

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Zielińskiej pt.
Heat Resistance of SiC/SiC Ceramic Composites

Wybór tematu badań

Rozwój nowoczesnych technologii opiera się w dużej mierze na stosowaniu innowacyjnych materiałów posiadających specyficzne, a nierzadko unikalne cechy. Do takich tworzyw należy zaliczyć węglík krzemu, który charakteryzuje się bardzo wysoką twardością, odpornością na ścieranie wielokrotnie wyższą od metali, wytrzymałością mechaniczną warunkach znacznego obciążenia cieplnego oraz wysoką odpornością na utlenianie w wysokich temperaturach. Polikryształy z SiC oraz kompozyty na jego bazie są produkowane od kilku dziesięcioleci i jak na razie są nie do zastąpienia w obszarach funkcjonalnych i konstrukcyjnych. Stąd pomimo, że SiC nie występuje w postaci złóż kopalnych, to jego synteza oraz produkcja wyrobów stale wzrasta i wynosi obecnie tysiące ton rocznie. Proszki węglika krzemu otrzymywane metodą Achesona na skalę wielko-tonażową, to podstawowy materiał stosowany jako nasyp dla płócien i papierów ściernych oraz jako ścierniwo w pastach polerskich. Dotowane polikryształy tego węglika posiadają charakter półprzewodnikowy i są wykorzystywane w różnego rodzaju sensorach. Podobnie gęste polikryształy wytworzone technologią spiekania swobodnego (PSiC) lub pod ciśnieniem (HPSiC) są stosowane jako wysokowytrzymałe elementy grzejne do pieców oporowych, których zakres pracy jest rzędu 1650°C-1700°C. Doskonałe właściwości trybologiczne i odporność chemiczna predysponują ten materiał do wykorzystania w produkcji dysz do piaskowania, pierścieni uszczelniających, tarcz i klocków hamulcowych, łożysk kulowych, zaworów odcinających, filtrów metalurgicznych itp. Wreszcie reakcyjnie wiązany węglík krzemu (RBSiC) otrzymany przy zastosowaniu technik infiltracji fazą ciekłą lub infiltracji fazą gazową stosuje się na szeroką skalę do konstrukcji wózków załadowniczych i wałków taśmociągu celem transportu wyrobów ceramicznych wewnątrz pieca tunelowego podczas wypału w temperaturach ponad 1350°C.

Węglík krzemu to materiał o wiązaniu kowalencyjnych, który posiada zespół unikalnych cech, które w połączeniu ze sobą spełniają wymagania stawiane nowoczesnym tworzywom w przemyśle lotniczym, wojskowym i kosmicznym. Kompozyt CMC typu SiC-C stosowany jest na powłoki ablacyjne w promach kosmicznych w ramach tzw. TPS (Thermal Protection System). To najbardziej odpowiedzialny kompozyt chroniący przed wstrząsem cieplnym dziób i czołowe płyty skrzydła wahadłowca określane mianem RCC (Reinforced Carbon-Carbon) Composite. W tym wypadku włókna węglowe w wyniku reakcyjnego

wiązania pokrywa się warstwą SiC, która chroni strukturę RCC przed utlenianiem. Śmiało w tym miejscu można napisać, że bez RCC loty wahadłowców byłyby bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Badania nad węglikiem krzemu są nadal aktualne i szeroko komentowane w literaturze, a przede wszystkim istnieje szerokie zapotrzebowanie partnerów przemysłowych na rezultaty tych prac.

W związku z powyższym uważam, że temat badań odnoszący się do kompozytów włóknistych SiC/SiC, którego podjęła się mgr inż. Paulina Zielińska jest aktualny, a uzyskane wyniki eksperymentalne oraz cała rozprawa doktorska stanowi interesujące kompendium wiedzy. Doktorantka wykorzystała możliwości jakie daje współczesna Inżynieria Materiałowa otrzymała nowe dane, które posiadają znaczący potencjał aplikacyjny. Nie mam wątpliwości co do właściwego dobrania tematyki rozprawy doktorskiej.

