

Kraków, 29.09.2021 r.

Prof. dr hab. inż. Piotr Izak
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademii Górniczo-Hutniczej

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Tomasza Cygana
pt. „Kompozyty korundowe z grafenową fazą umacniającą”.

Ogólna charakterystyka pracy

Praca dotyczy interesującego i w dalszym ciągu nowatorskiego zagadnienia dotyczącego otrzymywania supertwardych materiałów kompozytowych na osnowie korundu cieszącego się dużym zainteresowaniem głównie ze względu na powszechne zastosowanie ich w przemyśle metalurgicznym. Szczegółowym tematem było zmodyfikowanie właściwości mechanicznych faz międzyziarnowych korundu otrzymanych metodą metalurgii proszków i spiekanych metodą iskrową SPS. Modyfikacja polegała na wprowadzeniu grafenu i jego pochodnych do nanoziaren $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ w celu zwiększenia twardości i ogólnie poprawienia właściwości skrawnych frezów kompozytowych.

Praca doktorska magistra inżyniera Tomasza Cygana powstała w grupie badawczej „Tworzywa ceramiczne i kompozyty z ich udziałem” na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Andrzeja Olszyny.

Praca doktorska ma typowo doświadczalny charakter i składa się zasadniczo z dwóch części:

- ogólnej, obejmującej przeglądowy opis stanu wiedzy dotyczącej tematu pracy (36 stron),
- doświadczalnej, składającej się z rozdziałów zawierających opis metod badań stosowanych materiałów, prezentację wyników badań oraz ocenę aplikacyjną, właściwości trybologicznych ostrzy w procesie skrawania (62 stron)

Każda z tych części zawierają elementy podsumowujące, w których Autor zawarł własne często krytyczne spostrzeżenia. A nawet, w przypadku zagęszczania kompozytów postarał się o optymalizację tej operacji.

W części ogólnej opartej na studiach literaturowych Autor wykorzystał szeroki materiał bibliograficzny odzwierciedlający aktualny stan wiedzy w zakresie właściwości faz z układu korundu, oraz czynników wpływających na jego właściwości mechaniczne. Z 197 pozycji literaturowych, 128 jest z ostatnich 20 lat, a z ostatnich 5 lat z 18 pozycji, doktorant jest autorem lub współautorem 9 publikacji. Świadczy to bieżącym zaangażowaniem Autora w tematyce rozprawy doktorskiej.

Doktorant w części tej skupił się na głównych mechanizmach kruchości kompozytów ceramicznych i metodach poprawy tej niedogodności. W dalszej części wprowadzenia, zgodnie z tematem pracy scharakteryzowane zostały uporządkowane fazy międzyziarnowe z układu korundu, ze szczególnym uwzględnieniem kompozytów na osnowie faz metalicznych i ceramicznych z podziałem na zmiany właściwości poprzez zmianę mikrostruktury oraz zmianę składu. Zagadnienia te zostały przedstawione w zwięzły i wyczerpujący sposób a na szczególne podkreślenie w podsumowaniu zasługuje własna interpretacja dotychczasowych osiągnięć, konstatując - że ze względu na kruchość faz międzyziarnowych na osnowie korundu należy zmodyfikować (str. 37) powierzchnie fazy umacniającej. W taki sposób powstał cel pracy.

Do realizacji tego celu Autor postawił trzy następujące hipotezy badawcze (cytuję):

- poprzez modyfikację powierzchni fazy umacniającej, a tym samym tworzącego się interfejsu na granicy faz osnowa-umocnienie, można wpływać na poprawę właściwości mechanicznych.
- zastosowanie grafenu jako fazy umacniającej, prowadzi do polepszenia użytkowych (skrawnych i trybologicznych) wytworzonych kompozytów, poprzez jednoczesną poprawę właściwości mechanicznych oraz tworzenie się *tribofilmu* podczas testowych prób pracą.
- istnieje optymalny udział fazy umacniającej w kompozytach na osnowie korundu, zapewniający najlepszą poprawę ich właściwości mechanicznych.

