrów procesu wytwarzania na rozkład morfologiczny otrzymywanego nanoproszku srebra, zawartości srebra, temperatury rozkładu prekursora i analizy składu nanoproszku srebra.
4. Utworzenie norm jakościowych i instrukcji technicznych celem utrzymania poprawnej jakości nanoproszku srebra, wraz z określeniem wszystkich parametrów niezbędnych do jego wytworzenia.
5. Opracowanie kompozycji nośnika organicznego oraz składu kompozytu na bazie nanoproszku srebra jako materiału ochronnego.
6. Wytworzenie stanowiska aplikacyjnego i przeprowadzenie prób aplikacji celem osiągnięcia powtarzalnych procesów aplikacyjnych kompozytu srebrowego.
7. Przeprowadzenie badań nad metodami przygotowania powierzchni przed aplikacją kompozytu oraz określenia wpływu tych metod na adhezję kompozytu do podłoża po procesie wypalenia.
8. Zbadanie wpływu temperatury formowania się spieku na wytrzymałość warstwy srebrowej i jej adhezję.

9. Przeprowadzenie badań dotyczących wpływu parametrów procesu spiekania na wartość rezystancji układu zestyku, tym samym określenie okna technologicznego dla procesu spiekania warstw.
10. Zbadanie wpływu wzrostu temperatury w warstwach srebrowych pod obciążeniem w układzie zestyku – przeprowadzenie badań termowizyjnych.
11. Wdrożenie przedmiotu badań do przemysłu, opracowania końcowych kart charakterystyki, tymczasowych warunków technicznych procesu wytwarzania oraz wewnętrznych norm kontroli jakości.

Przegląd literaturowy przedstawia piśmiennictwo dotyczące metod wytwarzania i aplikacji nanoproszku srebra, w tym wybranych metod fizycznych i chemicznych oraz sposobów aplikacji tego kompozytu. Doktorant stwierdził, że fizyczne metody pozyskiwania nanocząstek srebra pozwalają na przeskalowanie technologii wytwarzania tak aby proces mógł zostać zaimplementowany w standardowej produkcji zakładu przemysłowego. W badaniach wstępnych wyselekcjonowano 5 wyższych kwasów karboksylowych (kwas stearynowy, kwas palmitynowy, kwas laurynowy, kwas kaprylowy i kwas pelargonowy), które zostały użyte do wytwarzania potencjalnych prekursorów nanoproszku srebra.

Prezentację i analizę wyników badań rozpoczyna opis wytwarzania prekursorów nanoproszku srebra. Pierwszym etapem w procesie syntezy było wytwarzanie soli metalu rozpuszczalnej w wodzie, a drugim reakcja strącenia soli srebrowej. Sól srebrową po wydzieleniu suszono i poddawano obrazowaniu SEM, badaniom termogravimetrycznym i analizie FTIR. Doktorant udokumentował, że istnieje wiele czynników wpływających na reakcję syntezy metaloorganicznej oraz jakość wytwarzanych prekursorów srebra. Wśród głównych wymienił środowisko reakcji oraz czystość otrzymanych prekursorów. W jego ocenie czystość prekursorów wyraźnie zależy od liczby płukań wytwarzanego materiału w końcowym etapie procesu syntezy.

Następnie w pracy opisano proces otrzymywania nanoproszku srebra w termicznej redukcji prekursora. W oparciu o termogramy rozkładu prekursorów nanoproszku Doktorant określił przedziały technologiczne dla odpowiedniej temperatury reakcji w której zachodzi skuteczna redukcja części łańcuch organicznego soli srebrowej kwasu tłuszczowego. Doktorant również zidentyfikował najważniejsze czynniki mające wpływ na jakość uzyskiwanego nanoproszku srebra tj. temperatura i czas rozkładu oraz masę materiału wsadu. Doktorant przeprowadził istotną analizę porównawczą pomiędzy następującymi parametrami jakościowymi:

- ocena morfologii i wielkość uziarnienia nanoproszku srebra,
- ocena struktury złożonej tj. liczebność agregatów i aglomeratów nanoproszku srebra,
- zawartość części organicznych i nieorganicznych.

