

Gdańsk, dnia 15 czerwca 1970r.

Prof.dr inż.Tadeusz Pompowski

R e c e n z j a

rozprawy doktorskiej mgr Jana Kulika p.t."Studia nad otrzymywaniem tlenku glinowego wysokiej czystości przez rozkład termiczny uwodnionego chlorku glinowego".

Praca wykonana w Katedrze Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej.

Promotor pracy: doc.dr inż.Tadeusz Pukas.

Jest faktem, że w ostatnich latach obserwuje się w świecie przemysłowym zwiększoną produkcję materiałów o wysokiej czystości tak o charakterze metalicznym, jak też niemetalicznym. Badania nad tego rodzaju substancjami wykazały szereg bardzo ciekawych i nowych własności różniących je pod wieloma względami od tych samych substancji w stanie zanieczyszczonym. Metale bardzo czyste wykazują zwiększone przewodnictwo elektryczne, odporność na korozję, inne lepsze własności mechaniczne itd, a zmiany tych wartości są tak korzystne, że opłaca się ich produkcja, pomimo znacznie trudniejszej i kosztowniejszej technologii.

Te same uwagi dotyczą też metariałów niemetalicznych, m.inn. tlenku glinowego, którego produkcja gatunku o bardzo wysokiej czystości stała się tematem recenzowanej pracy doktorskiej. Trójtlenek glinowy dużej czystości charakteryzuje wysoka odporność temperaturowa, dobra wytrzymałość mechaniczna, wysoki moduł elastyczności itp, przy czym wartości te są uwarunkowane przede wszystkim odpowiednim stopniem czystości produktu.

Autor omawia szeroko w swej pracy zalety i zastosowanie trójtlenku glinu wysokiej czystości, jak też znane i stosowane metody wytwarzania tego związku.

W części teoretycznej pracy Autor rozwinął najnowsze poglądy na budowę krystalicznych form Al_2O_3 w świetle prac Stumpfa i Rookby'ego, przy czym należy podkreślić jego własne poglądy na polimorfizm tego związku, które stanowią pewną syntezę istniejących teorii uzupełnionych własnymi badaniami.

Cenną wstawką w części teoretycznej jest omówienie zagadnienia wpływu mikrozanieczyszczeń na proces tworzenia się syntetycznego Al_2O_3 , lub też wytrącania tego związku np. z roztworu chlorku glinowego.

W tej części pracy zostało omówione zjawisko współwytrącania się zanieczyszczeń podczas procesu wysalania $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$, a następnie rozkład termiczny tego związku glinu.

Autor zwracał uwagę na katwość zanieczyszczenia produktu na skutek ich przedostawania się z tworzywa aparaturowego oraz użytych w procesie odczynnikach.

W swej pracy Autor zastosował metodę wysalania $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ i dlatego też zajął się bliżej omówieniem procesów zanieczyszczenia się tego półproduktu w czasie ~~wysalania~~ wysalania, jak też w części manualnej pracy przeprowadził badania analityczne nad zmianami zawartości mikrośladow w czasie wysalania, dodając w tym celu odmierzone ilości zanieczyszczeń. Do tych badań Autor zastosował metodę analizy spektralnej, ^{zad} dla zbadania przebiegu rozkładu chlorku glinowego, jak też stwierdzenia zachodzących zmian strukturalnych w tym czasie zaangażował analizę derywograficzną, dyfrakcję promieni X oraz mikroskopię elektronową.

Wynikiem pracy było opracowanie metody otrzymywania Al_2O_3 w procesie wysalania chlorku glinowego z roztworu wodnego przy pomocy chlorowodoru przy zastosowaniu odczynników najwyższej czystości.

Autor stwierdził na podstawie badań analitycznych, że w procesie wysalania śladowe zanieczyszczenia krzemu, boru i sodu pozostają w roztworze, natomiast usunięcie współwytrącających się jonów żelaza trójwartościowego można najkorzystniej przeprowadzić przez dodatek kupferonu, na skutek czego następuje koprecypitacja obok pewnej ilości trudno rozpuszczalnego kompleksu glinowego też kompleks żelazowy.

