

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Grzegorek

pt. „Wytwarzanie i charakterystyka kompozytów na osnowie miedzi wzmacnianych nanorurkami węglowymi”

Recenzję opracowano na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN z dnia 17 października 2018 r.

1. Ocena trafności wyboru tematu, ogólna charakterystyka i analiza pracy

Kompozyty na osnowie miedzi zbrojone jednościenne lub wielościenne nanorurkami węglowymi (CNT/Cu) są od 10-15 lat przedmiotem intensywnych prac technologicznych i badań naukowych. U podstaw tego zainteresowania leży intuicyjne przekonanie, że unikalne właściwości wytrzymałościowe, termiczne i elektryczne nanorurek węglowych połączone z wysoką przewodnością elektryczną i cieplną osnowy miedzianej pozwolą uzyskać materiał (*tzw. ultraconductive copper*) o jeszcze lepszych charakterystykach mechanicznych termicznych i elektrycznych, który mógłby potencjalnie zmienić przemysł energetyczny i elektroniczny. Dzięki podwyższonym właściwościom kompozytu CNT/Cu możliwe byłoby m.in. projektowanie bardziej wytrzymałych, mniejszych i lżejszych urządzeń elektrycznych, linii przesyłowych, czy turbin wiatrowych.

Z tego powodu temat przedłożonej pracy doktorskiej jest uzasadniony od strony poznawczej i aplikacyjnej. Jednocześnie, w świetle istniejącej bogatej literatury nt. technologii wytwarzania, badania i modelowania kompozytów CNT/Cu, pewnym wyzwaniem był wybór szczegółowych celów badawczych pracy, tak aby można było mówić o oryginalnym wkładzie naukowym w dotychczasową wiedzę nt. kompozytów CNT/Cu. Ten aspekt będzie przeanalizowany w dalszej części recenzji.

Praca obejmuje określenie technologicznych parametrów procesów wytwarzania kompozytów CNT/Cu, badania mikrostruktury na różnych etapach procesu wytwarzania oraz pomiary wybranych właściwości fizycznych i mechanicznych. Oba materiały wyjściowe, tzn.

proszek miedzi i wielościennie nanorurki węglowe były materiałami dostępnymi komercyjnie. Mieszanki kompozytowe CNT/Cu otrzymane na drodze mechanicznej syntezy zostały zagęszczone dwoma technikami metalurgii proszków (i) jednoosiowego prasowania na gorąco (HP) oraz (ii) iskrowego spiekania plazmowego (SPS). Zastosowanie dwóch technik spiekania (HP vs. SPS) umożliwiło analizę porównawczą właściwości kompozytów otrzymanych oboma technikami, co jest jednym z oryginalnych elementów pracy.

Struktura pracy jest logiczna i przejrzysta. Po przedstawieniu podstawowych danych nt. nanorurek węglowych na tle innych rodzajów nanostruktur węglowych oraz zwięzłym scharakteryzowaniu właściwości miedzi jako materiału osnowy, autorka omawia techniki wytwarzania kompozytów MMC, poświęcając najwięcej uwagi metodzie metalurgii proszków, którą zastosowała w pracy do wytworzenia kompozytów CNT/Cu. W tej części wyróżnia się dość szczegółowe omówienie stanu wiedzy nt. mechanicznej syntezy kompozycji CNT/Cu, co staje się zrozumiałe pod koniec rozprawy, gdy autorka wskazuje proces przygotowania mieszanki materiałów wyjściowych jako główny czynnik determinujący właściwości spieków CNT/Cu. Interesujące jest zestawienie (Tabela 3) metod spiekania i parametrów technologicznych zastosowanych przez innych badaczy przy wytwarzaniu kompozytów CNT/Cu. Analiza doniesień literaturowych na temat właściwości kompozytów CNT/Cu w zależności od udziału objętościowego nanorurek i techniki wytwarzania przedstawiona w Tabeli 4 zamyka przegląd stanu wiedzy nt. kompozytów CNT/Cu. Tę część pracy uważam za dobrze skonstruowaną – ilość informacji i wybrane źródła literaturowe są wystarczające, aby na ich tle ocenić wyniki uzyskane przez Doktorantkę.

