

Warszawa, 09.08.2017 r.

Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Miazgi
nt. „Mikrostruktura i wybrane właściwości kompozytów Al_2O_3 -Ni”

Rozwój techniki determinowany jest przez dostępność nowych materiałów i technologii materiałowych. Wśród różnych tworzyw konstrukcyjnych i funkcjonalnych coraz większe znaczenie odgrywają materiały kompozytowe. Ich rozwój determinowany jest powstawaniem nowych komponentów, szczególnie napelniaczy, ale także zastosowaniem nowych lub ulepszonych metod syntezy, w zastosowaniu do komponentów tradycyjnych. Opracowanie i optymalizacja metodyki żelowej w zastosowaniu do kompozytów Al_2O_3 -Ni lokuje pracę mgr inż. Aleksandry Miazgi właśnie w tym obszarze innowacyjności procesowej.

Rozprawa doktorska zawiera część poświęconą wprowadzeniu w tematykę pracy, opartą na ponad 130 pozycjach literaturowych. We wstępie Doktorantka wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z metodami wytwarzania kompozytów ceramika - metal i z ich ograniczeniami, które skłaniają naukowców do szukania metod alternatywnych, które są w stanie polepszyć jakość materiału, obniżyć energochłonność procesu technologicznego lub umożliwić wytwarzanie skomplikowanych kształtów, trudnych do uzyskania metodami tradycyjnymi. Zwraca tu uwagę na liczne zalety metody żelowej, stanowiącej tematykę badawczą rozprawy.

Kolejne rozdziały przybliżają ogólną wiedzę teoretyczną, związaną z kompozytami ceramika – metal i zjawiskami na granicy faza stała/ciecz oraz wiedzę szczegółową związaną z procesami w układzie tlenek glinu/nikiel/woda.

Doktorantka charakteryzuje kompozyty ceramika – metal, uwypuklając ich korzystne właściwości mechaniczne i fizyczne. Za każdym razem wskazuje na występujące problemy badawcze, takie jak rozmieszczenie napelniacza metalicznego, czy też reakcje na granicy faz. Część tej wiedzy, jak np. różne typy kompozytów, czy definicje zwilżalności jest typowo podręcznikowa i mogłaby być pominięta na korzyść szerszego omówienia danych publikacyjnych. W tym zakresie interesujące jest omówienie zjawisk na granicy ceramika metal, z uwzględnieniem takich zagadnień jak adhezja na granicy faz, kwestia naprężeń wynikających ze

zróżnicowanych właściwości fizycznych komponentów, czy warunki powstawania spinelu glinianu niklu, którego wpływ na właściwości kompozytów może być istotny.

Doktorantka przedstawia również przegląd metod wytwarzania kompozytów o osnowie ceramicznej, obejmujący prasowanie w sztywnych formach, prasowanie na gorąco i izostatyczne, odlewanie z gęstwy, metodę wtrysku, czy interesującą metodę bezpośredniego odlewania koagulacyjnego, wykorzystującą enzymy jako biokatalizatory. Oczywiście najwięcej miejsca poświęca Autorka metodzie odlewania żelowego. Jest to nowoczesna metoda, mało jeszcze poznana, która ma szereg zalet, gdyż umożliwia wytwarzanie skomplikowanych kształtów, prostotę i automatyzację procesu, jak również kontrolowanie efektu końcowego na różnych etapach procesu. Jest to jednocześnie metoda bazująca na stosunkowo skomplikowanych procesach chemicznych i często toksycznych odczynnikach. Dodatkowo, odlewanie ceramiki komplikuje dodatek jonów metalu. Zatem zagadnienie, którego podjęła się Doktorantka nie jest banalne i wymaga znacznej wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej i chemii, szczególnie gdy zadaniem jest maksymalne wykorzystanie korzystnych cech metody i minimalizacja jej wad. Istotnym elementem przeglądu stanu techniki jest rozdział dotyczący bezpośrednio kompozytów tlenek glinu – nikiel. Pozostawia on jednak pewien niedosyt. Doktorantka wymienia szereg publikacji opisujących zastosowanie różnych metod do wytwarzania tych kompozytów jednak nie zamieszcza, nawet krótkich opisów uzyskanych wyników i parametrów materiałowych. Za satysfakcjonujące i ciekawie przedstawione należy z kolei uznać informacje związane generalnie z chemią koloidów, obejmujące oddziaływania między cząstkami w gęstwie oraz metody stabilizacji cząstek w zawiesinach i dalej, szczegółowo zjawiska zachodzące w układzie nikiel/tlenek glinu/woda.

Podsumowując tę część rozprawy można stwierdzić, że stanowi ona ważny zbiór wiedzy teoretycznej, niezbędnej do przeprowadzenia pracy eksperymentalnej i interpretacji wyników badań. Sposób przedstawienia stanu techniki świadczy o dobrym zrozumieniu zjawisk przez Doktorantkę.

Przedstawiony w rozprawie przegląd stanu techniki upoważnił Doktorantkę do sformułowania celów i tez pracy, które sprowadzają się do stwierdzenia, że stosując metodę odlewania żelowego możliwe jest otrzymanie kompozytów z jednorodnym rozmieszczeniem niklu w osnowie Al_2O_3 i, że właściwości tych kompozytów determinowane są przez mikrostrukturę, a w szczególności obecność fazy spinelowej.

Obszerną część rozprawy zajmuje, szczegółowo przedstawiona, Część doświadczalna. Doktorantka wytworzyła próbki kompozytowe dwiema metodami, przez odlewanie żelowe oraz prasowanie jednostronne, w celu porównania skuteczności tych dwóch metod. Bardzo duży zakres obejmuje część związana z charakteryzacją użytych substratów. Doktorantka zastosowała tu wiele różnorodnych

technik, wśród nich dużą grupę metod charakterystycznych dla badań reologicznych oraz technologii proszkowych, obejmujących między innymi pomiary gęstości, przy stałej i zmiennej szybkości ścinania, pomiar potencjału dzeta, badania sedymentacyjne i szeregu właściwości mechanicznych, takich jak odporności na kruche pękanie, zginanie i twardości. Bardzo szeroki zakres pomiarów różnych parametrów uzupełniają obserwacje mikroskopowe z zastosowaniem metod stereologicznych. Zaplanowany program badań jest właściwy i w pełni wyczerpuje działania niezbędne do wytworzenia i pełnej charakteryzacji materiałów.

Prezentację wyników badań rozpoczyna Doktorantka od szczegółowego opisu właściwości zastosowanych substratów. Obejmuje on charakteryzację proszków ceramicznych, metalicznych oraz odczynników chemicznych w postaci monomerów, aktywatora i inicjatora polimeryzacji, upłynniaczy oraz środka sieciującego. Ważnym elementem charakteryzacji mas lejnych jest określenie potencjału dzeta, decydującego o ich stabilności. Te badania w rozprawie są kompletne i wyczerpujące. Zawierają one dane dla różnych proporcji ceramiki i metalu oraz monomerów. Istotnym rezultatem pomiarów jest stwierdzenie, że w kompozytowych masach lejnych upłynnianych za pomocą wodorocytrianu diamonu lub kwasu cytrynowego zachodzi stabilizacja elektrostatyczna. Doktorantka wykazała w dalszych badaniach, że potencjał ten dla wytworzonych mas był wyższy od 20 mV, co skutecznie zapobiegało sedymentacji. W tej części rozprawy Doktorantka wykonała także pomiary reologiczne, obejmujące zależność lepkości dynamicznej od szybkości ścinania dla różnych mieszanin. Stwierdziła, że masy mają cechy płynu nienewtonowskiego, rozrzedzanego ścinanie, co jest cechą korzystną przy szybkim napełnianiu skomplikowanych form. Korzystne są także pomiary lepkości w funkcji czasu indukcji polimeryzacji dla mas z dodatkami inicjatora i aktywatora polimeryzacji oraz różnego typu i zawartości niklu, które jednoznacznie wskazują na możliwości kontroli tego czasu przez odpowiednią kombinację składu chemicznego masy lejnej. Dodatkowo Doktorantka wykazała, że na czas indukcji znacząco wpływa czas odpowietrzania masy. Autorka wykazuje tu, że dobrze radzi sobie z różnymi zagadnieniami i technikami chemii i inżynierii materiałowej. Należy tu także zwrócić uwagę, że Doktorantka nie pozostawia żadnego wyniku bez wnikliwej dyskusji opartej na własnej wiedzy i konfrontacji z danymi literaturowymi.

