



dr hab. inż. Anna Janina Dolata, prof. PŚ
Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Katedra Technologii Materiałowych

Katowice, 2024-12-17

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. **Pauliny Piotrkievicz**
pt. „**Kształtowanie mikrostruktury i właściwości kompozytów Al_2O_3 -Cu poprzez dobór procesu technologicznego oraz dodatek drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr)**”.

Praca przedstawiona do publicznej dyskusji Radzie Naukowej
Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej
Promotor: prof. dr hab. inż. Waldemar Kaszuwara
Promotor pomocniczy: dr inż. Justyna Zygmuntowicz

Podstawa opracowania:

Recenzję opracowano na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej Pani prof. dr hab. inż. Małgorzaty Lewandowskiej, na podstawie uchwały Rady Dyscypliny z dnia 20 września 2024 roku (pismo z dnia 15 października 2024 roku).

I. Krótka ocena problematyki badawczej

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Piotrkievicz, zrealizowana pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Waldemara Kaszuwary, dotyczy istotnych zagadnień związanych z odpowiednim doбором parametrów materiałowo-technologicznych wytwarzania złożonych ceramiczno-metalowych materiałów kompozytowych z wykorzystaniem metod metalurgii proszków. Istota projektowania tych nowoczesnych tworzyw konstrukcyjnych polega na wykorzystaniu pożądaných dla danej aplikacji właściwości łączonych komponentów z równoczesną eliminacją ich wad. Główną ideą łączenia twardej i słabo odkształcalnej ceramiki zarówno tlenkowej, jak i węglkowej z komponentami metalowymi wykazującymi zdecydowanie większą plastyczność jest ograniczenie jej skłonności do kruchej pęknięcia i niekontrolowanego procesu zniszczenia. Z kolei jednym z kluczowych problemów technologicznych większości układów ceramiczno-metalowych jest brak zwilżalności powierzchni materiałów ceramicznych przez ciekły metal. Powyższe aspekty



stanowią trzon ocenianej rozprawy, a wyniki uzyskane w toku realizacji prac badawczo - eksperymentalnych są bardzo obiecujące.

Autorka pracy, bazując na układzie tlenek aluminium - miedź (Al_2O_3-Cu) zbadała wpływ dodatków niklu (Ni) oraz chromu (Cr) wprowadzanych do fazy metalowej na stopień zagęszczenia, strukturę i właściwości fizyko-mechaniczne otrzymanych trójskładnikowych kompozytów. Tematyka rozprawy wpisuje się w aktualne kierunki prac badawczych w zakresie wytwarzania, kształtowania struktury i właściwości hybrydowych materiałów kompozytowych, w których kluczowym jest zarówno zrozumienie, jak i opis synergicznego oddziaływania łączonych komponentów. Określenie korelacji pomiędzy parametrami wytrzymałościowymi a parametrami strukturalnymi i technologicznymi, stanowiące istotę ocenianego opracowania, jest kluczowe z punktu widzenia projektowania nowych materiałów kompozytowych.

Uważam, że **problematyka naukowo-badawcza podjęta w rozprawie doktorskiej** przez mgr inż. Paulinę Piotrkiewicz **spełnia cechy nowości naukowej. Wybór tematyki rozprawy znajduje uzasadnienie zarówno w kontekście kontynuacji prac od lat prowadzonych na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, jak i stanu aktualnej wiedzy na temat metod i technik wytwarzania ceramiczno-metalowych materiałów kompozytowych.** Należy podkreślić, że badania zrealizowane w ramach opiniowanej pracy w pełni wpisują się w założenia i zakres dyscypliny „inżynieria materiałowa”.

