

Kraków, 2017-09-12

Dr hab. inż. Tomasz Moskalewicz

**RECENZJA**  
**pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mikołaja Mitki**  
**pt. „Development of quasicrystalline Al-Cu-Fe phase formation by**  
**mechanical alloying as reinforcement in composites and their**  
**characterization”**

Rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN (IMIM PAN) w Krakowie pod kierunkiem dr hab. Lidii Lityńskiej-Dobrzyńskiej, prof. PAN. Promotorem pomocniczym pracy doktorskiej był dr inż. Łukasz Rogal z IMIM PAN w Krakowie

Praca doktorska Pana mgr inż. Mikołaja Mitki dotyczy wytwarzania kwazikrystalicznego proszku z układu Al-Cu-Fe za pomocą mechanicznej syntezy, wytwarzania kompozytów na osnowie Al i stopu Al 6061 umocnionych fazą kwazikrystaliczną, jak również charakterystyki mikrostruktury i właściwości mechanicznych opracowanych materiałów kompozytowych.

Kompozyty na osnowie Al i stopów Al są ważną grupą materiałów konstrukcyjnych stosowaną szeroko w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym. Charakterystyki mechaniczne tych materiałów zależą istotnie od rodzaju zastosowanej fazy umacniającej, morfologii, wielkości cząstek, rozmieszczenia i udziału objętościowego w metalowej osnowie. Badania naukowe aktualnie realizowane na świecie koncentrują się na poprawie właściwości mechanicznych takich kompozytów poprzez wprowadzanie nowych faz umacniających. Uważam, że wybór w niniejszej pracy fazy umacniającej kompozyty na osnowie Al i stopu Al w postaci kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej z układu Al-Cu-Fe, zbudowanej z łatwo dostępnych i tanich pierwiastków, jest trafny. Fazy kwazikrystaliczne z układu Al-Cu-Fe wykazują unikalną kombinację właściwości fizyko-chemicznych, takich jak niskie przewodnictwo elektryczne i cieplne, małą energię powierzchniową i niski współczynnik tarcia, stosunkowo dużą twardość, ale są kruche w temperaturze pokojowej. Z tego względu w ostatnich latach są przedmiotem intensywnych badań, zwłaszcza w odniesieniu do możliwości ich zastosowania na powłoki ochronne lub cząstki umacniające kompozyty. Syntetyczny przegląd literatury przedstawiony w pracy wskazuje, że kompozyty takie wykazują korzystniejsze charakterystyki mechaniczne od kompozytów Al i jego stopów

umacnianych cząstkami ceramicznymi węglików, czy tlenków. Z powyższych względów tematyka rozprawy doktorskiej jest ważna zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia oraz dobrze wpisuje się w aktualny nurt badań w dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa.

Rozprawa doktorska jest napisana w języku angielskim, ma 112 stron i zawiera 8 rozdziałów: wstęp, przegląd literatury, cel badań, opis eksperymentu, wyniki badań, dyskusja wyników, podsumowanie, literatura zawierająca 128 pozycji (w tym 1 pozycja ze współautorstwem Doktoranta). W pracy umieszczono 76 rysunków oraz 12 tabel.

W rozdziale *Wprowadzenie* (15 stron) Autor scharakteryzował kompozyty metalowe na osnowie aluminium, kwazikryształy, w tym z układu Al-Cu-Fe oraz metody wytwarzania kwazikryształów z uwzględnieniem mechanicznej syntezy. W rozdziale *Przegląd literatury* (15 stron) Doktorant przedstawił aktualny stan wiedzy dotyczący wytwarzania proszków kwazikrystalicznych z układu Al-Cu-Fe metodą mechanicznej syntezy, mechanicznego mielenia wsadu materiału kwazikrystalicznego otrzymanego innymi metodami oraz wytwarzania kompozytów metalowych na osnowie aluminium i jego stopów wzmacnianych cząstkami kwazikrystalicznymi z układu Al-Cu-Fe.

