

Warszawa, 4.08.2014

dr hab. inż. Dariusz Oleszak
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Gajewskiej

pt. „Charakterystyka kompozytów Al - AlN wytwarzanych z zastosowaniem mechanicznej syntezy lub metody in-situ”

Uwagi ogólne

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska związana jest z opracowaniem metody otrzymywania i charakteryzacją kompozytów o osnowie aluminiowej umacnianych cząstkami AlN. Praca koncentruje się na badaniach eksperymentalnych związanych z różnymi metodami wytwarzania omawianych kompozytów. W świetle aktualnego stanu zagadnienia tematykę rozprawy uznać należy za bardzo aktualną. W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania nad wytworzeniem lekkich, o małej gęstości, kompozytów metalicznych, głównie o osnowie aluminiowej lub Mg, umacnianych fazą ceramiczną. Jako fazę ceramiczną wykorzystuje się zazwyczaj Al_2O_3 , SiC, TiC, ZrO_2 lub TiB_2 , a do wytworzenia kompozytów stosowane są najczęściej metody klasycznej metalurgii proszków. Dalsza jednak poprawa właściwości mechanicznych omawianych materiałów wymaga uzyskania mniejszych ziaren osnowy, uzyskania równomiernego rozkładu cząstek umacniających w osnowie czy też zapewnienia dobrego wiązania na granicy faz osnowa/cząstka. Dlatego też poszukuje się efektywnych metod wytwarzania kompozytów metaliczno-ceramicznych, szczególnie w kierunku zastosowania metod i technik in-situ. Również wybór AlN jako fazy umacniającej jest z badawczego punktu widzenia korzystny. Badania podjęte przez Doktorantkę należy zatem uznać za w pełni uzasadnione i zgodne z najnowszymi trendami współczesnej inżynierii materiałowej.

Celem pracy Pani mgr inż. Marty Gajewskiej było przeprowadzenie systematycznych badań nad wytworzeniem, charakterystyką mikrostruktury i wybranymi właściwościami kompozytów Al/AlN. Dla realizacji celu pracy Doktorantka zaplanowała i przeprowadziła bogaty program badawczy, który obejmował wytworzenie kompozytów metodą mechanicznej syntezy połączonej z prasowaniem proszków oraz metodami in-situ oraz zbadanie ich mikrostruktury i właściwości mechanicznych.

Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy

Rozprawa ma typowy układ i tworzy logiczną i spójną całość. Rozpoczyna ją, poprzedzony krótkim wprowadzeniem, przegląd stanu zagadnienia. Dotyczy on metod wytwarzania kompozytów o osnowie aluminiowej umacnianych cząstkami ceramicznymi. Doktorantka wymienia powszechnie brane pod uwagę czynniki wpływające na strukturę i właściwości wytwarzanych kompozytów, takie jak rodzaj osnowy i wzmocnienia (borki, węgliki, tlenki), wielkość cząstek ceramicznych i ich udział objętościowy w kompozycie. Za godne podkreślenia uważam to, iż Autorka zwraca też uwagę na bardzo istotny, a często pomijany wpływ metody wytwarzania na uzyskane struktury i właściwości końcowe, z czym wiążą się liczne problemy, takie jak np. porowatość, niejednorodność mikrostrukturalna spowodowana aglomeracją/sedymentacją cząstek, zwilżalność, jakość połączenia z osnową, itd.

W dalszej części przeglądu literaturowego Autorka krótko charakteryzuje proces mechanicznej syntezy, podając jego cechy charakterystyczne, a następnie przechodzi do opisu metod in-situ wytwarzania kompozytów metaliczno-ceramicznych, ze szczególnym zwróceniem uwagi na kompozyty umacniane AlN. Odnośnie metod in-situ Autorka słusznie podkreśla możliwości jakie oferują te metody, tj. uzyskanie dobrego połączenia na granicy rozdziału faz osnowa/cząstka, czy też wprowadzenie większego udziału objętościowego cząstek ceramicznych do kompozytu niż w metodach konwencjonalnej metalurgii proszków.

Ostatnia część przeglądu literaturowego dotyczy właściwości mechanicznych kompozytów wzmocnianych cząstkami (wytrzymałość, sztywność, odporność na zużycie przez tarcie) oraz mechanizmów ich umocnienia (mechanizm Orowana, zależność Halla-Petcha). Za szczególnie cenne dwa wątki opisane przez Doktorantkę w tej części pracy recenzent uznaje: wpływ wielkości cząstek na efekt umocnienia (mikro i nano) oraz przedstawione w rozdziale 2.4 rozważania dotyczące

porównania właściwości wytwarzanych kompozytów z właściwościami uzyskanymi na drodze obróbki cieplnej wybranych stopów Al.

Przeгляд zagadnienia bazuje na 95-ciu trafnie dobranych pozycjach literaturowych i dowodzi dobrego rozeznania Doktorantki w literaturze przedmiotu rozprawy doktorskiej.

