

Wrocław, 13.07.2023 r.

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Naplocha  
Katedra Inżynierii Elementów Lekkich, Odlewnictwa i Automatyki  
Wydział Mechaniczny  
Politechnika Wroclawska  
ul. Łukasiewicza 7-9,  
50-371 Wrocław

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Patryka Wrześniowskiego pt.: „Rola mechanizmów deglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową”,

którego promotorem jest prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska z Politechniki Śląskiej, a promotorem pomocniczym dr inż. Paweł Ostachowski z Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie.

#### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Recenzja została opracowana na podstawie pisma RDIMa.512.4.2023 RM prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 25 maja 2023 r. oraz uchwały nr 38/2023 podjętej przez Radę Dyscypliny Inżynieria Materiałowa w dniu 23 maja 2023 r.

#### **2. Tematyka pracy i jej cel**

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Patryka Wrześniowskiego zawiera oryginalne wyniki badań deglomeracji nanometrycznego umocnienia w materiałach kompozytowych na osnowie magnezu. Opracowana technologia obejmuje szereg procesów w tym sonifikację w cieczy technologicznej, spiekanie, samorozwijającą syntezę wysokotemperaturową oraz przeróbkę plastyczną. Zastosowanie wielościennych nanorurek węglowych (ang. multi-wall carbon nanotubes, MWCNT) o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych wymaga szczególnego podejścia w procesie łączenia składników kompozytowych. We wprowadzeniu Doktorant w czytelny sposób wyjaśnia podstawę problemu, wskazując na silne oddziaływanie sił Van der Waalsa pomiędzy składnikami umocnienia i ich skłonność do tworzenia aglomeratów. Stąd podstawowym celem badań jest uzyskanie jednorodnego rozkładu drobnych faz umacniających w metalowej osnowie, z możliwie małą ilością skupisk i porowatości. Rozdzielenie pojedynczych elementów umocnienia, w tym przypadku nanometrycznych rurek, jest zazwyczaj bardzo trudne, a jest to warunek konieczny w

celu uzyskania pożądanego efektu umocnienia. Nanometryczne cząstki mają skłonność do tworzenia skupisk i aglomeratów, stykając się wzajemnie tworzą przerwy ciągłości struktury i ostatecznie zamiast umacniać osłabiają materiał kompozytowy. Dlatego też deaglomeracja jest kluczowym zagadnieniem przy wytwarzaniu współczesnych materiałów kompozytowych i stąd słusznie podjęto niniejsze badania. Opracowywanie skutecznej metody, z wykorzystaniem najnowszych procesów przetwórczych, może znacząco poprawić właściwości materiałów kompozytowych i rozszerzyć obszar zastosowań. Zaproponowane w pracy rozwiązanie polega na zastosowaniu kilku wzajemnie się uzupełniających technik, które w połączeniu, doprowadzą do zlikwidowania w możliwie największym stopniu tworzących się aglomeratów. Doktorant przeprowadził niezbędne rozpoznanie literaturowe przedstawiając na wstępie charakterystykę materiałów umacniających w tym folurenów, nanorurek węglowych oraz grafenu. W związku z tym omówił metody ich wytwarzania i wyjątkowe właściwości fizyczne wykazując się dużą znajomością tematu i wycuciem znaczenia ich cech w produkcji materiałów kompozytowych. Następnie omówił główne techniki wytwarzania, podając szereg przykładów specjalnych procesów dedykowanych konkretnym rodzajom kompozytów. Zdefiniował ich najważniejsze ograniczenia, w szczególności tendencję nanocząstek do aglomeracji, tworzenia się porowatości podczas scalania, słabą zwilżalność i trudność utworzenia dobrego połączenia z osnową. Następnie omówił metody preparowania i rozbijania skupisk umocnienia o nanometrycznych rozmiarach. Trafnie wybrał i przeanalizował skuteczną technikę soniczną opartą na kawitacji ultradźwiękowej, która choć jest szeroko stosowana, to w połączeniu z innymi procesami metalurgii proszków, reakcją egzotermiczną między składnikami umocnienia, może przynieść wyjątkowy efekt. Omówiona i zaplanowana w programie badawczym obróbka plastyczna metodą KOBOL może doprowadzić do zmniejszenia wad i nieregularności mikrostrukturalnych, głównie porów i segregacji. Ponadto poprzez plastyczne skręcanie metalu, zmianę drogi odkształcenia może nastąpić rozdrobnienie ziarna, a wzrost koncentracji defektów sieciowych dodatkowo umocni osnowę. Doktorant poświęcił również należyłą uwagę zjawiskom na granicy międzyfazowej, zachodzącym reakcjom oraz powstającym produktom, szczególnie w układach z Mg, Si czy C. Wiedza ta będzie niezbędna do zainicjowania i przeprowadzenia pożądanego procesu syntezy SHS pomiędzy składnikami umocnienia przewidzianej w prezentowanej pracy. Ostatecznie na podstawie wykonanego przeglądu literatury Doktorant zaproponował skład wielofazowych mieszanin proszków typu Mg-Mg<sub>2</sub>Si-MWCNT oraz użycie złożonego z kilku etapów procesu wytwórczego wraz z zaawansowanym aparatem badawczym. Należy podkreślić bardzo starannie opracowaną metodykę badań, od zaprezentowania charakterystyki materiałów wyjściowych, zakresu badanych właściwości, oraz użytych, bardzo zaawansowanych, urządzeń badawczych. Ostatecznie definiuje najważniejsze zagadnienia, które należy uwzględnić przy wytwarzaniu materiału kompozytowego umocnianego wielościennymi nanorurkami (MWCNT) i które staną się tematem badawczym przedłożonej pracy. Między innymi słusznie stawia takie postulaty jak:

- poprawę odporności magnezu na pełzanie w: podwyższonej temperaturze, wytrzymałości, modułu Younga oraz odporności na zużycie można osiągnąć poprzez umacnianie nanokomponentami węglowymi,
- nanorurki charakteryzujące się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi mają skłonność do tworzenia aglomeratów, stąd w celu uzyskania jednorodnej struktury i znaczącego efektu umocnienia należy zastosować specjalne procedury technologiczne,
- deglomeracja może następować w wyniku oddziaływania ultradźwięków na zawiesinę nanoskupisk w cieczy roboczej, w procesach przeróbki plastycznej typu KOBO wymuszającej lokalne płynięcie metalu w pasmach ścinania oraz poprzez aktywowanie samorozliczającej syntezy wysokotemperaturowej (SHS) w sąsiedztwie aglomeratów nanorurek.

Uwzględniając powyższe konkluzje Doktorant sformułował tezę, zgodnie z którą: *ultradźwiękowe mieszanie proszków połączone z samorozwijającą się syntezą wysokotemperaturową lub wyciskaniem metodą KOBO pozwalają zwiększyć jednorodność rozmieszczenia MWCNT w kompozycie z osnową magnezową.*

Tak sformułowana teza o charakterze naukowym i użytecznym, jak również określenie zadań oraz celu pracy, w moim przekonaniu zawiera pierwiastek nowości i będzie stanowił oryginalny wkład do inżynierii materiałowej nano-kompozytów. Zakres prac obejmuje dwa zasadnicze obszary: badania strukturalne na każdym etapie preparatyki i transformacji materiałów oraz testy właściwości mechanicznych połączone z analizą funkcji poszczególnych komponentów kompozytów.