Część pracy dotycząca przeglądu literatury została opracowana poprawnie i zwięźle. Doktorant umiejętnie zamieścił w niej wybrane informacje z literatury światowej niezbędne do zrozumienia i interpretacji zrealizowanych badań. Część teoretyczna pracy została zakończona rozdziałem zatytułowanym *Cel badań*. W rozdziale tym Autor przedstawił główny cel pracy oraz sformułował hipotezę pracy doktorskiej: Odpowiedni dobór parametrów procesu mechanicznej syntezy umożliwi otrzymanie kwazikrystalicznego proszku Al-Cu-Fe, który zastosowany jako faza umacniająca doprowadzi do poprawy własności mechanicznych kompozytów na osnowie Al lub jego stopów. Sama hipoteza jest poprawna, jednakże zawiera skrót myślowy. Zastosowany termin „Al-Cu-Fe quasicrystal powder” jest niepoprawny, ponieważ zapis Al-Cu-Fe dotyczy układu i prawidłowy zapis powinien brzmieć „quasicrystalline powder from Al-Cu-Fe system”.

Głównym celem pracy doktorskiej było wytworzenie kompozytów na osnowie Al i stopu Al (6061) umocnionych cząstkami kwazikrystalicznymi z układu Al-Cu-Fe. Autor podał także dwa następujące cele szczegółowe pracy:

- dobór parametrów mechanicznej syntezy w celu wytworzenia proszku zawierającego kwazikrystaliczną fazę ikosaedryczną,
- wytworzenie i charakterystyka kompozytów na osnowie Al i stopu Al umocnionego cząstkami kwazikrystalicznymi.

Zrealizowanie tych celów umożliwiło Doktorantowi weryfikację hipotezy badawczej.

W części eksperymentalnej pracy Autor przedstawił opis wytwarzania proszków z układu Al-Cu-Fe metodą mechanicznej syntezy (2 strony) oraz kompozytów metalowych na osnowie Al i stopu Al umocnionych cząstkami kwazikrystalicznymi (3 strony), oszacował energię zderzeń pomiędzy kulami (mielnikami) i cząstkami proszków podczas mechanicznej syntezy (3 strony), przedstawił metodykę zrealizowanych badań (4 strony), wyniki badań (43 strony) i ich dyskusję (9 stron) oraz podsumowanie (1 strona).

Dobór składu chemicznego i wielkości cząstek materiału wsadowego, a także parametrów mechanicznej syntezy, takich jak prędkość obrotowa młynka planetarnego, energia i czas mielenia oraz stosowanie mielenia suchego i mokrego w obecności heksanolu, umożliwiły Doktorantowi wytworzenie proszku jednofazowego zbudowanego z ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej. Wytworzony proszek o strukturze kwazikrystalicznej został następnie zastosowany do wzmocnienia kompozytów na osnowie aluminium i stopu aluminium. W celu wytworzenia kompozytów o najlepszych właściwościach mechanicznych zastosowano dwie metody konsolidacji, spiekanie swobodne w różnych temperaturach i prasowanie na gorąco w próżni. Zbadano mikrostrukturę oraz właściwości wytrzymałościowe i plastyczne opracowanych kompozytów, a wyniki tych badań porównano z danymi literaturowymi. Badania mikrostruktury proszków i kompozytów wykonano za pomocą mikroskopii świetlnej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Wykonano pomiary twardości i mikrotwardości, próby ściskania oraz badania porowatości. Rozprawa kończy się krótkim podsumowaniem. Uważam, że zakończenie rozprawy kilkoma najważniejszymi wnioskami podniosłoby jeszcze wartość merytoryczną pracy i byłoby znacznie korzystniejsze dla jej czytelników.

W opinii recenzenta przeprowadzone eksperymenty, dobrane techniki badawcze, interpretacja wyników i ich dyskusja są prawidłowe. Rozprawa doktorska zawiera wartościowe wyniki badań zwłaszcza dotyczące wytwarzania cząstek kwazikrystalicznych i kompozytów. Jako zaletę rozprawy należy też wymienić systematyczne badania mikrostruktury proszków i kompozytów za pomocą wielu komplementarnych technik badawczych.

Do najciekawszych wyników badań i najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- dobór materiałów wsadowych i parametrów mechanicznej syntezy prowadzący do wytworzenia cząstek kwazikrystalicznej fazy ikosaedrycznej z układu Al-Cu-Fe,
- opracowanie parametrów konsolidacji kompozytów metalowych na osnowie Al i stopu Al umacnianych cząstkami kwazikrystalicznymi  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ ,
- systematyczne badania mikrostruktury wytworzonych proszków i kompozytów.

