

Warszawa, 21.08.2017

dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof. PW
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Mikołaja Mitki

pt. „Development of quasicrystalline Al-Cu-Fe phase formation by mechanical alloying as reinforcement in composites and their characterization”

Uwagi ogólne

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska związana jest z opracowaniem metody otrzymywania i charakteryzacją kompozytów o osnowie aluminiowej umacnianych cząstkami fazy quasikrystalicznej Al-Cu-Fe wytwarzanej metodą mechanicznej syntezy. 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 magnezowej, umacnianych drugą fazą, którą najczęściej jest ceramika. Jako fazę ceramiczną wykorzystuje się zazwyczaj tlenki, węgliki, borki lub azotki, 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. Innym kierunkiem badań jest odejście od fazy ceramicznej jako wzmocnienia i tu wybór quasikryształów jako fazy umacniającej jest z badawczego punktu widzenia bardzo interesujący. Badania podjęte przez Doktoranta należy zatem uznać za w pełni uzasadnione i zgodne z najnowszymi trendami współczesnej inżynierii materiałowej.

Celem pracy Pana mgr inż. Mikołaja Mitki było przeprowadzenie systematycznych badań nad wytworzeniem, charakterystyką mikrostruktury i wybranych właściwości zarówno stopów quasikrystalicznych z układu Al-Cu-Fe jak i kompozytów na osnowie aluminium umocnionych quasikryształami, wytworzonych metodami spiekania bez udziału ciśnienia i prasowania na gorąco. W pracy Autor postawił następującą hipotezę badawczą: Odpowiedni dobór parametrów procesu mechanicznej syntezy pozwoli na wytworzenie quasikrystalicznego proszku Al-Cu-Fe, którego wykorzystanie jako fazy umacniającej w kompozytach na osnowie aluminium skutkować będzie poprawą ich właściwości mechanicznych. Dla realizacji celu pracy Doktorant zaplanował i przeprowadził bogaty program badawczy, który obejmował wytworzenie quasikryształów Al-Cu-Fe metodą mechanicznej syntezy, a następnie prasowanie proszków pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze jak i spiekanie swobodne oraz zbadanie mikrostruktury i wybranych właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów.

Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy

Rozprawa ma typowy układ i tworzy logiczną i spójną całość. Rozpoczyna ją wprowadzenie, w którym Autor charakteryzuje kompozyty o osnowie aluminiowej wraz z metodami ich wytwarzania, następnie opisuje strukturę, właściwości i metody wytwarzania quasikryształów i wreszcie zapoznaje czytelnika z techniką mechanicznej syntezy. Kolejny rozdział pracy to przegląd literaturowy poświęcony wykorzystaniu metody mechanicznej syntezy do wytwarzania stopów proszkowych z układu Al-Cu-Fe o strukturze quasikrystalicznej. Jest to bardzo rzetelnie przygotowany rozdział rozprawy. Za godne podkreślenia uważam to, iż Autor zwraca uwagę na złożoność samego procesu, w którym o końcowej strukturze stopu decydują nie tylko powszechnie znane czynniki, jak skład chemiczny mielonych proszków, czas mielenia czy też rodzaj młynka, ale również bardziej subtelne, jak np. dodatek substancji powierzchniowo czynnych i późniejsza obróbka cieplna proszków.

W dalszej części przeglądu literaturowego Autor opisuje możliwość wytworzenia proszków quasikrystalicznych na drodze mechanicznego mielenia stopów wytworzonych wcześniej klasycznymi metodami odlewania, topienia łukowego lub szybkiego chłodzenia cieczy.