Cel ogólny i zakres pracy

Pani Paulina Zielińska podjęła się realizacji badań, których ogólnym celem było scharakteryzowanie kompozytu typu CMC wytworzonego przez zewnętrznego partnera przemysłowego tj. COI Ceramics, Inc., San Diego, California, <https://coiceramics.com/>. Realizacja założonego celu była uzgodniona zapewne z tym partnerem we współpracy z Politechniką Rzeszowską, Politechniką Warszawską oraz firmą MTU Aero Engines Polska (MTU). Materiał jest komercyjnie dostępny, posiada swoją nazwę handlową tzn. S200H, Hi-Nicalon i jest stosowany prawdopodobnie w turbinach silników lotniczych. Słowo prawdopodobnie używam, ze względu na brak podania w tekście rozprawy szczegółów zastosowania tego kompozytu. Badania zostały wykonane w ramach doktoratu wdrożeniowego, więc niektóre informacje są poufne i rozumiem, że ze względu na dobro współpracy z partnerem przemysłowym niektóre dane nie zostały ujawnione. Charakter badań jest typowo poznawczy, posiada cechy użytkowe, gdzie nadrzędnym celem było określenie takich cech kompozytu jak: mikrostruktura, morfologia, skład fazowy, porowatość, odporność na pękanie w temperaturach: 980°C i 1100°C, właściwości elastyczne, strata masy przy wygrzewaniu. Ważną częścią badań były pomiary odporności na utlenianie jako ważnego parametru użytkowego, który m.in. limituje okres życia elementów turbiny.

Nie ulega wątpliwości, że Doktorantka w sposób umiejętny potrafiła zaprojektować i przeprowadzić wszystkie pomiary stosując nowoczesną aparaturę będącą na wyposażeniu partnerów naukowych biorących udział w badaniach. Na pochwałę zasługują obserwacje mikrostrukturalne wykonane za pomocą SEM, które w sposób bezpośredni dokumentują zmiany, które zaszły w materiale po określonych testach. Rozprawa charakteryzuje się skromnym zasobem informacji fizykochemicznych, ale posiada cechy doktoratu wdrożeniowego i nie mam wątpliwości, że stanowi cenną pozycję dla partnera przemysłowego.

Po przeczytaniu przedstawionego do recenzji manuskryptu stwierdzam, że jest to dojrzała rozprawa doktorska, której zakres spełnia standardy ogólnie przyjęte dla tego typu prac.

Redakcja i układ rozprawy

Układ pracy podzielono klasycznie na dwie części, z których pierwsza zawiera przegląd literatury, natomiast opis metodologii pomiarowej i wyniki eksperymentalne zostały zawarte w drugiej części. Taki podział pozwolił na gruntowne zorientowanie się recenzentowi w poziomie przygotowania teoretycznego i w umiejętnościach doświadczalnych Kandydatki. W obu przypadkach stwierdzam, że jest on wysoki, a sama praca nacechowana jest znaczną ilością faktów doświadczalnych i cytowań literaturowych.

Manuskrypt zawiera 7 rozdziałów, 163 strony oraz 113 pozycje literaturowe głównie odnoszące się do ostatnich 20 lat. Napisana jest poprawnym językiem naukowym, zwięzłym i zrozumiałym bez używania nadmiernej ilości przymiotników. Rozprawa została zredagowana w języku angielskim starannie, podpisy pod rysunkami i tabelami są jasno sformułowane i dobrze oddają ich treść. Recenzent znalazł parę lapsusów językowych, jak na przykład *str. 72, pierwszy akapit, 8 linia cyt...* "Therefore elemental nitrogen is not visible in the XRD spectrum..", oczywiście Doktorantka miała w tym wypadku na myśli fazę krystaliczną zawierającą azot, a nie azot pierwiastkowy, lub *str. 40* ostatnie zdanie rozdz. 5.2 powinno zawierać informację, że *Element Materials Technology* to firma świadcząca m.in. usługi w zakresie charakteryzacji materiałów jak podaje strona <https://www.element.com/about-element>, a nie technologia, dzięki której badamy procesy pełzania. Ogólnie redakcję i układ pracy oceniam bardzo pozytywnie.

Ocena rozprawy

Część teoretyczna manuskryptu stanowi ok. 1/3 całości rozprawy, natomiast pozostałe 2/3 dotyczy opisu zastosowanych metod eksperymentalnych oraz wyników badań. Rozprawa kończy się dobrze sformułowanymi wnioskami. Wydaje się, że ta proporcja jest odpowiednia dla tego typu prac. Autorka w pierwszej części w sposób dość konsekwentny charakteryzuje węglík krzemu uwzględniając w szczególności metody wytwarzania włókien, kompozytów i pokryć na bazie SiC, jego odporność na utlenianie, pełzanie i zmiany mikrostrukturalne. Choć w przypadku pełzania wysokotemperaturowego brak jest zamieszczenia choć jednej ilustracji obrazującej te zmiany. Informacje są często opatrzone cytowaniem literaturowym, co na pewno podwyższa walory poznawcze manuskryptu i świadczy o odpowiednim przygotowaniu Autorki do przeprowadzenia badań.

Pomimo tego w części literaturowej brak jest głównego rozdziału zawierającego przykłady konkretnych zastosowań kompozytów CMC z włóknami SiC. W tego typu pracach doktorskich z zakresu Inżynierii Materiałowej o charakterze wdrożeniowym, zawsze powinno

się zamieszczać takie przykłady, z podkreśleniem perspektywicznych cech danego tworzywa nawet rezygnując z zamieszczenia innych podrozdziałów. W przeciwnym bowiem wypadku tracimy wdrożeniowy sens przekazu pracy. Jednakże chciałbym podkreślić, że ta uwaga ma charakter polemiczny i według mojej opinii pani Paulina Zielińska wykazała swoją determinację w studiach literaturowych, a część teoretyczna została napisana poprawnie przy użyciu dobrze rozumianych terminów fizykochemicznych.

Część eksperymentalna doktoratu rozpoczyna się rozdziałem 4, w którym poprawnie określono cztery hipotezy badawcze. Dodatkowo zamieszczono aż 9 celów badawczych, określających tak naprawdę szczegółowo charakter prac wykonanych w ramach tego doktoratu. Jest to dobry sposób na przygotowanie czytelnika do zrozumienia dalszej części rozprawy, który w ten sposób może łatwo zrozumieć każdy etap pracy. Następny rozdział 5, zawiera niewystarczający opis materiału użytego do badań. Jednakże rozumiejąc zasady doktoratu wdrożeniowego oraz tajemnice technologiczne firmy *COI Ceramics, Inc.* nie mam uwag odnośnie dość skromnego opisu wytwarzania polikryształów MCM o nazwie handlowej S200H, Hi-Nicalon. Przyjmuję, że zastosowana technika (PIP) infiltracji polimerem z następczą pyrolizą jest efektywną i skuteczną techniką wytwarzania kompozytu zawierającego włókna SiC, heksagonalny azotek boru-BN, matrycę w postaci SiNC oraz dodatek azotku krzemu Si₃N₄. Dalszy opis poszczególnych technik badawczych jest poprawny, szczególnie w tym sensie, że Autorka często powołuje się na normy, według których przeprowadziła poszczególne testy. Podrozdział 5.2.7 pt. „*Research plan*” zamieszczony na stronie nr 47 został ograniczony do jednego zdania oraz jednego rysunku nr 9. Biorąc pod uwagę, że plan badań jest jednym z kluczowych elementów przedstawienia rozprawy, potraktowanie go w ten sposób jest na pewno niewystarczające. Należało rozbudować ten podrozdział oraz wyjaśnić w sposób logiczny tok postępowania badawczego. Uznaję, że jest to jedna ze słabszych stron rozprawy.

Na zdecydowaną pochwałę zasługuje rozdział 6, który jest raportem z badań przeprowadzonych przez Doktorantkę. Dotyczy testów aplikacyjnych połączonych z analizą mikrostrukturalną i morfologiczną. Przedstawiono tutaj konsekwentne badania, realizujące wcześniej założone cele oraz weryfikujące w sposób pozytywny hipotezy badawcze.

Tworząc kompozyty spodziewane jest otrzymanie tworzywa, którego co najmniej jedna cecha jest lepsza od poszczególnych faz składowych. W przeciwnym wypadku mamy tylko uśrednienie własności materiału, które w łatwy sposób można przewidzieć stosując regułę mieszanin. Uszlachetnienie przynajmniej jednej własności kompozytu następuje w wyniku modyfikacji granicy międzyfazowej, która nadaje temu materiałowi charakter innowacyjny. Autorka rozumie ten problem badawczy i poświęca większość swojej pracy analizie granic międzyfazowych rozumianej w aspekcie aplikacyjnym. Na wielu obrazach SEM na przykład rys. 75, 74,... itp. pokazuje rozwarstwienia tych granic mogące powodować dekohezję polikryształu. Rozprawa posiada charakter wdrożeniowy, więc niektóre analizy są dokonane dość pobieżnie i wymagają dalszego sprawdzenia eksperymentalnego, ale pomimo to uważam,

że są wartościowe i bardzo przydatne dla partnera przemysłowego. Niemniej ważne są także analizy mikrostrukturalne rozkładów porowatości i określenie własności konstrukcyjnych badanego tworzywa.

Na podstawie przedstawionego do recenzji manuskryptu stwierdzam, że Doktorantka posiada bardzo dobry warsztat badawczy w obszarze Inżynierii Materiałowej. Potrafi samodzielnie rozwiązywać problemy badawcze, a wartość aplikacyjną rozprawy oceniam bardzo wysoko.

Słabsze strony pracy

Cześć teoretyczna pracy jest bogata w cytowania literaturowe. Druga część wręcz przeciwnie. Rzadko można doszukać się tam cytowań i polemiki z danymi literaturowymi. Szkoda, ponieważ uzyskane przez Doktorantkę rezultaty uważam za bardzo konkurencyjne w stosunku do osiągnięć międzynarodowych i taka polemika mogłaby dodatkowo podnieść walory poznawcze rozprawy. Jednocześnie czytelnik łatwiej zaznajomiłby się z poziomem uzyskanych wyników.

Niniejszym chciałbym wyjaśnić wątpliwości, które nasunęły się recenzentowi podczas czytania manuskryptu:

- 1) Włókna SiC są zazwyczaj kruche, praktycznie nie występuje ich elastyczność. Czy Autorka mogłaby wyjaśnić, w jaki sposób rozwiązano ten problem w pracy badawczej?
- 2) Kompozyty CMC, o których mowa w pracy, zawierają szereg faz tj. BN, Si₃N₄, SiCN, były wygrzewane w wysokich temperaturach dla określenia ich odporności na pękanie i utlenianie. Czy Doktorantka sprawdziła wykresy równowag fazowych występujących w tych układach, celem detekcji niepożądanych możliwych reakcji?
- 3) Na rysunkach 37a) b) c) są zaznaczone błędy pomiarowe, czy to są przedziały ufności, odchylenie standardowe? Skąd taka rozbieżność w zakresie tych błędów?
- 4) W treści pracy jest mowa o azotku krzemu, jego rola w kompozycie nie jest do końca jasna proszę o podanie wyjaśnienia? Proszę także o podanie odmiany krystalograficznej tej fazy czy jest to α -Si₃N₄; czy β - Si₃N₄

Przytoczone uwagi mają charakter dyskusyjny i mają zachęcić do polemiki naukowej. Nie obniżają mojego pozytywnego wrażenia odniesionego po przeczytaniu rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Zielińskiej.

Podsumowanie

Po analizie przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Zielińskiej, jednoznacznie stwierdzam, że spełnia w całej rozciągłości kryteria stawiane przez Ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce Dz.U. 2018 poz. 1668 osobom ubiegającym się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

W związku z tym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Zielińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wysoki poziom naukowy, właściwa interpretacja uzyskanych wyników, szeroki zakres wykonanych prac upoważniają mnie do wystąpienia z wnioskiem o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem
Dariusz Kata