Pewne wątpliwości budzi sformułowanie celu pracy (Rozdział 5). O ile w samym tytule pracy doktorskiej ogólne sformułowanie „Wytworzenie i charakterystyka kompozytów ...” jest akceptowalne, to w rozdziale specjalnie poświęconym zdefiniowaniu celu pracy brzmi ono zbyt ogólnikowo i nie precyzuje jaki problem naukowy autorka chciała zbadać i rozwiązać. Cel pracy należałoby sformułować bardziej precyzyjnie, np. *badanie wpływu parametrów technologicznych procesu wytwarzania i udziału objętościowego nanorurek węglowych na wybrane właściwości fizyczne, mechaniczne i elektryczne kompozytów CNT/Cu otrzymanych metodą metalurgii proszków*. Alternatywnie, można było pozostawić cel pracy w formie ogólnej, tak jak to zrobiła Autorka, ale należało go doprecyzować poprzez podanie zakresu pracy, którego w Rozdziale 5 brakuje.

Jeśli chodzi o tezę pracy doktorskiej, to przy jasno zdefiniowanym celu pracy (uwzględniającym cele szczegółowe) i podaniu zakresu badań, formułowanie tezy nie jest konieczne. Należy wówczas wykazać, podsumowując uzyskane wyniki, że cele pracy zostały osiągnięte. Teza zaproponowana w Rozdziale 5 na str. 35 wydaje się dość oczywista. Bardziej interesujące (w sensie badawczym) byłoby na przykład stwierdzenie, że ze wszystkich analizowanych w pracy czynników, parametry procesu mechanicznej syntezy mają największy wpływ na wybrane właściwości kompozytów CNT/Cu. Jak się okaże pod koniec pracy, w świetle uzyskanych wyników tak sformułowana (nieoczywista) hipoteza, została przez Autorkę udowodniona.

W ogólnej charakterystyce rozprawy warto podkreślić obszerny zakres przeprowadzonych prac, na który składa się zarówno część technologiczna, jak i badawcza. Rozprawa składa się z 10 rozdziałów i wykazu literatury cytowanej w tekście. Wśród 119 pozycji nie ma jednak publikacji Doktorantki.

Metodyka pracy nie budzi wątpliwości. Uwagę zwraca zwłaszcza rzetelna procedura optymalnego przygotowania mieszanin proszków wyjściowych oraz szczegółowa analiza mikrostruktury mieszanek i spieków CNT/Cu przy wykorzystaniu zaawansowanych metod mikroskopowych.

Wnioski sformułowane są w sposób syntetyczny ze wskazaniem najważniejszych ustaleń. Natomiast w podsumowaniu brakuje wskazania kierunków koniecznych dalszych badań na bazie wyników uzyskanych w pracy doktorskiej.

2. Ocena wyników pracy

Przedłożona do recenzji praca jest eksperymentalnym studium klasycznej zależności „proces wytwarzania – mikrostruktura – właściwości” przeprowadzonym w odniesieniu do kompozytów CNT/Cu spiekanych technikami HP i SPS.

Najbardziej wartościowe elementy pracy to:

1. Profesjonalnie przeprowadzona faza przygotowania mieszanek kompozytowych CNT/Cu przed procesami konsolidacji HP i SPS: (i) drobiazgowo charakterystyka proszku Cu (analiza sitowa, obrazy SEM po różnych czasach mechanicznej syntezy czystego proszku miedzi) i nanorurek C w stanie wyjściowym (m.in. badania TEM i spektrometria ramanowska), (ii) analiza ewolucji morfologii mieszanek proszkowych (1%, 3% obj.)CNT/Cu w zależności od czasu mielenia, (iii) zwrócenie uwagi w

badaniach TEM na pojawienie się tlenków miedzi już podczas MS w kontekście wpływu obecności tlenu na właściwości kompozytów CNT/Cu.

