

Warszawa, 29.07.2019 r.

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

1.08.2019

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Mateusza Sopaty**

pt. „**Wytwarzanie i właściwości nanokrystalicznych stopów i kompozytów na bazie tantalu**”

Ocena formalna i uwagi ogólne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska ma postać zbioru siedmiu artykułów naukowych wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji, opatrzonego liczącym 26 stron przewodnikiem (komentarzem). Przypomnieć należy, że taką formę w odniesieniu do rozpraw doktorskich dopuszczają przepisy prawa - Ustawa z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789) oraz Rozporządzenie MNiSzW z 26.09.2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z 2016 r. poz. 1586 i z 2017 r. poz.271).

Publikacje pochodzą z lat 2017 – 2019, Doktorant jest pierwszym autorem w trzech pracach. W skład cyklu wchodzi 4 prace opublikowane w czasopiśmie posiadającym tzw. *impact factor IF* i 3 – bez *IF*, w materiałach konferencyjnych i czasopiśmie krajowym. Z załączonych oświadczeń współautorów wynika, że udział Doktoranta zarówno w przeprowadzonych badaniach jak i publikacjach był wiodący.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy opracowania procesu wytwarzania i zbadania właściwości litych ultradrobnoziarnistych/nanokrystalicznych stopów i kompozytów na osnowie tantalu. Praca koncentruje się na badaniach eksperymentalnych związanych z określeniem optymalnego składu chemicznego i fazowego badanych stopów i kompozytów w celu uzyskania najlepszych właściwości mechanicznych i odporności na korozję elektrochemiczną. W świetle obecnego stanu

zagadnienia tematykę rozprawy uznać należy za niezwykle aktualną i lokującą się w zakresie nowoczesnej inżynierii materiałowej. W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania nad nowymi materiałami trudnotopliwymi (tzw. refractory materials) w aspekcie zastosowań w wielu obszarach, np. w przemyśle chemicznym, lotniczym czy też elektronicznym.

Jedną z możliwych dróg badawczych jest wytwarzanie stopów na osnowie tantalu poprzez dodanie do niego innych wysokotopliwych pierwiastków, albo też tworzenie kompozytów metaliczno – ceramicznych. Takie rozwiązanie może przynieść poprawę właściwości badanych materiałów, przy jednoczesnym obniżeniu ich ceny. Dodatkowo polepszenie wybranych właściwości stopów może wynikać z ich nanokrystalicznej struktury.

Celem pracy Pana mgr inż. Mateusza Sopaty było wytworzenia i zbadanie wybranych właściwości ultradrobnoziarnistych/nanokrystalicznych stopów i kompozytów na osnowie tantalu. W ramach pracy Doktorant badał stopy tantalu z dodatkiem Nb, Mo lub W (od 5 do 40 % wag.) oraz kompozyty z analogiczną zawartością fazy ceramicznej (TaC, ZrO₂ lub Y₂O₃). Wątek kompozytowy zasługuje na uwagę, bowiem niewiele jest prac na ten temat.

Dla realizacji celu pracy Doktorant zaplanował i przeprowadził bogaty program badawczy, który obejmował wytworzenie stopów i kompozytów metodą mechanicznej syntezy połączonej z prasowaniem proszków na gorąco przy użyciu prasy wyposażonej w moduł nagrzewania impulsowo-plazmowego (PPS). Zbadał strukturę, morfologię, właściwości mechaniczne, odporność korozyjną i stabilność temperaturową wytworzonych materiałów. Określenie celu i zakresu badań pozwoliło Doktorantowi na sformułowanie następującej tezy pracy:

Proces mechanicznej syntezy umożliwia wytworzenie nanokrystalicznych/ultradrobnoziarnistych stopów i kompozytów na bazie tantalu. Wprowadzenie dodatków stopowych oraz kompozytowych do tantalu w połączeniu z rozdrobnieniem mikrostruktury prowadzi do polepszenia właściwości fizykochemicznych w porównaniu z mikrokrystalicznym tantalem.

Ocena tekstu przewodnika po publikacjach

Sporządzony przez Doktoranta liczący 26 stron komentarz do publikacji jest zwięzłym opisem uzyskanych wyników.

We wstępie Autor scharakteryzował badane materiały, następnie sformułował cel i zakres pracy oraz przedstawił tezę. W kolejnych podrozdziałach Doktorant krótko (aczkolwiek w sposób wystarczający) opisał dobór materiałów i proces ich wytwarzania. Na koniec przedstawił wyniki uzyskane w toku realizacji badań, z podziałem na strukturę/mikrostrukturę, właściwości mechaniczne, odporność na korozję i stabilność temperaturową. Całość kończy się podsumowaniem z wnioskami. Dało to wystarczający obraz przeprowadzonych przez Doktoranta prac.

Tekst jest napisany na ogół jasno i czytelnie, strona graficzna nie budzi zastrzeżeń. Niemniej recenzent zwrócił uwagę na wiele nieprecyzyjnych sformułowań czy też tzw. „skrótów myślowe”:

- „...publikacje dotyczą wytwarzania i analizy nanokrystalicznych stopów...” – analizy czego (struktury, właściwości)?
- „...stopy wytworzono stosując mechaniczną syntezę...” – raczej stosując metodę/technikę mechanicznej syntezy
- „...podczas mechanicznej syntezy powstają roztwory stałe...” – chyba stopy o strukturze roztworów stałych
- „...termograwimetria wykazała, że ..” – raczej badania termograwimetryczne wykazały, że ..
- „...mechaniczna synteza zależy od trzech głównych parametrów...” – chyba przebieg procesu albo finalna struktura wytworzonych stopów zależą od ...

Inne uwagi recenzenta:

- cytowana literatura dotycząca generalnie metody mechanicznej syntezy i możliwości jakie oferuje w zakresie wytwarzania różnych materiałów powinna raczej zawierać ogólne prace przeglądowe (np. Suryanarayana), a nie przyczynkowe artykuły czy też prace własne
- przy opisie zastosowanego młynka typu shaker podano jako parametr 875 obr/min; to nie jest młynek obrotowy, zapewne chodzi o częstotliwość (w artykułach anglojęzycznych Autor używa terminu „frequency”)
- wyniki pomiarów twardości powyżej 100 jednostek podaje się z dokładnością do jedności.

Ocena merytoryczna uzyskanych wyników

Wyniki uzyskane przez Doktoranta w trakcie realizacji założonego programu badawczego i opublikowane w cyklu publikacji z merytorycznego punktu widzenia należy ocenić bardzo pozytywnie. Doktorant opanował technikę mechanicznej syntezy, która jak wiemy z licznych prac, wykazuje wielkie zróżnicowanie, zarówno pod względem czynników kinetycznych, jak i termodynamicznych. Następnie Autor dobrał parametry procesu spiekania w celu uzyskania litych próbek. W kolejnym etapie przeprowadzone zostały bardzo staranne badania struktury i właściwości badanych stopów i kompozytów z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej, transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych, metody nanoindentacji, pomiaru krzywych polaryzacji i krzywych termogravimetrycznych. Cenną częścią pracy są wyniki badań mechanicznych. Doktorant zidentyfikował różne mechanizmy umocnienia badanych materiałów, począwszy od rozdrobnienia mikrostruktury do poziomu nanokrystalicznego, przez umocnienie roztworowe, po umocnienie fazą ceramiczną w przypadku kompozytów.

Zaprezentowany w rozprawie doktorskiej mgr inż. Mateusza Sopaty zestaw wyników daje wyczerpujący opis metody otrzymywania i badania właściwości nanokrystalicznych/ultradrobnoziarnistych stopów i kompozytów na osnowie tantalu. W toku realizacji badań Doktorant w pełni zrealizował cele pracy i udowodnił słuszność postawionej tezy. Doktorant wykazał się umiejętnością zastosowania różnych metod i technik badawczych, które pozwoliły w sposób właściwy zrealizować cel pracy.

Do najważniejszych osiągnięć zaliczyć można następujące stwierdzenia Doktoranta:

- wykorzystanie połączenia procesów mechanicznej syntezy i spiekania impulsowego pozwoliło na uzyskanie materiałów ultradrobnoziarnistych o właściwościach lepszych niż dla mikrokrystalicznego tantalu,
- prawie we wszystkich badanych stopach i kompozytach uzyskano wielkość ziarna poniżej 100 nm,
- dodatek Nb, Mo lub W, a także fazy ceramicznej, polepsza zarówno właściwości mechaniczne jak i odporność korozyjną stopów/kompozytów.

Uwagi, pytania i komentarze (częściowo dotyczą także artykułów, aczkolwiek recenzent zdaje sobie sprawę, że artykuły przeszły proces recenzowania przed opublikowaniem)

1. Ani w przewodniku po publikacjach ani w artykułach będących podstawą oceny, nie podano metody pomiaru gęstości spieków;
2. Zarówno w przewodniku po publikacjach, jak i w samych publikacjach nie podano metody pomiaru parametru sieci (artykuł nr 1 i 4); na rys. brak podanego zakresu błędu pomiarowego;
3. Czy rzeczywiście nanokrystaliczny tantal wykazuje się tak dużą reaktywnością przy spiekaniu, że tworzą się węgliki, borki i tlenki tantalu? W przypadku mikrokystalicznego tantalu poddanego spiekaniu w tych samych warunkach nie zanotowano żadnej z w/w faz. Czy zapis dyfrakcyjny robiony był z powierzchni próbki czy z przekroju?
4. Wielkość krystalitów zsyntetyzowanych materiałów nanokrystalicznych obliczana była przez Doktoranta metodą Scherrera. Metoda ta nie uwzględnia wpływu odkształceń sieciowych na poszerzenie linii dyfrakcyjnych. W rezultacie, zakładając że całe poszerzenie wynika z rozdrobnienia mikrostruktury, uzyskuje się wielkości krystalitów znacznie mniejsze niż te wynikające np. z obserwacji elektronomikroskopowych. Czy nie można było zatem zastosować np. metody Williamsona-Halla, tak jak w artykule nr. 6? Na zapisach dyfrakcyjnych zarówno proszków po mechanicznej syntezie jak i spieków, są przynajmniej 4 linie dyfrakcyjne od roztworu stałego na osnowie tantalu, nadające się do analizy. Kwestia ta wydaje się istotna szczególnie w świetle wyniku zaprezentowanego na rys. 2 w pracy nr 6. Po konsolidacji wielkość krystalitów roztworu stałego na osnowie tantalu wzrosła z ok. 8 do 86 nm (zachowanie typowe), przy jednoczesnym wzroście odkształceń sieciowych z poziomu praktycznie zerowego po MS (!) do poziomu ok. 0.7%.
5. Co jest przyczyną, zdaniem Doktoranta, słabszego wpływu niobu na poprawę właściwości (mechanicznych, odporności na korozję) stopów niż molibdenu i wolframu?
6. Która z badanych grup materiałów – nanokrystaliczne stopy o strukturze roztworu stałego na osnowie tantalu czy nanokrystaliczne kompozyty

metaliczno-ceramiczne - wydaje się bardziej perspektywiczna, zarówno z punktu widzenia procesu wytwarzania jak i uzyskanych właściwości?

Ocena końcowa

Recenzowaną 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 stopach i kompozytach metaliczno-ceramicznych na osnowie tantalu. 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. Mateusza Sopotę spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