II. Ocena formalna rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa ma charakter eksperymentalno-badawczy, została napisana w języku polskim w typowej formie dla tego rodzaju opracowań. Praca jest bardzo obszerna i liczy łącznie 245 stron, w tym streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz używanych skrótów i symboli, spis treści oraz bibliografię opartą na 143 pozycjach (str. 238-245). W większości są to artykuły naukowe pochodzące z ostatniej dekady. **Przytoczony stan zagadnienia jest aktualny i został dobrze rozpoznany** przez mgr inż. Paulinę Piotrkiewicz. **Należy jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie pozycje literaturowe są zgodne z tematyką rozprawy.**

Doktorantka, przyjmując klasyczny układ pracy wyodrębniła w niej 5 głównych rozdziałów z podziałem na część literaturową (rozdział 1, str. 11-44), cel i zakres pracy (rozdział 2, str. 45), część doświadczalną (rozdział 3, str. 46-221) oraz podsumowanie (rozdział 4, str. 222-234) i wnioski (rozdział 5, str. 235-237). Dominujący w swojej objętości rozdział 3 (część doświadczalna) zawiera szczegółowe opisy zastosowanych metod badawczych i przyjętej metodyki badawczej, a także wyniki badań wraz z ich obszerną analizą. Między rozdziałami zachowano bardzo dobre proporcje, ten zasadniczy eksperymentalno-badawczy obejmuje około 80%. **Należy podkreślić bardzo dobry poziom edycyjny opracowania zarówno od strony przygotowania tekstu, jak i szaty graficznej. Zamieszczone poniżej uwagi oraz błędy interpunkcyjne i językowe, w tym stosowana przez Doktorantkę liczba mnoga w odniesieniu do temperatury, nie wpływają na mój bardzo pozytywny odbiór całej pracy.**



Uwagi, dotyczące części edycyjnej pracy:

- 1) wybrane błędy stylistyczne/interpunkcyjne/literówki, np.: str. 5 – jest: „Metoda wytwarzania, temperaturą procesu ...”, powinno być: „Metoda wytwarzania, temperatura procesu...”; str. 18 - jest „Niska, nieprzekraczającą...”, powinno być: „Niska, nieprzekraczająca...”; str. 21 - jest: „...za występowania zjawiska...”, powinno być: „...za występowanie zjawiska...”; str. 22 – jest: „...możliwość wykorzystanie...”, powinno być: „...możliwość wykorzystania...”; str. 26 – jest: „...między ceramiczną osnową, a miedzią...”, powinno być: „między ceramiczną osnową a miedzią ...”; str. 37 – jest: „...możliwe jest obniżenia temperatury...”, powinno być: „...możliwe jest obniżenie temperatury...”; str. 45 – jest: „...obejmująca...”, powinno być: „...obejmującą...”; str. 116 – jest: „...Al₂O₃-Cu-Ni”, powinno być: „...Al₂O₃-Cu-Ni...”; str. 118 – jest: „W próbkach w układu...”, powinno być: „W próbkach z układu...”; str. 143 – jest: „...były zróżnicowanie...”, powinno być: „...były zróżnicowane...”, str. 190 – jest: „Wytrzymałość ściskanej próbki, rosta...”, powinno być: „Wytrzymałość ściskanej próbki rosta...”, itd.;
- 2) w miejsce liczby mnogiej w odniesieniu do „temperatury” byłoby wskazane zastosowanie wyrażen takich jak: „zakresy temperatury” czy „wartość temperatury”, itd.;
- 3) w pracy zauważalne jest zamienne stosowanie pojęć, tj.: mieszanina proszków/mieszanka proszków; uważam, że właściwym terminem w opisie i charakterystyce materiałów inżynierskich jest pojęcie mieszaniny proszków.

III. Ocena merytoryczna rozprawy

Mgr inż. Paulina Piotrkiewicz w części doświadczalnej swojej rozprawy doktorskiej skoncentrowała się na charakterystyce procesu wytwarzania ceramiczno-metalowych kompozytów trójskładnikowych, takich Al₂O₃-Cu-Ni oraz Al₂O₃-Cu-Cr w oparciu o dwie metody, prasowanie jednoosiowe w połączeniu ze spiekaniem swobodnym oraz spiekanie impulsowo-plazmowe. Doktorantka przyjęła poprawną metodykę realizacji prac badawczych, w której wydzieliła III konsekwentnie realizowane i szczegółowo opisane w pracy etapy uwzględniające postać materiałów.

