

## RECENZJA

### 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 z dnia 22.03.2018r.)

#### 1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Patrycji Turalskiej stanowi wyraźnie ukierunkowane rozwinięcie pewnej części programu badań zrealizowanych w ramach współpracy naukowej zespołów polskiego i niemieckiego, w okresie 2011-2016, a zwłaszcza projektu pt. „Wysokotemperaturowe badania zjawiska niemieszalności w stanie ciekłym w stopach układu Gd-Ti-X (X=Co, Zr) i ich reaktywności w kontakcie z ceramikami tlenkowymi”. W szczególności interesujące okazały się zagadnienia zwilżalności i reaktywności w układzie ciekły stop-ceramika, w tym hamowanie rozwoju strefy reakcji wskutek tworzenia się warstwy produktu reakcji na granicy rozdziału materiałów.

Problem reagowania gadolinu oraz stopów na bazie tego pierwiastka z różnymi ceramikami (np.  $ZrO_2$ ) stosowanymi do budowy nośników próbek (tygli) w badaniach właściwości termofizycznych stopów w stanie ciekłym (w tym lepkości, napięcia powierzchniowego), był dla mgr inż. Turalskiej inspiracją do podjęcia dość szeroko zakrojonych badań podstawowych, stanowiących kompleksową analizę wysokotemperaturowego oddziaływania ciekłego gadolinu (występującego również w roli składnika stopów monotektycznych Gd-Ti oraz Gd-Ti-X) w kontakcie z wybranymi podłożami tlenkowymi. Ogólnym celem było wskazanie tlenków niezwilżalnych i/lub niereaktywnych, możliwych do zastosowania w charakterze materiałów ogniotrwałych w procesach ciekłofazowych z udziałem Gd, co ma bardzo istotne znaczenie praktyczne.

Przedstawiona do oceny rozprawa obejmuje 122 strony maszynopisu formatu A4, a jej treść podzielona została na 7 rozdziałów. Rozprawa zawiera spis treści, spis użytych symboli, 69 rysunków, 10 tabel oraz wykaz literatury (122 pozycje). Pracę wydrukowano w 2018r.

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Natalia Sobczak z Instytutu Odlewnictwa w Krakowie, zaś kopromotorem dr inż. Ivan Kaban z IFW Dresden. Przewód doktorski wszczęty został w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

**Podsumowując merytoryczną stronę ogólnej charakterystyki rozprawy stwierdzam, że jej tematyka mieści się w obszarze dyscypliny „inżynieria materiałowa”, jest aktualna i w dużym stopniu nowatorska. Objęte rozprawą badania dotyczą zagadnień istotnych ze względów poznawczych oraz użytkarnych. Ich podjęcie było w pełni uzasadnione.**



## **2. Charakterystyka koncepcji i zakresu badań własnych**

W tzw. „literaturowej” części rozprawy (rozdz. 1-2) Doktorantka w racjonalnym zakresie opisała te zagadnienia, które stanowią zasadniczą podbudowę teoretyczną do interpretacji badań własnych, a więc przedstawiła: charakterystykę gadolinu (pkt 2.1), charakterystykę tlenków użytych w badaniach, czyli  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ -rutyl (pkt 2.2), zagadnienie zwilżalności w układzie ciekły metal-ceramika (pkt 2.3), z uwzględnieniem fizycznej istoty zwilżalności reaktywnej (pkt 2.4), a także w syntetycznej formie omówiła wyniki dotychczasowych prac dotyczących zwilżalności podłoży ceramicznych przez ciekły Gd oraz jego stopy. Uzasadniła potrzebę dalszych badań w tym zakresie, pod kątem wskazania ceramiki wykazującej brak reaktywności lub ograniczony jej stopień w stosunku do rozważanych materiałów metalowych w stanie ciekłym.

Analizując wykaz literatury wykorzystanej przez Doktorantkę można stwierdzić, iż przeprowadziła Ona wszechstronne studia światowego piśmiennictwa. Stąd też wynika wniosek, że zawarte w publikacjach informacje dotyczące oddziaływania gadolinu z podłożami ceramicznymi są jednak nieliczne, często rozbieżne, a szereg postawionych hipotez wymaga weryfikacji. Na tle ogółu danych pozytywnie wyróżniają się doniesienia autorstwa prof. N. Sobczak i Jej zespołu, w tym mgr inż. Turalskiej, z badań zrealizowanych w ostatnich latach z użyciem czystego Gd oraz stopów Gd-Ti i Gd-Ti-Zr w kontakcie z podłożem ceramicznym  $Y_2O_3$  oraz  $ZrO_2+3\%Y_2O_3$ . Istnieje przypuszczenie, że w tym ostatnim przypadku (układzie) powstaje na granicy rozdziału materiałów faza  $Gd_2Zr_2O_7$ .

