

Rzeszów, 19 lipca 2023 r.

Dr hab. inż. Maciej Motyka, prof. ucz.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka WRZEŚNIEWSKIEGO

pt.: *Rola mechanizmów deglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową*

– podstawa opracowania recenzji – pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej – prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej – z dnia 25.05.2023 r.
(RDIMa.512.4.2023 RM)

Ogólna charakterystyka rozprawy

Tendencja zmniejszania masy elementów konstrukcji, szczególnie pojazdów samochodowych i statków powietrznych, w dużym stopniu determinuje rozwój materiałów kompozytowych. Kompozyty konsekwentnie wypierają stopy metali o małej gęstości, jak aluminium, w tego rodzaju zastosowaniach, czego znamienym przykładem jest laminatowe poszycie najnowszych samolotów pasażerskich, w którym udział masowy stopów aluminium zmniejszył się czterokrotnie na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci. Pomimo to, tzw. „metale lekkie”, jak magnez, wspomniane aluminium czy tytan, a także ich stopy, stanowią główną grupę materiałów stosowanych na osnowę kompozytów MMC (*Metal Matrix Composites*). Stopy magnezu, o najmniejszej gęstości spośród wymienionych wcześniej metali, uważa się za odpowiedni wybór na osnowę kompozytów MMC o dużej wytrzymałości względnej. Osiągnięcie tego celu determinuje w głównej mierze dobór odpowiedniej fazy wzmacniającej, jej postaci i objętości względnej, co wydaje się stanowić podstawową problematykę badawczą w tym obszarze. Zwykle wybór pada na ceramikę w postaci tlenków (Al_2O_3), węglików (SiC), włókien czy nanorurek węglowych (CNT – *Carbon Nanotubes*). Te ostatnie wprowadza się do osnowy metalicznej metodami metalurgii proszków, infiltracji ciśnieniowej czy mielenia kulowego. Oddziaływanie Van der Waalsa pomiędzy nanorurkami węglowymi sprzyja ich aglomeracji, uniemożliwiając uzyskanie odpowiedniego stopnia dyspersji. Deglomeracja nanorurek zdaje się zatem być kluczowym zagadnieniem badawczym, którego zgłębianie powinno przyczynić się do znaczącej poprawy właściwości mechanicznych kompozytów Mg/CNT. Koncepcję rozwiązania tego problemu z użyciem mieszania ultradźwiękowego na etapie



przygotowywania mieszaniny proszków do spiekania oraz metody dużego odkształcenia plastycznego (SPD – *Severe Plastic Deformation*), na etapie przetwarzania otrzymanych spieków, zaprezentowano w opiniowanej pracy doktorskiej. W mojej ocenie, zaproponowane podejście do zagadnienia kształtowania właściwości mechanicznych wybranych kompozytów MMC jest właściwe, a podjęta tematyka pracy aktualna i warta zgłębiania.

W pracy doktorskiej pt.: *Rola mechanizmów deglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową* dokonano analizy oddziaływania warunków procesów: przygotowania mieszaniny proszków i ich syntezy wysokotemperaturowej (SHS - *Self-propagating High-temperature Synthesis*), a następnie współbieżnego wyciskania z oscylacyjnym obrotem matrycy (KOBO), na mikrostrukturę i wybrane właściwości fizycznych, odpowiednio spieków i prętów kompozytowych. Wsad do procesu SHS stanowiła mieszanina proszku magnezu oraz nanokomponentów w postaci wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT – *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) i nanoproszku krzemu (n)Si. Założono, że użycie ultradźwięków spowoduje deglomerację nanorurek, zwiększając stopień ich dyspersji w mieszaninie proszków oraz dalsze rozdzielanie ich aglomeratów w procesie odkształcania plastycznego metodą KOBO. Dla udowodnienia takiej tezy zaplanowano i zrealizowano plan badawczy obejmujący wytworzenie mieszanin proszków Mg/MWCNT i Mg/(n)Si/MWCNT z użyciem mieszania ultradźwiękowego i scharakteryzowanie ich morfologii, wytworzenie i badanie spieków kompozytowych, obliczenia termodynamiczne oraz wyciskanie prętów kompozytowych metodą KOBO i ich badanie. Przyjęte w pracy metody badawcze są według mnie adekwatne do charakteru i zakresu spodziewanych rezultatów. Obrane cele badawcze podzielono na poznawcze – związane przede wszystkim ze zjawiskami deglomeracji nanokomponentów w mieszaninie proszków, podczas procesu syntezy SHS oraz wyciskania KOBO – oraz aplikacyjne – umożliwiające dobór parametrów technologicznych procesu wytwarzania badanych kompozytów, zapewniający uzyskanie największego efektu jego umocnienia.