Ostatnia część przeglądu literaturowego poświęcona jest wytwarzaniu, strukturze i właściwościom kompozytów o osnowie aluminiowej umocnionych fazą

quasikrystaliczną z układu Al-Cu-Fe. W rozdziale tym Autor wykazał, iż tylko nieliczne prace dotyczą tego zagadnienia (zacytował 14, w tym jedną własną z Panią Promotor), a większość z nich pochodzi z jednego ośrodka badawczego (Drezno). Zatem wybór quasikryształów jako fazy umacniającej kompozyty aluminiowe jest jak najbardziej trafny. Ogólnie przegląd zagadnienia bazuje na 59-ciu trafnie dobranych pozycjach literaturowych i dowodzi dobrego rozeznania Doktoranta w literaturze przedmiotu rozprawy doktorskiej.

W kolejnym rozdziale pracy został sformułowany cel i hipoteza pracy. Cele szczegółowe Doktorant rozpiisał jasno i logicznie.

W części eksperymentalnej Pan mgr inż. Mikołaj Mitka wytworzył metodą mechanicznej syntezy dwa proszki z układu Al-Cu-Fe o strukturze quasikrystalicznej różniące się składem chemicznym, stosując dwa rodzaje proszku Al o zróżnicowanej wielkości cząstek (44-400 mikrometrów i 7-15 mikrometrów). Procesy mielenia różniły się ponadto rodzajem i ilością dodanej substancji powierzchniowo czynnej – był to kwas stearynowy w standardowej ilości 1% wag. oraz heksan, którym zalany był proszek i kule (tzw. mielenie na mokro). Za cenny wątek pracy recenzent uważa dobór zastosowanej w eksperymencie prędkości obrotowej młynka (zakres 200 - 350 obr/min.) na podstawie przeprowadzonych przez Doktoranta obliczeń transferu energii między kulami a proszkiem. Autor opisał wpływ zastosowanych różnych parametrów procesu mechanicznej syntezy na tworzenie się fazy quasikrystalicznej w badanych stopach oraz na morfologię i wielkość cząstek wytworzonych proszków. Na podstawie w/w badań wstępnych, Doktorant dokonał selekcji – w dalszych eksperymentach zastosowano heksan i małe cząstki proszku Al. Wykazano, że jedynie dla wyższych prędkości obrotowych młynka w strukturze proszków pojawia się faza quasikrystaliczna (300 rpm – 20 do 40 godzin mielenia, 350 rpm – 6 do 10 godzin mielenia), zawsze jednak współistniejąca ze stabilną fazą β AlCu(Fe). Jedynie dla składu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ przy 350 obrotach po 10 h procesu uzyskano praktycznie jednofazową strukturę quasikrystaliczną, aczkolwiek przedłużenie procesu mielenia skutkowało jej transformacją w fazę β .

Druga część eksperymentu obejmowała przeprowadzenie procesów obróbki cieplnej wybranych proszków po mechanicznej syntezie. Jej celem było sprawdzenie możliwości zwiększenia udziału fazy quasikrystalicznej w stopach. Doktorant zastosował temperatury wygrzewania z przedziału 600-800°C i czasy od 4 do 24 h. Wyniki pokazały, że praktycznie niezależnie od składu badanego stopu, parametrów

pracy młynka (liczba obrotów), zastosowanej temperatury i czasu wygrzewania proszków po różnych czasach mielenia, w strukturze badanych stopów współistnieją na ogół trzy fazy, jedynie w różnych proporcjach: oczekiwana quasikrystaliczna oraz β - AlCu(Fe) i λ – Al₁₃Fe₄. W niektórych przypadkach pojawiała się także faza ω – Al₇Cu₂Fe. Szkoda, że podrozdziła tego, dotyczącego obróbki cieplnej, Autor nie podsumował choćby jednym zdaniem, tym bardziej, że spośród tylu przeprowadzonych obróbek cieplnych, żadna nie skutkowała tworzeniem się czy też zwiększeniem udziału fazy quasikrystalicznej, a w konsekwencji żadnego proszku po obróbce cieplnej Autor nie wykorzystał do wytwarzania kompozytów.