### **3. Ocena redakcyjnej formy rozprawy**

Przedłożona do oceny praca doktorska liczy 198 stron, z klasyczną sekwencją rozdziałów, obejmującą studium literaturowe oraz badania własne. Studium wraz ze spisem treści, wykazem oznaczeń i wprowadzeniem przedstawiono na 54 stronach. Zawiera ono 4 zasadnicze podrozdziały przedstawiające komponenty nanostrukturalne do umacniania kompozytów, technologie wytwarzania kompozytów metalowych zawierających nanozbrojenie, efekty strukturalne występujące w kompozytach magnezowych ze zbrojeniem konwencjonalnym oraz kompozyty z wzajemnie przenikającymi się fazami. Nadaje to pracy dużą przejrzystość, pozwala zrozumieć problem badawczy, a także poznać sposób jego rozwiązania. W zamykającym posumowaniu części teoretycznej zaakcentowano najważniejsze trudności w deaglomeracji komponentów nanometrycznych, konieczność zastosowania różnych procedur technologicznych na etapie przygotowania komponentów i stąd niejako uzasadnienie podjęcia tematu pracy.

Badania własne, które stanowią ok. 2/3 całości, są opisane w kilku rozdziałach, logicznie ze sobą powiązanych, z wiodącym wątkiem i celem badań. Czytelnik bez trudu może wyodrębnić kolejne etapy prac, zapoznać się z ich wynikami i interpretacją. Każdy etap prac jest częścią spójnej całości dającej pogląd na temat właściwości materiałów kompozytowych, ich cech i przemian pod względem budowy strukturalnej i stanu umocnienia. Większość badań jest udokumentowanych graficznie, a ich wyniki uporządkowane w tabelach, dając możliwość szybkiego wglądu w uzyskane efekty. Całość dysertacji jest skrupulatnie opracowana i napisana z

użyciem właściwej terminologii. Należy podkreślić, że Doktorant właściwie łączy różne wątki badań, kładzie nacisk na istotne zagadnienia wykazując się dojrzałością i doświadczeniem w prowadzeniu pracy naukowej. Pomimo przeanalizowania różnych czynników i podawania dużej ilości danych ich przyswajanie nie wymaga większego wysiłku. Jakość fotografii czy licznie udokumentowanych obrazów transmisyjnej mikroskopii elektronowej jest bardzo dobra. Praca sprawia wrażenie rzetelnej dokumentacji badawczej, bez zbędnych ozdobników i nieprzydatnych odniesień.

#### **4. Wyniki badań oraz wnioski**

Wyniki badań własnych można podzielić na trzy kluczowe obszary: opracowanie metody deglomeracji i wytwarzanie mieszanin proszków, badania wpływu nanokomponentów na mikrostrukturę i właściwości kompozytów Mg/Mg<sub>2</sub>Si/MWCNT oraz charakterystykę prętów kompozytowych Mg/MWCNT wyciskanych metodą KOBOL. W pierwszej części Doktorant testował sonifikację całej gamy mieszanin proszków dwuskładnikowych (Mg-MWCNT) oraz trójskładnikowych (Mg-Si-MWCNT) w cieczy technologicznej. Zmieniał zawartość Si oraz nanorurek węglowych, a mieszaninę poddawał konsolidacji na gorąco w próżni używając prasy firmy Degussa. Wykazał, że osobna deglomeracja nanometrycznych komponentów, a następnie mieszanie ich z mikrometrycznymi cząstkami magnezu jest najskuteczniejszą metodą wytwarzania jednorodnych mieszanin. Już na tym etapie badań, można zauważyć u Doktoranta duże zrozumienie zachodzących zjawisk, swobodne poruszanie się w warsztacie laboratoryjnym i właściwie podejście do zagadnień badawczych. W kolejnej części, przed przystąpieniem do analizy transformacji umocnienia w wyniku silnie egzotermicznej reakcji, przeprowadził dojrzałą analizę oddziaływań chemicznych pomiędzy proszkiem Mg, Si, MgO i MWCNT w podwyższonej temperaturze. Wykorzystując odpowiednie oprogramowanie wyznaczył energię swobodną Gibbsa dla potencjalnych reakcji w badanym układzie. Stały się one podstawą do wnikliwej analizy mikrostruktury kompozytów, powstających faz i ich wzajemnego oddziaływania. Łącząc pewne zjawiska, zachodzące procesy, stwierdza, że wysoka temperatura spiekania umożliwia inicjację samorozwijającej się wysokotemperaturowej syntezy pomiędzy (n)Si a Mg, co z kolei sprzyja deglomeracji MWCNT. Należy podkreślić, że jest to dotychczas nieznan sposób wykorzystania bardzo intensywnej w swojej naturze syntezy do oddziaływania na aglomeraty nano materiałów. Oprócz zaawansowanych badań strukturalnych typu SEM, TEM oraz XRD, przeprowadził obszerne pomiary porowatości, twardości oraz nanotwardości osnowy Mg, szkieletu i cząstek Mg<sub>2</sub>Si. Poprawę twardości Doktorant przypisuje tworzeniu się krzemku i wbudowywaniu nanorurek węglowych w szkielet i materiał osnowy. Na podstawie badań kompozytu i izolatu metodami XRD i HREM stwierdza że nie doszło do degradacji chemicznej MWCNT i powstawania SiC, co jest znaczącym osiągnięciem naukowym. Z godną uznania konsekwencją analizuje kolejne wyniki eksperymentów, wykorzystując różne metody obserwacji i pomiarów, tworzy spójny, wzajemnie się uzupełniający zestaw dociekań naukowych. Na wszystkich etapach prowadzi obserwacje mikroskopowe i charakterystykę ilościową, przedstawia szereg bardzo precyzyjnych i szczegółowych pomiarów. Tak kompleksowe badania pozwalają mu zaproponować wartościowy model strukturalny deglomeracji wtórnej MWCNT z udziałem

