



Warszawa, 16.09.2013

PROF. DR HAB. INŻ. JACEK SENKARA
POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI
ZAKŁAD INŻYNIERII SPAJANIA
02-524 WARSZAWA, UL. NARBUTTA 85

RECENZJA

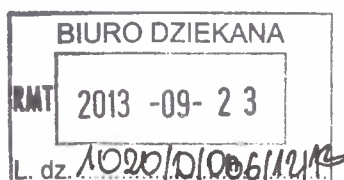
rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka Burdy pod tytułem
"Zwilżanie klasycznych oraz nanostrukturalnych
materiałów węglowych przez ciekłe metale"

Niniejsza recenzja została wykonana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej z dnia 13.06.2013, zgodnie z uchwałą Rady Wydziału z dnia 12.06.2012. Pismo otrzymałem 15.07.2013.

Charakterystyka rozprawy

Praca doktorska mgr inż. Marka Burdy jest poświęcona oddziaływaniu ciekłych metali z materiałami węglowymi w postaci nanorurek, przy czym badania i dyskusja pozostają w odniesieniu do materiałów klasycznych na osnowie węgla. Przejawem tego oddziaływania w skali makro jest zwilżalność charakteryzowana skrajnym równowagowym kątem zwilżania, energią międzyfazową i energią adhezji, przy zachodzącej obustronnej implikacji tych trzech wielkości: niska energia międzyfazowa oznacza dobrą adhezję pomiędzy fazami, a to z kolei przejawia się małymi kątami zwilżania. Dobra zwilżalność jest warunkiem tworzenia się i odpowiednich właściwości złączy w skali makro (złączy lutowanych) oraz złączy w skali mikro i nano pomiędzy składnikami strukturalnymi w materiałach kompozytowych.

O ile procesy oddziaływania cieczy metalicznych z powierzchnią grafitu, w ograniczonej mierze – diamentu, a także różnych węglików, leżące u podstaw technologii materiałów kompozytowych na bazie węgla (np. Al - C), narzędzi skrawających, czy różnych elementów maszyn, są w dużym zakresie znane i opisane w literaturze, oddziaływania z innymi postaciami węgla, w tym nanorurkami, pozostają



w znacznej mierze obszarem niezbadanym. Biorąc pod uwagę atrakcyjne właściwości nanorurek węglowych i związane z tym perspektywy ich zastosowania, podjęcie przez Doktoranta tej tematyki jest jak najbardziej uzasadnione.

Rozprawa liczy 209 stron podzielonych na dwie zasadnicze części: część poświęconą analizie literaturowej zagadnienia i część badawczą, poprzedzone wstępem, po których następuje dyskusja wyników i wnioski. Bibliografia liczy 237 pozycji, w tym jedną własną. Poszczególne części podzielone są na rozdziały, na wstępie których znajdują się użyteczne wprowadzenia, wydzielone kursywą

Ocena merytoryczna rozprawy

W części literaturowej omówiono problematykę nanorurek węglowych oraz wytwarzanych z nich użytecznych materiałów strukturalnych w postaci włókien, filmów i mat, poczynając od ich budowy, poprzez metody wywarzania, właściwości i zastosowanie. Szczególną uwagę poświęcono kompozytowym materiałom metalowym umacnianym nanorurkami węglowymi. Autor zwraca uwagę na słabą zwilżalność nanorurek ciekłymi metalami, pochodną tego w postaci tendencji do ich aglomeracji, trudności równomiernego zdyspergowania, a także stabilność w osnowie metalowej. Inne problemy technologiczne wynikają z konieczności stosowania wysokiej temperatury i poziomu naprężeń własnych na granicy międzyfazowej.

Przedstawiono tutaj także zjawiska zachodzące w układzie metal-nanorurki węglowe, w porównaniu do oddziaływań ciekły metal - grafit, zgodnie z istniejącym podziałem na metale nieaktywne w stosunku do węgla, metale rozpuszczające w sobie węgiel oraz metale reaktywne - węglilotwórcze. Dla każdej z tych kategorii mechanizm oddziaływania cieczy metalicznej z substratem węglowym jest inny.

Część literaturowa rozprawy napisana jest z dużą znajomością rzeczy. Doktorant, w oparciu o licznie cytowane źródła bibliograficzne, przedstawia aktualny stan wiedzy dokonując niezbędnych uogólnień i mając świadomość istniejących ograniczeń. Jest świadomy faktu, iż znaczenie powierzchni swobodnych i powierzchni międzyfazowych wzrasta nieporównanie przy przejściu ze skali mikro do nano. Podkreślić należy Jego gruntowną znajomość literatury przedmiotu i przywołanie

praktycznie wszystkich istotnych publikacji z przedmiotowego zakresu, które ukazały się w ostatnich latach.

