

Prof. nzw. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii  
Politechnika Śląska  
Ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

Katowice 23.04.2018 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Justyny TURALSKIEJ  
pt. „Zwilżalność i reaktywność ciekłego gadolinu w kontakcie z tlenkami  
 $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  i  $TiO_2$ ”**

*Wykonana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w  
Krakowie prof. dr. hab. inż. Pawła Zięby (IMIM/DP/625/2018)*

**1. Charakterystyka podjętej problematyki naukowo-badawczej**

Rozprawa doktorska p. Patrycji Justyny Turalskiej dotyczy aktualnego, a także ważnego w kategoriach poznawczych i aplikacyjnych zagadnienia, którym jest wykorzystanie w stopach metali gadolinu. Metal ten, stosunkowo niedawno odkryty, należący do grupy pierwiastków ziem rzadkich (RE), dotychczas znalazł zastosowanie w technice raketowej, jądrowej, diagnostyce medycznej i jako dodatek stopowy w stopach magnezu, a jego wyjątkowe właściwości szczególnie magnetokaloryczne i zdolność do pochłaniania neutronów wskazują na kolejne potencjalne aplikacje. Gadolin nie jest pierwiastkiem powszechnie dostępnym i jak inne pierwiastki ziem rzadkich uważany jest za strategiczny. Jego aplikacja w projektowaniu nowych tworzyw metalicznych wymaga określenia podstawowych parametrów termofizycznych oraz fizykochemicznych uwarunkowań przetwarzania tworzyw zawierających ten pierwiastek. Problemem, zarówno w procesach badań metali w stanie ciekłym jak i procesach technologicznych z udziałem fazy ciekłej, jest właściwy dobór materiałów ceramicznych na elementy aparatury, które winny cechować się stabilnością właściwości. Pod tym względem tradycyjna ceramika, w tym korundowa, a także materiały węglowe, w kontakcie z ciekłym gadolinem i stopami innych metali zawierającymi

ten pierwiastek nie sprawdzają się, co wykazały prace nie tylko krajowych zespołów badawczych.

Zatem Autorka pracy doktorskiej jednoznacznie wpisała się w poszukiwanie właściwego materiału ceramicznego przeznaczonego do kontaktu z ciekłym gadolinem lub ciekłymi stopami zawierającymi ten pierwiastek jak i ich charakterystykę, głównie zwilżalność ceramiki. Wygenerowały to dwa projekty polsko-niemieckie i projekt NCN „Harmonia”, których jednostka macierzysta p. P.J. Turalskiej - Instytut Odlewnictwa w Krakowie była wykonawcą.

Zamierzenie poznawcze było ambitne i wymagało trudnego metodycznie eksperymentu podstawowego, charakterystyki efektów strukturalnych i konfrontacji uzyskanych wyników z dostępnymi danymi literaturowymi obejmującymi złożone układy równowagi fazowej i dane termodynamiczne.

## **2. Ogólna ocena rozprawy doktorskiej**

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska o objętości 122 stron, zawierająca 69 rysunków, 10 tabel i powołania na 122 pozycje literaturowe, napisana została w języku polskim. Szkoda że nie zawiera streszczenia w języku angielskim, korzystnie obszerniejszego od zwyczajowo przyjętych jednostronicowych, co zwiększyłoby grono odbiorców oryginalnych i interesujących wyników uzyskanych przez Doktorantkę. Praca zredagowana została bardzo starannie pod względem edycyjnym, a na szczególną uwagę zasługują rysunki, w wielu przypadkach ujednolicone nawet wtedy gdy pochodzą z różnych źródeł.

Praca ma układ klasyczny z właściwą proporcją części literaturowej do części eksperymentalnej. W części studialnej Autorka skupiła się na charakterystyce materiałów, które użyła w eksperymencie własnym, istocie pomiarów zwilżalności i towarzyszącym im efektom. Zestawiła również dostępne dane literaturowe i doświadczenia krajowych jednostek naukowych dotyczące materiałów używanych w badaniach wysokotemperaturowych stopów zawierających Gd (elementy platynowe lub ceramiczne). Wskazują one na niestabilność mikrostrukturalną ceramiki, szczególnie na bazie  $Al_2O_3$ , często skutkującą podczas badań uszkodzeniem elementów aparatury z niej wykonanych.

Analiza stanu zagadnienia, w tym prace prowadzone w Instytucie Odlewnictwa, pozwoliły Doktorantce wykazać brak jednoznacznych danych precyzujących zalecane w procesach ciekłofazowych z udziałem gadolinu materiały ceramiczne. Do badań w kontakcie z ciekłym

gadolinem Autorka wytypowała trzy materiały tlenkowe  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$  i  $TiO_2$  i w tezie pracy zaproponowała ich uszeregowanie pod względem zwilżalności i reaktywności, przypisując źródło różnic różnej rozpuszczalności komponentów.