Podsumowując wstępną ocenę rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka Wrześniowskiego, chciałbym podkreślić duży jej walor poznawczy w tematyce, która według mnie wpisuje się w aktualne trendy inżynierii materiałowej. Podjęte w pracy problemy badawcze zdefiniowano w oparciu o aktualny stan wiedzy z tego zakresu, a zaproponowany sposób ich rozwiązania uważam za racjonalny.

Szczegółowa ocena rozprawy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Patryka Wrześniowskiego pt. *Rola mechanizmów deglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową* stanowi zwarte opracowanie w języku polskim, swoją strukturą nawiązujące do klasycznych dysertacji naukowych w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych. Jej treść podzielono na 6 rozdziałów, poprzedzonych spisem użytych skrótów i uzupełnionych o bibliografię

(296 pozycji literaturowych), wykazy publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych Autora – bezpośrednio związanych i nie związanych z realizacją pracy doktorskiej – oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Całość liczy 198 stron.

Rozdział 1. rozprawy – *WPROWADZENIE* – spełnia swoją rolę, zarysowując obszar badań, którego dotyczy. Autor podkreśla zalety kompozytów MMC wzmacnianych nanorurkami węglowymi, jak również ograniczenia związane z ich wytwarzaniem. Za najważniejsze uznaje zjawisko tworzenia aglomeratów nanorurek w objętości kompozytu stąd znalezienie sposobu na zwiększenie stopnia ich dyspersji przyjmuje za cel swoich badań.

W rozdziale 2. – *PRZEGLĄD LITERATURY* – scharakteryzowano główne zagadnienia naukowe istotne dla zrozumienia podjętej problematyki badawczej. Przedstawiono ogólną charakterystykę nanokomponentów węglowych (fulereny, nanorurki, grafen), stanowiących wzmocnienie wybranej grupy kompozytów, a także metod ich wytwarzania, z uwzględnieniem zjawisk zachodzących w wyniku oddziaływania materiałów osnowy i fazy wzmacniającej. Omówiono także kompozyty z wzajemnie przenikającymi się fazami (IPC – *Interpenetrating Phase Composites*), sygnalizując, że ich cechy mogą posiadać materiały wytworzone w ramach badań własnych Autora dysertacji. Znajduje to potwierdzenie w podsumowaniu analizy literatury i uzasadnieniu podjętej tematyki badań – ostatnim podrozdziale (2.5) tego rozdziału – w którym stwierdza się, że konsolidacja proszków o rozmiarach cząstek różniących o rzędy wielkości może prowadzić do tworzenia się struktury komórkowej, typowej dla kompozytów IPC. Ponadto Autor zauważa, co również chciałbym podkreślić, że ten aspekt badań, w takim ujęciu nie był dotąd opisywany w literaturze.

W podsumowaniu mojej oceny tej części pracy mogę stwierdzić, że przedstawione studium literatury przeprowadzono na dobrym poziomie, w oparciu o całkiem obszerny zbiór aktualnych i związanych tematycznie publikacji naukowych. Stanowi bardzo solidne opracowanie, które wprowadza czytelnika w tematykę pracy i stanowi tło dla podjętych badań. W tekście doszukałem się zaledwie kilku nieścisłości – na stronie 9 przedstawiono właściwości „fizykochemiczne” (rusycyzm) fulerenu w sposób sugerujący, że jest nim tylko odmiana C₆₀; sugerowałbym również nie posługiwać się terminem „skręcana matryca” w opisie metody KOBO (str. 29), ponieważ skręcanie jest rodzajem obciążenia mechanicznego, podczas gdy w metodzie KOBO, co jest jej istotą, mamy do czynienia z obrotem matrycy (co oczywiście nie wyklucza jej skręcania).

Kolejny 3. rozdział – *BADANIA WŁASNE* – rozpoczyna przedstawienie tezy, celu i zakresu pracy. Polemizowałbym czy te informacje nie powinny jednak poprzedzać tej części pracy, jako puenta wynikająca z podsumowania czy krytycznej analizy literatury przedmiotu, jednak zdając sobie sprawę z przyjętych zwyczajów redagowania dysertacji naukowych w różnych ośrodkach badawczych, nie czynię Doktorantowi z tego zarzutu. Szczególnie, że tezę badawczą uznaję za dobrze sformułowaną, a cele szczegółowe badań (zagadnienia poznawcze) za korelujące z celem głównym, przedstawionym wcześniej. Zakres zaplanowanych prac przedstawiono na schematach



(rys. 3.1-3.3), co ułatwia jego zrozumienie i ocenę. Zastanawia mnie tylko różnica przedstawionych wartości temperatury prasowania na gorąco – 580°C rys 3.1 i 610°C na rys. 3.2 – prosiłbym o stosowny komentarz. W dalszej części rozdziału scharakteryzowano materiał do badań, z uwzględnieniem opisu jego komponentów, sposobu przygotowania mieszanin proszków z użyciem ultradźwięków, warunków ich konsolidacji oraz wyciskania metodą KOBO. Opisano również metodykę przeprowadzonych badań i pomiarów – zasadniczo na wystarczającym poziomie uszczegółowienia, choć nie zawsze:

- w badaniach makro- i mikrostruktury pominięto etap przygotowania próbek,
- opis ilościowej analizy obrazu ograniczono jedynie do podania nazwy i wersji użytego oprogramowania – jakie parametry stereologiczne mikrostruktury określano i w jaki sposób?
- brak informacji o rodzaju lamp użytych w badaniach dyfraktometrycznych metodą XRD,
- mimo powołania się na normę ASTM E9, nie wspomniano o smarowaniu powierzchni próbek do ściskania – dość istotnemu dla wiarygodności wyznaczanych wartości.

Ponadto, sugerowałbym Doktorantowi nie używać terminów „mikrotwardość” i „nanotwardość” – materiały cechuje „jedna” twardość, którą różnie można określać, w tym przypadku metodą mikro- i nanoinducji.

W rozdziale 4. – WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA – przedstawiono rezultaty przeprowadzonych badań i pomiarów w zakresie oceny efektów deaglomeracji nanokomponentów w mieszaninie proszków i ich wpływu na mikrostrukturę i właściwości fizyczne kompozytów Mg/(n)Si/MWCNT oraz charakterystyki prętów kompozytowych Mg/MWCNT wyciskanych metodą KOBO. Stwierdzono tendencję do wtórnej aglomeracji nanokomponentów w mieszaninie proszków przygotowanej z użyciem ultradźwięków, uznając za zasadne zachowywanie określonej sekwencji operacji – osobna deaglomeracja nanokomponentów, a następnie ich zmieszanie z magnezem. Na podstawie analizy wyników badań mikroskopowych i dyfraktometrycznych stwierdzono obecność MgO i Mg₂Si w mikrostrukturze spieków mieszaniny proszków Mg/(n)Si/MWCNT. Wykazano wpływ obecności nanokomponentów i sposobu przygotowania mieszaniny proszków na porowatość spieków. Określono objętość względną fazy Mg₂Si, wyrażoną wielkością nazwaną „Udział powierzchniowy AA”, której znaczenia się domyślam, ale że jest to pokłosie lakonicznego opisu metodyki tego pomiaru, do którego odniosłem się wcześniej, proszę Doktoranta o wyjaśnienie.

Charakterystykę wytworzonych spieków uzupełniono teoretyczną analizą oddziaływań składników mieszaniny proszków w temperaturze podwyższonej, pozwalającą określić prawdopodobieństwo wystąpienia reakcji syntezy komponentów. Wyniki tych obliczeń stanowią wartość dodaną opiniowanej pracy. Wartość poznawczą ma także przeprowadzona analiza obrazów przełamów wytworzonych spieków, dostarczająca informacji na temat sposobu ich dekohezji, jak również TEM, pozwalająca scharakteryzować subtelne cechy ich mikrostruktury, jak np. szkielec z nanokomponentów i mikrokrysztaicznych faz Mg₂Si i Mg. Badania izolatu wykluczyły natomiast



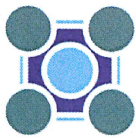
możliwość tworzenia SiC w trakcie procesu SHS. Chciałbym poprosić Autora o opinię na temat ewentualnego oddziaływania takich węglików, w przypadku gdyby powstały, na cechy kompozytu, które badał.

Dalsza część rozdziału 4. dostarcza informacji na temat prętów kompozytowych wyciskanych metodą KOBO. Zwrócono uwagę na stan ich powierzchni, co wydaje się zasadne w aspekcie ewentualnego zastosowania komercyjnego. Poruszono również kwestię gęstości materiału kompozytowego przed i po wyciskaniu, zauważając korzystny jego wpływ. Nie znalazłem natomiast w tekście dyskusji na temat znacznej różnicy porowatości spieków Mg/(n)Si/MWNCT – ok. 0,9% (tab. 4.1, str. 77) – oraz spieków Mg/MWCNT do wyciskania KOBO – ok. 5,5% (tab. 4.9, str. 109). Warto byłoby sprawdzić, czy wpływa na to tylko obecności nanoproszku Si we wsadzie do spiekania (i potem fazy Mg₂Si w spieku) czy może też inne czynniki – proszę Doktoranta o komentarz w tej kwestii.

Badania mikrostruktury metodą mikroskopii świetlnej prętów referencyjnych, wyciskanych z magnezu w postaci lanej, sprasowanego proszku i jego spieku oraz kompozytowych ujawniły jej pasmowość na przekroju wzdłużnym i strefowość na przekroju poprzecznym – cechy typowe dla procesu KOBO. Metodą TEM zweryfikowano natomiast sposób rozmieszczenia i stopień dyspersji nanorurek węglowych MWCNT. Zalecałbym Autorowi większą uwagę podczas opracowywania obrazów dyfrakcji elektronowej – przyjęty sposób zapisu indeksów płaszczyzn sieciowych nie jest odpowiedni dla układu heksagonalnego, w którym krystalizuje magnez. Analiza właściwości mechanicznych prętów kompozytowych Mg/MWCNT wykazała zwiększenie ich twardości w porównaniu z prętami referencyjnymi z magnezu, niezależnie od zawartości nanorurek węglowych. Wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie, a także granica plastyczności, okazały się jednak mniejsze – choć wyniki próby ściskania mogą być obarczone błędem – mam wątpliwości czy przykładowe krzywe ściskania przedstawione na rys. 4.53 i 4.54 (str. 136) reprezentują zależność naprężenia w funkcji odkształcenia (ponownie lakoniczny opis metodyki utrudnia interpretację wyników badań). Ustalono również, że wyciskanie metodą KOBO w podwyższonej temperaturze zmniejsza strefowość mikrostruktury prętów kompozytowych i zwiększa ich wytrzymałość. Charakterystykę prętów wyciskanych uzupełniają wyniki badań fraktograficznych, rozszerzające wiedzę na temat dekohezji badanych materiałów, jak również pasmowości jego składników fazowych, w szczególności MWCNT/MgO.

W swojej ocenie tego rozdziału, nie mogę pominąć opracowania modeli strukturalnych deglomeracji MWCNT podczas syntezy SHS i wyciskania metodą KOBO badanych kompozytów, które dobrze ilustrują proces kształtowania ich mikrostruktury i ułatwiają jego zrozumienie.

Rozdział 5. rozprawy – *PODSUMOWANIE* – stanowi resume prezentacji i dyskusji rezultatów uzyskanych w wyniku przeprowadzonych badań. Ze względu na ich mnogość i różnorodność, jego opracowanie uznaję za zasadne i pomocne w sprecyzowaniu wniosków końcowych, które przedstawiono w rozdziale kolejnym (6.). Wnioski są według mnie dobrze sformułowane i na



odpowiednim poziomie uszczegółowione. Znajdują poparcie w przeprowadzonej w pracy analizie wyników badań własnych Autora. Choć tego nie podkreśla, w mojej ocenie potwierdzają słuszność przyjętej tezy badawczej.

W aspekcie pozamerytorycznym swojej oceny, chciałby zaznaczyć, że strona formalna i edytorska dysertacji mgr. inż. Patryka Wrześniowskiego nie budzi moich zastrzeżeń. Pracę napisano poprawnie, zarówno pod względem stylistycznym, jak i użytej terminologii technicznej, zwłaszcza w obszarze inżynierii materiałowej. Autor nie ustrzegł się jednak błędów w tym zakresie, które kwalifikuję jako uchybienia, niewpływające na moją ogólną ocenę rozprawy. Zwykłem jednak ich nie pomijać w recenzjach prac doktorskich, żeby zmobilizować ich autorów do większej staranności w opracowaniu kolejnych tekstów o charakterze technicznym czy naukowym. Mojej uwadze, w tekście opiniowanej pracy, nie umknęły następujące zwroty i sformułowania:

- „Eksperymenty objęły ... ocenę wpływu procesu ... (SHS) ...” – nie podano na co? (str. 7),
- „najbardziej czysta forma węgla” – powinno być „najczystsza” (str.15),
- „Rozdrobienie ziarna metalu” – jeżeli jednego, to którego? (str. 27),
- „Wyciśnięcie prętów” – zwrot poprawny językowo jednak dość niefrasobliwy w ujęciu technicznym (str. 56, 62),
- „sonifikacja” – termin z grupy modnych aktualnie anglicyzmów, niemniej jednak nieprecyzyjny – jak już, to „ultrasonifikacja”, a najlepiej „obróbka ultradźwiękami” (str. 77 i wielokrotnie w tekście pracy),
- „Przewodnictwo cieplne” w opisie osi Y wykresu na rys. 4.16 – zastosowana jednostka wskazuje, że powinien to być współczynnik przewodności cieplnej (str. 92).

W podsumowaniu swojej oceny rozprawy doktorskiej mgr. inż. Patryka Wrześniowskiego, szczególną uwagę chciałbym zwrócić na dogłębność przeprowadzonego studium literatury, które świadczy o dobrym rozeznaniu podjętej problematyki badawczej. Konsekwencją tego był właściwie zaplanowany program badań, którego realizacja pozwoliła na osiągnięcie założonych celów badawczych i potwierdzenie przyjętej tezy. Zakres uzyskanych rezultatów badań i pomiarów, a także sposób ich opracowania, potwierdza dobry warsztat badawczy ich Autora, czego nie umniejsza fakt częściowej ich realizacji poza jednostką macierzystą. Dyskusję wyników przeprowadzono na dobrym poziomie. Uzyskany materiał badawczy ma dużą wartość poznawczą i stanowi całkiem istotny wkład w rozwój kompozytów na podstawie magnezu wzmocnianych nanorurkami węglowymi, natomiast o jego potencjale aplikacyjnym świadczy niewątpliwie zgłoszenie patentowe.



Ocena końcowa

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Patryka Wrześniowskiego zatytułowana *Rola mechanizmów deaglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową* jest kompleksowym opracowaniem naukowym, stanowiącym oryginalne rozwiązanie problemu naukowego – według mojej wiedzy. Jego podstawą były dobrze zaplanowane badania, których realizacja pozwoliła osiągnąć zdefiniowane cele badawcze, jak również udowodnić przyjętą tezę. Użyteczność i dobrą jakość uzyskanych rezultatów potwierdza publikacja części z nich w czasopismach naukowych o dużym stopniu oddziaływania. Uwzględniając wszystkie aspekty mojej oceny dysertacji mgr. inż. Patryka Wrześniowskiego, stwierdzam, z pełnym przekonaniem, że spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Jednocześnie wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Maciej Prok