2. Szczegółowe analizy metalograficzne (zwłaszcza obserwacje TEM) mikrostruktur spieków CNT/Cu wytworzonych technikami HP i SPS, które umożliwiły:
 - a. wykluczenie z procesu technologicznego opcji 32 godzinnego mielenia, gdyż nie prowadziła ona do uzyskania kompozytów odpowiedniej jakości
 - b. identyfikację optymalnej mikrostruktury kompozytu wytworzonego techniką SPS (m.in. ciągłe granice międzyziarnowe, widoczne nanorurki węglowe) i odpowiadających jej parametrów mechanicznej syntezy
 - c. wyciągnięcie wniosku, że spiekanie plazmowe (SPS) zachowuje *de facto* mikrostrukturę proszków uzyskaną w procesie mechanicznej syntezy, co oznacza, że podczas spiekania nie zaszły procesy zdrowienia i rekrytalizacji cząstek, które mogłyby mieć niekorzystne skutki dla właściwości kompozytów.
3. Wykazanie, że analizowane w pracy właściwości mechaniczne i fizyczne kompozytów CNT/Cu wytwarzanych na drodze metalurgii proszków zależą głównie od procesu mechanicznej syntezy (czasu mielenia proszków i zastosowania atmosfery ochronnej).

Uwagi krytyczne i dyskusyjne

Mimo ogólnej pozytywnej oceny pracy są w niej pewne niedociągnięcia i kwestie dyskusyjne, do których Autorka powinna się odnieść. Poniżej podaję je w kolejności pojawiania się podczas analizy pracy (górne indeksy oznaczają numery wierszy liczone od góry, a dolne od dołu strony).

1. Str. 31⁶⁻¹⁰. Przypisywanie spadku przewodności cieplnej (λ) kompozytu CNT/Cu w porównaniu z Cu tylko pojawieniu się defektów strukturalnych nie jest prawidłowe. Nawet przy braku defektów przewodność cieplna kompozytu CNT/Cu może być niższa niż Cu z powodu oporu cieplnego granic. Natomiast w przypadku przewodności elektrycznej defekty strukturalne (np. pory) mogą być istotnie główną przyczyną niższych wartości przewodności dla kompozytu CNT/Cu w porównaniu z osnową Cu.
2. Str. 37 (cała). Zastosowanie znacząco różnych warunków technologicznych w procesach zagęszczania HP i SPS (temperatura spiekania: 510°C vs. 750°C, ciśnienie: 550 MPa vs. 110 MPa, atmosfera ochronna: próżnia vs. argon), a następnie porównywanie właściwości otrzymanych spieków wydaje się pewnym błędem metodologicznym. Dlaczego przyjęto takie nieporównywalne warunki obu procesów spiekania ?
3. Str. 43, Rozdział 7.7. Właściwości mechaniczne. Gdy mówimy o właściwościach mechanicznych nowego materiału próba ściskania jest chyba najmniej miarodajnym

testem spośród testów wytrzymałościowych (np. materiał może mieć wysoką wytrzymałość na ściskanie, ale niską odporność na pękanie). Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowania kompozytu CNT/Cu w energetyce i elektronice, wskazane byłoby wykonanie badania odporności na pękanie na próbkach z karbem lub przynajmniej testów wytrzymałościowych, w których występują naprężenia rozciągające (czyli jednoosiowe rozciąganie lub zginanie), aby ocenić odpowiadź materiału na te, bardziej niebezpieczne dla konstrukcji naprężenia. Takich testów w rozprawie zabrakło.

4. Proszę wyjaśnić:
 - a. dlaczego próbę statycznego ściskania przeprowadzono na podstawie wycofanej normy PN-57/H-04320:1957 ?
 - b. dlaczego prób ściskania nie doprowadzono do momentu zniszczenia próbek (str. 97, krzywe na Rys. 74), co oznacza, że nie wiemy jaka jest wytrzymałość kompozytów CNT/Cu na ściskanie ?
5. Str. 63¹². Czy odniesienia do Rys. 41 i Rys. 42 są prawidłowe ?
6. Str. 78⁷. Błędne odwołanie do Tabeli 7. Tabela 7, która pojawia się na str. 87 nie zawiera wyników umownej granicy plastyczności.
7. Str. 97¹⁴. Stwierdzenie „Różnica wynosi od 383,3 MPa dla Cu 8h do 183,3 MPa dla Cu+3%CNT po 6h”. Czy ta druga wartość, tzn. 183,3 MPa jest poprawna?
8. Str. 100. Wyniki pomiarów mikrotwardości HV0,1 (Rys. 76) i twardości HV5 (Rys. 77) mają bardzo podobny rozkład w funkcji czasu mielenia. Jak można to wytłumaczyć od strony fizycznej?
9. Str. 101, rys. 78.
 - a. Czy próbki do badań oporności właściwej były wycinane ze spieków zawsze w tym samym kierunku w stosunku do kierunku działania siły podczas SPS?
 - b. Dlaczego w kompozycie Cu+3%CNT spiekany plazmowo (SPS) oporność właściwa najpierw rośnie i osiąga wyraźne maksimum dla próbek (2h MS), a potem systematycznie maleje wraz ze wzrostem czasu mielenia?