Efektom powyższego była możliwość późniejszego przeprowadzenia procesu przeskalowania technologii wytwarzania nanoproszku srebra z zachowaniem jego parametrów jakościowych. Dzięki temu opracowano projekt reaktora termicznego dla skali przemysłowej, który pozwolił nie tylko na zwiększenie ilości pozyskiwanego materiału, ale również wyeliminował czynniki mające wpływ na obniżenie jakości nanoproszku tj. dużego rozrzutu uziarnienia i nieprawidłowe ustrukturyzowanie mikrostrukturalne materiału w pracach laboratoryjnych.

Kolejny rozdział pracy zawiera wyniki badań dotyczące opracowania technologii wytwarzania kompozytu na bazie nanoproszku srebra. W tym zakresie badano wpływ procesów homogenizacji mechanicznej oraz ultradźwiękowej na stabilność i zawieszalność nanocząstek. Doktorant wykazał, że najstabilniejszym materiałem spośród badanych jest palmitynian srebra. W tej części pracy przedstawiono również dobór kompozycji nośnika organicznego i końcowy skład kompozytu srebrowego.

Dalej w pracy przedstawiono badania nad procesem wytwarzania warstw srebrowych na powierzchni szynotorów. W tym celu badano wpływ temperatury i czasu procesu wypalania na adhezję warstwy do podłoża. Doktorant dobrał najkorzystniejsze warunki prowadzenia tego procesu. Opracował również metodę przygotowania powierzchni przed aplikacją.

Dalsza część pracy opisuje badania nad właściwościami wytworzonych warstw srebrowych. Doktorant przeprowadził badania nad a) wpływem natężenia prądu oraz siły docisku zestyku na rezystancję jednostkową połączenia układu, b) wpływem temperatury i czasu spiekania kompozytu nanosrebrowego na wartość rezystywności ścieżek przewodzących i c) wpływem zastosowania warstwy srebrowej na wzrost temperatury układu zestykowego. W tych badaniach Doktorant potwierdził zasadność wytwarzania warstw funkcjonalno-ochronnych na elementach zestykowych.

Prezentację wyników kończy opis wdrożenia rezultatów badań do przemysłu. Wdrożenie przemysłowe przeprowadzono w firmie Helioenergia Sp. z o.o. z udziałem firmy Abraxas Jeremiasz Olgierd i firmy Holduct. Podjęto decyzję o implementacji produkcji kompozytu w oparciu o jeden rodzaj prekursora tj. palmitynian srebra. W celu wdrożenia produkcji prekursorów srebra na skalę przemysłową zaprojektowano oraz wybudowano zespół reaktorów (mieszalników) do produkcji prekursora nanoproszku srebra wraz z oprzyrządowaniem. Z powodzeniem zwiększono również skalę produkcji bez obniżenia jakości produktu. W dalszej kolejności wybudowano w skali technicznej 3 reaktory do termicznej redukcji prekursora. Efektom końcowym prac było zaprojektowanie i wybudowanie pilotażowej linii produkcyjnej łączącej czyszczenie mechaniczne podłoży, nakładanie kompozytu, proces spiekania warstw oraz strefę chłodzenia. Opracowana technologia została skutecznie wdrożona zarówno dla elementów miedzianych oraz aluminiowych. Otrzymane warstwy poddane zostały kontroli jakości.

Ostatni rozdział pracy to podsumowanie i wnioski z prac badawczych. Doktorant przedstawił również kierunki możliwych dalszych prac badawczych w przedmiotowym zakresie. Według jego oceny dalsze prace badawcze powinny dotyczyć właściwości mechanicznych otrzymanych warstw, w tym wytrzymałości na siły ścinające oraz odporności na tarcie mechaniczne. Uważam te kierunki dalszych badań za słuszne.

