

dr hab. inż. **Mariusz Krupiński**
Instytut Materiałów Inżynierskich
i Biomedycznych
POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Wydział Mechaniczny Technologiczny
ul. Konarskiego 18a
44-100 GLIWICE

Tel: +48 (32) 2372904
Fax: +48 (32) 2372281
Tel. kom.: +48 692440960
e-mail: mariusz.krupinski@polsl.pl

Gliwice, 09.06.2017

Recenzja

**rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Łukasza Krzemińskiego
pt. "Struktura i własności biomorficznych materiałów kompozytowych
Al/C; Al/TiO/C; Al/TiC/C wzmacnianych karbonizatem węglowym,
wytwarzanych technologią infiltracji ciśnieniowej"
wykonanej pod opieką promotora**

dr hab. inż. Tomasza Tańskiego prof. nzw. w Pol.Śl.

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Mechanicznego Technologicznego

Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 12.04.2017 roku

(pismo RMT0-954/D/006/16/17 z dnia 12.04.2017 roku

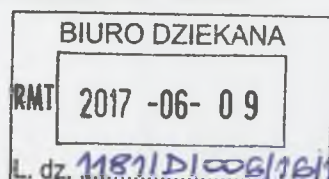
Pani Dziekan dr hab. inż. Anna Timofiejczuk, prof. nzw. w Pol. Śl.)

1. Charakterystyka ogólna pracy

Rosnące wymagania wobec materiałów determinowane przez coraz szersze ich zastosowanie, ale również postęp technologiczny sprzyja badaniom nad opracowaniem materiałów funkcjonalnych. Duże zainteresowanie inżynierów jest ukierunkowane na projektowanie materiałów kompozytowych składających się z co najmniej dwóch faz, łączących bardzo często zupełnie różne własności. Coraz powszechniejsze jest obserwowanie tworów naturalnych o cechach biomorficznych jak i wykorzystanie ich do tworzenia nowych materiałów inżynierskich.

Dobór fazy zbrojącej i wzmocnienia podyktowany jest własnościami, które musi spełnić materiał przy zachowaniu niedużej masy i odporności na niekorzystne działanie środowiska, w którym jest eksploatowany. Takie kształtowanie struktury i własności poszczególnych faz wpływa na końcowe własności materiału kompozytowego.

Dobór technologii wytwarzania często jest ograniczony poprzez niestabilność termodynamiczną układu przy zastosowaniu materiałów biomorficznych, w czasie, których mogą



powstać niekorzystne fazy prowadząc do powstania skutków ubocznych a nawet degradacji jednego ze składników. Bardzo ważnym aspektem jest badanie oddziaływań na granicy faz przy zastosowaniu określonych warunków technologicznych.

Kluczowe jest również stosowanie inżynierii powierzchni, w tym technologii wytwarzania różnorodnych powłok umożliwiających modyfikację warstwy wierzchniej tworzyw, w tym m. in. wytwarzanie warstw o zwiększonej zwilżalności, składzie chemicznym i fazowym, niskim współczynniku tarcia, o kontrolowanej porowatości i topografii powierzchni, dużej twardości, odporności trybologicznej oraz korozyjnej. Sprecyzowanie własności powierzchni takich jak topografia, energia powierzchniowa i/lub zwilżalność pozwalałaby z jednej strony osiągnąć oczekiwane rezultaty, a z drugiej strony znajomość zjawisk na granicy faz dawałaby podstawy do umiejętnego sterowania właściwościami warstwy wierzchniej.

Drugim niemniej ważnym aspektem jest wykorzystanie metod infiltracji ciśnieniowej (co dowiódł Doktorant w przeglądzie literaturowym i opisie badań własnych), związanym z wytwarzaniem biomorficznych kompozytów na osnowie stopów aluminium, co również było głównym przedmiotem badań w recenzowanej pracy doktorskiej. To też zapewne był podstawą do podjęcia się przez Doktoranta tą tematyką.