Proszę o interpretację tego efektu podczas publicznej obrony biorąc pod uwagę definicję oporności właściwej i *jednoczesne* działanie dwóch czynników: zmian średnicy Fereta (Rys. 62) i zmian porowatości spieków (Tabela 7) w funkcji czasu mielenia.
 - c. W publikacjach innych autorów nt. kompozytów CNT/Cu przewodność elektryczna właściwa maleje wraz ze wzrostem udziału objętościowego nanorurek (np. *Daoush et al. Materials Science and Engineering A 513–514 (2009) 247–253, Fig. 6*). Na Rys. 78 przewodność właściwa (odwrotność oporności właściwej) dla 5%CNT (8h MS) jest wyższa niż dla 3%CNT (8h MS). Proszę wytłumaczyć dlaczego ?

- d. W pracy Daoush *et al.* (2009) przewodność spieku (SPS) czystej miedzi wynosi ok. 96 IACS% i jest znacząco niższa niż przewodność wytworzonego przez tych autorów kompozytu Cu +5%CNT, która wynosi ok. 80 IACS%. Natomiast na wykresie (Rys. 78) przewodność właściwa Cu+5%CNT jest ok. dwa razy wyższa niż przewodność właściwa spieku czystej miedzi. Proszę wyjaśnić tę jakościową rozbieżność, biorąc pod uwagę fakt, że przewodność elektryczna CNT jest ok. 3 rzędy wielkości niższa niż Cu.

10. Str. 105¹³⁻¹⁵ i Wniosek nr 5. Stwierdzenie „prawie siedmiokrotny wzrost wytrzymałości oraz dwukrotny wzrost plastyczności” wymaga wyjaśnienia. Analizując krzywe na Rys. 74 nie jest jasne, skąd wzięły się te wartości. O jakiej wytrzymałości jest mowa skoro wytrzymałości nie wyznaczono (por. str. 98)? Czy „dwukrotny wzrost plastyczności” odnosi się do umownej granicy plastyczności? Jeśli tak, to wzrost ten był chyba czterokrotny (por. str. 97)? Proszę wyjaśnić.

Uwagi dotyczące redakcji pracy

Praca napisana jest w sposób rzeczowy, układ rozdziałów jest logiczny. Jednak nie dochowano staranności przy końcowej edycji tekstu. Poniżej przedstawiam niektóre zauważone usterki:

Str. 8¹⁰ „... wysokie właściwości wytrzymałościowe (twardość, odporność na zużycie)” – przykłady podane w nawiasie nie są właściwościami wytrzymałościowymi.

Str. 10²⁻³ Przy odmianie nazwisk w obcym języku (tzn. w dopełniaczu i kolejnych przypadkach) kończących się na spółgłoskę nie dajemy apostrofu, np. Andre Geima, Konstantina Novoselova, a nie Andre Geim’a, Konstantin’a Novoselov’a.

Str. 114. W pracy jest sporo niezręczności stylistycznych, np. „Aplikacyjność włókien węglowych skupia się jako dodatek”

Str. 153. „Oporność właściwa nanorurek węglowych wynosi 30-60 $\Omega/\mu\text{m}$ ” – błędna jednostka oporności, powinno być $\Omega\cdot\mu\text{m}$ lub $\Omega\cdot\text{m}$.

Str. 17, Rys. 7. Zamiast „depozycja” lepiej stosować „osadzanie”

Str. 19, lista czynników u góry strony. Jeśli w zdaniu poprzedzającym tę listę piszemy „... od takich czynników, jak [44], [46]”, to powinny być one wyrażone w mianowniku, tzn.:

- typ młyna
- rodzaj pojemnika
- stosunek masy kul do masy kompozycji proszkowej
-

Str. 20¹¹⁻¹² i inne strony (powtarzający się błąd). „Podobne obserwacje wykonał Kukovecz i in. [53] ...” – powinna być liczba mnoga, tj. „Podobne obserwacje wykonali Kukovecz i in. [53] ...”.

