

Szczecin, 08.12.2020 r.

prof. dr hab. inż. Katarzyna Gawdzińska
Akademia Morska w Szczecinie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina GODZIERZA
pt.: „Możliwości kształtowania mikrostruktury kompozytów piana węglowa – magnez”.
Praca przedstawiona do dyskusji Radzie Dyscypliny Inżynierii Materiałowej,
Politechniki Śląskiej
Promotor: Prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska
Promotor pomocniczy: dr inż. Rafał Nowak

Podstawa opracowania:

Recenzję opracowano na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej z dnia 27.10.2020 r. W ocenie rozprawy zostały przyjęte kryteria, wynikające z obowiązującej Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. Ust. 65. Poz. 595 z późniejszymi zmianami), stawiane pracom doktorskim.

Rosnące wymagania rynku przetwórczego, motoryzacyjnego, kosmicznego czy też medycznego wymuszają na inżynierach poprawę efektywności technologii oraz sprawności i niezawodności materiałów, a w szczególności materiałów o lepszych, korzystniejszych dla odbiorcy właściwościach. Do takich tworzyw należą kompozyty. Analizując aktywność złożonych zagadnień technicznych i technologicznych kompozytów, często konieczne jest ustalenie najbardziej odpowiednich komponentów, wpływających na ogólną jakość wyrobu końcowego. Stopy magnezu zyskują coraz większe zainteresowanie ze względu na dobry stosunek właściwości wytrzymałościowych do ciężaru właściwego. Czysty magnez jest miękkim metalem, nieodpornym na korozję i, aby poprawić jego właściwości mechaniczne i antykorozyjne, stosuje się wiele różnych dodatków stopowych. Magnez i jego stopy charakteryzują się relatywnie dobrą przewodnością cieplną oraz skrawalnością. Z powodu tych właściwości stale poprawiają swoją pozycję na rynku, dając możliwość tworzenia bardzo lekkich konstrukcji o wysokiej sztywności. Natomiast takie materiały jak piany węglowe wnoszą pewien wkład do nowoczesnej technologii jako zasobniki na materiały aktywne do magazynowania energii cieplnej i elektrycznej, elementy urządzeń elektrochemicznych, adsorbenty dla dużych cząsteczek i absorbenty mikrofal. Ponieważ

powszechnie znana jest zależność pomiędzy parametrami morfologicznymi struktur szkieletowych z węgla szklistego, a ich bardzo dobrymi właściwościami przewodzącymi ciepło, jak i bardzo wysokim wskaźnikiem wytrzymałości właściwej (stosunek wytrzymałości do gęstości właściwej) magnezu, wydaje się słuszne połączenie ze sobą tych materiałów w formie kompozytu.

Tematyka przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina GODZIERZA jest ze wszech miar aktualna. Celem naukowym było bowiem otrzymanie nowego materiału kompozytowego o niskiej porowatości na podstawie magnezu zbrojonego otwartokomórkową pianą z węgla szklistego oraz określenie jego właściwości i potencjalnych możliwości zastosowania.

Charakterystyka ogólna pracy i jej ocena

Praca składa się ze 144 stron tekstu, w skład których wchodzi: bibliografia, streszczenia w językach polskim i angielskim, wykazy współautorskich publikacji, patentów oraz zgłoszeń patentowych.

W bibliografii zamieszczono 185 pozycji literatury. Zakres przytoczonych opracowań jest wystarczający i dobrany prawidłowo. Praca zredagowana jest w sposób klasyczny. Zawiera osiem literaturowo-badawczych rozdziałów poprzedzonych obszernym wstępem. W rozdziale trzecim pracy sformułowano cel i zakres pracy. Zakończenie pracy (rozdział dziewiąty - Podsumowanie i dziesiąty - Wnioski) w sposób logiczny i zwięzły potwierdza sensowność i celowość postawionej tezy, która stanowił istotę rozprawy tj.: „Powstanie w kompozycie ciągłego połączenia pomiędzy otwartokomórkową pianą węglową a magnezową osnową wymaga wymuszonej kontrolowanej penetracji piany ciekłym metalem, co wynika z braku samorzutnego zwilżania w układach węgiel – magnez”.