Warunki i założenia związane z etapową realizacją prac eksperymentalno-badawczych zostały dobrane na podstawie syntetycznego przeglądu literatury (rozdział 1), który bardzo dobrze wprowadza czytelnika w aktualny stan wiedzy w zakresie rozwoju metod wytwarzania, kształtowania struktury i właściwości oraz potencjału aplikacyjnego kompozytów na osnowie tlenku aluminium zbrojonych miedzią. **Solidna analiza wyników dotychczasowych badań, w tym rezultatów prac własnych, świadczy o bardzo dobrej orientacji Autorki rozprawy w podjętej tematyce. Zidentyfikowane przez Doktorantkę problemy technologiczne, związane głównie z brakiem zwilżalności w układzie Al₂O₃ - ciekła Cu oraz jej migracji i skłonności do tworzenia aglomeratów, stały się motywacją do sformułowania tezy, dały również dobrą podstawę do przyjęcia ambitnego celu i zakresu prac badawczo – eksperymentalnych (rozdział 2).**



Mgr inż. Paulina Piotrkiewicz w **tezie pracy założyła**, że „wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego wraz z odpowiednio dobranym rodzajem i przebiegiem procesu technologicznego umożliwi wytworzenie kompozytu $Al_2O_3-Cu-Me$ o wysokim zagęszczeniu, strukturze zapewniającej lepsze właściwości użytkowe (odporność na pękanie) i technologiczne (ograniczenie ubytku miedzi w trakcie procesu wytwarzania).” Dla weryfikacji tak sformułowanej tezy **jako główny cel przyjęła** „określenie możliwości wytworzenia kompozytów trójskładnikowych z układu $Al_2O_3-Cu-Me$ (gdzie Me to Ni lub Cr) o wysokim zagęszczeniu oraz scharakteryzowanie mechanizmów oddziaływania dodatkowego składnika metalicznego na strukturę i wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne kompozytu w powiązaniu z zastosowanym procesem wytwarzania”. Dla realizacji celu badawczego Doktorantka **poprawnie zdefiniowała zakres pracy, zgodnie z którym wykonała szereg badań, eksperymentów i analiz uzyskując cenne wyniki zarówno o charakterze poznawczym, jak i praktycznym.**

Część doświadczalną pracy (rozdział 3) Autorka rozpoczęła od szczegółowych opisów zastosowanych metod, technik i narzędzi badawczych (podrozdział 3.1) oraz metodyki realizacji prac badawczych (podrozdział 3.2), które wykorzystwała do charakterystyki struktury i wybranych właściwości proszków wyjściowych, przygotowanych mieszanin proszkowych oraz wytworzonych z nich spieków kompozytowych. Zamieszczony w tej części pracy schemat przyjętej metodyki (podrozdział 3.2, str. 70, rys. 12) z podziałem na trzy kluczowe etapy jest niezwykle pomocny z punktu widzenia lektury tak rozbudowanej w swojej objętości rozprawy, wprowadza także do kolejnych omawianych aspektów i założeń w zakresie doboru parametrów dla zastosowanych procesów i technik wytwarzania.

Cenne dla wartości pracy są wyniki badań własnych oraz ich analiza stanowiące główną część opracowania (podrozdział 3.3). **Należy podkreślić, że rezultaty szeroko prowadzonych badań zostały przez Doktorantkę wnikliwie opisane, prawidłowo zinterpretowane i poddane dyskusji naukowej z zachowaniem przyjętej etapowej metodyki badawczej.** Ten fragment opracowania Autorka rozpoczęła od charakterystyki proszków wyjściowych (tj. Al_2O_3 , Cu , Ni , Cr). Analizie poddała ich morfologię, gęstość rzeczywistą, powierzchnię właściwą, skład fazowy oraz rozkład wielkości cząstek. Następnie przedstawiła wyniki badań gęstości i składu fazowego wytworzonych mieszanin proszkowych zarówno dwuskładnikowych stanowiących układ odniesienia (Al_2O_3-Cu), jak i trójskładnikowych z dodatkiem Ni ($Al_2O_3-Cu-Ni$) lub Cr ($Al_2O_3-Cu-Cr$). Omówiła efekty obserwowane podczas ich wstępnego spiekania oraz wyniki przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej (TG/DTG/DTA) połączonej ze spektrometrią masową (MS) w aspekcie zastosowanych udziałów objętościowych fazy metalicznej w badanych układach, odpowiednio 2,5% i 10%. Doktorantka przedstawiła również wyniki pomiarów wartości kąta zwilżania w układach $Cu-Ni/Al_2O_3$ oraz $Cu-Cr/Al_2O_3$. Analiza uzyskanych danych w zakresie zmiany masy i kinetyki reakcji chemicznych w badanych układach dały podstawę doboru warunków i parametrów technologicznych wytwarzania spieków kompozytowych z zastosowaniem dwóch wybranych metod, tj. prasowania jednoosiowego w połączeniu ze spiekaniem swobodnym oraz spiekania impulsowo-



plazmowego (PPS). Ostatnim, kluczowym elementem tej części rozprawy jest przedstawiona przez Doktorantkę obszerna charakterystyka wytworzonych spieków kompozytowych (podrozdział 3.3.4) prowadzona zarówno pod kątem oceny ich makro- i mikrostruktury celem określenia jednorodności rozmieszczenia komponentów, charakteru ich połączenia, składu fazowego i/lub identyfikacji potencjalnych zmian strukturalnych zachodzących pod wpływem temperatury, jak i pod kątem oceny właściwości fizycznych i mechanicznych (m.in. twardość, odporność na kruche pękanie, wytrzymałość na ściskanie) otrzymanych kształtek kompozytowych w zależności od przyjętych parametrów technologicznych procesu ich formowania oraz rodzaju i udziału objętościowego fazy metalicznej.

Dużym atutem opracowania jest rozdział 4, w którym Autorka syntetycznie podsumowała główne założenia, cel i zakres pracy, omówiła także istotne wyniki badań własnych na podstawie których sformułowała 15 szczegółowych wniosków zamieszczonych w ostatnim 5 rozdziale recenzowanej rozprawy.

W mojej ocenie cały układ pracy jest poprawny. Na szczególną uwagę zasługują staranność prowadzonych przez Doktorantkę pomiarów oraz konsekwencja w realizacji, omawianiu i analizowaniu uzyskanych wyników.

Odnosząc się do oceny merytorycznej rozprawy pragnę podkreślić, że przedstawiony materiał technologiczno-badawczy stanowi ciąg przyczynowo skutkowy prowadzący do osiągnięcia przyjętego celu pracy i potwierdzenia tezy pracy, tym samym spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Mgr inż. Paulina Piotrkiewicz wykazała się zarówno dobrą znajomością stosowanych technik badawczych, jak i umiejętnością planowania badań oraz interpretacji uzyskanych rezultatów. Praca jest spójna, przemyślana i jako całość stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Pytania i zagadnienia do dyskusji w czasie obrony.

1. W pracach eksperymentalnych dotyczących wytwarzania mieszanin proszkowych i kompozytów w układzie Al_2O_3-Cu zastosowano dwa udziały objętościowe fazy metalicznej w ceramicznej osnowie, odpowiednio 2,5% i 10%. Proszę Doktorantkę o wyjaśnienie genezy takiego doboru zawartości Cu w osnowie Al_2O_3 w wytwarzanych i badanych materiałach kompozytowych.
2. Przyjęte w pracy zapisy, takie jak „2,5% obj. fazy metalicznej” czy też „10% obj. fazy metalicznej” zarówno dla przygotowanych mieszanin proszkowych, jak i otrzymanych kompozytów dwuskładnikowych w układzie Al_2O_3-Cu nie budzą wątpliwości. Są jednak dyskusyjne w przypadku trójskładnikowych układów tak mieszanin, jak i kompozytów wytwarzanych w układach $Al_2O_3-Cu-Ni$ i $Al_2O_3-Cu-Cr$ (np. str. 88, tabela 8). Zatem proszę Doktorantkę o doprecyzowanie tej kwestii i odpowiedź na pytanie jaki był udział drugiego komponentu metalicznego (tj. Ni i Cr) w układach trójfazowych w stosunku do Cu i/lub do Al_2O_3 ? Pytanie jest uzasadnione w świetle cytowanych poniżej sformułowań zamieszczonych w rozprawie, np.:
a) str. 71 – „...zastosowano tlenek glinu, zaś jako proszki metaliczne użyto miedzi, niklu



i chromu. Odpowiednie dla każdej serii komponenty w odpowiednich proporcjach...”;
b) str. 72 – „Zastosowano dwie różne zawartości fazy metalicznej 2,5% obj. oraz 10% obj. W przypadku próbek z układów trójskładnikowych masy zostały skomponowane w taki sposób, aby udział objętościowy obu komponentów metalicznych był identyczny.”;

3. Proszę Doktorantkę o wyjaśnienie czym kierowała się podczas doboru obciążenia (98 N) w czasie pomiaru twardości badanych spieków? Czy brała Pani pod uwagę wpływ obciążenia na wyniki uzyskane w czasie pomiaru twardości, a tym samym podczas wyznaczania odporności na kruche pękanie spieków kompozytowych?
4. W jakim stopniu badane obszary są reprezentatywne dla całej powierzchni wytworzonych spieków kompozytowych? Pytanie dotyczy głównie badań związanych z oceną ich twardości, odporności na kruche pękanie oraz badań dotyczących oceny struktury i charakteru połączenia pomiędzy komponentami.
5. Czy może Pani wskazać, na podstawie wyników przeprowadzonych badań, kluczowy parametr decydujący o pożądanych (oczekiwanych) właściwościach użytkowych trójskładnikowych spieków kompozytowych z uwzględnieniem każdego z trzech analizowanych etapów ich formowania?

Pytania dyskusyjne mają charakter uzupełniający, nie wpływają na moją wysoką ocenę końcową recenzowanej rozprawy doktorskiej, w której zawarto wiele cennych informacji i wartościowych wyników.

Do najważniejszych osiągnięć Autorki recenzowanej rozprawy doktorskiej zaliczam:

- 1) dokonanie kompleksowej charakterystyki komponentów, mieszanek proszków i wytworzonych spieków kompozytowych w oparciu o zaawansowane metody badawcze, m.in: skaningową mikroskopię elektronową (SEM, EDS), mikroskopię konfokalną, dyfraktometrię rentgenowską (XRD), analizę termiczną (TG/DTG/DTA) zintegrowaną ze spektrometrią masową (MS);
- 2) określenie korelacji pomiędzy parametrami technologicznymi, istotnymi z punktu widzenia możliwości wytwarzania trójskładnikowych spieków kompozytowych o wysokim zagęszczeniu w układach Al_2O_3 -Cu-Ni i Al_2O_3 -Cu-Cr i strukturze zapewniającej lepsze właściwości użytkowe, w tym podwyższoną odporność na kruche pękanie;
- 3) wykazanie, że wprowadzenie drugiego komponentu metalicznego w postaci Ni lub Cr do układu Al_2O_3 -Cu pozwala skutecznie ograniczyć problem związany z migracją ciekłej miedzi w trakcie procesu spiekania oraz wyjaśnienie mechanizmów oddziaływania tych składników w powiązaniu z procesem wytwarzania, strukturą i właściwościami otrzymanych kompozytów.



IV. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podsumowując stwierdzam, że **rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Piotrkiewicz jest dobrze ulokowana w obecnym stanie wiedzy i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Jej mocną stroną jest także część o charakterze technologicznym.** Autorka pracy wykazała, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną w zakresie technologii wytwarzania ceramiczno-metalowych materiałów kompozytowych oraz charakterystyki ich struktury i właściwości. Poprawnie zaplanowała i przeprowadziła komplementarne badania, a ich wyniki przedstawiła w recenzowanej rozprawie oraz w pracach opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych z zakresu inżynierii materiałowej. Tym samym dowiodła, że potrafi samodzielnie planować i prowadzić prace badawcze.

We wnioskach końcowych stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Piotrkiewicz pt.: „Kształtowanie mikrostruktury i właściwości kompozytów Al_2O_3 -Cu poprzez dobór procesu technologicznego oraz dodatek drugiego komponentu metalicznego (Ni lub Cr)”, zrealizowana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Waldemara Kaszuwary, spełnia wszystkie wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim zawarte w stosownej ustawie. Wnioskuje zatem o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Jednocześnie biorąc pod uwagę dotychczasowy dorobek Doktorantki, kompleksowo zrealizowane badania i wysoki poziom merytoryczny rozprawy, wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej o jej wyróżnienie.