Po szczegółowym scharakteryzowaniu mas lejnych Doktorantka przechodzi do badań kształtek wytworzonych przez formowanie żelowe i porównawczo jednostronne prasowanie. Autorka wnioskuje, że kształtki wytworzone metodą żelową charakteryzują się większą gęstością niż prasowane, przy czym gęstość ta zależy także od zastosowanego monomeru. Metoda żelowa pozwala także uzyskać znacząco większą wytrzymałość mechaniczną, co ułatwia posługiwanie się nimi w etapie przed spiekaniem. Autorka pracy określiła także eksperymentalnie optymalną zawartość monomeru pozwalającą uzyskać dobrą wytrzymałość w stanie surowym i

małą porowatość w spieku. Zwraca tu uwagę duża dokładność i dociekliwość w prowadzeniu badań przez Doktorantkę, która nie pozostawia żadnego aspektu bez sprawdzenia i dobra dyskusja, świadcząca o dużej wiedzy teoretycznej.

Istotną część rozprawy stanowią badania gotowych spieków, głównie wpływ atmosfery spiekania. Przeprowadzenie procesów spiekania w atmosferze redukującej, obojętnej oraz w powietrzu wskazuje, że ma to decydujący wpływ na budowę fazową spieku i w konsekwencji na właściwości fizyczne i mechaniczne. Wyniki tych prac oparte są na systematycznych badaniach elektronomikroskopowych, stanowiących bardzo dobrą dokumentację tworzenia się struktur. Głównym ich rezultatem jest wniosek, że tylko atmosfera redukująca umożliwia uzyskanie kompozytu ceramika – metal. Pozostałe dwie atmosfery, w mniejszej lub większej części prowadzą do utworzenia fazy spinelu NiAl_2O_4 . Są to bardzo dokładne badania wspomagane przez pomiary stereologiczne.

Ostatnią część badań stanowią pomiary twardości i odporności spieków na kruche pękanie. Wynikiem badań jest stwierdzenie, że wyższą twardością cechują się kształtki formowane żelowo, przy czym najlepiej wypadają te spiekane w atmosferze redukującej. Badania K_{1C} są ograniczone tylko do spieków w atmosferze redukującej. Stanowi to pewne rozczarowanie w tej niezwykle systematycznej pracy badawczej. Wyniki osiągnięte przez Doktorantkę są bardzo dobre i należy domniemywać, że w przypadku powstania spinelu byłyby one znacząco gorsze, jednak Autorka nie wykazała tego w pracy. Należy tego żałować, tym bardziej, że jedna z tez stwierdza, że w szczególności obecność fazy spinelowej kształtuje mikrostrukturę i właściwości tych materiałów.

Doktorantka wytworzyła również szereg skomplikowanych profili, wykazując przydatność opracowanej metody do tego celu.

Rozprawę kończy Podsumowanie wyników i wnioski końcowe, w którym Autorka, w charakterystyczny sobie, systematyczny sposób wypunktowuje wszystkie wyniki i osiągnięcia rozprawy.

Drobne uwagi szczegółowe

- Str. 75, linia 9 od dołu, powinno być „lepkością dynamiczną”,
- rozdziału Literatura nie numeruje się,
- nazwiska obce kończące się na samogłoskę zapisuje się bez apostrofu, np. Vickersa, Olphena itd.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że mgr inż. Aleksandra Miazga zrealizowała w pełni zaplanowany program badań, udowodniła postawione tezy i osiągnęła postawione sobie cele pracy. Praca zawiera szereg wartościowych

wyników naukowych i aplikacyjnych. Wykazano w niej, że metodą odlewania żelowego możliwe jest wytworzenie kompozytów o osnowie Al_2O_3 , z jednorodnym rozmieszczeniem cząstek niklu i dobrych właściwościach użytkowych. Doktorantka wykazała się umiejętnością zaprojektowania eksperymentu, jego przeprowadzenia oraz krytycznej analizy wyników. Rozprawa doktorska ma wysoce aplikacyjny charakter, jednak Doktorantka podchodzi do wszystkich badań z dużą dociekliwością i wnikliwością, dążąc do poznania i zinterpretowania kolejnych zaobserwowanych zjawisk.

Uznaję, że rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Miazgi spełnia wymagania określone w ustawie o tytule i stopniach naukowych oraz wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