Teza jest stwierdzeniem należącym do struktur teorii dedukcyjnych, a hipotezy należą wyłącznie do struktur teorii empirycznych. Prawdziwość tezy jest wykazywana przez dowodzenie, a prawdziwość hipotez jest stwierdzana w wyniku badań. Powyższe sformułowanie, do oceny jego prawdziwości, wymaga realizacji badań i porównywania ich wyników. Zatem jest to hipoteza, a z jej potwierdzenia wynikać będzie wniosek, że zwilżanie węgla magnezem jest słabe, połączenie zawsze ma charakter tlenkowy, a skuteczna konsolidacja komponentów może być zrealizowana tylko w przypadku wcześniejszego wymuszonego kontaktu pomiędzy komponentami np.: nasycania ciśnieniowego (piany węglowej) magnezem. W końcowej części pracy Autor w sposób logiczny i zwięzły potwierdza postawioną hipotezę, która stanowiła motto rozprawy.

Oryginalne osiągnięcia pracy

Magister inż. Marcin GODZIERZ w swojej pracy podjął próbę analizy możliwości kształtowania struktury i właściwości nowych kompozytów typu piana węglowa – magnez. W procesie wytwarzania uwzględniono dotychczasowe uwarunkowania znane w technologii kompozytów węglowo-magnezowych, wynikające z silnej tendencji do utleniania magnezu i oddziaływań na granicy rozdziału. Doktorant opisał to zagadnienie w oparciu o obszerny przegląd literatury, gdzie rozpatrywał zagadnienia, które wykazały brak samorzutnego zwilżania materiałów węglowych magnezem i jego stopami.

Autor scharakteryzował istnienie skutecznych metod łączenia materiałów węglowych o różnej postaci fazy zbrojącej np.: włókien krótkich, długich, cząstek czy nanocząstek z różnymi materiałami osnowy. Na uwagę zasługuje bardzo drobiazgowo opisanie (szczególnie tabela 2.4) właściwości kompozytów o osnowie magnezowej i o zbrojeniu węgla w różnej postaci, cząstek włókien, preform. Doktorant wskazał wady powstałe w tych materiałach w wyniku niewłaściwego połączenia i/lub oddziaływania komponentów. W tabeli 2.6 podał wyniki obliczeń własnych energii swobodnej Gibbsa dla reakcji tworzenia z magnezem i dodatkami stopowymi tlenków, węglików i borków w temperaturze 700°C jako najczęściej wskazywanej w procesie konsolidacji magnezu ze zbrojeniem węglowym, wyznaczone przy użyciu programu HSC Chemistry 4.0. Stanowi to ważne opracowanie w dyscyplinie inżynierii materiałowej. Udowodnił, że brak jest w literaturze opisu materiałów o zbrojeniu w postaci pian węglowych i osnowie magnezowej (wytworzone materiały tego typu posiadają osnowę np.: aluminiową i inną, z pianami węglowymi). Stwierdził, że piany węglowe z magnezem stanowią nowe wyzwanie technologiczne i poznawcze, ponieważ posiadają odmienne, w porównaniu z włóknami, preformami i cząstkami, warunki łączenia komponentów.

Prace eksperymentalne mgr inż. Marcina GODZIERZA podzielono na dwie części. Pierwsza z nich koncentrowała się na badaniu kąta zwilżania. Celem badania była ocena możliwości zwilżania pian magnezem. Wymagało to zastosowania złożonych procedur badawczych, dotychczas nieopisanych w literaturze polskiej i zagranicznej. Pomiar kąta zwilżania wykonano metodą warstwy ciekłego metalu (magnezu i jego dwóch stopów: AZ31 oraz RZ5) na pianach węglowych (o różnej wielkości porów). Badania te wykazały brak możliwości samorzutnej infiltracji. Drugą metodą zastosowaną do pomiaru kąta zwilżania była metoda leżącej kropli, wykonana przez Autora z wykorzystaniem innowacyjnego eksperymentu, polegającego na wciskaniu grafitową kapilarą kropli magnezu do piany. Dało

to możliwość obserwacji in situ procesu wzajemnego oddziaływania i potwierdziło tlenkowy charakter połączenia C – Mg. Połączenie kropli z pianą nastąpiło w ograniczonym stopniu zaś kropla uzyskała równocześnie trwałe połączenie z kapilarą. Na podstawie tak przeprowadzonego eksperymentu możliwe było przedstawienie przez Doktoranta modelu strukturalnego infiltracji piany magnezem, której warunkiem jest oddziaływanie ciśnienia na metal, a efektem strukturalnym powstanie cienkiej warstwy tlenkowej na granicy rozdziału, co potwierdza sformułowaną na podstawie doniesień literaturowych tezę pracy. W wyniku tych badań Doktorant stwierdził, że wyznaczony w temperaturze 700°C kąt kontaktu ciało stałe - ciecz dla pary otwartokomórkowa piana węglowa - czysty magnez i pary grafit - czysty magnez jest zbliżony i wynosi odpowiednio 135° i 105°, co potwierdza słabą zwilżalność materiałów węglowych magnezem.