Pomiary kąta zwilżania prowadzono w unikatowym urządzeniu skonstruowanym w Instytucie Odlewnictwa pod kierunkiem p. prof. Natalii Sobczak, wybierając metodę leżącej kropli. Ta metoda pozwoliła uniknąć wpływu ceramicznych elementów aparatury pomiarowej na skład ciekłego gadolinu przed uzyskaniem połączenia kropli z pastylkami tlenkowymi.

Badania zasadnicze poprzedziły próby z udziałem  $Al_2O_3$ , które potwierdziły dużą reaktywność składników i pozwoliły ustalić właściwą procedurę pomiarów. Pomiaru kąta zwilżania dokonywano w ustalonych cyklach nagrzewania i wygrzewania, a schłodzone pary Gd/tlenek poddawano ocenie makrostruktury i mikrostruktury z uwzględnieniem części metalicznej, strefy połączenia oraz części ceramicznej. Tak przyjęta konwencja eksperymentu była logiczna i jednoznacznie prowadziła do realizacji wyznaczonego celu badań.

Uzyskane wyniki badań mikrostruktury porównywano z dostępnymi danymi literaturowymi, tj. wykresami równowagi fazowej i wartościami parametrów termodynamicznych. Doprowadziło to do sformułowania wniosków poznawczych, jak i aplikacyjnych ze wskazaniem fizykochemicznej przyczyny różnej przydatności materiałów tlenkowych w procesach z ciekłym metalem zawierającym gadolin.

Na podkreślenie zasługuje to, że p. Patrycja Justyna Turalska, zwłaszcza w trudnej części badawczej swojej pracy, wykazała świadomość uwarunkowań metodycznych i ograniczeń poznawczych, które towarzyszą każdemu nawet najbardziej zaawansowanemu aparaturowo eksperymentowi.

Za szczególne osiągnięcia pracy o charakterze poznawczym i metodycznym uważam:

- Wyznaczenie wartości kątów zwilżania pomiędzy ciekłym gadolinem a trzema rodzajami podłoży tlenkowych bezpośrednio po stopieniu metalu oraz w dwóch zadanych temperaturach z przetrzymaniem. Dane te jednoznacznie wzbogacają dotychczasową wiedzę podstawową i mogą znaleźć się w źródłach zbiorczych o charakterze przeglądowym charakteryzujących metale i ceramikę.
- Określenie kinetyki zwilżania badanych par Gd/tlenek i przedstawienie jej w postaci wykresów i nagrań filmowych.
- Zastosowanie podczas badań zwilżalności zgarniania (przepychania kropli) stopu po odpowiednim czasie oddziaływania z podłożem tlenkowym w celu odślonięcia jego

powierzchni i ujawnienia zarówno topografii, jak i powstałych stałofazowych w temperaturze pomiaru produktów oddziaływania.

- Wykazanie na przykładzie pary Gd/TiO<sub>2</sub>, że obecność warstwy produktów reakcji pomiędzy ciekłym metalem a stałofazowym podłożem nie jest równoznaczna z poprawą zwilżalności, co wnosi znaczący wkład w dotychczasowy ogólny stan wiedzy o zjawisku zwilżania.
- Ujawnienie na powierzchni zakrzepłej kropli pierwotnie czystego Gd (rys.56) oraz w jej wnętrzu obecności nowych rozproszonych faz o różnej morfologii, co stanowi bezpośrednio potwierdzenie występowania rozpuszczania ceramiki w ciekłym gadolinie.
- Wykazanie intensywnej degradacji podłoża ceramicznego Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wywołanej oddziaływaniem metalu, która następuje po granicach ziaren ceramiki i w przypadku kropli towarzyszy jej powstanie krater.
- Uwzględnienie w analizie procesu oddziaływania kropli metalu z ceramiką stanu ceramiki w bliskim i dalszym sąsiedztwie kropli co pozwoliło m.in. wykazać różne stadia oddziaływania metal-ceramika i znaczącą kontaminację gadolinu.
- Wykazanie, że oddziaływanie ciekłego gadolinu z tlenkami wywołuje efekty strukturalne zależne od rodzaju tlenku i przedstawienie tego w postaci autorskich modeli strukturalnych.
- Uszeregowanie na podstawie wyników eksperymentu własnego stopnia stabilności strukturalnej ceramiki tlenkowej w kontakcie z Gd, rosnąco w kolejności: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>.

Głównym efektem aplikacyjnym opiniowanej pracy, w której udokumentowane badania wstępne potwierdziły całkowitą nieprzydatność ceramiki korundowej, jest wskazanie TiO<sub>2</sub> jako najlepszego kandydata na ceramiczne elementy aparatury naukowobadawczej przeznaczonej do analiz termicznych materiałów zawierających Gd oraz składnika materiału tygli używanych w procesach przetwórstwa stopów zawierających Gd.