reakcji samorozwijającej syntezy SHS, czy też w kolejnej części pracy model transformacji struktury spieków Mg-MWCNT podczas wyciskania KOBO. W następnej, bardzo obszernej części pracy, Doktorant zastosował obróbkę plastyczną, tak aby ocenić jej rolę w kształtowaniu mikrostruktury kompozytu Mg-MWCNT oraz efekt współbieżnego wyciskania z cyklicznym obustronnym skręcaniem matrycy na odkształcenie szkieletu, rekrytalizację i właściwości mechaniczne. Wytworzył i porównał próbki referencyjne ze sprasowanego proszku magnezu, z magnezu w stanie po odlaniu i spieku z proszku magnezu. Również na tym etapie wykazał się dużą wiedzą i doświadczeniem badawczym dobierając odpowiednie parametry procesu i skład próbek. Przeprowadził wnikliwą ocenę makroskopową powierzchni i przekrojów poprzecznych prętów wyciskanych z i bez podgrzania wsadu. Na podstawie obserwacji łuski na powierzchni prętów oraz w oparciu o metodę Archimedesusa zaobserwował zmniejszenie się porowatości otwartej w stosunku do materiałów w stanie wyjściowym. Stwierdził, że najmniejsze wartości porowatości wykazywały materiały kompozytowe zawierające 0,5% MWCNT. Ponownie wykonał bardzo wnikliwą analizę mikroskopową obrobionych plastycznie prętów, opisując zachodzącą transformację umocnienia, deformację osnowy oraz szkieletów zawierających MWCNT. Zaobserwował ich fragmentację i ukierunkowanie w zależności od warunków procesu. Stwierdził, że oprócz wydłużenia komórek szkieletu, możliwa była jego segregacja na przekroju poprzecznym, a także niewielka migracja nanorurek do magnezowej osnowy. Na koniec przedstawił całościową analizę deglomeracji umocnienia wskazując, że po sonifikacji nanorurki osadzone na proszku Mg utworzyły szkielet domieszkowany rozdrobnionym MgO, który podczas obróbki plastycznej ulegał wydłużeniu i spłaszczeniu, następnie częściowej orientacji w kierunku wyciskania. Stwierdza, co należy uznać za ważną informacją poznawczą, że zarówno proces wyciskania metodą KOBO, jak i oddziaływanie podwyższonej temperatury w trakcie tego procesu nie powoduje degradacji nanorurek. Należy podkreślić, że umiejętność analizy wykonanych obserwacji mikroskopowych, często bardzo zaawansowanych, o wysokiej rozdzielczości, oraz skojarzenie ich z pozostałymi wynikami badań świadczy o dojrzałości naukowej Doktoranta i gotowości do samodzielnej pracy badawczej.