Analiza literatury prowadzi do sformułowania tezy, celów i zakresu pracy (str. 63 rozprawy). Tezą pracy jest nieco skromne sformułowanie, iż „Oddziaływanie wybranych metali przejściowych z węglem może (podkr.JS) odgrywać kluczową rolę w modyfikacji zwilżalności w układzie ciekły stop metali - nanorurki węglowe”. Tezę tę można uznać za w pełni dysertabilną, aczkolwiek w moim odczuciu trochę zachowawczą. Postawiona teza implikuje trójpunktowy cel pracy, którym jest ocena stabilności nanorurek węglowych w ciekłym metalu, zbadanie wpływu pierwiastków stopowych na zwilżalność w tym układzie, a także ustalenie warunków technologicznych zapewniających tę zwilżalność.

Realizacji celu pracy i udowodnieniu tezy posłużył obszerny program badań, który należy uznać nie tylko za interesujący, ale także za wykraczający poza ramy ujęte tytułem i samą tezą. Na program ten składają się: synteza nanorurek węglowych i charakterystyka właściwości utworzonych z nich włókien, mat o prostopadłej orientacji i filmów o orientacji równoległej, badania stabilności nanorurek w ciekłym stopie aluminium i w ciekłej stali, badanie energii powierzchniowej otrzymanych materiałów metodą Owena-Wendta, badania zwilżalności nanorurek metalami niskotopliwymi. Przeprowadzono analizę termodynamiczną stopów cyny z dodatkami aktywnymi, wykonano wytypowane stopy Sn-X i SnAgCu-X i zbadano ich właściwości mechaniczne i elektryczne. Przeprowadzono badania lutowości włókien węglowych, wreszcie opracowano metodę lutowania niskotemperaturowego przedmiotowych materiałów i zbadano właściwości tak otrzymanych złączy (wytrzymałość i odporność na drgania).

W części eksperymentalnej zastosowane zostały liczne metody badawcze z obszaru inżynierii materiałowej, inżynierii powierzchni i technologii, w tym techniki spawalnicze. Doktorant był w tym szczęśliwym położeniu, iż mógł wykorzystać unikalną aparaturę w University of Cambridge (np. reaktory CVD do wytwarzania nanorurek i pochodnych postaci materiałów), a także urządzenia i aparaturę w swojej macierzystej jednostce. Mgr M. Burda dał się poznać jako utalentowany

eksperymentator, wykorzystując metody spawalnicze i symulację numeryczną przy zastosowaniu pakietu SYSWELD do badań stabilności nanorurek w ciekłym metalu.

Efektem zrealizowanego programu badań jest oryginalne opracowanie wykraczające, jak już wspomniano, poza ramy określone tytułem i przyjętą tezą. Koncepcja rozprawy w sekwencji: analiza literaturowa stanu zagadnienia – wykonanie próbek materiałów węglowych – analiza i dobór aktywnych składników stopowych – wykonanie stopów – lutowanie – analiza złączy, pozwoliła na realizację celu pracy i udowodnienie postawionej tezy.

Do szczególnych osiągnięć zaliczyłbym:

- o opracowanie składu stopów umożliwiających w charakterze lutu niskotemperaturowe lutowanie nanorurek węglowych oraz mogących stanowić bazę do opracowania osnowy materiałów kompozytowych metal - węgiel w postaci nanorurek, co stanowi rozwiązanie otwierające nowe perspektywy aplikacyjne;
- o określenie energii powierzchniowej nanostrukturalnych materiałów węglowych w różnych konfiguracjach;
- o opracowanie metody lutowania miękkiego materiałów węglowodorkowych, w tym na bazie nanorurek, bez stosowania atmosfer ochronnych i topników.

Należy podkreślić, iż uzyskane wyniki niewątpliwie poszerzają wiedzę w zakresie zachowania się nanostrukturalnych materiałów węglowych w kontakcie z ciekłymi metalami o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia, co może być wykorzystane zarówno w technologii materiałów kompozytowych jak i szeroko rozumianym spawalnictwie. W stosowanych dotąd aplikacjach "klasycznych" materiałów węglowych mają miejsce procesy prowadzone co najmniej w 600°C (kompozyty na osnowie Al), ale w przypadku nanorurek węglowych może się to wiązać z ich degradacją w wyniku utlenienia, utrudnioną kontrolą kinetyki reakcji na granicy międzyfazowej z ciekłym metalem (inny rodzaj degradacji) oraz z potencjalnie niebezpiecznym poziomem naprężeń powstających przy chłodzeniu złączy z tak wysokiego zakresu temperatury.

