

Gliwice 11.09.2013

Dr hab. inż. Krzysztof Luksa prof. nzw. w Pol. Śl.

Politechnika Śląska

Katedra Spawalnictwa

## R E C E N Z J A

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Marka Burdy

pt. „*Zwilżanie klasycznych oraz nanostrukturalnych materiałów węglowych przez ciekłe metale*”

w ramach postępowania w sprawie nadania stopnia doktora nauk technicznych w dyscyplinie „Inżynieria Materiałowa”

### 1. Podstawa opracowania recenzji

Niniejsza recenzja została opracowana na podstawie pisma P. Prof. dr hab. inż. Arkadiusza Mężyka, Dziekana Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach Nr RMT0-583/D/006/12/13 z dnia 13.06.2013 roku, w którym poinformowano mnie o powołaniu na funkcję recenzenta pracy doktorskiej mgr inż. marka Burdy.

### 2. Charakterystyka pracy

Praca doktorska Pana magistra inżyniera Marka Burdy pod tytułem "Zwilżanie klasycznych oraz nanostrukturalnych materiałów węglowych przez ciekłe metale" została napisana na 209 stronach, z czego pierwsze 62 strony to wstęp i analiza literaturowa. W analizie literaturowej składającej się z czterech podrozdziałów Autor odwołuje się do 237 pozycji literaturowych, pochodzących głównie z lat 2000 – 2012. W pierwszym podrozdziale analizy literaturowej przedstawiono rodzaje, metody syntezy, właściwości i zastosowanie nanorurek węglowych, w drugim podrozdziale przedstawiono rodzaje, metody syntezy, właściwości i zastosowanie włókien nanorurkowych, w trzecim podrozdziale opisano kompozyty metalowe wzmocnione nanorurkami węglowymi, a w czwartym podrozdziale Autor prowadzi czytelnika do opisu zjawisk fizykochemicznych w układzie metal-nanorurki węglowe, które to zjawiska, jak należy sądzić z tytułu pracy pełnią ważną rolę w badaniach przedstawionych w pracy.

Część badawcza pracy doktorskiej Pana magistra inżyniera Marka Burdy składa się z ośmiu podrozdziałów i tradycyjnie rozpoczyna się tezą, celem i zakresem pracy.

Teza pracy została zdefiniowana następująco: "Oddziaływanie wybranych metali przejściowych z węglem może odgrywać kluczową rolę w modyfikacji zwilżalności w układzie ciekły stop metali - nanorurki węglowe".

Jako cel pracy przedstawiono trzy punkty:

BIURO DZIEKANA	
RMT	2013 -09- 16
L. dz. 987/D/006/2012/13	

- Ocena stabilności nanorurek węglowych w ciekłym metalu,
- Ustalenie warunków zapewniających zwilżenie nanorurek węglowych przez ciekłe metale lub ich stopy,
- Zbadanie wpływu pierwiastków stopowych oraz czynników technologicznych na zwilżalność w układzie ciekły metal - nanorurki węglowe.

W kolejnych podrozdziałach części badawczej opisano przeprowadzone eksperymenty i obliczenia związane z:

- syntezą i badaniem nanostrukturalnych materiałów węglowych (rurek i włókien),
- badaniami stabilności nanorurek węglowych w ciekłym metalu,
- obliczeniami energii powierzchniowej grafitu i nanorurek węglowych,
- badaniami zwilżalności nanorurek węglowych,
- opracowaniem stopów lutowanych zwilżających nanorurki węglowe,
- wykonaniem złączy lutowanych włókien węglowych i nanorurkowych,
- analizą wytrzymałości wykonanych złączy lutowanych.

Analizę wyników kończącą tę część pracy zapisano na 12 stronach, zaś wnioski liczą 12 punktów.

### **3. Ocena pracy**

Nanorurki węglowe są jedną z nanostruktur węglowych opisywanych często, jako zwinięta płaszczyzna grafenu. Materiały te, oprócz wysokich własności mechanicznych charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym typu balistycznego. Nośniki prądu poruszając się w jednowarstwowej nanorurce węglowej nie napotykają na żaden opór, czego konsekwencją jest brak obowiązywania prawa Ohma i możliwość przewodzenia prądów o ekstremalnie wysokich gęstościach bez wydzielania ciepła. Do rozwiązania pozostaje jedynie opracowanie technologii produkcji nanorurek jednowarstwowych o dowolnie długości, lub wydajnej metody osiowego łączenia pojedynczych nanorurek.

Doktorant w swojej pracy opisał rozwiązanie zagadnienia łączenia za pomocą lutowania włókien wykonanych z nanorurek węglowych. Nanorurki węglowe są w różnych postaciach produkowane w skali przemysłowej i wykorzystywane w materiałach kompozytowych, jako faza umacniająca. Nowym, potencjalnym obszarem zastosowania włókien wykonanych z nanorurek węglowych są przewodniki prądu elektrycznego o przewodnictwie elektrycznym porównywalnym z przewodnictwem elektrycznym miedzi, jednak o znacznie niższej masie właściwej. Materiały te mogą być atrakcyjne dla przemysłu motoryzacyjnego i lotniczego jeżeli zostanie opracowana metoda łączenia włókien nanorurkowych z pozostałymi elementami obwodu elektrycznego.

Należy zatem uznać, że badania warunków powstania połączenia lutowanego włókien nanorurkowych i opracowanie metody lutowania tego materiału jest ważnym zadaniem badawczym, a jego podjęcie przez Doktoranta było celowe i istotne dla dalszego rozwoju i praktycznego zastosowania włókien nanorurkowych. Podjęcie tego zagadnienia badawczego związane jest także z oczekiwaniami przemysłu, który wprowadzi tę nową generację przewodników prądu elektrycznego do produkcji, jeżeli zostanie opracowana prosta, szybka i tania metoda ich łączenia.

Szkoda, że w tytule pracy wyeksponowano tylko zagadnienia związane ze zwilżalnością materiałów węglowych przez ciekłe metale. Tak szeroki obszar badawczy sygnalizowany w tytule "materiały węglowe - ciekłe stopy metali" ma swoje konsekwencje w części literaturowej pracy, gdzie 3/4 objętości zajmują opisy nanorurek węglowych, włókien nanorurkowych i kompozytów metalowych wzmocnianych nanorurkami węglowymi. Opis aktualnego stanu zagadnień będących przedmiotem badań opisanych w recenzowanej Pracy Doktorskiej jest skromny, a styl wykorzystania przez Doktoranta pozycji literaturowych polega na sygnalizowaniu, że jakieś zagadnienie było badane, natomiast nie zawsze wiadomo, jakie osiągnięto wyniki.

W recenzowanej pracy odczuwa się brak podsumowania lub łącznika pomiędzy analizą literaturową, a częścią badawczą, gdzie Doktorant mógłby przedstawić wnioski z przeglądu literatury lub miejsce prowadzonych przez siebie badań w obszarze badawczym opisanym w części literaturowej. Takie podsumowanie może być także pomocne we wskazaniu celu pracy i formułowaniu tezy pracy.

Powyższe uwagi, w żaden sposób nie umniejszają wartości opracowanego przeglądu literatury, a zwracają jedynie uwagę, że tytaniczna praca wykonana przez Doktoranta mogła być lepiej przedstawiona.

Teza pracy przedstawiona w rozdziale "Teza, cel i zakres pracy została sformułowana poprawnie. Także cele pracy zdefiniowane są właściwie, chociaż dyskusyjna jest ich kolejność.

Część badawcza przedstawionej do oceny pracy doktorskiej jest przykładem nowoczesnego podejścia do rozwiązywania zadania inżynierii materiałowej polegającego na opracowaniu materiału dodatkowego do lutowania. Główna linia badań przedstawionych przez Doktoranta przebiega przez cztery punkty:

- zdefiniowano kryteria, które powinien spełniać lut do lutowania włókien węglowych i nanorurkowych,
- na podstawie analizy teoretycznej wytypowano składy chemiczne lutów, które mogą spełniać przyjęte kryteria,
- wyprodukowano w warunkach laboratoryjnych luty o wstępnie zdefiniowanym składzie chemicznym,
- zbadano właściwości wyprodukowanych lutów.

Eksperymenty i obliczenia przedstawione w części badawczej pracy zmierzały do opracowania lutów typu Sn-X i SnAgCu - x ( x oznacza Ti, Cr lub Ni) oraz metody lutowania umożliwiającej łączenie włókien nanorurkowych i węglowych bez zastosowania topników lub atmosfer ochronnych.

Wymaganą temperaturę topienia lutu oszacowano na podstawie eksperymentalnych i modelowych badań trwałości nanorurek węglowych w ciekłych metalach, wyboru pierwiastków aktywnych wobec węgla dokonano na podstawie obliczeń termodynamicznych, natomiast dokładny skład chemiczny lutów do badań ustalono na podstawie wykresów równowagi faz. Aby podołać temu trudnemu zadaniu Doktorant wykorzystał wiele technik badawczych. W swoich badaniach stosował syntezę CVD mat i filmów zbudowanych z nanorurek węglowych, badania morfologii nanorurek węglowych z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego, analizę faz za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego, badania termograwimetryczne, badania rezystancji, badania mechaniczne lutów i złączy lutowanych włókien nanorurkowych i węglowych, badania niskocyklicznej wytrzymałości zmęczeniowej i badania kąta zwilżania. Ważną rolę w recenzowanej pracy doktorskiej odgrywają także modelowanie cykli cieplnych metodą elementów skończonych, obliczenia energii powierzchniowej nanorurek węglowych oraz analiza termodynamiczna stopów na osnowie cyny.

Praktyczną weryfikacją przeprowadzonych badań i uzyskanych w pracy doktorskiej wyników są wykonane w warunkach laboratoryjnych stopy lutownicze spełniające przyjęte kryteria.

Można zatem uznać, że teza (hipoteza) pracy doktorskiej została udowodniona, a cele pracy zostały osiągnięte.

W pracy zauważono jednak nieliczne, lecz dokuczliwe niedoskonałości:

- W każdej pracy badawczej, a szczególnie w pracach eksperymentalnych ważna jest ocena uzyskanych wyników pod względem formalnym, ale także zgodności z wynikami wcześniejszych badań. Do takiej krytycznej oceny stosowanych metod badawczych i uzyskanych wyników zobowiązany jest autor opracowania. Wyniki badań są także weryfikowane przez innych badaczy, poprzez powtórzenie eksperymentów opisanych w publikacjach. Niestety, część eksperymentów opisanych w pracy doktorskiej Pana magistra inżyniera Marka Burdy nie może być powtórzona, ponieważ czasem brak jest warunków przeprowadzenia eksperymentu (np. temperatury w czasie pomiaru kąta zwilżania), a czasem brak jest źródła, z którego pochodzą dane liczbowe, np. dane do obliczeń entalpii swobodnej Gibbsa tworzenia węglików (str. 117) lub wzory 17- 27.
- W rozdziale 6.4.1, w którym przedstawiono wyniki pomiarów rezystywności wyprodukowanych lutów brak jest jakiegokolwiek punktu odniesienia. Rezystywność lutów można było porównać np. z rezystywnością włókien nanorurkowych.

- W opisie próby rozciągania złącza zakładkowego, str. 168, Doktorant twierdzi, że złącza uległy zniszczeniu w wyniku działania siły zginającej. Podobny przypadek występuje przy rozciąganiu złączy zakładkowych zgrzewanych punktowo, gdzie uważa się, że zniszczenia złącza przyczynia się składowa normalna (siła rozciągająca). Istnieje pewna analogia, ponieważ podobnie jak w przypadku zgrzein punktowych wytrzymałość rozciąganych złączy lutowanych jest niska.
- Błąd w tabeli 4.1.2 - jednostkę napięcia powierzchniowego połączono z energią powierzchniową.
- Według aktualnie obowiązujących oznaczeń stop aluminium AlMg2 oznaczany jest ENAW 5251, natomiast stal 0H18N9T oznaczana jest X5CrNi 18-10. Stal S355 czasem występuje w pracy jako S355JR (str. 84) lub J355J2 (str. 91).
- W tabelach 2.1.1.1 - 2.1.1.5 każde zdjęcie wykonano przy innym powiększeniu, co utrudnia porównania.
- We wzorach 14-16 "R" oznacza osnowę lub rozpuszczalnik.
- Spis treści, punkt 3.1 zawiera zwrot "charakteryzacja własności", powinno być "charakterystyka własności".
- Uważam, że w treści pracy doktorskiej nie powinno się umieszczać nazw producentów stosowanych materiałów i urządzeń. Jeżeli jest to istotna informacja to można nazwę producenta umieścić w spisie literatury.
- W pracy stanowczo nadużywane jest wieloznaczne słowo "układ", oraz skrót w języku angielskim (CNTs, CNTF, SWCNTs, MWCNTs),
- Na str. 4 znajduje się zwrot "bardzo mała gęstość i wytrzymałość CNTs", co jest pewną niezręcznością.
- Kilka razy w pracy wykorzystano konstrukcję "oparto na", która jest niepoprawna, np. str. 52 w.6, str. 63 w.3.

Wszystkie te drobne błędy i nieścisłości nie wpływają na bardzo wysoką ocenę recenzowanej pracy doktorskiej Pana magistra inżyniera Marka Burdy. Przedstawiona do recenzji praca jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa. Doktorant wykazał się także umiejętnością samodzielnego planowania i prowadzenia pracy badawczej, znajomością wielu złożonych technik badawczych oraz umiejętnością analizy wyników badań i wyciągania wniosków z wyników badań.

Praca doktorska Pana magistra inżyniera Marka Burdy spełnia wymagania art. 12 ust.1 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 z dnia 14.03.2003 r.) w związku 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 z dnia 18.03.2011 r.), wobec czego wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej.



*Lukasz*