Właśnie wytworzeniu kompozytów poświęcona jest trzecia, ostatnia część eksperymentu. Osnowę stanowiło Al lub stop 6061, a fazę zbrojącą – jednofazowy proszek quasikrystaliczny Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ po procesie mechanicznej syntezy w określonych warunkach (10 h, 350 obr., heksan), dodany w ilości 30% obj. Kompozyty spiekano swobodnie lub pod ciśnieniem. W tym pierwszym przypadku, używając Al jako osnowy, w kompozytach nastąpił zanik fazy quasikrystalicznej i w efekcie, niezależnie od zastosowanych parametrów spiekania (350-575°C, 15-120 min.), uzyskane wartości np. wytrzymałości na ściskanie zależały od rodzaju i udziału w strukturze wielu faz (ω -Al₇Cu₂Fe, λ -Al₁₃Fe₄, β -AlCu(Fe) i θ -Al₂Cu). Natomiast spiekanie pod ciśnieniem (600 MPa, 400°C, 10 min.) kompozytów typu Al + proszek quasikrystaliczny pozwoliło na zachowanie fazy quasikrystalicznej, przy jednoczesnym występowaniu w strukturze licznych faz międzymetalicznych wymienionych wyżej. Natomiast spiekanie pod ciśnieniem w tych samych warunkach proszków 6061 + quasikrystaliczny doprowadziło do odmiennego rezultatu – w strukturze kompozytu obok osnowy występowała tylko faza ω . Niemniej jednak Autor zaobserwował istotny wzrost twardości i wytrzymałości na ściskanie uzyskanych kompozytów w porównaniu do materiału osnowy (Al bądź stop 6061).

Zaprezentowany w rozprawie doktorskiej mgr inż. Mikołaja Mitki zestaw wyników daje wyczerpujący obraz wpływu parametrów procesu mielenia i obróbki cieplnej na możliwość tworzenia się fazy quasikrystalicznej, a w kompozytach – wpływu warunków konsolidacji na ich skład fazowy i właściwości mechaniczne. W toku realizacji badań Doktorant w pełni zrealizował cele pracy i udowodnił słuszność postawionej tezy.

Doktorant wykazał 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. Zdaniem recenzenta do najważniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczyć można:

- wszechstronne i wnikliwe przeanalizowanie, dla dwóch składów chemicznych, wpływu parametrów procesu mechanicznej syntezy na możliwość wytworzenia stopu o strukturze quasikrystalicznej. Doktorant badał wpływ wielkości cząstek proszku, energii mielenia, czasu mielenia, dodatku substancji powierzchniowo czynnej i dodatkowej obróbki cieplnej proszków po mieleniu. Najlepsze rezultaty dawało mielenie w heksanie przez 10 h przy 350 obr/min.,

- wykazanie, że podczas spiekania następuje reakcja między osnową a fazą umacniającą, prowadząca do tworzenia się nowych, określonych faz,

- pokazanie różnych mechanizmów dekohezji materiału - w kompozytach o osnowie Al pęknięcia rozchodzą się po granicach ziaren, a w przypadku osnowy 6061 – poprzez cząstki fazy umacniającej.

Uwagi krytyczne i nasuwające się pytania:

1. Dla pełnej charakterystyki proszków osnowy kompozytów dobrze byłoby zamieścić w pracy mikrografie proszków Al i 6061, pokazujące ich morfologie (zapewne rozpylany) oraz podać wielkość cząstek.

2. Wyniki pomiaru mikrotwardości powyżej 100 jednostek podajemy z dokładnością do jedności (457,5HV0,01 – str.62),

3. Odnosnie wyników dotyczących kompozytów Al + QC spiekanych swobodnie, Autor nie wyjaśnił, dlaczego twardość maleje ze wzrostem czasu trwania procesu, a przy wybranym czasie spiekania 30 minut twardość maleje w przedziale temperatur procesu wynoszącym 450-500°C, niezależnie od szybkości nagrzewania. Nie wyjaśniono także wyraźnego wzrostu twardości dla temperatury spiekania 575°C.

