dr hab. inż. Agnieszka Gubernat
Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Kraków, 27.11.2017

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Jolanty Laszkiewicz - Łukasik
pt. **Spiekanie reakcyjne ceramiki TaB_2 metodą SPS oraz charakterystyka wybranych właściwości otrzymanych materiałów**

Praca doktorska Pani **mgr inż. Jolanty Laszkiewicz – Łukasik** przygotowana pod opieką promotorską Pani Profesor dr hab. inż. Lucyny Jaworskiej i pod opieką promotora pomocniczego dr inż. Piotra Klimczyka, przedstawia wyniki badań poświęconych otrzymaniu gęstych spieków TaB_2 w wyniku spiekania reakcyjnego techniką SPS a także wyniki badań właściwości fizycznych, mechanicznych i termicznych otrzymanych materiałów.

Temat badawczy jest aktualny, ważny i ciekawy, tak w kontekście badań czysto poznawczych jak i możliwych potencjalnych zastosowań otrzymanych polikryształów.

W ostatnich latach obserwuje się istotny wzrost badań nad materiałami ceramicznymi o wysokiej temperaturze topnienia i dobrych właściwościach mechanicznych czyli wysokiej twardości i wysokiej odporności na korozję i erozję. Ta grupa materiałów określana jest skrótem UHTC (z ang. Ultra High Temperature Ceramics). Do tej grupy materiałów zaliczany jest m.in. dwuborek tantalu, który charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia (3150°C), wysoką twardością (> 20 GPa), wysokim modułem Younga (> 500 GPa), dobrą odpornością na korozję i erozję oraz wysoką odpornością na wstrząs cieplny. Ponadto, ze względu na występowanie w strukturze składowych wiązania kowalencyjnego i wiązania metalicznego, jest dobrym przewodnikiem ciepła i prądu. Z drugiej strony, składowa kowalencyjna wiązania i wynikające z niej niskie wartości współczynników dyfuzji własnej oraz wysokie temperatury topnienia borków MeB_2 przekładające się na wysokie temperatury spiekania sprawiają, że borki to związki trudnospiekalne. Postęp w technikach spiekania, ze szczególnym uwzględnieniem szeroko rozwijanej techniki SPS, jak również coraz częstsze stosowanie gęstych polikryształów wykonanych z borków m.in. w kosmonautyce (elementy poszycia rakiet kosmicznych) sprawiły, że prowadzi się liczne badania nad wytwarzaniem litych, jednofazowych spieków. Praca doktorska Pani mgr inż. Jolanty Laszkiewicz – Łukasik zalicza się do grona tych prac.

Rozprawa doktorska mgr inż. Jolanty Laszkiewicz – Łukasik została przygotowana, w układzie typowym dla prac doktorskich. Po krótkim wprowadzeniu znajduje się część przedstawiająca stan wiedzy w przedmiocie badań, a po niej następuje prezentacja celu i tezy badań. Celem badań Doktorantki było wytworzenie ceramiki TaB_2 metodą spiekania reakcyjnego SPS, określenie wpływu prekursorów oraz parametrów procesów na reakcję syntezy i wybrane właściwości otrzymanych spieków. Po określeniu celu i tezy pracy w rozdziale 6 Autorka przedstawia wyniki obliczeń termodynamicznych reakcji syntezy TaB_2, obliczenia te są konieczne do zaplanowania eksperymentów tj. spiekania reakcyjnego SPS. W kolejnym rozdziale opisana jest metodyka badawcza wszystkich badań prezentowanych w rozprawie. W rozdziale 8 można znaleźć wnikliwą

dr hab. inż. Agnieszka Gubernat
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, gubernat@agh.edu.pl, tel. +48 12 617 36 96