W pracy doktorskiej zauważyłem skróty myślowe, drobne błędy edytorskie, a także nieścisłości. Wszystkie uwagi przekazałem bezpośrednio Doktorantowi, a niektóre z nich przytaczam poniżej.

1. W całej pracy przy podawaniu jednostek oraz składów chemicznych stosowane są bardzo często przecinki zamiast kropek. W krajach anglosaskich separatorem dziesiętnym jest kropka.
2. Str. 2. „2.1. Synthesis of Al-Cu-Fe quasicrystalline phase...”, „2.3. (...) Al-Cu-Fe quasicrystals”. Autor stosuje często uproszczenia w nazewnictwie, np. kwazikrystaliczna faza Al-Cu-Fe, czy kwazikryształ Al-Cu-Fe. Zapis Al-Cu-Fe jest błędny i dotyczy układu, a nie fazy.
3. Str. 30. Odwołanie do rys. 2.6 w tekście pracy powinno być przed rysunkiem, a nie za rysunkiem.

4. Str. 49. Autor podaje średnią wielkość cząstek proszków równą ok. 20  $\mu\text{m}$ . Z rys. 5.2c (str. 50) wynika jednak, że cząstki proszków miały wielkość znacznie mniejszą od 20  $\mu\text{m}$ .
5. Str. 52, rys. 5.5. Brak zachowania kolejności rysunków wg alfabetu a, b, c, d.
6. Str. 58 - rys. 5.11; str. 70 - rys. 5.26. Autor przedstawia obrazy SEM dużych cząstek tylko przy stosunkowo dużych powiększeniach. Z przedstawionych rysunków, na których jest widoczne zaledwie kilka cząstek trudno jest oszacować ich średnią wielkość. W przypadku tych rysunków, ale także wielu innych rysunków przedstawionych w pracy odnoszących się do morfologii i wielkości cząstek proszków, znacznie lepiej byłoby udokumentować wyniki badań stosując do obserwacji proszków za pomocą SEM dużo mniejsze powiększenia lub wykonać obserwacje proszków za pomocą mikroskopu świetlnego.
7. Str. 62. Pomiar twardości cząstek proszków o różnej wielkości zatopionych w żywicy epoksydowej może być obarczony dużym błędem. Przy wartości średniej mikrotwardości powinny być zatem podane odchylenia standardowe.
8. W pracy spotyka się skróty myślowe i błędy stylistyczne, np. str. 63 „In the Figure 5.18 comparison of annealing temperature is shown”. Raczej na rysunku tym przedstawione są dyfraktogramy elektronowe proszków, proszku wyjściowego bezpośrednio po mieleniu i proszków wyżarzonych w różnych temperaturach.  
np. str. 63 „the intensities of the phases”. Raczej powinno być intensywność pików rentgenowskich.
9. Str. 67. Autor podaje nieprecyzyjnie stosowane czasy mielenia: w zakresie 3-10 godzin. Lepiej byłoby podać trzy czasy mielenia, które były stosowane: 3, 6 i 10 godzin.
10. Str. 71-72 - rys. 5.27, rys. 5.28. Wyniki pomiarów twardości odnoszą się do próbek spiekanych w różnym czasie, czy też przy różnych temperaturach. Linie na tych rysunkach powinny być zatem przerywane, a nie ciągłe.
11. Rys. 5.27 jest na stronie 71, a podpis tego rysunku jest na stronie 72.
12. Str. 73. Powołując się na rys. 5.30a, 5.30b, zamieszczone na str. 75, Autor pisze, że rozmieszczenie cząstek umacniających w osnowie jest jednorodne. Na rysunkach tych widać natomiast liczne aglomeraty cząstek, jak również stosunkowo duże obszary osnowy, w których cząstek nie ma. Przy badaniach jednorodności mikrostruktury kompozytów także w tym przypadku wskazane jest stosowanie do obserwacji mniejszych powiększeń.
13. Str. 79, rys. 5.36b. Brak wskaźnikowania dyfraktogramu elektronowego.
14. Str. 85, rys. 5.45. „The matrix particles have approximately size 50  $\mu\text{m}$ , while reinforcement particles have several  $\mu\text{m}$ .” Wielkość ziaren osnowy i cząstek umacniających jest podana raczej nieprawidłowo. Z rysunków wynika, że cząstki mają średnicę do 50  $\mu\text{m}$ , a cząstki umacniające mają średnicę do kilkunastu  $\mu\text{m}$ .
15. Skrót od Energy Dispersive X-ray Spectroscopy jest stosowany w pracy w dwóch formach EDS (np. str. 77) i EDX (str. 86).
16. Str. 89. Na rys. 5.49 brak krzywej ściskania dla stopu aluminium 6061.