Na uznanie zasługuje także dobry poziom edytorski pracy, jej klarowny język i szata graficzna: czytelne, kolorowe schematy i atrakcyjne obrazy SEM struktur nanometrycznych.

Obok szeregu drobnych błędów, które nieodmiennie pojawiają się w tego typu pracach, zwłaszcza o tak dużej objętości i obszernym zakresie badań, chciałbym zwrócić uwagę na następujące nieścisłości:

1. Jednostką energii powierzchniowej jest J/m^2 , a nie N/m , jak to kilkakrotnie, także we wnioskach, podano w pracy. Niejako w obronie Doktoranta chciałbym jednakże podnieść fakt, iż jest to błąd stosunkowo często pojawiający się i to nawet w poważnych publikacjach. Przyczyną jest fakt liczbowej odpowiedniości energii powierzchniowej i napięcia powierzchniowego (którego jednostką jest właśnie N/m) dla cieczy, możliwość formalnego przekształcenia jednej jednostki w drugą, a także pewna niedookreśloność pojęcia energii powierzchniowej dla tworów o niewielkich wymiarach i zakrzywionej powierzchni.
2. W rozprawie wprowadzona została, w charakterze wyróżnika według którego klasyfikowano dodatki aktywne do cyny, krytyczna zawartość molowa pierwiastka węglilotwórczego w roztworze, przy której tworzy się ciągła warstwa zwilżalnych węglików na powierzchni substratu węglowego. Wskaźnik ten uwzględnia zarówno powinowactwo danego dodatku do węgla w postaci zmiany entalpii swobodnej reakcji tworzenia węglika jak i aktywność tego dodatku - skorygowane stężenie termodynamiczne - w danym roztworze. Jest to inicjatywa z pewnością zasługująca na uznanie, jednakże wskaźnik ten jest obliczany w sposób nieprawidłowy. Już samo stosowanie, za przytoczonym źródłem literaturowym, wzorów (14) i (16) (str. 89 pracy) jest obarczone sporym błędem, gdyż mają one z natury charakter szacunkowy, ilościowy. Ponadto w miejsce cząstkowej entalpii mieszania składnika w roztworze nieskończenie rozcieńczonym (błędnie nazywanej w pracy częściową entalpią roztworu przy nieskończonej rozpuszczalności składnika), powinno się we wzorze (16) stosować cząstkową entalpię swobodną mieszania roztworu w tym stanie. Dla cieczy metalicznych, w przeciwieństwie do ewentualnych obliczeń dla niskiej temperatury w fazie stałej,

człon entropowy $T\Delta S$ jest znaczący i nie powinien być pomijany. Ponadto wynikiem obliczeń wg równania (16) jest współczynnik aktywności składnika w roztworze nieskończenie rozcieńczonym i jako taki nie może być bezpośrednio podstawiony do równania (14). Efektem kumulacji tych błędów są obliczone nieprawidłowe wartości krytycznego molowego stężenia dodatków stopowych, dla niektórych ekstremalnie małe, dla innych - grubo przekraczające 1.

3. W pracy kilkakrotnie mylone jest pojęcie współczynnika aktywności składnika w roztworze ze współczynnikiem aktywności składnika względem węgla (takie pojęcie nie istnieje).

Wspomniane wyżej nieścisłości nie mają jednak wpływu na całokształt i ostateczny wynik badań, pozostając niejako na ich "drugim planie". Należy wyraźnie podkreślić, iż w niniejszej recenzji objętość krytycznego omówienia obliczeń termodynamicznych, będących w zasadzie tylko pewnym dodatkiem, a nie jednym z istotnych elementów koncepcji pracy, jest związana raczej z ich złożonością i pozostaje merytorycznie w niewielkiej proporcji do osiągnięć rozprawy, nie zmieniając jednoznacznej, bardzo pozytywnej oceny całości.

Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim, sytuując się w dyscyplinie naukowej Inżynieria Materiałowa. Oceniam ją jako nietuzinkową ze względu na unikatową tematykę, przyjęty zakres i koncepcję badań, a także otrzymane wyniki mające wyraźną perspektywę wdrożeniową. Biorąc powyższe pod uwagę, a także 10 publikacji oraz 2 zgłoszenia patentowe powstałe w trakcie jej realizacji, **wnioskuję o dopuszczenie pracy do publicznej obrony przed Radą Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej z sugestią jej wyróżnienia.**



A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke.