

Rzeszów, dn. 14.11.2024

Dr hab. inż. Marek Potoczek, prof. uczelni
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego
Wydział Chemiczny
Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 12
35-959 Rzeszów
e-mail: potoczek@prz.edu.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz na temat: „Kształtowanie mikrostruktury i właściwości kompozytów Al_2O_3 -Cu poprzez dobór procesu technologicznego oraz dodatek drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr)”

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej z dn. 20.09.2024.

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz, która była realizowana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Waldemar Kaszuwara, a promotorem pomocniczym dr inż. Justyna Zygmuntowicz. Rozprawa liczy 245 stron, w tym 101 rysunków i 14 tabel. Liczba cytowanych pozycji bibliograficznych wynosi 143.

2. Wybór tematu i określenie problematyki badawczej

Obserwowany wzrost zainteresowania kompozytami ceramika-metal wynika z możliwości uzyskania unikatowych właściwości mechanicznych, cieplnych, elektrycznych i innych przez połączenie właściwości twardych, lecz kruchych materiałów ceramicznych oraz właściwości plastycznych metali, a także połączenie dużej odporności na działanie wysokiej temperatury i agresywnego środowiska charakterystycznej dla ceramiki, z lepszą wytrzymałością na obciążenia mechaniczne cechującą metale. Dodatkowo istnieje możliwość modyfikacji właściwości elektrycznych i magnetycznych tego typu kompozytów. Interesującymi i perspektywicznymi przykładami kompozytów ceramiczno-metalicznych na podstawie Al_2O_3 są kompozyty Al_2O_3 -Ni, Al_2O_3 -Ti, Al_2O_3 -Fe, Al_2O_3 -Cr, Al_2O_3 -Mo, Al_2O_3 -V,

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, które znajdują zastosowanie m.in. w energetyce, lotnictwie, motoryzacji elektronice i mikroelektronice. Ze względu na wagę omawianego zagadnienia, problematyka ta znajduje się obecnie w centrum zainteresowania wielu ośrodków badawczych i rozwojowych na świecie, a w Polsce tematyka ta rozwijana jest szczególnie na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Jednak głównym problemem związanym z wytwarzaniem kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ jest niska temperatura topnienia miedzi oraz słaba zwilżalność między ceramiczną osnową a pozostającą w stanie ciekłym podczas procesu spiekania miedzią. Efekt ten prowadzi do wypływu miedzi podczas spiekania oraz do niejednorodnej mikrostruktury otrzymanego kompozytu. W literaturze zaproponowano różne sposoby poprawy zwilżalności między Al_2O_3 a miedzią. Przykładem może być wprowadzenie tlenu w celu wytwarzania fazy CuAlO_2 . Innym sposobem jest wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego. W tym właśnie obszarze wpisuje się recenzowana rozprawa, w której Doktorantka zaproponowała dodatek drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) w celu poprawy zwilżalności między Al_2O_3 a metaliczną miedzią lub przynajmniej ograniczenia migracji miedzi poza kształtkę podczas spiekania. Innym problemem jest dobór właściwego sposobu wytwarzania. W przypadku kompozytów otrzymywanych z proszków klasycznym sposobem wytwarzania jest prasowanie jednoosiowe, a następnie spiekanie swobodne. W swojej pracy oprócz klasycznej metody prasowania i spiekania bezciśnieniowego Doktorantka zastosowała nową technikę, którą jest spiekanie impulsowo – plazmowe (ang. *Pulse Plasma Sintering*, PPS). Ze względu na wagę omawianego zagadnienia, wybór tematu opiniowanej rozprawy doktorskiej należy więc uznać za w pełni prawidłowy. Autorka przedstawiła ambitną tezę, która wpisuje się zarazem w główny cel pracy, a mianowicie przyjęła założenie, *iż wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego wraz z odpowiednio dobranym rodzajem i przebiegiem procesu technologicznego umożliwi wytworzenie kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ o wysokim zagęszczeniu, strukturze zapewniającej lepsze właściwości użytkowe (odporność na pękanie) i technologiczne (ograniczenie ubytku miedzi w trakcie procesu wytwarzania).*

Celem badań opiniowanej rozprawy doktorskiej było określenie możliwości wytwarzania kompozytów trójskładnikowych z układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$ (gdzie: Me to Ni lub Cr) o wysokim zagęszczeniu oraz scharakteryzowanie mechanizmów oddziaływania dodatkowego składnika metalicznego na mikrostrukturę i wybrane właściwości fizyczne oraz mechaniczne kompozytu w powiązaniu z zastosowanym sposobem wytwarzania (prasowanie jednoosiowe i spiekanie swobodne oraz spiekanie impulsowo-plazmowe). Jako dodatkowy komponent metaliczny Doktorantka wybrała dwa metale – nikiel, tworzący z miedzią roztwór stały oraz chrom charakteryzujący się ograniczoną rozpuszczalnością w miedzi. Zdaniem recenzenta

problematyka badawcza pracy jest niezwykle ważna ze względu na poruszone w niej nowe aspekty poznawcze i aplikacyjne, które dotyczą doboru procesu technologicznego polegającego na zastosowaniu nowej metody spiekania (PPS) oraz wprowadzenia drugiego komponentu metalicznego, co przekłada się na mikrostrukturę oraz właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytów.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa tradycyjnie podzielona została na część literaturową oraz część eksperymentalną. Udział części eksperymentalnej stanowi około 80% rozprawy. **Część literaturowa** poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim, wstępem po którym Doktorantka przedstawia stan wiedzy i dokonuje jego podsumowania, z którego wynika cel i teza pracy. Na początku części literaturowej Doktoranta wprowadza Czytelnika w ogólne zagadnienia kompozytów, a następnie dokonuje przeglądu dotychczasowych prac na temat kompozytów Al_2O_3-Cu . Szczególną uwagę zwróciła na fakt, że wytwarzanie kompozytów Al_2O_3-Cu wiąże się z wieloma wyzwaniami. Głównymi problemami technologicznymi są niska temperatura topnienia miedzi oraz jej słaba zwilżalność do korundu podczas spiekania. Prowadzi to do trudności w uzyskaniu jednorodnego rozmieszczenia miedzi podczas spiekania. W kolejnym podrozdziale Doktorantka opisała pozytywny wpływ drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) na możliwość poprawy gęstości względnej i równomierności rozmieszczenia fazy metalicznej w osnowie, co przyczynia się do poprawy właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów. Uzyskanie odpowiedniej mikrostruktury i właściwości mechanicznych kompozytów zależy też w dużej mierze od zastosowanego procesu wytwarzania i sterowania parametrami tego procesu. Stąd, w ostatnim podrozdziale Doktoranta opisała metody wytwarzania kompozytów ceramika-metal, zaczynając od klasycznego procesu ceramicznego: proszek-formowanie-spiekanie bezciśnieniowe, a następnie bardziej zaawansowane procesy: prasowanie na gorąco, spiekanie iskrowo-plazmowe oraz spiekanie impulsowo-plazmowe. Pod koniec części literaturowej Doktorantka dokonała krytycznego podsumowania stanu wiedzy, z którego wynika cel i teza pracy. Oceniając całość części literaturowej rozprawy z całym przekonaniem stwierdzam, że dobór materiału w tej części pracy został przeprowadzony właściwie, a sposób jej przedstawienia oceniam jako klarowny i jasny. Opracowanie literaturowe zawiera najistotniejsze informacje, które pozwalają umieścić tematykę pracy na

tle aktualnego stanu wiedzy. Uważam, że część literaturowa napisana jest w sposób wzorowy gdyż omawia najistotniejsze problemy w odpowiednich proporcjach.

W skład **części doświadczalnej** wchodzi trzy główne rozdziały: zastosowane metody badawcze, metodyka prac badawczych oraz wyniki badań wraz z ich analizą.

Część doświadczalną Autorka rozpoczęła od opisu metod badawczych wykorzystywanych w trakcie realizacji pracy. Autorka zastosowała mnóstwo metod badawczych, począwszy od charakterystyki wyjściowych proszków, a skończywszy na parametrach mechanicznych wytworzonych kompozytów. Eksperyment realizowany w pracy w zasadzie polega na opracowaniu całego ciągu technologicznego, ważne jest zatem precyzyjne, krok po kroku definiowanie stanu materiału i opisywanie parametrów technologicznych w poszczególnych etapach całego procesu. Stąd zastosowane metody badawcze to: laserowy pomiar wielkości cząstek, pomiar powierzchni właściwej wyjściowych proszków, wyznaczenie gęstości rzeczywistej, analiza termogravimetryczna zintegrowana ze spektrometrią mas, pomiar kąta zwilżania między podłożem korundowym a stopami CuNi i CuCr. Kolejne metody badawcze związane są z charakterystyką wytworzonych kompozytów i obejmują: wyznaczenie gęstości pozornej spieków, analizę składu fazowego, SEM połączone z EDS, analizę obrazu oraz wyznaczenie wybranych właściwości mechanicznych takich jak twardość, odporność na kruche pękanie, wytrzymałość w warunkach monotonicznego ściskania. Pragnę podkreślić, że wybór metod badawczych był dokonany w sposób adekwatny do założonych celów pracy, a zastosowane metody badawcze pozwoliły na bardzo dokładną charakterystykę materiału na każdym etapie technologicznym. W sumie doliczyłem się 12 stosowanych technik badawczych, co imponuje.

W drugim rozdziale części doświadczalnej Autorka opisała metodykę prac badawczych. Obejmowała ona wytworzenie próbek referencyjnych kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz dwóch rodzajów kompozytów z drugim komponentem metalicznym: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuNi}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuCr}$ o zawartości fazy metalicznej 2,5 oraz 10% obj. Zastosowane temperatury spiekania zawarte były w przedziale od 900 do 1400°C. Pani mgr inż. Paulina Piotrkiewicz wytworzyła ww. kompozyty dwiema metodami: prasowaniem jednoosiowym, po którym następuje spiekanie swobodne oraz metodą spiekania impulsowo – plazmowego (ang. PPS). Zdaniem recenzenta zastosowanie próbek referencyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ umożliwiło wnikliwą analizę wpływu drugiego składnika metalicznego (Ni lub Cr) na proces wytwarzania oraz na właściwości wytworzonych kompozytów. Wszystkie badane próbki były wytwarzane z zachowaniem tej samej metodyki, a więc takie porównanie jest bardzo wartościowe.

W rozdziale trzecim – najbardziej obszernym w części doświadczalnej – Pani mgr inż. Paulina Piotrkiewicz opisuje wyniki badań własnych wraz i ich wnikliwą analizą. Realizując przemyślane i dobrze zaplanowane procedury, poprzedzone gruntowną analizą czynników wpływających na przebieg procesu wytwarzania Autorka bardzo dokładnie charakteryzuje otrzymane wyniki badań. Część doświadczalna zaczyna się od charakterystyki proszków wyjściowych pod względem gęstości rzeczywistej, powierzchni właściwej, średniej wielkości cząstek oraz budowy morfologicznej. Kolejno Doktorantka wykazała, że podczas przygotowania mieszanin proszków komponenty nie reagują ze sobą, a cząstki metaliczne nie ulegają utlenieniu. W celu zrozumienia wpływu obecności drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) w fazie metalicznej na spiekane kompozyty, Doktorantka wykazała, że obecność drugiego metalu nie poprawia zwilżalności między ceramiczną osnową a fazą metaliczną bogatą w miedź, natomiast znacznie ogranicza wypływanie miedzi podczas spiekania. Kolejnym osiągnięciem Doktorantki było wykazanie, że metoda prasowania jednoosiowego w połączeniu ze spiekaniem swobodnym umożliwiła wytworzenie kompozytów ceramika-metal o gęstości względnej powyżej 90% z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$, gdzie Me = Ni lub Cr, o 2,5% i 10% obj. zawartości fazy metalicznej. Z kolei, zastosowanie przez Doktorantkę metody PPS umożliwiło wytworzenie kompozytów ceramika-metal o gęstości względnej powyżej 95% z układów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ oraz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu-Me}$, gdzie Me = Ni lub Cr, o 2,5% obj. zawartości fazy metalicznej. Obecność ciśnienia w trakcie procesu spiekania umożliwiła uzyskanie wyższego zagęszczenia niezależnie od temperatury spiekania w porównaniu do metody konwencjonalnej. Ponadto Doktorantka wykazała, że spiekanie prowadzone metodą PPS nawet w przypadku bez stosowania ciśnienia prowadziło do uzyskania spieków o lepszym zagęszczeniu niż miało to miejsce dla kształtek wytwarzanych konwencjonalnie w zbliżonych temperaturach. Kolejnym godnym odnotowania osiągnięciem Pani mgr. inż. Pauliny Piotrkiewicz było wykazanie, że w próbkach $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ jedynym mechanizmem hamowania migracji miedzi było jej zamykanie między łączącymi się podczas spiekania cząstkami osnowy. Natomiast w kompozytach trójskładnikowych obecność drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) stanowiła dodatkową barierę dla migracji miedzi. Miedź napotykać cząstki drugiego metalu łączyła się z nimi, co ograniczało jej dalsze przemieszczanie się. Połączenie miedzi z niklem miało charakter reaktywny, prowadziło do powstania roztworu stałego CuNi. Połączenie miedzi z chromem było niereaktywne, wynikało tylko z dobrej zwilżalności między metalami. Kolejnym osiągnięciem Autorki było skorelowanie warunków procesu technologicznego z właściwościami mechanicznymi kompozytów w postaci gotowych spieków. Mianowicie,

Doktorantka wykazała, że zastosowana przez Nią metoda spiekania PPS umożliwiła wytworzenie kompozytów ceramika-metal o wyższej twardości, niż te, które były wytworzone konwencjonalną metodą prasowania jednoosiowego, a następnie spiekane swobodnie. Ponadto Autorka wykazała, że odporność na kruche pękanie kompozytów wytworzonych konwencjonalnie, niezależnie od układu była niższa niż analogicznych kształtek wytworzonych metodą PPS. Zwiększenie zawartości fazy metalicznej prowadziło do poprawy odporności na kruche pękanie. Pod koniec części doświadczalnej Doktorantka wykazała, że wytrzymałość na ściskanie kompozytów wytworzonych metodą PPS była wyższa niż spieków otrzymanych konwencjonalną metodą wytwarzania. Obecność drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) przyczyniała się do poprawy wytrzymałości na ściskanie. Ponadto Doktorantka wykazała, że czynnikami mającymi największy wpływ na wielkość ziaren osnowy Al_2O_3 były: rodzaj procesu wytwarzania, temperatura spiekania, oraz skład kompozytu, w tym fazy metalicznej. Obecność drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) w kompozytach wykonanych konwencjonalną metodą wiązała się z rozrostem ziaren Al_2O_3 , natomiast zastosowanie metody PPS znacznie ograniczało rozrost ziaren, szczególnie w wyższych temperaturach spiekania. Wyniki zawarte w rozprawie są dobrze opracowane i udokumentowane, zawierają szereg interesujących i ważnych informacji, zarówno z naukowego, jak i technologiczno-aplikacyjnego punktu widzenia. Autorka rozprawy nie ustrzegła się jednak kilku drobnych nieścisłości lub pomyłek, które zostały wypunktowane w następnym podrozdziale.

Po obszernym, bo liczącym 13 stron podsumowaniu wyników badań Autorka sformułowała wnioski. Zdaniem Recenzenta są one sformułowane prawidłowo. 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 dobrze udokumentowanych wniosków. Wszystkie eksperymenty zostały przeprowadzone bardzo starannie i prawidłowo, a interpretacja wyników nie budzi wątpliwości recenzenta. Podsumowując tę część recenzji stwierdzam, że treść pracy jest zgodna z jej tytułem. Sposób prezentacji i interpretacji wskazuje na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki w zakresie inżynierii materiałowej. Opracowanie edytorskie oceniam wysoko. Rysunki, zdjęcia i wykresy cechuje dobra jakość, są poprawnie opisane. Jednostki miar i symbole jednostek są stosowane prawidłowo.

Do głównych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz zaliczam:

- a. Opracowanie procesu wytwarzania kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuNi}$ i $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CuCr}$ dwiema metodami: metodą spiekania impulsowo-plazmowego (ang. PPS) oraz metodą konwencjonalną (prasowanie jednoosiowe, a następnie spiekanie swobodne), a także wykazanie wpływu metody wytwarzania na właściwości fizyczne, mechaniczne i mikrostrukturalne kompozytów.
- b. Wykazanie wpływu drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) na właściwości fizyczne, mechaniczne i mikrostrukturalne wytworzonych kompozytów.
- c. Bardzo dokładne udowodnienie tezy pracy, iż odpowiednio dobrany proces technologiczny oraz wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego ograniczy ubytek miedzi w procesie wytwarzania kompozytu oraz przyczyni się do poprawy jego właściwości mechanicznych.
- d. Aplikacyjny charakter pracy.
- e. Zrealizowanie trudnego, czasochłonnego i interdyscyplinarnego celu pracy.
- f. Bardzo dobrze udokumentowana część doświadczalna.

