

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz

„Kształtowanie mikrostruktury i właściwości kompozytów Al_2O_3 -Cu poprzez dobór procesu technologicznego oraz dodatek drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr)”

Kompozyty o osnowie ceramicznej umacniane metalami lub stopami metali, należą do grupy materiałów charakteryzujących się szeregiem interesujących pod względem przyszłych zastosowań właściwości. Jednym z reprezentantów tej grupy jest kompozyt na osnowie Al_2O_3 umacniany miedzią. Ze względu na właściwości materiałów składowych możliwe jest, przy odpowiednim doborze składu chemicznego oraz techniki wytwarzania i jej parametrów, uzyskanie materiału o bardzo szerokim spektrum zastosowań w wielu gałęziach nowoczesnego przemysłu. Dodatkowo, właściwości materiału umacniającego można modyfikować poprzez stosowanie nie czystej miedzi, ale miedzi domieszkowanej np. Ni lub Cr.

Pomimo faktu, że kompozyty tego typu są dość dobrze poznane, nie wszystkie aspekty ich wytwarzania zarówno z punktu widzenia procesów fizykochemicznych jak i technologicznych są do końca przeanalizowane i opracowane.

Dlatego też, **głównym celem przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej było określenie możliwości wytworzenia kompozytów trójskładnikowych Al_2O_3 -Cu-Me (Me to Ni lub Cr) o wysokiej gęstości oraz scharakteryzowanie mechanizmów oddziaływania trzeciego składnika (Ni lub Cr) na strukturę i wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytu w powiązaniu z zastosowanym procesem wytwarzania.**

W rozprawie przyjęto następującą tezę: **Wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego wraz z odpowiednio dobranym rodzajem i przebiegiem procesu technologicznego umożliwi wytworzenie kompozytu Al_2O_3 -Cu-Me o wysokim zagęszczeniu, strukturze zapewniającej lepsze właściwości użytkowe (odporność na pękanie) i technologiczne (ograniczenie ubytku miedzi w trakcie procesu wytwarzania).**

Proporcje przyjęte w rozprawie są następujące, praca liczy 245 stron, składa się z 5 rozdziałów poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz bibliografią.

Rozdział pierwszy to 44 stronicowy literaturowy **przegląd stanu zagadnienia**, zawierający informacje o kompozytach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ oraz o technikach wytwarzania kompozytów ceramika–metal. W tej ostatniej części opisane są szczegółowo najczęściej stosowane tzn. spiekanie, prasowanie, prasowanie na gorąco, spiekanie iskrowo-plazmowe (SPS), spiekanie impulsowo-plazmowe (PPS). Rozdział zakończony jest podsumowaniem zawierającym analizę poszczególnych technik i uwarunkowania ich stosowania dla konkretnych układów materiałowych.

Rozdział drugi (jedna strona) zawiera **cel i planowany zakres pracy** obejmujący: (i) charakterystykę materiałów wyjściowych, (ii) charakterystykę mieszanin proszków, (iii) wytwarzanie przy zastosowaniu prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o różnej zawartości Cu (2,5 i 10%obj.), (iv) wytwarzanie przy zastosowaniu spiekania impulsowo-plazmowego kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ o różnej zawartości Cu (2,5 i 10%obj.), (v) wytwarzanie przy zastosowaniu prasowania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ o różnej zawartości fazy metalicznej (2,5 i 10%obj.), (vi) spiekania impulsowo-plazmowego kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ o różnej zawartości fazy metalicznej (2,5 i 10%obj.), (vii) charakterystykę wytworzonych kompozytów.

Rozdział trzeci (176 stron) to szczegółowy **opis części doświadczalnej w tym podstaw stosowanych metod badawczych** (23 strony) takich jak: laserowy pomiar wielkości cząstek, pomiar powierzchni właściwej, wyznaczanie gęstości rzeczywistej metodą piknometryczną, pomiar kąta zwilżania, analiza termogravimetryczna, analiza składu fazowego, obserwacje mikroskopowe mikroskopem konfokalnym i skaningowym mikroskopem elektronowym, mikroanaliza rentgenowska składu chemicznego, twardość, odporność na kruche pękanie i ściskanie.

Na kolejnych 153 stronach przedstawiono **wyniki prac badawczych** obejmujące: (i) charakterystykę materiałów wyjściowych, (ii) charakterystykę wytworzonych mieszanek proszków, (iii) opis procesów formowania kompozytów oraz (iv) pełną charakterystykę wytworzonych spieków.

W badaniach stosowano proszki o średniej wielkości cząstek wyznaczonych przez doktorantkę i wynoszących: dla Al_2O_3 - 0,26+/- 0,06 μm , dla Cu - 88,58 μm , dla Ni - 13,25 μm , dla Cr – 51,47 μm . Zamieszczono zdjęcia SEM i dyfraktogramy wszystkich stosowanych proszków. Kolejnym etapem prac było otrzymanie mieszanin proszków Al_2O_3 z: Cu, Cu-Ni oraz Cu-Cr. W każdym przypadku faza metaliczna stanowiła 2,5 lub 10% obj., a stosunek Cu-Ni i Cu-Cr wynosił 1:1. W pracy zamieszczono szczegółowa charakterystykę wytworzonych mieszanin. Przeprowadzono również analizę termogravimetryczną i zamieszczono wykresy TG/DTG/DTA.

Przeprowadzono i opisano także badania zwilżalności podłoża Al_2O_3 przez Cu-Ni i Cu-Cr. Następną fazą były próby spiekania mieszanin. W przypadku metody spiekania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym, procesy prowadzono w atmosferze redukującej (95%Ar/5%H₂) w temperaturach 1200°C, 1250°C, 1300°C i 1400°C. Prędkość grzania w zakresie temperatur od 20°C do 120°C wynosiła 5°C/min., w zakresie od 120°C do 750°C - 1°C/min., a w zakresie od 750°C do osiągnięcia żądanej temperatury 2°C/min. Czas spiekania dla każdej temperatury 2 godziny, prędkość studzenia 4°C/min.

Dla metody spiekania impulsowo-plazmowego przyjęto następujące warunki: temperatury 1200°C, 1250°C, 1300°C i 1400°C, prędkość grzania 220°C/min., czas spiekania 3 min., próżnia 10⁻⁶ mbar, ciśnienie wstępne 20MPa, ciśnienie zagęszczające 80MPa.

Stosowane w pracy warunki procesów przyjęto na podstawie wcześniejszych prac, analizy literaturowej i wyników analizy termogravimetrycznej.

Badania kompozytów referencyjnych Al_2O_3 -Cu zawierających 2,5% obj. fazy metalicznej wykazały ścisłą zależność gęstości zarówno od stosowanej techniki jak i temperatury spiekania. Gęstość względna wynosiła od 78,65% dla spiekania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1200°C, do 99,43% dla spiekania impulsowo-plazmowego w temperaturze 1400°C.

Zależność zmian dla obu kompozytów trójskładnikowych zawierających 2,5% obj. fazy metalicznej była podobna. Dla kompozytu Al_2O_3 -Cu-Ni gęstość względna wynosiła od 81,55% dla spiekania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1200°C, do 99,23% dla spiekania impulsowo-plazmowego w temperaturze 1400°C, a dla kompozytu Al_2O_3 -Cu-Cr gęstość względna wynosiła od 82,85% dla spiekania jednoosiowego ze spiekaniem swobodnym w temperaturze 1200°C, do 99,55% dla spiekania impulsowo-plazmowego w temperaturze 1400°C.

W przypadku wyższej (10% obj.) zawartości fazy metalicznej tendencje wzrostu gęstości były analogiczne, jednak gęstość względna zarówno przy udziale Ni jak i Cr była znacząco niższa. Przykładowo dla układu Al_2O_3 -(10% obj.)Cu-Cr gęstość względna kompozytu uzyskanego techniką PPS w temperaturze 1400°C wynosiła 98,07% i była o prawie 1,5% niższa od tej charakteryzującej kompozyt o zawartości fazy metalicznej 2,5%.

Znaczną część rozdziału 3 stanowią szczegółowe informacje dotyczące analizy składu fazowego wszystkich otrzymanych kompozytów, obserwacji mikroskopowych z użyciem mikroskopu konfokalnego i skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mikroanalizy rentgenowskiej. Przeprowadzone analizy dla układu Al_2O_3 -Cu, niezależnie od techniki spiekania, temperatury i zawartości fazy metalicznej nie wykazały powstania nowych faz. Analogiczne wyniki uzyskano dla układu Al_2O_3 -Cu-Cr. Natomiast dla układu Al_2O_3 -Cu-Ni we wszystkich konfiguracjach identyfikowano formowanie nowej fazy Cu-Ni.

Kolejnym etapem były badania twardości Vickersa, którym poddano tylko próbki o gęstości powyżej 90%. Wyniki badań, potwierdziły m.in. zależność twardości od zawartości fazy ceramicznej i od uzyskanej gęstości.

Badania odporności na kruche pękanie wykazały jej współzależność od twardości, im twardsze były próbki tym ich odporność na kruche pękanie była niższa.

Badania na ściskanie wraz z fraktograficzną analizą obrazu przełomów próbek również potwierdziły przypuszczenia teoretyczne. Przykładowo najbardziej zdefektowane wokół fazy metalicznej próbki Al_2O_3 -Cu-Cr miały najniższą wytrzymałość na ściskanie.

Rozdział 4 (13 stron) zawiera podsumowanie. Autorka bardzo dokładnie przedstawiła uzyskane wyniki wraz z ich analizą i dyskusją z dostępnymi danymi literaturowymi. Wykazała, że osiągnęła założone cele pracy, a wytworzone kompozyty trójskładnikowe Al_2O_3 -Cu-(Cr lub Ni) mogą charakteryzować się, przy spełnieniu odpowiednich warunków, właściwościami lepszymi od kompozytów dwuskładnikowych Al_2O_3 -Cu.

Rozdział 5 (3 strony) zawiera wnioski, mówiące m.in., że: w odniesieniu do kompozytów dwu- i trójskładnikowych o zawartości fazy metalicznej 2,5% obj. możliwe jest uzyskanie spieków o właściwościach zależnych od warunków procesów, natomiast dla dwuskładnikowych kompozytów zawierających 10% obj. fazy metalicznej prowadzenie procesu PPS w temperaturze powyżej 1300°C bez ciśnienia zagęszczającego nie prowadzi do wytworzenia spieków, a z ciśnieniem zagęszczającym w temperaturze powyżej 1200°C . W obu przypadkach Cu migruje poza próbkę. Podsumowując stwierdzono, że zastosowanie drugiego komponentu

metalicznego w postaci Ni lub Cr przy wykorzystaniu techniki konwencjonalnej prowadziło do rozrostu cząstek Al_2O_3 . Technika PPS niezależnie od temperatury nie powodowała takich zmian. Obecność Cr w fazie metalicznej bardziej hamowała rozrost ziaren Al_2O_3 niż Ni.

Ostatnia część rozprawy to licząca 143 pozycje **bibliografia** (7 stron), jest ona odpowiednio dobrana i aktualna. Tylko 15 pozycji jest sprzed 2000 roku i są to raczej pozycje fundamentalne, ponad 50 pozycji ukazało się pomiędzy 2000 a 2014 rokiem, pozostałe – około 70 pozycji to artykuły opublikowane po 2015 roku.

Recenzowana praca ma jednak pewne uchybienia, niezręczności językowe i niejasne sformułowania. Nasuwają się następujące uwagi:

- nie podano uzasadnienia, które tłumaczyłoby stosowanie proszków o tak bardzo zróżnicowanych rozmiarach,
- na str.72 napisano, że wytworzono sześć serii próbek z trzech układów, i dalej, że zastosowano dwie różne zawartości fazy metalicznej 2,5 i 10% obj. Taki opis nie pozwala na jasną odpowiedź ile było w rzeczywistości próbek,
- w części dotyczącej badań twardości, odporności na kruche pękanie i wytrzymałości na ściskanie nie podano na ilu próbkach z każdej grupy kompozytów o konkretnym składzie prowadzono analizę, tak by była reprezentatywna,
- na str. 92 napisano o różowym zabarwieniu wykładziny pieca, nie podając wystarczającego uzasadnienia, a może był to ciemno różowy tlenek CrO_3 w niewielkim stężeniu,
- na str. 96 podano, że mieszanina proszków była przed badaniem przechowywana poza ekzykatorem, co mogło wpłynąć na powierzchniowe utlenienie (analiza TG/DTG/DTA), a następnie na stronie 223 stwierdzono, że analiza fazowa wykazała, że w trakcie procesu mieszania komponenty nie reagują ze sobą, a cząstki metaliczne nie utleniają się,
- na str. od 80 do 85 podano uśrednione wymiary cząstek proszków: dla Al_2O_3 - 0,26 +/- 0,06 μm , dla Cu - 88,58 μm , dla Ni - 13,25 μm , dla Cr – 51,47 μm , a w podsumowaniu, na str. 223 napisano, że dla Cu wielkość cząstek wynosiła 102,17 +/- 56,16 μm , dla Ni 16,17 +/-15,85 μm , dla Cr – 43,38 +/- 24,71 μm , dla Al_2O_3 dane były takie same jak wcześniej.

Pomimo tych uwag pracę oceniam zdecydowanie pozytywnie, jako ciekawą, dobrze i logicznie skonstruowaną, istotną merytorycznie, zawierającą ważne informacje zarówno z poznawczego punktu widzenia, jak i mającą znaczenie praktyczne.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz zatytułowana „Kształtowanie mikrostruktury i właściwości kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ poprzez dobór procesu technologicznego oraz dodatek drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr)” w pełni spełnia wymagania ustawowe (Dz. U. 2017 r. póź. 1789 z póź. zm., Dz. U. 2018 poz. 1669 z póź. zm., Dz.U. 2021 r. poz. 478 z póź. zm., Dz.U. 2024 poz.1571) konieczne dla uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie doktorantki do dalszych etapów procedury przewodu doktorskiego.