Badania te są bardzo innowacyjne i stanowią bogaty zbiór skompensowanej wiedzy związanej ze zjawiskami fizykochemicznymi w układzie magnez - piana węglowa.

W drugiej części pracy badawczej, mgr inż. Marcin GODZIERZ przedstawił dwie technologie wytwarzania kompozytów – infiltrację grawitacyjną, zakładając że ciśnienie słupa metalu nad pianą umożliwi efektywne jej nasycanie metalem, oraz infiltrację ciśnieniową (wraz z weryfikacją doświadczalną doboru parametrów procesu, zgodnie ze współautorskim patentem: Patent P.232734 Doktoranta) w próżni. Wytworzył w warunkach laboratoryjnych metalowe kompozyty metodami infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej. Opisał jak ciekły metal musi infiltrować pianę, przemieszczając się przez jej przestrzenie, wypełnić komórki, by uzyskać trwałe połączenie ze zbrojeniem węglowym (szkieletem, pianą).

W obu tych technologiach analizował nasycanie magnezem i wybranymi stopami oraz rejestrował stopień infiltracji w zależności od wielkości komórek piany, określił ich znaczenie w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu. Marcin GODZIERZ udowodnił, że wielkość komórek piany węglowej odgrywa kluczową rolę w procesie infiltracji w temperaturze 700°C. Stwierdził, że:

- infiltracja grawitacyjna zachodziła tylko przy aplikacji piany 10 ppi i dotyczyła czystego magnezu, a
- infiltracja ciśnieniowa była skuteczna przy nasycaniu trzech typów pian 20 ppi, 45 ppi i 100 ppi w przypadku czystego magnezu oraz stopu AZ31 a także przy nasycaniu pian o wielkości komórek piany 20 ppi i 45 ppi stopem RZ5 (komórki piany 100 ppi okazały się zbyt małe podczas nasycania stopem RZ5, a porowatość otwarta takiego kompozytu była na poziomie 9%). Autor stwierdził zatem, że stopy odlewnicze AZ31 i RZ5 nie zapewniły

infiltracji pian lepszej od czystego magnezu, a kompozyty z osnową magnezu charakteryzowała najmniejsza porowatość otwarta.

Doktorant ocenił, że najbardziej odpowiednią metodą wytwarzania kompozytów o osnowie magnezowej i zbrojeniu w postaci piany węglowej w warunkach aplikacyjnych, szczególnie przemysłowych, jest infiltracja ciśnieniowa. Tak otrzymane kompozyty poddał badaniom strukturalnym z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i elektronowej (skaningowa mikroskopia elektronowa). Ocenę składu chemicznego wykonał z wykorzystaniem metody mikroanalizy rentgenowskiej. Określił mikrotwardość osnowy oraz wytrzymałość kompozytów na ściskanie i trójpunktowe zginanie, a także wykonał badania tribologiczne w temperaturze pokojowej – metodą „pin-on-disc”.

Autor stwierdził, że, w porównaniu z czystym magnezem, proces infiltracji pian węglowych stopami magnezu w tych samych warunkach (temperatura, ciśnienie i czas), przebiega trudniej niż w przypadku czystego magnezu, a mikroporowatość takich materiałów jest większa. Zastąpienie czystego magnezu stopami zmienia cechy morfologii przełomów zarówno w strefie piany, granicy rozdziału jak i w samej osnowie.

Autor określił, że wpływ piany węglowej na właściwości tribologiczne w warunkach tarcia suchego zależy od wielkości jej komórek oraz składu osnowy. Zauważył, że zmniejszenie wielkości komórek obniża współczynnik tarcia, jednak powoduje też poprawę właściwości tribologicznych w stosunku do osnowy - poprzez zmniejszenie współczynnika tarcia i zużycia przeciwpróbki dla kompozytów na osnowie czystego magnezu oraz kompozytu Cof 100 ppi – AZ31.

Doktorant stwierdził, że morfologia przełomów kompozytów jest zróżnicowana - zależy od wielkości komórek zastosowanej piany, typu osnowy magnezowej oraz od sposobu obciążenia próbki (ściskanie lub trójpunktowe zginanie). Zmniejszenie wielkości komórek piany w kompozytach z tym samym typem osnowy powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie i trójpunktowe zginanie. Stwierdził, że zastosowanie stopów magnezu AZ31 i RZ5 pozwala na uzyskanie przez kompozyt typu piana węglowa – magnez lepszych właściwości mechanicznych, jednak efekt umocnienia w stosunku do materiału osnowy jest słabszy.