4. Niejasne są stwierdzenia Autora, iż podczas wytwarzania kompozytów następuje wzrost udziału fazy umacniającej z początkowych 30% obj. nawet do ok. 40%, w zależności od warunków spiekania.

5. Na jakiej podstawie wybrano parametry spiekania pod ciśnieniem (400°C, 10 min., 600 MPa) – wstępnych badań własnych, literatury?

6. Stwierdzenia Autora na str. 98, iż prasowanie na gorąco pod ciśnieniem jest lepsze niż spiekanie swobodne, nie jest dostatecznie uzasadnione. Zamieszczone w tab.6.1 wyniki pomiarów właściwości mechanicznych dla obu rodzajów konsolidacji

są podobne. Dodatkowo, kompozyt wytworzony na drodze spiekania pod ciśnieniem wykazywał się znacznie większą porowatością (2,6%) niż spiekany swobodnie (0,5%), co samo w sobie jest ciekawe, a nie zostało przez Autora skomentowane.

7. Co jest przyczyną różnych mechanizmów rozchodzenia się pęknięć w kompozytach o osnowie Al i 6061?

Strona językowa i edytorska rozprawy

Recenzowana rozprawa Pana mgr inż. Mikołaja Mitki została napisana w języku angielskim i liczy 112 stron. Zamieszczono w niej 75 rysunków i 11 tabel, w zdecydowanej większości ilustrujących wyniki badań przeprowadzonych przez Autora. Ponadto Doktorant odniósł się do 127 pozycji literaturowych. Generalnie recenzowana rozprawa została poprawnie zredagowana i napisana wystarczająco komunikatywnym językiem. Prezentowane wykresy i tabele są jasne i czytelne, a zdjęcia mikroskopowe - dobrej jakości.

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

- spiekanie bez udziału ciśnienia w literaturze anglojęzycznej nazywane jest zazwyczaj „pressureless sintering”, a nie „free sintering”,

- razi dowolność Autora w stosowaniu przyimków, np. „results are showed in/on/at Fig.1”, “milling for/of/by 1 h”, “reinforced by/with”, “related to/with”,

- procesy obróbki cieplnej powinny być opisane jako “annealing at 700°C for 2 h” i „heating (up) to 700°C”,

- na rys. 5.21 i 5.22 (str.66) oraz 5.44 (str.85) w legendzie użyte zostały symbole do oznaczenia faz, które nie zostały przypisane żadnym liniom dyfrakcyjnym,

- Autor często używa tzw. skrótów myślowych, np. „In the Fig.5.18 comparison of annealing temperature is shown” (str.63) - chodzi oczywiście o to, że “comparison of the influence of annealing temperature on phase composition is shown “Figure 5.4 shown microstructures of this investigation” (str.51) – mikrostruktura odnosi się do stopu a nie do badań,

- w całej pracy Autor stosuje spację między liczbą a jednostką (słusznie!), ale za wyjątkiem czasu mielenia, podawanego bez spacji, np. 5h,

- przydałoby się uważne ponowne przeczytanie pracy, w celu wyeliminowania zabawnych pomyłek lub stwierdzeń, np. „improvised stiffness” (str.5) – oczywiście chodzi o „improved”, ”; “during literature review, many papers investigate effect of

annealing on milled powders” (str.95) - badają autorzy, a “papers” jedynie zawierają wyniki ich badań.

Przytoczone przykłady nie obniżają jednak pozytywnego odbioru całej pracy.

Ocena końcowa

Recenzowana rozprawę uważam za wartościową pod względem naukowym i obiecującą z punktu widzenia praktycznego wykorzystania wyników. Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością tematyki rozprawy, umiejętnością planowania i prowadzenia badań oraz interpretacji wyników. Opanował także szereg zaawansowanych metod badawczych. Uzyskane przez Doktoranta wyniki eksperymentalne poszerzają znacznie wiedzę o materiałach quasikrystalicznych i kompozytach z osnową aluminiową umacnianych cząstkami stopów quasikrystalicznych. 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 Pana mgr inż. Mikołaja Mitkę spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