W kolejnym rozdziale pracy został sformułowany cel i teza pracy. Cele szczegółowe Doktorantka rozpisała jasno i logicznie, koncentrując się na badaniach mikrostruktury i właściwości mechanicznych kompozytów Al - AlN wytworzonych metodą mechanicznej syntezy oraz in-situ, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu wielkości cząstek AlN i ich udziału w kompozycie na strukturę i właściwości materiału. Za szczególnie cenne i nowatorskie recenzent uznaje podjęcie próby rozwinięcia techniki in-situ z wykorzystaniem reakcji Al z Mg_3N_2 jako źródłem azotu.

W części eksperymentalnej Pani mgr inż. Marta Gajewska wytworzyła kompozyty z zastosowaniem metody mechanicznej syntezy, wykorzystując trzy rodzaje proszku AlN o różnej wielkości cząstek (40 mikrometrów, 1 mikrometr, submikronowy) i dwa udziały fazy ceramicznej (10 i 20 % wag.). Następnie opisała wpływ w/w parametrów na morfologię i wielkość cząstek proszku po mieleniu oraz na ich mikrotwardość i rozmieszczenie kruchych cząstek ceramicznych w osnowie aluminiowej. Następnie przeprowadziła procesy prasowania proszków kompozytowych na gorąco, uzyskując spieki, które poddała pełnej charakteryzacji odnośnie mikrostruktury, składu fazowego i chemicznego oraz właściwości mechanicznych. Przeprowadzono próbę ściskania i pomiary mikrotwardości. Ponadto przeprowadziła analizę rozkładu wielkości nanokrystalitów (ziaren) fazy osnowy AA7475. Przeprowadzenie zaawansowanych badań z wykorzystaniem technik elektronomikroskopowych pozwoliło na identyfikację faz międzymetalicznych obecnych w kompozycie, jak również fazy spinelowej $MgAl_2O_4$ na powierzchni rozdziału faz 7475/AlN.

Druga część eksperymentu obejmowała trzy warianty procesów in-situ, tj. wprowadzanie wstępnie sprasowanych proszków Al/ Mg_3N_2 do ciekłego aluminium lub spiekanie wstępnie sprasowanej mieszaniny proszków Al + Mg_3N_2 . Ta część pracy przyniosła interesujące wyniki, ujawniając jednocześnie mankamenty metody, takie jak niepełna reakcja tworzenia AlN, obecność niepożądanych faz, duża wielkość cząstek powstającego AlN czy też niejednorodność mikrostruktury. Ale

jednocześnie przeprowadzone przez Doktorantkę badania ujawniły „czyste” powierzchnie rozdziału faz Al/AIN w wytworzonym kompozycie.

Zaprezentowany w rozprawie doktorskiej mgr inż. Marty Gajewskiej zestaw wyników daje wyczerpujący obraz wpływu cząstek AIN na właściwości mechaniczne wytworzonych różnymi technikami kompozytów na osnowie Al lub jego stopu. W toku realizacji badań Doktorantka w pełni zrealizowała cele pracy i udowodniła słuszność postawionej tezy.

Doktorantka wykazała się umiejętnością zastosowania różnych technik badawczych, a w szczególności bardzo dobrą znajomością metod elektronomikroskopowych. Dobór metod badawczych jest właściwy dla realizacji celu pracy. Szereg uzyskanych w pracy wyników ma charakter oryginalny. Do najważniejszych wniosków zaliczyć można następujące stwierdzenia Doktorantki:

- w przypadku kompozytów wytworzonych metodą mechanicznej syntezy i prasowania proszków najlepsze właściwości uzyskano dla mikrometrycznej wielkości cząstek AIN, co wynika z największego rozdrobnienia mikrostruktury i homogenicznego ich rozkładu w osnowie,

- poprawa właściwości mechanicznych kompozytów wynika głównie z zastosowania procesu mechanicznej syntezy (rozdrobnienie mikrostruktury), a dopiero w drugiej kolejności z umocnienia cząstkami ceramicznymi,

- metoda in-situ może być z powodzeniem wykorzystana do wytworzenia badanych kompozytów, wymaga jednak dalszych badań zmierzających do uzyskania mniejszych cząstek AIN i o węższym rozkładzie wielkości.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne oraz nasuwające się pytania:

1. Przyjęte jest w przypadku materiałów kompozytowych operowanie objętościowym udziałem fazy umacniającej, a nie masowym; szkoda, że Doktorantka nie podała takiego przeliczenia.

2. Dla pełnej charakterystyki proszków wyjściowych dobrze byłoby zamieścić w pracy, obok proszków AIN, także mikroografię proszku AA7475, pokazującą jego morfologię (zapewne rozpylany) oraz podać wielkość jego cząstek oraz mikroografię proszku Al wykorzystanego w procesach in-situ.