Str. 21, Tabela 2. Pozycja 9 chyba jest zbędna jeśli porównamy ją z poz. 10 ? Poza tym skrót w nagłówku pierwszej kolumny powinien być Lp. (L.p. jest niepoprawny)

Str. 28, Tabela 3, kolumna nr 3. Powinno być Ciśnienie (nie Siła) jeśli jednostką jest MPa.

Str. 31³. „Nie znaczny” piszemy łącznie (nieznaczny).

Str. 52³. „... oszacowano, że ilości płaszczyzn wchodzących w skład ścianki wynosi 18”. Powinno być „... oszacowano, że liczba płaszczyzn wchodzących w skład ścianki wynosi 18” (rzeczownik policzalny).

Str. 55, Rys. 33. Czy oznaczenie pasma po prawej stronie rysunku (D') jest poprawne? Czy nie powinno tu być G'?

Str. 63³. „kierunkowości” - powinno być kierunkowością. Tego typu literówek, tzn. nieprawidłowych końcówek słów oraz błędów w składni zdań jest wiele w całym tekście pracy, np. ostatnie zdanie na str. 95: „Bardzo niska wartość została L_D osiągnięta ...” czy na str. 98 „Ze względu na ograniczenie zdolności rozdzielczą uzyskiwaną w mikroskopie skaningowym ”.

Str. 72⁶. „... prawa Arhimedesa” – powinno być Archimedes !

Str. 83⁷. Błędna pisownia nazwiska autora – jest „Daouch”, a powinno być Daoush.

Str. 91⁶. Zdanie „Rys. 68 przedstawia ... w kompozycie z 3%CNT mielonym 8 godzin ...” nie zgadza się z podpisem Rys. 68, w którym napisano „... *po 6 h MS*”.

Str. 99⁶. „Na Rys. 77 przedstawiono wyniki otrzymane dla pomiarów mikrotwardości HV0,1” – powinno być „Na Rys. 76 przedstawiono wyniki otrzymane dla pomiarów mikrotwardości HV0,1.” Niżej na tej samej stronie jest podobny błąd w numerze rysunku dot. twardości HV5 – jest Rys. 76, ;powinno być Rys. 77.

Str. 102¹⁵⁻¹⁶. „... najbardziej optymalnej ...” – błąd gramatyczny.

Str. 107 i następne (Bibliografia). Niekonsekwentnie stosowany format pełnych tytułów czasopism (zdarzają się pozycje ze skróconymi nazwami czasopism). Poza tym małe litery zamiast dużych, brak nr. tomu i stron w poz. [79], brak tytułu czasopisma w [83]). Ten sam artykuł występuje pod dwoma różnymi numerami, mianowicie [73] i [90].

Co prawda Podziękowania nie są merytoryczną częścią rozprawy i nie podlegają recenzji, ale dla ogólnego rozwoju Doktorantki chciałbym zwrócić uwagę na błędy w odmianie imion w wierszach 6. i 13. na stronie 1. Poza tym używając skrótu słowa doktor (dr) w celowniku (doktorowi) stawiamy kropkę (dr.)

3. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska p. mgr inż. Justyny Grzegorek jest wartościowym studium ewolucji mikrostruktury i właściwości kompozytów spiekanych CNT/Cu w zależności od udziału objętościowego nanorurek węglowych i parametrów technologicznych kolejnych etapów procesu wytwarzania (MS, HP lub SPS).

Autorka wykazała się umiejętnością wytwarzania kompozytów na osnowie metalowej wzmocnionych CNT przy użyciu technik metalurgii proszków, a przede wszystkim znajomości szeregu metod badawczych, które zastosowała do badań ewolucji mikrostruktury i pomiarów właściwości wytworzonych przez siebie kompozytów CNT/Cu.

Przedstawione uwagi krytyczne i dyskusyjne nie umniejszają mojej pozytywnej oceny merytorycznej przedłożonej rozprawy, ale są wskazówkami, które kwestie należałoby wyjaśnić np. przy publikowaniu wyników pracy doktorskiej w artykułach naukowych.

Uważam, że rozprawa doktorska p. mgr inż. Justyny Grzegorek pt. „Wytwarzanie i charakterystyka kompozytów na osnowie miedzi wzmocnionych nanorurkami węglowymi” spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



dr hab. inż. Michał Basiński
Profesor IPPT PAN