Przesłanki literaturowe oraz wyniki wcześniejszych badań własnych pozwoliły Doktorantce sformułować następującą tezę: „Ciekły gadolin reaguje z tlenkami  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , a ich zwilżalność, jak i reaktywność wzrasta wraz ze wzrostem rozpuszczalności w następującej kolejności:  $TiO_2 - ZrO_2 - Y_2O_3$ ”.

Sformułowania celu pracy zawarte we „Wstępie” (s.6) oraz w rozdziale 3 (s.41) są różne, ale wzajemnie się uzupełniają. W moim rozumieniu całości problemu, naukowym celem rozprawy nie jest udowodnienie tezy (jak stwierdza Autorka), ale (cyt.) : „identyfikacja i wyjaśnienie mechanizmów odpowiedzialnych za kształtowanie struktury i właściwości granic rozdziału w układach ciekłych Gd-tlenek”.

W sposób oczywisty daje to możliwość weryfikacji słuszności ww. tezy.

Natomiast za cel użyteczny należałoby uznać wskazanie rozwiązań materiałowych najbardziej korzystnych z punktu widzenia (cyt.): „doboru materiałów ogniotrwałych dla zastosowań w procesach ciekłofazowych z udziałem ciekłego gadolinu”.

Wyjaśnienie mechanizmu i efektów oddziaływania ciekłego Gd z trzema popularnymi ceramikami tlenkowymi wymagało zbadania takich zjawisk, jak: zwilżanie podłoża przez ciekły metal, infiltracja ciekłego metalu w głąb podłoża, powstawanie nowych faz (roztworów i wydzielen) w krzepnącym metalu, a zwłaszcza w strefie granicy rozdziału obu materiałów.

Przyjętą metodykę badań oceniam wysoce pozytywnie.

Pomiary zwilżalności prowadzono w Instytucie Odlewnictwa metodą kropli leżącej, na unikatowym w skali światowej stanowisku do kompleksowych badań właściwości ciekłych metali i stopów.

Wykonanie decydujących eksperymentów poprzedzono starannym doбором procedury badawczej i warunków jej realizacji, przy wykorzystaniu jako obiektu próbek układu Gd/ $Al_2O_3$ . Zachowanie się ciekłego Gd rejestrowano wysokorozdzielczą, szybkobieżną kamerą. Intrygujące jest, z poznawczego punktu widzenia, ale trudne jeszcze do



jednoznacznego wyjaśnienia, zaobserwowane zjawisko niemonotonicznych zmian kąta  $\Theta$  (rozpływanie się i „zbieranie” kropli metalu).

Dodatkowym, w kontekście głównego celu rozprawy, ale wartościowym rezultatem tego etapu badań, było stwierdzenie wysokiej reaktywności analizowanej wówczas pary materiałów, czego skutkiem jest rozpuszczanie się  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i powstawanie na granicy kropla/podłoże tlenku  $\text{GdAlO}_3$ .

Wstępne eksperymenty z użyciem podłoża w postaci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pozwoliły podjąć ostateczną decyzję dotyczącą wyboru procedury zasadniczych badań: wspólne nagrzewanie pary materiałów i krótkotrwałe przepychanie kropli po podłożu, przy użyciu tłoczka wykonanego z tlenku glinu. Dokonano też wyboru pozostałych warunków badania zwilżalności: szybkość i etapy nagrzewania, temperatura, czas, atmosfera (przepływ Ar). Rejestrowane kamerą obrazy kropli Gd poddano analizie komputerowej w celu ustalenia zmian wartości kąta  $\Theta$ . W badaniach strukturalnych, ze szczególnym uwzględnieniem obszaru granicy rozdziału, zastosowano mikroskopię optyczną, SEM z przystawką EDS do lokalnej analizy składu chemicznego oraz wysokonapięciowy TEM z przystawką EDAX do badania cienkich folii wykonanych metodą FIB (IMIIM PAN). Dokonano także pomiarów mikrotwardości identyfikowanych faz mikrostrukturalnych.

### **3. Analiza i ocena wyników badań**

#### **3.1. Wyniki badań układu Gd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Stwierdzono wysoką reaktywność analizowanej pary materiałów. Pod kroplą utworzył się krater jako efekt rozpuszczania się podłoża  $\text{Y}_2\text{O}_3$  w ciekłym Gd, a w strukturze zakrzepłej kropli powstały odmiennie zabarwione fazy o różnej twardości. Na granicy rozdziału zaobserwowano także nieciągłą warstwę wydzielen, a pod nią strefę świadczącą o licznych miejscach penetracji podłoża, po granicach ziaren, przez ciekły Gd.