### **Merytoryczna ocena rozprawy**

Zdaniem recenzenta tematyka pracy jest oryginalna, aktualna i interesująca. Praca jest napisana poprawnie oraz została podzielona na logicznie ułożone rozdziały. Na uwagę zasługuje zrealizowanie obszernego programu badań eksperymentalnych o charakterze aplikacyjnym oraz bardzo dobre ich zilustrowanie w postaci licznych rysunków. Podkreślamy też wykorzystanie licznych zaawansowanych metod analitycznych, które umożliwiły potwierdzenie badanych zależności.

Za główne osiągnięcia Autora pracy uważam:

- opracowanie wielkoskalowej technologii pozyskiwania prekursora nanoproszku srebra oraz samego nanoproszku srebra,
- określenie parametrów technologicznych wytwarzania nanoproszku srebra, w tym wpływu temperatury i czasu procesu redukcji na mikroskopową strukturę ziaren,
- udokumentowanie wpływu procesów homogenizacji mechanicznej oraz ultradźwiękowej na zawieszalność i rozkład uziarnienia wytwarzanego nanoproszku srebra,
- opracowanie końcowego składu kompozytu srebrowego do wytwarzania warstw srebrowych,
- badania charakterystyki prądowej warstw srebrowych, w tym ocena układu zastyku w warunkach zwiększonego obciążenia.

Biorąc pod uwagę charakter rozprawy doktorskiej, realizowanej w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” najważniejszy jest fakt, że opracowaną technologię wytwarzania warstw srebrowych udało się skutecznie wdrożyć do przemysłu. Zostały opracowane końcowe karty charakterystyki, tymczasowych warunków technicznych procesu wytwarzania oraz wewnętrznych norm kontroli jakości produktu.

## Uwagi dyskusyjne

W pracy dostrzeżono pojedyncze przypadki błędów redakcyjnych. W dalszej części recenzji przedstawię kilka uwag jakie nasunęły mi się podczas lektury pracy, a które umożliwią dalszą dyskusję podczas publicznej obrony:

- Czy próbki przed obrazowaniem SEM były wstępnie przygotowywane?
- Jakie produkty uboczne powstają podczas procesu wytwarzania prekursora nanoproszku srebra, czy też kompozytu i jak je można bezpiecznie zutylizować?
- Czy opracowana technologia obejmuje założenia gospodarki o obiegu zamkniętym?
- Jakie są szacunkowe koszty opracowanej technologii?

## Podsumowanie i wniosek końcowy

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że bardzo dobrze oceniam przedstawioną do recenzji pracę doktorską. Na tę ocenę zasługuje teoretyczny i doświadczalny wkład Doktoranta. Zamieszczone w recenzji uwagi mają charakter dyskusyjny. Uważam, że mgr inż. Radosław Pawłowski rozważył oryginalny problem naukowy mający istotne znaczenie w dyscyplinie naukowej Inżynieria Mechaniczna, który został jasno sformułowany w przedłożonej rozprawie doktorskiej pt. „Opracowanie technologii kompozytu na bazie nanoproszku srebra do wytwarzania warstwy metalicznej na elementach zestykowych aluminiowych i miedzianych”.

W swojej pracy Doktorant wykazał wiedzę zarówno w zakresie technologii wytwarzania warstw srebrowych jak i zaawansowanych instrumentalnych metod analitycznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Podwaliny do badań stanowiły pozycje literaturowe innych naukowców.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr inż. Radosława Pawłowskiego spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące ustawowe przepisy. Wnioskuje o przyjęcie pracy przez Komisję wyznaczoną przez Radę Dyscypliny oraz dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.

Wnioskuje także o wyróżnienie ocenianej pracy doktorskiej. Biorę tu pod uwagę przede wszystkim organizację i realizację bardzo obszernego programu badań o charakterze aplikacyjnym, co wymagało od Doktoranta szerokiej wiedzy nie tylko w zakresie tematyki podjętego problemu naukowego, ale również w zastosowaniu bardzo różnych metod i technik badawczych. Chcę również podkreślić, że wyniki przeprowadzonych badań opublikowane zostały w 11 artykułach w czasopismach indeksowanych zarówno w bazie Scopus jak i Web of Science, w 2 z nich mgr inż. Radosław Pawłowski jest pierwszym autorem. Wszystkie te prace są związane z tematyką rozprawy doktorskiej.