Obowiązkiem recenzenta jest również wyrażenie swoich uwag. Te dotyczące niektórych sformułowań i nielicznych usterek technicznych przekazałam Doktorantce w bezpośredniej dyskusji, a moje uwagi o charakterze polemicznym, bądź wskazujące na celowość dalszych dociekań poznawczych są następujące:

1. Obszerne informacje zawarte w rozdziale 1.Wstęp, dotyczące wieloskładnikowych stopów monotektycznych i nowej generacji kompozytów metalowych w tym miejscu nie wydają się celowe, gdyż praca ma jednoznacznie sprecyzowany tytuł i wyznaczone cele. Mogły znaleźć się w dyskusji podsumowującej rozprawę, wskazując szerszy aspekt rozważanego problemu naukowego.

2. Wnioskowanie na zglądzie metalograficznym o składzie chemicznym mikroobszaru, którego wielkość jest zbliżona do obszaru wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego (np. Rys. 41c miejsca 3, 4), obarczone jest błędem wynikającym z oddziaływania wzbudzonego sąsiedztwa i trzeba to wziąć pod uwagę.
3. Porównywanie wyników analiz składu chemicznego uwzględniających tlen, uzyskanych z wykorzystaniem bezwzorcowej metody EDS, również wymaga dużej ostrożności w ich interpretacji.
4. Proszę w czasie obrony uzasadnić zastosowaną procedurę wyznaczania kąta zwilżania  $\theta$ , gdyż kropla ciekłego metalu niezależnie od tego czy powstaje w wyniku topienia kawałka metalu umieszczonego na płaskiej podkładce, czy w wyniku iniekcji z dozownika, nie zawsze stanowi idealny odcinek kuli, a kamera rejestruje rzut kropli na jedną płaszczyznę.
5. W pracy brak jest jakichkolwiek wyników potwierdzających bezpośrednio skład fazowy powstałych połączeń metal-ceramika. Szkoda, gdyż dysponując preparatami w postaci cienkich folii wykonanymi metodą FIB, których uzyskanie jest żmudne i czasochłonne, Autorka mogła przeprowadzić identyfikację powstałych nowych faz metodą SADP.
6. Informacje o sposobie pomiaru twardości i towarzyszącym uzyskanym wynikiom wartościom odchylenia standardowego nie zostały podane. Wydaje się, że w przypadku obiektów małowymiarowych, jakimi są próbki po badaniach zwilżalności wskazany byłby pomiar „nanotwardości” z użyciem wglębniaka Berkovicha.
7. Analizując mikrostrukturę powierzchni rozdziału (Rys.50), można zaobserwować regularne przylegające do podłoża i do siebie dwie warstwy, a dodatkowo do podwarstwy oznaczonej jako #2 przylegają nieregularne kryształy obecne również głębiej w metalu. Proszę zinterpretować taki stan mikrostruktury.
8. Wydaje się, że w przypadku regularnych warstw tlenkowych zawierających Gd, obecnych na granicy rozdziału, główny mechanizm ich tworzenia jest związany z dyfuzją reaktywną, a nie procesem rozpuszczania i wydzielania. Proszę o opinię.
9. Czy obecność regularnych, równoległe ułożonych dwóch warstw złożonych tlenków zawierających gadolin i tytan, przy zwiększonym udziale atomowym tlenu i tytanu od strony podkładki ceramicznej wskazuje na to, że układ jest w stanie nierównowagowym? Proszę o komentarz.

10. Czy sprawdzono przyczepność warstw złożonych tlenków gadolinu i tytanu do podłoża  $\text{TiO}_2$ , proponując ten materiał jako docelowy na elementy urządzeń technologicznych? Ważna będzie ich odporność na cykliczne nagrzewanie i chłodzenie, które mogą wywoływać naprężenia wewnętrzne skutkujące odspajaniem powstałej warstwy, a w konsekwencji zanieczyszczeniem stopu.

### **3. Wniosek końcowy**

Rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Justyny Turalskiej dotyczy ważnego, dotychczas słabo rozpoznanego w literaturze i praktyce badawczej zagadnienia materiałoznawczego, zawiera wartościowe wyniki badań i wnosi znaczący wkład w poznanie w ujęciu jakościowym i ilościowym oddziaływania ciekłego gadolinu z różnego rodzaju stałofazowymi podłożami tlenkowymi w otoczeniu atmosfery ochronnej.

Doktorantka pracując w renomowanym w środowisku materiałoznawczym Centrum Badań Wysokotemperaturowych Instytutu Odlewnictwa w Krakowie, przeprowadziła trudny eksperyment podstawowy, a będąc członkiem międzynarodowego polsko-niemieckiego zespołu badawczego realizującego dwa wspólne projekty bezpośrednio związane z tematem pracy doktorskiej, miała możliwość na bieżąco weryfikować w szerokim gronie uzyskiwane wyniki w aspekcie metodycznym i poznawczym. Wielowątkowe podejście do problemu materiałowego, któremu towarzyszyły wnikliwe studia literaturowe, analiza strukturalna i termodynamiczna, wskazują na sprawność i kreatywność badawczą oraz dojrzałość naukową p. mgr inż. Patrycji Justyny Turalskiej.

Wnioskuje zatem kontynuowanie procedury o tytuł doktora nauk technicznych.