Analizując przekroje poprzeczne próbek Doktorantka przedstawiła bardzo szczegółową charakterystykę morfologii, składu chemicznego i sposobu rozmieszczenia poszczególnych rodzajów wydzielen w polikrystalicznej mikrostrukturze Gd i w strefie granicy rozdziału. Nieograniczona wzajemna rozpuszczalność gadolinu oraz itru, a także ich tlenków, uniemożliwiła dokładną identyfikację składu chemicznego zaobserwowanych faz przy użyciu metody EDS, dlatego też zastosowano metodę TEM i technikę cienkich folii.

Powstały w temperaturze badania zarówno w kropli, jak też w strefie granicznej stop Gd-X-O, po zakrzepnięciu wykazał niejednorodną strukturę wielofazową. Końcowa wartość kąta  $\Theta$  wynosiła  $33^\circ$ , chociaż – jak się okazało – była to wartość 2-krotnie zaniżona względem rzeczywistej.

#### **3.2. Wyniki badań układu Gd/ZrO<sub>2</sub> + 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

W tym eksperymencie kropla ciekłego Gd została w końcowej fazie nieznacznie przesunięta, co odsłoniło część obszaru reakcji metalu z podłożem.

Na powierzchni zakrzepłej kropli zidentyfikowano fazy różniące się zabarwieniem oraz zawartością Gd, O, Zr oraz Y. Jedną z tych faz jest tlenek  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Obecność Zr i Y jest dowodem ich transportu od strony podłoża. Osnowę kropli stanowi gadolin z niewielką ilością cyrkonu. Znacznie więcej informacji uzyskano analizując mikrostrukturę próbek na przekroju poprzecznym, z uwzględnieniem strefy granicznej pary materiałów. Stwierdzono reaktywny charakter zwilżalności, ujawniono złożoność budowy warstwy produktu reakcji i ustalono



prawdopodobny mechanizm kształtowania się obu jej podwarstw. Scharakteryzowano niejednorodność mikrostruktury wnętrza kropli, skład chemiczny i mikrotworowość wydzieleni o różnym zabarwieniu i morfologii. Końcowa wartość kąta  $\Theta$  wynosiła  $67^\circ$ .

### 3.3. Wyniki badań układu Gd/TiO<sub>2</sub>

W rozważanym układzie wystąpił brak zwilżania, a końcowa wartość kąta  $\Theta$  wynosiła  $100^\circ$ . Nie wykluczyło to zjawiska reaktywności obu materiałów, czego dowodem jest zaobserwowanie na powierzchni zakrzepłej kropli wydzieleni Ti (Gd) oraz obszarów eutektycznych (Gd + Ti). W przekroju kropli stwierdzono obecność, poza osnową, dwóch faz o różnym zabarwieniu i morfologii (iglastych oraz o morfologii eutektyki). Obszar granicy rozdziału stanowi dwie warstwy różniące się stopniem rozwinięcia ich „zewnętrznych” granic, składem chemicznym oraz twardością. Warstwa od strony kropli zawiera Gd i O oraz ok. 11% rozpuszczonego Ti, natomiast warstwa od strony podłoża zawiera O i Ti oraz ok. 17% Gd i cechuje ją 2-krotnie mniejsza twardość.

### 3.4. Ocena końcowa wyników badań

Przeprowadzone badania dostarczyły wielu interesujących, oryginalnych informacji. Porównanie wyników zawartych w rozprawie, w aspekcie zwilżalności w układach Gd/tlenek, z wcześniejszymi pracami Zespołu prof. Natalii Sobczak pozwala stwierdzić, że gadolin odgrywa istotną rolę w procesie oddziaływania z podłożem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obniżenie jego udziału w stopach pogarsza zwilżalność rozważanego tlenku, co w kontekście celu badań Doktorantki należy uznać za efekt korzystny.

Za bardzo wartościową część rozprawy uważam wszechstronną dyskusję zagadnienia reaktywności i kształtowania granic rozdziału w układach Gd/tlenek (pkt 6.2).

**W przypadku układu Gd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, konfrontacja wniosków z analizy pomocniczych układów równowagi (Gd-O, Gd-Y) z wynikami badań strukturalnych pozwoliła na wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania ciekłego Gd z podłożem i tworzenia się zidentyfikowanych faz, zwłaszcza tlenku Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mechanizm roztworowo-wydzieleniowy – rys. 65).