Oprócz badań twardości w pracy przedstawiono pomiary oraz dogłębną analizę wyników ze statycznej próby rozciągania i ściskania. Wykonano obszerne testy prętów otrzymanych ze sproszkowanego magnezu, spiekanego, zagęszczanego na zimno, odlewanego jak i z materiałów kompozytowych. Pręty kompozytowe charakteryzowały się większą granicą plastyczności i modułem Younga w stosunku do materiałów bez dodatku MWCNT oraz wyższą wytrzymałością na ściskanie w porównaniu do materiałów wykonanych z proszku Mg. Poprawa wytrzymałości na rozciąganie nie była już tak jednoznaczna. W niektórych przypadkach materiał bez nanorurek węglowych charakteryzował się większą wytrzymałością, co tłumaczono lepszą jednorodnością mikrostruktury i brakiem występowania stref. Doktorant przeprowadził trudną i złożoną analizę krzywych ściskania i rozciągania, wraz z oceną ich kształtu, zakresów odkształceń sprężystych. Wykonał żmudne obserwacje przełomów próbek, próbując zdefiniować rolę umocnienia w przenoszeniu obciążeń i rozwoju pęknięcia. Porównał przełomy materiałów kompozytowych z materiałami referencyjnymi co świadczy o właściwym zrozumieniu złożoności procesu i praktycznej umiejętności Doktoranta poruszania się w trudnym warsztacie inżynierii

materiałowej i badań strukturalnych. Należy podkreślić, że przeprowadzone badania oraz opracowane metody deaglomeracji i wytwarzania materiałów z umocnieniem nanometrycznym posiadają bardzo duży potencjał użytkowy. Z powodzeniem mogą być wykorzystane w innych grupach materiałów kompozytowych, zarówno wytwarzanych metodami odlewniczymi, jak i metodami metalurgii proszków.

Podsumowując, na podstawie analizy przedstawionej rozprawy doktorskiej, do najważniejszych osiągnięć naukowych Doktoranta zaliczam:

- opracowanie procedury sonicznego zdeglomerowania składników kompozytu w cieczy technologicznej w tym zastosowanie wstępnej preparatyki nano-komponentów, a następnie soniczno-mechaniczne zmieszanie z cząstkami proszku Mg, bez warstwowego osadzania na jego powierzchni,
- wprowadzenie do układu cząstek krzemu w celu zainicjowania reakcji *in situ* Mg-(n)Si i w ten sposób wytworzenie podczas spiekania wielofazowego szkieletu Mg<sub>2</sub>Si-MWCNT-MgO-Mg,
- wykazanie, że podczas spiekania nanorurki MWCNT nie ulegają degradacji fizycznej, a także nie tworzą SiC w wyniku reakcji chemicznej z Si,
- przeprowadzenie obserwacji oraz teoretycznej analizy oddziaływań chemicznych pomiędzy proszkiem Mg, Si i MWCNT w podwyższonej temperaturze. Opisanie modelu tworzenia się Mg<sub>2</sub>Si i wskazanie, że silnie egzotermiczna reakcja zachodzi w sąsiedztwie ziaren Mg, przetapia je i umożliwia wydzielanie faz umacniających podczas chłodzenia,
- wyjaśnienie roli krzemku Mg<sub>2</sub>Si oraz MWCNT w transformacji struktury i poprawie mikrotwardości i nanotwardości,
- opracowanie modelu transformacji struktury spieków Mg-MWCNT podczas wyciskania KOB0, ilustrującego zachowanie się MWCNT, który uwzględnia różnice w morfologii prętów oraz rekrytalizację ziaren Mgα i transformację komórek szkieletu MWCNT/MgO.