Powyższe przesłanki pozwalają sądzić, że podjęta tematyka dotycząca infiltracji ciśnieniowej biomorficznych prekursorów, można uznać za aktualną nie tylko z punktu widzenia naukowego, ale również, aplikacyjnego. Ponadto, należy z całą stanowczością stwierdzić, iż tematyka biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C; Al/TiO/C; Al/TiC/C wzmocnionych karbonizatem węglowym, wytwarzanych technologią infiltracji ciśnieniowej jest ściśle związana zarówno z materiałami inżynierskimi jak i technologiami ich wytwarzania i bez wątpienia mieści się w zakresie dyscypliny naukowej „Inżynieria materiałowa” w związku z powyższym może być prezentowana przed Członkami Rady Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

2. Ocena części literaturowej i merytorycznej rozprawy

Recenzowana przeze mnie dysertacja zawiera 158 stron i podzielona jest na dwie części, w pierwszej zawarty jest przegląd literatury, metodyka badań i materiał, opis wyników badań własnych, podsumowanie, wnioski, literatura oraz streszczenie. Część druga jest załącznikiem o objętości 40 stron, który zawiera atlas rysunków (załącznik zawiera ich 68 zaznaczyć należy, że wszystkie o bardzo dobrej jakości). Tak podzielona praca stanowi pewną trudność w analizie zawartości jednak jest zrozumiała ze względu na liczbę rysunków zamieszczonych w pracy. Część literaturowa zawiera 345 pozycji literaturowych, z czego 4 są pozycjami własnymi, jednak w

tekście dotyczącym przeglądu piśmiennictwa znajdują się przypisy o często bardzo dużej liczbie cytowań (nawet kilkanaście). Przegląd Piśmiennictwa zawiera zagadnienia dotyczące materiałów kompozytowych, karbonizacji drewna, metody zol-żel oraz ALD oraz ciśnieniowych metod infiltracji, brak jest, bądź jest potraktowana pobieżnie druga faza, czyli osnowa metalowa.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska autorstwa Pana mgr inż. Łukasza Krzemińskiego dotyczy węglowych, porowatych karbonizatów z drewna „*Pinus sylvestris*”, które poddano w celu zmiany charakteru powierzchni węglowych z hydrofobowej na hydrofilową procesowi funkcjonalizacji składającej się z nasączenia porowatej preformy stężonym kwasem azotowym, przez 50 minut oraz dokładnemu płukaniu i osuszeniu. Tak sfunkcjonalizowane karbonizaty poddano modyfikacjom powierzchniowym z wykorzystaniem metod ALD oraz zol-żel co przedstawia schemat rys. 3.2.1. W przypadku karbonizatów modyfikowanych metodą zol-żel zastosowano karbotermiczną redukcję, uzyskując porowatą, węglową preformę wypełnioną fazą TiC. Modyfikowane powierzchniowo metodą ALD oraz zol-żel z syntezą fazy TiC oraz TiO poddano ciśnieniowej infiltracji stopem AlSi12 trzech grup wytworzonych uprzednio karbonizatów. Zastosowanie metody zol-żel oraz ALD jest zrozumiałe, ponieważ celem było zwiększenie zwilżalności oraz stabilności termodynamicznej na granicy faz.

Dysertacja skoncentrowana na dowiedzeniu słuszności sformułowanej tezy w brzmieniu: „Modyfikacja powierzchni fazy wzmacniającej w postaci karbonizatów drewna sosnowego metodami ALD oraz zol-żel znacząco wpływa na własności i strukturę biomorficznych materiałów kompozytowych o osnowie stopu AlSi12 wytwarzanych metodą infiltracji ciśnieniowej”. W celu udowodnienia postawionej tezy Doktorant opracował metodykę badań, a w skład wykonanego przez Doktoranta obszernego planu badań wchodzi:

- pomiar masy karbonizatów węglowych C_C , C_f , C_{TiO} , C_{TiC} .
- badanie gęstości rzeczywistej karbonizatów C_C ,
- analiza struktury i topografii powierzchni karbonizatów C_C , C_{TiO} , oraz C_{TiC} ,
- badania własności powierzchni właściwej metodą BET oraz BJH karbonizatów C_C , C_f , C_{TiC} oraz C_{TiO} ,
- rentgenowska analiza fazowa ilościowa karbonizatów C_C , C_f , C_{TiO} , C_{TiC} oraz materiałów kompozytowych Al/ C_f , Al/ C_{TiO} , Al/ C_{TiC} ,
- badania metalograficzne kompozytów Al/ C_f , Al/ C_{TiO} , Al/ C_{TiC} ,
- badania składu chemicznego karbonizatów C_{TiO} , C_{TiC} oraz materiałów kompozytowych Al/ C_f , Al/ C_{TiO} , Al/ C_{TiC} ,
- spektroskopia Ramana karbonizatów C_{TiO} , C_{TiC} oraz materiałów kompozytowych Al/ C_f , Al/ C_{TiO} , Al/ C_{TiC} ,

- badania termograwimetryczne TG, termograwimetryczna analiza różnicowa DTG oraz termiczna analiza różnicowa DTA karbonizatów C_{TiO} ,
- badania twardości biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C_f , Al/C_{TiO} , Al/C_{TiC} oraz stopu $AlSi12$
- badania odporności na ścieranie biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C_f , Al/C_{TiO} , Al/C_{TiC} oraz stopu $AlSi12$
- badania wytrzymałości na ściskanie biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C_f , Al/C_{TiO} , Al/C_{TiC} oraz stopu $AlSi12$.

Tak duża liczba wykonanych badań stoi u podstaw znaczącej liczby przedstawionych i omówionych wyników badań, z pośród których na szczególną uwagę zasługują wyniki badań strukturalnych.

Niezaprzeczalną zaletą pracy, to jest fakt, że zastosowano naturalne tworzywo cechujące się takim rozmieszczeniem kanałów i porów, które umożliwiają przemieszczanie się wody, a po zastosowaniu pirolizy, a także zwiększenia zwilżalności w wyniku chemicznego oddziaływania na powierzchnię grafitopodobnej (węgiel turbostratyczny) oraz metod zol-żel i ALD umożliwia wykorzystanie kapilarów do infiltracji stopem aluminium.

W wyniku badań stwierdzono również, że na granicy faz grafitopodobnej preformy i osnowy powstaje faza Al_4C_3 .

Pomimo bardzo starannej formy przedstawionej mi do recenzji dysertacji można znaleźć w typowe błędy popełniane, w tego typu opracowaniach, np. tzw. literówki, niewłaściwa forma stylistyczna zdań (np. str. 14), brak cytowania rysunków (np. str. 12). Niewątpliwą zaletą jest również, że Doktorant sam wytworzył materiał do badań, przygotowując własnoręcznie półprodukty w laboratorium. Brak jednak w pracy składu chemicznego stopu aluminium zastosowanego do infiltracji. Zauważono również w mojej opinii błędną, w niektórych przypadkach, interpretację wyników badań w odniesieniu do infiltrowanych stopów $AlSi12$ dotyczącą powstałych faz oraz typu eutektyki $\alpha+\beta$, co może być spowodowane brakiem pełniejszej analizy osnowy w przeglądzie literaturowym.

Nasuwa się także pytanie, co stanowiło podstawę do zastosowania stopu aluminium typu $AlSi12$?

Samo podsumowanie jest przy tym bardzo czytelne i obrazowo przeprowadza czytelnika po całej pracy, wyjaśniając po drodze to wszystko, na co warto zwrócić uwagę i co jest wartością dodaną tego opracowania. W bardzo czytelny sposób przedstawiono na rys. 5.1 wyniki badań strukturalnych na każdym etapie prac. Część badawczą kończą wnioski, które jednoznacznie podkreślają, że ciśnieniowa infiltracja porowatych karbonizatów ciekłym stopem aluminium, umożliwia wytworzenie biomorficznych materiałów kompozytowych, zachowując komórkową

strukturę drewna sosnowego, wypełnionego eutektycznym stopem AlSi12 oraz wydzieleniami fazy Al_4C_3 . Natomiast powłoka TiO na wewnętrznej powierzchni węglowej preformy, zmniejsza intensywność reakcji na granicy międzyfazowej Al-C podczas infiltracji karbonizatu C_{TiO} ciekłym stopem aluminium, utrudniając powstawanie fazy Al_3C_4 . Natomiast modyfikacja sfunkcjonalizowanego karbonizatu metodą zol-żel wraz z następną karbotermiczną redukcją TiO_2 do TiC, zwiększa intensywność reakcji na granicy międzyfazowej Al/TiC-C podczas infiltracji karbonizatu C_{TiC} ciekłym stopem aluminium.