W części rozprawy poświęconej badaniom własnym w pierwszym etapie opisał technologię wytwarzania kompozytów na bazie tlenku glinu z dodatkiem grafenu wielowarstwowego, grafenu z powłoką niklowo-fosforową oraz tlenku grafenu. W tym ostatnim przypadku oparł się na zmodyfikowanej metodzie Hummers'a aby wykluczyć wydzielanie się toksycznych substancji. W przypadku grafenu z powłoką niklowo-

fosforową zastosował znaną metodę redukcji chemicznej stopu metalicznego (Ni-F). Ostatecznie do procesu konsolidacji kompozytu opracowano 4 mieszanki z udziałem grafenu komercyjnego Gn(4) i Gn(12), oraz jego pochodnych GO, i Gn-Ni-P). Dla celów porównawczych zastosowano spiek korundu TM-DAR.

W tej części bardzo dokładnie opisano metody badawcze tj. pomiar gęstości (metoda hydrostatyczna, metoda piknometryczna), badania twardości (HV) i wyznaczania modułu Younga (ultradźwiękowo), badania odporności na kruche pęknięcia (VIF), badania morfologii materiałów wyjściowych oraz mikrostruktury otrzymanych kompozytów (obserwacje TEM, spektroskopia Ramana) oraz badania trybologiczne oraz skrawne (metoda „ball on disc” – UMT-2MT oraz tokarka TUR 50 z oprzyrządowaniem). Świadczy to o dużej wiedzy Autora pracy doktorskiej w zakresie metod badawczych a także o dobrym przygotowaniu do prowadzenia samodzielnych prac naukowych.

Następnie Doktorant w sposób szczegółowy scharakteryzował materiały wyjściowe używane do badań tj. proszki $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz grafen i jego pochodne. Kolejny etap badań dotyczył wytwarzania kompozytów (homogenizacji proszków na mokro, granulowania, metalizacji, prasowania jednoosiowego pod ciśnieniem $p=20\text{MPa}$ oraz spiekania pod ciśnieniem metodą SPS ($T=1450^\circ\text{C}$, $t=4\text{ min}$, $v=250^\circ\text{C/min}$, $p=10^{-2}\text{ mbar}$). W tej części pracy na uwagę zasługuje dobranie takich warunków technologicznych aby możliwe było uzyskanie kompozytów o tym samym stopniu konsolidacji jak próbka referencyjna. Optymalizację procesu konsolidacji metodą SPS oparto na analizie mikrostruktur oraz gęstościach względnych. Należy podkreślić dużą wiedzę Doktoranta w tym zakresie co niewątpliwie jest zasługą „dobrej szkoły” przekazanej przez promotora niniejszej rozprawy.

W części poświęconej prezentacji wyników badań Doktorant porównał właściwości fizyczne i mechaniczne otrzymanych kompozytów. Stwierdził że ze wzrostem udziału umocnienia kompozytów korundowych nieznacznie maleje ich gęstość względna. Zależność ta jest uzależniona nie tylko od ilości ale i od rodzaju grafenu a w szczególności od jego tendencji do tworzenia się aglomeratów. W przypadku grafenu metalizowanego zmiana gęstości względnej kompozytu korundowego uzależniona jest również stopnia metalizacji.

Jednakże zmniejszanie się gęstości względnej kompozytów nie idzie w parze z ich mikrotwardością (HV). Dodatek umocnień do 1 % powoduje zwiększenie, po czym następuje stabilizacja lub nieznaczne zmniejszenie wartości tego parametru. Podobnie

zmienia się wartość modułu Younga czy odporność na kruche pękanie mierzona metodą wgłębnikową.