charakterystykę użytych surowców. Rozdział 10 stanowi omówienie wyników spiekania reakcyjnego SPS, do przeprowadzenia którego zastosowano substraty, tantal metaliczny i bor, które różniły się przede wszystkim wielkością ziaren oraz wyniki badań spiekania techniką SPS komercyjnie dostępnych drobnoziarnistych proszków TaB_2. W końcowej części pracy znajdują się: podsumowanie wyników badań, wnioski i spis literatury (rozdział 13). Pracę Autorka uzupełniła streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz wykazem stosowanych symboli.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska została napisana w języku polskim, liczy 242 strony i podzielona jest na trzynaście rozdziałów obejmujących: przegląd stanu wiedzy i techniki (46 stron), cel i tezę pracy (1 strona), metodykę badawczą (7 stron), materiały do badań (18 stron), badania własne z analizą wyników (109 stron), podsumowanie i wnioski końcowe (16 stron) oraz bibliografię (11 stron). Pozostałe części rozprawy doktorskiej obejmują: wprowadzenie, spis treści, wykaz skrótów i oznaczeń (11 stron). Spis cytowanej literatury obejmuje 170 pozycji.

Przegląd stanu wiedzy i techniki w przedmiocie zagadnienia rozprawy obejmuje opis związków i faz wysokotopliwych ze szczególnym uwzględnieniem właściwości TaB_2, wytwarzanie spieków o osnowie dwuboru tantalu a także wytwarzanie proszków tantalu i boru. Doktorantka poświęciła również znaczną cześć wprowadzenia literaturowego opisowi podstaw spiekania konwencjonalnego i spiekania techniką SPS.

Na postawie informacji zawartych w przeglądzie literatury można stwierdzić, że Doktorantka prawidłowo uzasadniła wybór tematu badawczego, który porusza zagadnienia otrzymywania polikryształów o wysokiej gęstości, ze związków trudnospiekalnych z użyciem najnowszych dostępnych technik spiekania. Uważam, że przedstawiona w pierwszej części rozprawy analiza stanu techniki stanowiła dobrą podstawę do rozpoczęcia badań.

Podjęty przez Doktorantkę problem badawczy jest trafny z uwagi na jego znaczenie poznawcze ale przede wszystkim praktyczne, posiada elementy oryginalne. Przyjęta w pracy teza naukowa zakłada otrzymanie jednofazowego materiału wykonanego z TaB_2, który będzie charakteryzował się duże wartościami modułu Younga, twardości, krytycznego współczynnika intensywności naprężeń oraz odpornością wysokotemperaturową. W opinii Recenzentki Autorce udało się założoną tezę pracy udowodnić.

Ocena merytoryczna rozprawy

Po właściwie omówionych rozdziałach wprowadzających w tematykę pracy Autorka opisała uzyskane wyniki badań. W rozdziale pt. Materiały do badań Doktorantka uzupełniła charakterystyki substratów tj. metalicznego tantalu i boru podawane przez producentów. W tym celu Autorka wykonała pomiary rozkładu wielkości ziaren, analizy składu fazowego a także analizy składu chemicznego proszków i mieszanek po homogenizacji wykonane metodą BEC, w trakcie obserwacji w skaningowym mikroskopie. Badania te są jak najbardziej uzasadnione. Wykonanie pełnej charakterystyki rozmiaru i kształtu ziaren, analiza składu fazowego i chemicznego w proszkach oraz mieszaninach pozwoliły Autorce wyciągnąć adekwatne wnioski z prób spiekania reakcyjnego techniką SPS.

W kolejnym, obszernym rozdziale 10 Doktorantka opisała uzyskane wyniki badań spiekania reakcyjnego SPS dwuboru tantalu. Autorka stosowała substraty różniące się przede wszystkim wielkością i kształtem ziaren a także składem fazowym i zanieczyszczeniami, wykonała z nich mieszanki reakcyjne (od M1 do M6), które następnie poddała jednoczesnej syntezie i spiekaniu tak aby w efekcie końcowym wytworzyć gęste, jednofazowe spieki TaB_2. Autorka prowadziła spiekanie w zakresie temperatur 1600 - 2200°C, czas

dr hab. inż. Agnieszka Gubernat
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, gubernat@agh.edu.pl, tel. +48 12 617 36 96,

wygrzewania w końcowej temperaturze spiekania wynosił maksymalnie 30 minut, stosowała rózny postęp temperatury od 50 do 400°C/min.. Dokładna analiza zarejestrowanych w trakcie spiekania krzywych zmian wymiarów liniowych w funkcji temperatury dała Doktorantce podstawy do określenia temperatur syntezy, które przypadają na zakres 800 – 1050°C. Autorka wykazała związek pomiędzy wielkością ziaren a temperaturą syntezy, im drobniejsze substraty tym niższa temperatury syntezy. Mgr inż. Jolanta Laszkiewicz – Łukasik wykazała również wpływ rozwinięcia powierzchni proszków substratu tytanu metalicznego na temperaturę początku spiekania, która jest tym niższa im drobniejszy był proszek tytanu. Ponadto Autorka stwierdziła, że niezależnie od zastosowanych surowców, optymalne parametry spiekania to 2200°C, czas wygrzewania to 10 – 30 minut, przy szybkości ogrzewania 200°C/min. Wówczas gęstość jak i wielkość ziaren w spiekach są zbliżone, podobnie jak zmierzone właściwości takie jak twardość Vickersa, odporność na kruche pękanie i moduł Younga. Jedynie w przypadku zastosowanej mieszanki M6 sporządzonej z proszku tantalu o powierzchni właściwej 0,12 m^2/g i boru o powierzchni właściwej 0,73 m^2/g, Autorka zaobserwowała dwumodalny rozkład wielkości ziaren w spiekach, co wytłumaczyła rekrystalizacją drobnoziarnistego tytanu a także obecnością drobnych wytrąceń węglika tytanu, skutecznie ograniczających rozrost ziaren w polikryształach. Za każdym razem Autorka wykonywała dokładną analizę składu fazowego i chemicznego spieków, którą odnosiła do analiz dla proszków Ta oraz B a także dla mieszanin. Warto podkreślić, że wszystkie analizy były przeprowadzone zgodnie z wytycznymi. Zauważalne jest doskonałe opanowanie przez Autorkę warsztatu pomiarowego, przede wszystkim technik związanych z obserwacjami w mikroskopie skaningowym. Rozdział 10 uważam za najważniejszy z praktycznego punktu widzenia. Dowiedzione w nim zostało, że istnieje możliwość wytworzenia gęstych, jednofazowych polikryształów TaB_2 ze stosunkowo gruboziarnistych substratów, dzięki nowoczesnym technikom spiekania, bez stosowania chemicznej aktywacji spiekania.

Równie cenne z praktycznego punktu widzenia są badania tribologiczne i badania odporności wysokotemperaturowej. Autorka wykazała, że wytworzone przez nią gęste polikryształy wykazują dobre parametry tribologiczne nawet w podwyższonej temperaturze 600 – 800°C. Doktorantka wykazała, że obniżenie wartości współczynnika tarcia występuje na skutek pasywacji próbek warstwami tlenków prawdopodobnie tlenków tantalu. Również dzięki tworzeniu się tlenkowych warstw pasywacyjnych próbki są odporne na działanie wysokiej temperatury do temperatury 1300°C. Właściwości te sa szczególnie cenne z punktu widzenia możliwości zastosowania materiałów na bazie TaB_2, jako materiałów odpornych na działanie wysokiej temperatury i pracujących w warunkach podwyższonego tarcia.

Wykonana ponadto analiza ekonomiczna pokazuje wyższość spiekania reakcyjnego SPS nad spiekaniem tą techniką dostępnych drobnoziarnistych proszków TaB_2.

Recenzentka jest pod wrażeniem dużej staranności, z jaką praca została napisana ale mimo to Doktorantka nie uniknęła merytorycznych mankamentów wymagających zwrócenia uwagi, które jednak mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wartości naukowej dysertacji, a mianowicie:

str. 17

Zgodnie z IUPAC odchodzi się od stosowania przestawionej w rozprawie numeracji grup (IVB, VB i VIB) w układzie okresowym pierwiastków chemicznych na rzecz numeracji grup 4, 5 i 6.

str. 18 - 19

Akapit „W układach wieloskładnikowych mogą powstawać także, poza roztworami stałymi nowe fazy o odrębnej w porównaniu z ich składnikami strukturze sieciowej, czyli fazy międzymetaliczne. W fazach zawartość poszczególnych pierwiastków nie jest ograniczona do pewnego ściśle określonego wzoru chemicznego. Nadana im formuła często nie odpowiada wartościowościom, według których składniki tworzą związki chemiczne o budowie jonowej." Ten akapit wg Recenzentki jest niezrozumiały. Recenzentka, domyśla

dr hab. inż. Agnieszka Gubernat
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, gubernat@agh.edu.pl, tel. +48 12 617 36 96,

się co Autorka chciała w tych zdaniach zawrzeć. Prawdopodobnie miała na myśli, że wiele związków m.in. związki międzymetaliczne czy węgliki metalopodobne wykazują pewien zakres niestechiometrii (homogeniczności fazy).

Pod koniec tego samego akapitu Doktorantka pisze, że „Trwałe fazy międzywęzłowe mogą tworzyć się wtedy, gdy stosunek promieni atomowych niemetalu i pierwiastka metalicznego nie przewyższa wartości 0,59." Wg Recenzentki warto było dodać, że jest to tzw. reguła Hägaa.

Na końcu strony 19 Autorka pisze, że istnieje ponad 300 związków o temperaturze topnienia powyżej 2000°C, do związków tych Autorka zalicza węglik krzemu. Trudno się recenzentce z tym zgodzić, węglik krzemu pod ciśnieniem normalnym (p=1 atm=101 325 Pa) nie topi się, węglik krzemu ulega rozkładowi termicznemu (dysocjacji termicznej).

str. 105

Na Rys. 72 znajduje się błąd w opisie, dwa razy zaznaczony jest etap III a brak jest opisywanego w treści pracy etapu IV.

str. 106 i str. 115

Autorka pisze, że na skutek długotrwałego oddziaływania powietrza atmosferycznego na mieszankę M1 w trakcie syntezy i spiekania dochodziło do rozrywania matrycy. Autorka ten fakt tłumaczy utlenianiem mieszanek a dokładnie powstawaniem tlenku boru B_2O_3 i jego sublimacją powyżej temperatury 1500°C. Czy Autorka rozważała również utlenianie tantalu i możliwość redukcji tlenków tantalu ? Z doświadczeń recenzentki nad spiekaniem nie borków ale węglików metali grupy 5 (TaC, NbC) wynika, że redukcja tlenków tantalu występuje w temperaturach, w których rozpoczyna się spiekanie węglików. Występują zatem jednocześnie konkurencyjne dyfuzyjne mechanizmy transportu masy, co w efekcie końcowym może prowadzić do zamykania gazowych produktów redukcji w spiekanej próbce. Ponadto, gdy spiekanie zachodzi w szczelnej matrycy brak jest swobodnego odprowadzania gazowych produktów redukcji tlenków. W efekcie sumarycznym obu procesów mogą wystąpić spękania w próbkach np. w trakcie spiekania pod ciśnieniem HP lub wręcz może dojść do rozerwania próbek, co ma miejsce w przypadku techniki SPS. Czy zatem podobny efekt nie występuje w przypadku spiekania TaB_2 ?

Ponadto, czy znana jest temperatura, w której następuje zniszczenie matrycy ? Jeśli jest to temperatura, w której występuje synteza dwuborku tantalu, to być może efekt ten związany jest z silnie egzotermiczną reakcją syntezy. W szczelnie zamkniętej matrycy warunki zbliżone są do adiabatycznych, które charakterystyczne są dla syntezy techniką SHS. W przypadku silnie egzotermicznych reakcji jest to synteza z tzw. wybuchem i być może dlatego następuje zniszczenia matrycy. Proszę o komentarz.

str. 152

Na stronie 152 Autorka opisuje mikrostrukturę spieków wykonanych z mieszanek M4 i M5 ale używa do opisu również pojęcia struktura. Zdaniem Recenzentki stosowanie zamiennie pojęć mikrostruktura i struktura jest niewłaściwe, nie są to synonimy.

str. 168, 172

Przedstawione na stronie 168 obrazy mikrostruktur wytworzonych polikryształów TaB_2 pokazują istotnie dwumodalny rozkład wielkości ziaren. Autorka tę obserwację tłumaczy powstawaniem drobnych ziaren TaC w ilościach znacznie większych w przypadku obszarów drobnoziarnistych w porównaniu z obszarami gruboziarnistymi. Drobne ziarna TaC wg Autorki skutecznie ograniczają rozrost ziaren borku tytanu. Recenzentka zastanawia się czy dwumodalny rozkład wielkości ziaren w spiekach nie jest wynikiem

niewłaściwej homogenizacji mieszanki ? Ponadto, obecność spękań w próbkach (Rys. 133) może wynikać z pojawienia się w mieszankach tzw. twardych aglomeratów, aglomeratów niekorzystnych z punktu widzenia spiekania. Zastanawiające jest również nierównomierne występowanie ziaren TaC, co może być tego powodem ? Autorka stwierdza obecność w tantalu użytym do reakcji syntezy obecność węgla (Tabela 21) ale tłumaczy, że jest to zanieczyszczenie pochodzące od mocowania próbek na taśmie węglowej podczas obserwacji SEM, a może proszek tantalu był zanieczyszczony węglem i dlatego w próbkach wykonanych z mieszanki M6 obecność węglika tantalu była znacznie większa w porównaniu do próbek wykonanych z mieszanek M1 - M5 ?

rozdział 10.2.

Mieszanki M5 i M6 Autorka homogenizowała przy pomocy mielników wykonanych ze spieków węglika wolframu i stwierdziła obecność zanieczyszczeń wolframem i kobaltem w mieszankach (np. Tabela 57). Z przedstawionych wyników badań wynika, że w spiekach zanieczyszczeń tych nie ma. Kobalt również i przypadku borków jest skutecznym aktywatorem spiekania i to w śladowych ilościach od 0,3 % mas.. Recenzentka prosi Doktorantkę o komentarz w tej kwestii.

Ocena końcowa

Podjęty w rozprawie problem badawczy jest w pełni trafny i oryginalny, ma znaczenie przede wszystkim praktyczne. Przyjęty przez Doktorantkę cel ostał osiągnięty. Wszystkie zastosowane metody badawcze oraz forma przedstawienia wyników badań były poprawne. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością wiedzy teoretycznej, metodologii badań oraz metod badawczych a także bardzo dobrym wykorzystaniem źródeł literaturowych. W podsumowaniu charakterystyki ogólnej pracy mgr inż. Jolanty Laszkiewicz - Łukasik należy stwierdzić, iż mimo nielicznych uwag posiada ona niezbędne elementy wymagane w rozprawach doktorskich.

Reasumując, przedstawione wyżej uwagi i zapytania należy traktować raczej jako łatwe do usunięcia usterki, które nie obniżają wartości merytorycznej pracy.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę stwierdzam, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z kryteriami „Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki" i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Jolanty Laszkiewicz - Łukasik do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto uważam, że Autorka wykonała bardzo dużo badań, opracowała bardzo starannie ogrom wyników nie tylko związanych ze reakcyjnym spiekaniem TaB_2 techniką SPS ale także właściwości mechanicznych, tribologicznych i cieplnych gęstych polikryształów dwuborku tantalu, które są bardzo cenne z aplikacyjnego punktu widzenia. Dodatkowo praca została napisana bardzo przejrzyście i starannie, właściwie brak w niej błędów edycyjnych. Wnioskuję zatem do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Jolanty Laszkiewicz - Łukasik.

dr hab. inż. Agnieszka Gubernat
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, gubernat@agh.edu.pl, tel. +48 12 617 36 96,