**W przypadku układu Gd/3YSZ** interesujące jest wyjaśnienie procesu kształtowania się ciągłej warstwy międzyfazowej w postaci potrójnego tlenku Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Stwierdzono, że mechanizm powstawania dwóch podwarstw jest odmienny: od strony kropli odbywa się to podczas krzepnięcia, a od strony podłoża – wskutek reakcji chemicznej. Warstwa międzyfazowa może odgrywać istotną rolę jako bariera dyfuzyjna w kontakcie ciekłego metalu z materiałami ogniotrwałymi.

**W przypadku układu Gd/TiO<sub>2</sub>** bardzo wartościowe są rozważania Doktorantki odnośnie do dwóch możliwych wariantów mechanizmu kształtowania się dwustrefowej warstwy międzyfazowej, złożonej z tlenków Gd<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (od strony kropli) i Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (od strony podłoża).

W rezultacie badań mgr inż. Turalska stwierdziła, że w dwóch układach: Gd/3YSZ oraz Gd/TiO<sub>2</sub> „dominującym mechanizmem wysokotemperaturowego oddziaływania ciekłego Gd z tlenkiem jest powstawanie ciągłej warstwy produktu reakcji”, co jest też dowodem wysokiej reaktywności materiałów w tych przypadkach.

Kapitałne znaczenie ma wniosek, że powstająca w układzie Gd/TiO<sub>2</sub> podwarstwa Gd/TiO<sub>5</sub> decyduje o jego niezwilżalnym charakterze.

### 3.4.1. Najważniejsze zalety rozprawy

- a – Interesująca, oryginalna koncepcja pracy i odpowiednie do założonego celu: zakres badań i zastosowana ich metodyka.
- b – Zrealizowanie z sukcesem trudnych technicznie eksperymentów.
- c – Uzyskanie nowej wiedzy o mechanizmach i strukturalnych efektach oddziaływania ciekłego gadolinu z wybranymi ceramikami tlenkowymi.

Na podstawie wnikliwych analiz strukturalnych, uzupełnionych rozważaniami zagadnień termodynamicznych, Doktorantka dokonała opisu mechanizmów kształtowania się zarówno mikrostruktury wnętrza zakrzepłej kropli metalu, jak też – w szczególności – dwufazowej (lub pozornie dwufazowej) mikrostruktury strefy granic rozdziału w każdym z badanych układów Gd/tlenek.

- d – Wskazanie podłoża tlenkowego w największym stopniu biernego w kontakcie z ciekłym gadolinem, możliwego do zastosowania jako materiał ogniotrwały w procesach ciekłofazowych.

W przypadku układu Gd/TiO<sub>2</sub> Doktorantka wykazała, że brak zwilżalności nie wyklucza reaktywności, co skutkuje korzystnie, bowiem prowadzi do utworzenia warstwy produktu reakcji hamującej dalsze, aktywne oddziaływanie ciekłego metalu z podłożem ceramicznym. Ten wniosek ma doniosłe znaczenie praktyczne.

- e – Osiągnięcie celu pracy i potwierdzenie słuszności przyjętej na wstępie tezy.

### 3.4.2. Zauważone niedociągnięcia

Do nielicznych niedociągnięć rozprawy, jedynie natury redakcyjnej, a więc niemających istotnego wpływu na jej końcową ocenę, zaliczam:

- ❖ brak numeracji stron w spisie treści,
- ❖ małą czytelność rys. 63,
- ❖ niewłaściwe określenia/ sformułowania:
  - „technologie procesów materiałowych” (s.7);
  - gadolin jako „obfity pierwiastek” (s.17);
  - Ti w stopie Gd<sub>30</sub>Ti<sub>70</sub> jako „dodatek stopowy” (s. 40);
  - „właściwości funkcjonalne i użytkowe” (s.41);
  - „kształt Gd” (s.58);
  - „przebieg kinetyki” (s.58);
  - „struktura wydzieleń coraz drobniejsza” (s.60);
  - „struktura wydzieleń rozdrabnia się”, „struktura rozrzedza się” (s.85);
  - „wzrost roztworu stałego” (s.97).

## 4. Wniosek końcowy

Rozprawę doktorską mgr inż. Patrycji Turalskiej oceniam jako bardzo dobrą. Wyróżnia ją interesująca, nowatorska koncepcja badań, kompleksowe podejście do rozwiązywania naukowego problemu i osiągnięcie wielu wartościowych wyników zarówno natury podstawowej, jak też o znaczeniu praktycznym.



**Rozprawa wnosi istotny wkład do dyscypliny „inżynieria materiałowa”.**

**Wnoszę więc o przyjęcie tej rozprawy doktorskiej i dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN.**

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and a vertical stroke, positioned in the upper right quadrant of the page.