Takie zachowanie się grafenowych umocnień korundu Autor uzasadnił różnymi mechanizmami wpływającymi na poprawę odporności na pękanie. Wyróżnił dwa zasadnicze mechanizmy tj. mostkowanie i odchylenie pęknięć choć możliwe są również inne np. rozgałęzienie, delaminacja czy ogólnie zmiana charakteru pęknięcia. Mechanizmy te prowadzą do dyssypacji energii pęknięcia i w efekcie do polepszenia właściwości użytkowych spieków.

W tej części Doktorant przeprowadził także badania aplikacyjne. Udowodnił znaczącą poprawę właściwości tribologicznych i skrawnych kompozytów na bazie korundu. Dodatek grafenu zmniejsza zużycie ostrzy skrawnych (VB) oraz zmniejsza współczynnik tarcia. Jednak dokładna analiza krawędzi natarcia płytek wskazuje że rodzaj grafenu może mieć wpływ na ich morfologię. Najlepsze efekty uzyskano dla kompozytu korundowego z udziałem tlenu grafenu GO. W tym przypadku na żeliwie szarym EN GJL 250 w różnych aspektach przeprowadzono próby skrawania wzdłużnego i uzyskano wyjątkowo dobre rezultaty.

W świetle poczynionych uwag wstępnych recenzent wyraża pogląd, że zarówno temat pracy doktorskiej magistra Tomasza Cygana jak i zakres pracy należy ocenić wysoko i spełnia wymagania przyjęte w obszarze inżynierii materiałowej.

Merytoryczna ocena rozprawy

Tematyka pracy związana z określeniem czynników decydujących o właściwościach mechanicznych supertwardych materiałów jest ciągle przedmiotem zainteresowania badaczy. Pomimo znacznej liczby prac na ten temat w ostatnich dwudziestu latach (128), zagadnienie to nie jest do końca wyjaśnione a w szczególności kompozyty z udziałem grafenu są nowością. Wynika to z faktu, że wiele czynników wpływa na relacje osnowa – granice międzyfazowe a ocena każdego z nich jest bardzo trudna.

Na szczególną uwagę zasługują wyniki dotyczące poprawy właściwości użytkowych, bo tego oczekuje przemysł. Doktorant wykazał, że już niewielka ilość grafenu (0.5 % jako dodatek celowo wprowadzany), pozwala na polepszenie parametrów użytkowych spieków korundowych takich jak mikrotwardość, odporność na kruche pękanie, zmniejszenie zużycia (VB) itp.

Co prawda autor przyznał że na podstawie przeprowadzonych badań trudno jednoznacznie określić co jest powodem różnych przebiegów np. w wartościach modułu sprężystości w funkcji ilości wprowadzanych dodatków grafenowych, chociaż wszystkie mieściły się w wąskim zakresie tj. od 384 do 427 GPa i w większości były wyższe od próbki referencyjnej. Nie mniej jednak na podstawie obserwacji skaningowej jak i transmisyjnej mikroskopii elektronowej udało się udowodnić że różnice wynikają z jakości połączenia na granicy osnowa-umocnienie. Główną przyczyną jest aglomeracja płytek grafenu oraz zmiana ich geometrii w czasie spiekania SPS, co jest nowością poznawczą w tego typu kompozytach. W szczególności stosując tlenek grafenu można takich zjawisk uniknąć gdyż powierzchniowe grupy funkcyjne mogą wpłynąć na zwilżalność osnowy. To samo dotyczy metalizacji grafenu ale w tym przypadku należy dokładnie określić grubość warstwy Ni-P aby wytworzyć odpowiedni *tribofilm*.

Wytworzenie kompozytów na osnowie korundu umacnianych grafenem i jego pochodnymi pozwoliły na potwierdzenie przyjętych hipotez badawczych że;

- poprzez modyfikację powierzchni fazy umacniającej można poprawić właściwości mechaniczne np. twardość (HV10) o 17 %, twardość (HV5) o 9 %, moduł Younga o 6 %, odporność na kruche pękanie o 70 %, itd.
- zastosowanie grafenu jako fazy umacniającej prowadzi do poprawy właściwości użytkowej np. obniżenie współczynnika tarcia o ok. 50 %, wskaźnik zużycia o ok. 50 % co wiąże się z lepszym odprowadzeniem ciepła (w porównaniu z komercyjnym IS8 (Si_3N_4 – ISCAR),

oraz potwierdzono że najlepszy udział fazy umacniającej jest na poziomie 0,5 % grafenu.

Wartość merytoryczną wyników badań ocenianej rozprawy doktorskiej można ująć następująco:

- W celu wyjaśnienia przyczyn wzrostu odporności na kruche pękanie Doktorant przeprowadził analizę czynników powodujących modyfikację granic międzyziarnowych poprzez wprowadzenie umocnień grafenowych.

Zaobserwował, że za kruche pękanie odpowiedzialne są głównie: odchylenie i mostkowanie się pęknięć. Wykazał ponadto, co jest nowością, że główną przyczyną zmniejszania się gęstości kompozytów korundowych jest stopień aglomeracji grafenu który można kontrolować.

- Doktorant udowodnił że polepszenie właściwości skrawnych kompozytów korundowych modyfikowanych grafenem jest związane z lepszym odprowadzeniem ciepła i zmniejszeniu współczynnika tarcia. To bardzo interesujące wyniki z punktu widzenia aplikacyjności.
- W zakresie ogólnym scharakteryzowano materiały wyjściowe użyte do badań (grafen i jego pochodne) oraz kompozyty z optymalizowaną zawartością fazy umacniającej na poziomie 0,5 %.

W ogólności rozprawa doktorska jest bardzo dobrze napisana jakkolwiek niektóre sformułowania należałoby przereklamować. I tak na str. 37 i 92 podano myśl że; (..faza umacniająca prowadzi do wzrostu właściwości użytkowych...) wg recenzenta lepiej byłoby (...że prowadzi do polepszenia właściwości użytkowych..).

Te drobne uwagi (w zasadzie jedna) jednak nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy i zostały przytoczone po to by je po akceptacji Autora ewentualnie uwzględnić przy pisaniu następnych publikacji zwłaszcza, że pod względem edytorskim jest wykonana wyśmienicie.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując mogę stwierdzić, że postawione hipotezy pracy przez Doktoranta zostały udowodnione, a wnioski wypływające z pracy udokumentowane.

Podkreślić należy, że Autor w sposób prawidłowy sformułował problem naukowy i przedstawił jego rozwiązanie. Przyjęty sposób postępowania wskazuje na dużą wiedzę Autora w zakresie inżynierii materiałowej i badań fizykochemicznych, które w sposób prawidłowy zastosował do rozwiązania postawionego sobie problemu.

Zdaniem recenzenta, bardzo dobra pod względem naukowym rozprawa doktorska, wnosząca nowe elementy prowadzące do wyjaśnienia skomplikowanych zagadnień dotyczących kompozytów korundowych modyfikowanych grafenem i jego pochodnymi mogła powstać pod opieką Profesora Politechniki Warszawskiej Andrzeja Olszyny wybitnego specjalisty z dziedziny wytwarzania i stosowania supertwardych kompozytów.

Kończąc ocenę rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Tomasza Cygana stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane przez Rozporządzenie Ministra Edukacji i Nauki z dnia 15 grudnia 2005 r. (Dz. U. Nr 252 z dnia 22 grudnia 2005 r.)

i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Ponadto mając na uwadze szeroki program badawczy oraz prace w skali półprzemysłowej które można bezpośrednio wdrożyć do produkcji, proponuję wyróżnienie pracy doktorskiej. Rzadko się zdarza aby badania poznawcze były tak zaprogramowane żeby miały bezpośrednie znaczenie użytkowe. Niezależnie od powyższego chciałem jeszcze raz podkreślić że połowa światowych publikacji z ostatnich 5 lat w przedmiocie rozprawy jest dziełem doktoranta.

Piotr Bak