W roztworze silnie kwaśnym wytrąca się ilościowo trudno rozpuszczalny kupferonian żelaza. Otrzymany chlorek glinowy, podany stopniowo termicznemu rozkładowi, wg badań Autora przechodzi różne fazy od rentgenograficznie bezpostaciowej do wszystkich pięciu podanych przez Rookby'ego "przejściowych" odmian krystalitów.

Te zmiany Autor obserwował przy pomocy mikroskopu elektronicznego.

Chroniąc produkt przed wtórnym zanieczyszczeniem Autor doszedł do praktycznego wniosku, że prażenie $AlCl_3$ należy przeprowadzać w tyglu z rekrytalizowanego trójtlenku glinowego. Stosując tygle z innych tworzyw powoduje się migrację niektórych mikroskładników ze ścian tworzywa do preparatu, przy czym w zależności od wzrostu temperatury obróbki, ilość zanieczyszczeń migrujących zwiększa się, szczególnie zaś takie składniki jak miedź, bor i krzem.

Otrzymany przez Autora preparat odznacza się w porównaniu ze znanymi w świecie wzorcami równie dobrymi własnościami, a na podstawie analizy spektralnej sumaryczna zawartość zanieczyszczeń wyniosła $1 \cdot 10^{-3}\%$. Niewątpliwie ze względu na inne też pozytywne cechy fizyczne i chemiczne, uzyskany tlenek glinu powinien nadawać się do wyrobu ceramiki specjalnej, sporządzania wzorców dla analizy spektralnej i innych produkcji.

Recenzujący, po zapoznaniu się z pracą sądzi, że następujące zawarte w niej stwierdzenia, lub zwroty wymagają wyjaśnień, uzupełnień, względnie poprawek:

- 1) str.8 - czy Autor jest pewny, że tworzywo z Al_2O_3 jest wyjątkowo odporne na działanie zasad i stępionych alkali? Byłoby dobrze zacytować źródło literaturowe w tej sprawie. Co do odporności na fluorowodór niewątpliwie tak, bo kwas ten jest wyjątkowo niebezpieczny dla tworzyw opartych na związkach krzemu.
- 2) str.16 - czwarta linia od dołu - Najprawdopodobniej słowo "sztucznym" powinno być zastąpione "szusznym".
- 3) str.29 - Czy istotnie szybkość ogrzewania była prowadzona z taką precyzją $5,25^{\circ}/\text{min}$ i jak Autor tę precyzję zachował?
- 4) str.48 - Czy Autor sprawdził czystość spektralną użytego grafitu RWA Firmy Ringsdorf, bo jak z treści pracy wynika, grafit ten posiadał pewne ilości zanieczyszczeń, np. żelazem.
- 5) str. Wydaje się, że należałoby też przedstawić zestaw aparatury, na jakiej prowadzono proces wybalania chlorku gli-

nowego, jak też podać, z jakiego tworzywa była ona zbudowana. Można się liczyć z tym, że w tak silnie kwaśnym środowisku szkła, gatunkowo nawet dobre, mogą oddawać mikroskładniki, zanieczyszczające krystalizujący produkt.

Ogólnie biorąc praca wykonana została bardzo starannie i przy dobrym przygotowaniu teoretycznym Autora. Świadczy o tym bogaty zestaw zacytowanej literatury, liczący 65 pozycji, w przeważającej części prac oryginalnych. Autor, przy pomocy nowoczesnych metod badawczych, a szczególnie z dziedziny analizy instrumentalnej, przeprowadził i udowodnił słuszność wysuniętej tezy odnośnie właściwej technologii produkcji Al_2O_3 o bardzo wysokiej czystości. Praca napisana jest jasno, zrozumiale i stylistycznie nie-
naganie.

W oparciu o przepisy dotyczące prac doktorskich stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagane warunki i w związku z tym wnioskuje o dopuszczenie ~~mgr-Jana-Kulika~~
mgr Jana Kulika do jej publicznej obrony.

T. P. P. P.