Same wyniki badań dają nadzieję, że rozpatrywane biomorficzne kompozyty po szerszej analizie i zastosowaniu stosownych udoskonaleń, będą mogły znaleźć zastosowanie. Dlatego też jak sądzę oczywistym wydaje się być fakt, że opiniowane badania (w rozumieniu praca badawcza) powinny być kontynuowane przez Doktoranta.

Reasumując należy zauważyć, że przy tak obszernym zakresie prac i uzyskanych wyników, wymienione błędy wydają się nie mieć większego jednak znaczenia dla całości rozprawy, można więc śmiało podkreślić, że praca oraz zawarte w niej badania i opisy tych badań tworzą komplementarną, dobrze zestawioną całość, która w pełni odpowiada i koreluje z postawioną przez Doktoranta tezą. Technologia ciśnieniowej infiltracji porowatych karbonizatów ciekłym stopem aluminium, umożliwiła wytworzenie biomorficznych materiałów kompozytowych, zachowując komórkową strukturę wykorzystanego materiału drewna, wypełnionego składnikami około eutektycznego stopu AlSi12 oraz fazami międzymetalicznymi Al_4C_3 widocznymi na powierzchni węglowego zbrojenia w strukturze kompozytów Al/C_{TiC} oraz Al/C_f .

Podsumowując przedstawioną mi do recenzji dysertację Pana mgr inż. Łukasza Krzezińskiego pod tytułem „Struktura i własności biomorficznych materiałów kompozytowych Al/C; Al/TiO/C; Al/TiC/C wzmacnianych karbonizatem węglowym, wytwarzanych technologią infiltracji ciśnieniowej”, wykonaną pod opieką promotorską Pana dr hab. inż. Tomasza Tańskiego prof. nzw w Pol. Śl., zważywszy, że w pracy tej Autor wykazał, że:

- jest dobrze zorientowany w problematyce dotyczącej materiałów kompozytowych w tym biomorficznych, metod modyfikacji powierzchni, a także dobrą znajomością w zakresie dyscypliny naukowej „Inżynieria Materiałowa”,
- potrafi postawić właściwe pytania badawcze i określić cele badawcze, jak również dokonać właściwego doboru metod badawczych oraz dokonać poprawnej interpretacji uzyskanych wyników,
- ma zdolność do podejścia krytycznego do uzyskanych wyników badań własnych, ale również do informacji pozyskanych ze źródeł literaturowych,
- uzyskał wartościowe i oryginalne wyniki badań, o istotnym znaczeniu poznawczym i o walorach

aplikacyjnych, *Mariusz Krupiński*

stwierdzam, że opiniowana praca doktorska spełnia wszelkie wymagania określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 roku poz. 595 z późniejszymi zmianami) (w tym przypadku nadal obowiązuje tryb określony w tej właśnie Ustawie zgodnie z art. 33 ust. 1 Ustawy o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw - Dz. U. Nr 84, poz. 455 i Nr 112, poz. 654 z dnia 18 marca 2011 roku) i wnioskuję do Rady Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach o dopuszczenie Pana mgr inż. Łukasza Krzemińskiego do publicznej obrony.

Mariusz Krupiński

Mariusz Krupiński
mgr inż. Łukasz Krzemiński
Wydział Mechaniczny Technologiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach
ul. Strzegomska 267, 44-100 Gliwice
tel. 76 345 52 00, fax 76 345 52 01
e-mail: m.krupinski@polsl.pl

dr hab. inż. Mariusz Krupiński