3. W opisie procesu mechanicznej syntezy brak masy proszku (albo masy kul), podano jedynie tzw. BPR, a przy opisie prasowania – brak czasu procesu (podano ciśnienie i temperaturę).

4. Na podstawie jakich danych i według jakich kryteriów dobrane zostały parametry trzech wariantów procesów in-situ (900°C/30 min; 1200°C/60 min; spiekanie 1000-1200°C)?

5. Doktorantka podaje, iż do obliczeń wielkości krystalitów Al zastosowano metodę Williamsona – Halla i dla wyjściowego proszku było to 200 nm. Jak to pogodzić z faktem, iż metoda ta nadaje się tylko do obliczeń krystalitów o rozmiarach mniejszych niż 100 nm? Jakie przyjęto założenia odnośnie profilu linii dyfrakcyjnej – czy oba komponenty wynikające z wpływu rozdrobnienia mikrostruktury i odkształceń sieciowych drugiego rodzaju były opisane krzywą typu Cauchy’ego (Lorentza) czy Gaussa, a może mieszane? Od przyjętych założeń zależy bowiem sposób obliczania poszerzenia linii dyfrakcyjnych. Jaką wielkość przyjęto za poszerzenie instrumentalne linii – czy na podstawie wzorca Si?

6. Na rys. 5.2 (strona 41) widać wyraźne przesuwanie się linii dyfrakcyjnych AA7475 wraz z rosnącym czasem mielenia ku wyższym wartościom kąta dyfrakcji, szczególnie widoczne dla dwóch wysokokątowych linii na zapisie, tj. (220) i (311). Czym to jest spowodowane?

7. Czy nie byłoby celowe przeprowadzenie pomiarów twardości (a nie mikrotwardości) wytworzonych spieków kompozytowych?

Strona edytorska rozprawy

Recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Marty Gajewskiej została napisana w języku angielskim i liczy 93 strony. Zamieszczono w niej 45 rysunków i 5 tabel, w zdecydowanej większości ilustrujących wyniki badań przeprowadzonych przez Autorkę. Ponadto Doktorantka odniosła się do 95 pozycji literaturowych. Generalnie recenzowana rozprawa została starannie zredagowana i napisana poprawnym językiem. Czyta się ja bardzo przyjemnie. Prezentowane wykresy i tabele są jasne i czytelne, a zdjęcia mikroskopowe - dobrej jakości.

Jednak jak w każdej tego typu pracy, Autorka nie ustrzegła się błędów redakcyjnych i edytorskich, np.:

- numeracja podrozdziałów w rozdziale II. Review powinna konsekwentnie zaczynać się od cyfry 2 (2.1, 2.2, itd.),

- na stronie 26 tabela 1.2 powinna mieć numer 2.2, a na stronie 27 – numer 2.3 (zamiast 2.2),

- Autorka w sposób dowolny kończy podpisy pod rysunkami – są one zakończone kropką, średnikiem lub bez niczego; w języku angielskim podpisy pod rysunkami powinny być zakończone kropką,

- na stronie 59 podane na wykresie 5.17 wartości wytrzymałości na ściskanie różnią się od wartości podanych w tekście opisującym ten rysunek,

- rysunek o numerze 5.17 pojawia się dwukrotnie, na stronie 59 i 60, choć są to dwa całkiem różne rysunki; w przypadku rys. 5.17 „numer dwa” przytoczone dane dotyczące twardości kompozytów umacnianych Al_2O_3 nie pochodzą z badań Autorki i wymagają podania źródła,

- na rys. 5.26 (strona 71) przedstawione dyfraktogramy odnoszą się do próbek spiekanych w różnych temperaturach, ale wartości temperatur podane w legendzie do rysunku / w tekście są różne (odpowiednio 1000 i 1200°C / 900 i 1200°C); ponadto symbol przypisany liniom dyfrakcyjnym AlN jest różny w legendzie do rysunku i na rysunku,

Przytoczone przykłady nie są jednak na tyle istotne, aby miały wpływ na bardzo pozytywny odbiór całej pracy.

Ocena końcowa

Recenzowana rozprawę uważam za wartościową pod względem naukowym i obiecującą z punktu widzenia praktycznego wykorzystania wyników. Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością tematyki rozprawy, umiejętnością planowania i prowadzenia badań oraz interpretacji wyników. Opanowała także szereg zaawansowanych metod badawczych materiałów kompozytowych. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki eksperymentalne poszerzają znacznie wiedzę o kompozytach z osnową aluminiową umacnianych cząstkami ceramicznymi, szczególnie w części dotyczącej ich wytwarzania metodami in-situ. Zamieszczone w recenzji uwagi krytyczne nie umniejszają wartości przedstawionej do oceny pracy. Z pełnym więc przekonaniem mogę stwierdzić, że przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Martę Gajewską spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy, wnioskuje zatem do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