4. Uwagi i pytania do Doktorantki

Przy redagowaniu bardzo obszernej pracy liczącej aż 245 stron jest praktycznie niemożliwe uniknięcie kilku drobnych nieścisłości lub pomyłek, które zostały wypunktowane poniżej:

- a. Typowy konwencjonalny proces ceramiczny to: proszek – formowanie – spiekanie swobodne. Doktorantka najpierw opisuje proces spiekania swobodnego (str. 30), a kilka stron dalej proces prasowania jednoosiowego (str.33).
- b. Rozdział „Część doświadczalna” zazwyczaj zaczyna się od opisu materiałów do badań. W tej pracy najpierw opisane zostały metody badawcze, a następnie materiały do badań.
- c. Zdaniem recenzenta w pracy brakuje wyjaśnienia dlaczego do określenia wytrzymałości na ściskanie użyto testu brazylijskiego, a nie typowej próby ściskania jednoosiowego.

- d. Na rys. 13 (str. 74) na osi „Czas trwania procesu” zauważono brak wartości liczbowych.

Powyższe uwagi mają charakter polemiczny i nie wpływają na wysoką ocenę pracy.

5. Wniosek końcowy

Recenzent pragnie z naciskiem podkreślić, że bardzo wysoko ocenia omawianą rozprawę doktorską. Zawiera ona cenne informacje na temat wpływu metody wytwarzania oraz dodatku drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr) na kształtowanie mikrostruktury oraz właściwości fizycznych i mechanicznych kompozytów Al_2O_3 -Cu. W związku z tym przedstawione wyniki badań mają także duże znaczenie aplikacyjne. Reasumując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa Pani mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz pt.: „Kształtowanie mikrostruktury i właściwości kompozytów Al_2O_3 -Cu poprzez dobór procesu technologicznego oraz dodatek drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr)” spełnia wszystkie warunki stawiane przez art. 13-ty ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw z dn. 14.03.2003 wraz z późniejszymi zmianami) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. - Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.). Wnoszę więc do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy:

W ocenie recenzenta praca doktorska Pani mgr inż. Pauliny Patrycji Piotrkiewicz prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, a przedstawione wyniki badań niosą w sobie ogromny potencjał aplikacyjny. Na podkreślenie zasługuje także strona metodologiczna pracy, albowiem w trakcie jej realizacji dołożono wszelkich starań, aby uzyskać najwyższej jakości wyniki eksperymentalne na każdym etapie procesu technologicznego. Większość wyników badań związanych bezpośrednio z rozprawą doktorską zostało opublikowanych w 8 publikacjach w czasopismach naukowych ujętych w *Journal Citation Reports*, z których w jednej publikacji za 140 punktów Doktorantka jest pierwszym współautorem:

Piotrkiewicz P., Zygmuntowicz J., Wachowski M., Cymerman K., Kaszuwara W., Więclaw - Midor A.: Al_2O_3 -Cu-Ni Composites Manufactured via Uniaxial Pressing: Microstructure, Magnetic, and Mechanical

Properties, Materials, MDPI, vol. 15, nr 5, 2022, Numer artykułu: 1848, s. 1-16, DOI:10.3390/ma15051848 (IF: 3,4; 140 pkt. MNiSW).

Łączny współczynnik oddziaływania tych 8 publikacji wynosi $IF=16,683$, a łączna suma punktów 570. Jest to bardzo dobry wskaźnik bibliometryczny. Należy także nadmienić, że liczba wszystkich artykułów naukowych doktorantki wynosi 35, z których 33 zostało opublikowane w czasopismach z listy *Journal Citation Reports*. Jest to wynik naprawdę imponujący jak na dorobek naukowy przed doktoratem. Pozostałe publikacje nie dotyczą bezpośrednio rozprawy doktorskiej, ale są tematycznie związane z kompozytami na osnowie Al_2O_3 , mianowicie, opisują inne metody wytwarzania (np. odlewanie odśrodkowe) lub kompozyty z dodatkiem innego metalu (Ti, Mo) lub ceramiki (ZrO_2). Mając na uwadze wszystkie ww. fakty, wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżyniera Materiałowa Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie pracy.



Marek Potoczek