Należy podkreślić, że wymienione osiągnięcia naukowe są wynikiem trafnie dobranej ścieżki badawczej, dogłębnych obserwacji i pomiarów. Doktorant wykorzystał nowoczesne metody badawcze, w tym skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, spektroskopię EELS, a także analizę obrazów HREM. Wykonał kompleksowe badania strukturalne oraz testy właściwości mechanicznych na kolejnych etapach procesu wytwarzania. Użycie tych wszystkich narzędzi jest dowodem bogatego warsztatu badawczego jaki zdobył Doktorant, a umiejętność kompleksowej analizy otrzymanych wyników badań świadczy o jego dużej wiedzy i dojrzałości naukowej.

Zapoznając się z przedłożoną pracą, która jest bardzo wartościowym studium nad fundamentalnymi zjawiskami towarzyszącymi scalaniu nano-komponentów materiałów kompozytowych, zauważyłem pewne zagadnienia, które moim zdaniem powinny być poszerzone lub doprecyzowane. Uwagi te nie podważają merytorycznej wartości pracy, mam nadzieję przysłużą się dalszemu pogłębieniu prowadzonych analiz, a zostały sformułowane następująco:

-we wprowadzeniu Doktorant słusznie podkreśla konieczność zastosowania kilku procedur w celu zminimalizowania aglomeracji umocnienia. Wskazane byłoby przedstawienie chociaż ogólnego oszacowania kosztów, czasu trwania tych operacji, nakładów inwestycyjnych niezbędnych do wdrożenia opracowanej technologii. Cenne było by również porównanie wybranych właściwości opracowanych nano-kompozytów z kompozytami z umocnieniem mikrometrycznym na osnowie magnezu.

- opis niektórych procesów związanych z wytwarzaniem kompozytów, jak np. procesy infiltracji, odlewanie z mieszaniem ma ograniczony związek z tematem badań, zmniejsza przejrzystość pracy i powinien być ograniczony. Choć trzeba przyznać, że świadczy on o wszechstronnej wiedzy Doktoranta na temat dostępnych metod wytwarzania materiałów kompozytowych.

- w pracy brakuje przekonujących argumentów, że występuje synteza SHS, czyli reakcja egzotermiczna o charakterze samo-rozwijającym. Nie ma to wpływu na tok badań i osiągnięte efekty, jednakże pod względem poznawczym byłoby to wartościowe i interesujące.

-Doktorant zaznacza, że w pracy wykorzystano wieloletnie osiągnięcia technologiczne pracowników Wydziału Inżynierii Materiałowej. Wskazane byłoby podkreślenie własnych dokonań, wskazanie samodzielnie wykonanych badań, których przecież nie brakuje w przedstawionej rozprawie.

## 5. Wniosek końcowy

W oparciu o analizę przedłożonej rozprawy doktorskiej należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Patryk Wrześniowski po przedstawieniu tezy i celu pracy konsekwentnie realizował przyjęty program badań materiałowych oraz prac technologicznych. Posługując się zaawansowanym aparatem badawczym przeprowadził wnikliwą i obszerną analizę wytworzonych materiałów kompozytowych stawiając zrozumiałe i jednoznaczne wnioski. Doktorant osiągnął postawione cele pracy i potwierdził słuszność sformułowanej tezy. Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt. „Rola mechanizmów deaglomeracji nanorurek węglowych w kształtowaniu mikrostruktury i właściwości kompozytu z osnową magnezową” spełnia wymagania określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz.U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.). Praca stanowi nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza gruntowną wiedzę teoretyczną Doktoranta w zakresie materiałów kompozytowych i inżynierii materiałowej. Wnioskuje zatem o dopuszczenie Pana mgr inż. Patryka Wrześniowskiego do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej.

Krzysztof Naplocha

Kierownik  
Katedry Inżynierii Elementów Lekkich,  
Odlewnictwa i Automatyki



prof. dr hab. inż. Krzysztof Naplocha

(1)