Materiał doświadczalny i sposób jego interpretacji w rozprawie doktorskiej mgra inż. Marcina GODZIERZA oceniam bardzo dobrze.

Uwagi i dyskusja

Do uwag dyskusyjnych i krytycznych zaliczyłabym:

1. Brak konsekwentnego, ujednoliconego i prawidłowego stosowania określeń: metalowe lub metaliczne np.: niepoprawnie „osnowy z... na metaliczną”, str. 13; „metalicznej osnowy”, str. 15; „podłoży metalicznych”, str. 22. Błąd ten często występuje również w literaturze i nie byłoby to może dużym problemem, gdyby doktorant nie stosował zamiennie w pracy tych dwóch określeń, bo już np.: „W grupie kompozytów metalowych ex situ”, str. 15 czy „w odlewanych kompozytach metalowych”, str. 16, zastosowano nie określenie „metaliczne” tylko „metalowe” (co jest prawidłowe);
2. Brak wyjaśnień niektórych skrótów, przytaczanych np.: pełnych nazw metod lub nazw typów tworzyw. Wprawdzie są one wyjaśnione w spisie oznaczeń, ale utrudnia to proces poznawczy odbiorcy. Praktykuje się bowiem, by, używając w tekście po raz pierwszy przytaczanego skrótu, np.: PA, wyjaśnić, że jest to poliamid. Poprawnie: poliamid (PA);
3. Brak oznaczeń na rysunkach a, b, c Rys. 2.4 str. 14; a, b, c Rys. 2.10 str. 25, choć w podpisie pod rysunkiem te oznaczenia występują;
4. Brak konsekwencji, dotyczących wartości powiększenia przy przedstawianiu morfologii pian na rysunku 4.1 str. 49.
5. Brak jednorodności w streszczeniu w języku polskim i angielskim.

Styl pisania rozprawy nie budzi zastrzeżeń.

Przedstawione uwagi krytyczne nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej mgra inż. Marcina GODZIERZA.

W ramach dyskusji na temat niektórych zagadnień przedstawionych w rozprawie, proszę Doktoranta o ustosunkowanie się podczas publicznej obrony do następujących problemów:

1. Proszę uzasadnić wybór stopów magnezowych stosowanych do infiltracji pian węglowych. Dlaczego wybrano stop AZ31, skoro bardziej popularnym (o lepszych właściwościach korozyjnych i szeroko stosowanym w odlewnictwie) jest stop AZ91? Czy wybrano ten stop ze względu na małą zawartość aluminium, by ograniczyć destrukcyjne działanie tworzącego się hydrofilowego węgla Al_4C_3 (w układach heterofazowych węgiel/aluminium), o którym wspomniano w przeglądzie literatury pracy?

2. W pracy mało miejsca poświęcono zjawisku korozji, wiadomym jest bowiem, że czysty magnez jest miękkim metalem, nieodpornym na korozję i, aby poprawić jego właściwości mechaniczne i antykorozyjne, stosuje się wiele różnych dodatków stopowych. Czy były prowadzone badania w kierunku badań antykorozyjnych wytworzonych kompozytów lub czy planuje się przeprowadzenie takich badań?

Wniosek końcowy

Praca doktorska, przedstawiona przez mgra inż. Marcina GODZIERZA reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy. Tematyka pracy jest nowoczesna naukowo i atrakcyjna aplikacyjnie. Autor wykorzystał skrupulatnie możliwość współpracy w silnym zespole, jaki stanowią pracownicy Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej. Praca zredagowana jest w sposób jasny i skondensowany. Przedstawione rezultaty zawierają elementy nowości w sensie poznawczym i użytkowym. Autor bardzo dobrze opanował technikę pracy badawczej oraz zastosował metody badań adekwatne do jej zakresu.

Pracę oceniam pozytywnie. Wnoszę o jej wyróżnienie. Stwierdzam bowiem, że recenzowana praca doktorska, pt.: „Możliwości kształtowania mikrostruktury kompozytów piana węglowa – magnez”, wnosi istotny wkład do dyscypliny naukowej „inżynieria materiałowa”, poprzez (między innymi) wytworzenie nowych, atrakcyjnych aplikacyjnie materiałów kompozytowych według autorskiej procedury technologicznej, zgodnie z parametrami umożliwiającymi badanie procesów zachodzących w ich strukturze. Praca zredagowana jest w sposób jasny i skondensowany. Spełnia ona wszystkie wymagania, dotyczące rozpraw doktorskich, wynikające z obowiązującej Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dyskusji na Radzie Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.



Katarzyna Gawdzińska