17. Str. 95, 96. Z rys. 6.6 i opisu na str. 96 wynika, że próbki nie były wygrzewane w temperaturze od 600 do 800°C jak podaje Autor, a w temperaturze 600°C i 800°C.
18. Str. 98. Tabela 6.1. Brak odchyleń standardowych. Brak informacji ile próbek było badanych w próbie ściskania i twardości?
19. Strona edytorska pracy: Niektóre rozdziały pracy i zawarte w nich rysunki, czy Tabele są niewłaściwie sformatowane. W treści pracy w środku rozdziałów Autor pozostawił puste miejsca na stronach 11, 48, 53, 57, 58, 61, 65, 74, 91, 95.

Uwagi o charakterze dyskusyjnym wymagające dodatkowych komentarzy:

1. Faza (i) wykazuje symetrię charakterystyczną dla ikosaedru, który ma sześć osi 5-krotnych, dziesięć osi 3-krotnych, piętnaście osi 2-krotnych, jak również piętnaście płaszczyzn symetrii. Wśród materiałów kwazikrystalicznych, kwazikryształy ikosaedryczne (trójwymiarowe) wykazują kwaziperiodyczność we wszystkich trzech wymiarach. Pozostałe kwazikryształy – pentagonalne, oktagonalne, dekadagonalne i dodekadagonalne – wykazują kwaziperiodyczność w dwóch kierunkach, w płaszczyźnie kwaziperiodycznej i periodyczność w jednym kierunku. W pracy przedstawiono jeden dyfraktogram elektronowy (rys. 5.43f, str. 84) wykazujący 5-krotną symetrię, który opisano jako pochodzący od fazy i. Czy wykonywano dodatkowe badania za pomocą dyfrakcji elektronów potwierdzające, że jest to faza ikosaedryczna, a nie pentagonalna? Czy dyfraktogramy elektronowe od tej fazy wykazują także symetrię 3 i 2 krotną? Dlaczego nie dokonano wskaźnikowania dyfraktogramu elektronowego przedstawionego na rys. 5.43f, str. 84?
2. W mikrostrukturze wytworzonych materiałów kompozytowych często widoczne są liczne aglomeraty cząstek umacniających. Czy podjęto próby wytworzenia kompozytów o jednorodnej mikrostrukturze, w której cząstki umacniające nie tworzą aglomeratów i są równomiernie rozmieszczone w metalowej osnowie?

**Wyszczególnione powyżej drobne niedociągnięcia oraz uwagi o charakterze dyskusyjnym nie umniejszają wartościom merytorycznym pracy i nie mają większego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy. W podsumowaniu recenzji we wniosku końcowym stwierdzam, że praca zawiera istotne wyniki badań i wnosi nowe informacje do wiedzy dotyczącej wytwarzania cząstek kwazikrystalicznych i kompozytów metalowych na osnowie aluminium umacnianych cząstkami kwazikrystalicznymi. Mgr inż. Mikołaj Mitka wykazał się umiejętnościami realizacji prac eksperymentalnych prowadzących do opracowania nowych materiałów oraz stosowania w badaniach różnych technik badawczych do oceny mikrostruktury i właściwości mechanicznych.**

W mojej ocenie rozprawa doktorska mgr inż. Mikołaja Mitki pt. „Development of quasicrystalline Al-Cu-Fe phase formation by mechanical alloying as reinforcement in composites and their characterization” **spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk o przyjęcie rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie Pana mgr inż. Mikołaja Mitkę do publicznej obrony.**

Tomasz Moskalewicz