

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej

Polskiej Akademii Nauk

Kraków ul. Reymonta 25

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Dariusza Kołacza pt. „*Wpływ mechanicznej syntezy i konsolidacji plastycznej na właściwości i mikrostrukturę kompozytowych materiałów stykowych Ag-Re*”

Ocena oryginalności problematyki i poprawności założeń badawczych

W początkowej części rozprawy autor zawarł informacje na temat znaczenia i rozwoju badań z zakresu materiałów stykowych obejmujące opracowanie pierwszych kompozytów na podstawie miedzi i srebra z dodatkiem grafitu, poprzez kompozyty nowszej generacji z dodatkiem niklu, lub tlenków metali stosowane aktualnie. Autor omawia też rolę łuku elektrycznego i oporności stykowej na trwałość materiałów stosowanych na styki elektryczne w aspekcie ich szczepiania prowadzone w nad materiałami stykowymi wykonanymi metodami metalurgii proszków. Przedstawione opracowanie świadczy o szerokiej wiedzy autora w zakresie materiałów stykowych i ich degradacji po pracy przy różnych warunkach prądowych.

Z uwagi na zatrudnienie w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach autor w dalszej części omawia prace rozwojowe w Instytucie Metali Nieżelaznych z zakresu materiałów stykowych, gdzie prace nad stykami kompozytowymi z dodatkiem materiałów ceramicznych rozpoczęto już w 1957 roku, a później także nad dodatkami takich metali jak Ni, czy W oraz ich kombinacji z materiałami ceramicznymi. Autor omawia styki elektryczne opracowywane w IMN z dodatkiem renu, zwracając uwagę na ich wysokie właściwości mechaniczne. Pierwsze nieopublikowane prace na ten temat rozpoczęto już w 1883 roku. Później rozpoczęto badania wpływu dodatku renu do spieków na podstawie Ag-W, a także do materiałów na podstawie Ag-Fe i W-Ag50, uzyskując lepsze własności elektroerozyjne. Autor rozpoczął badania styków Ag-Re już w 2010 roku, stosując dodatki od 5 -10 % wag. Re. Materiały wytwarzano metodami metalurgii proszków, tak więc uzyskane doświadczenie autora w tym zakresie pozwoliło na rozpoczęcie niniejszych badań materiałów Ag-Re. Podsumowując można stwierdzić, że dobór materiałów do badań jest odpowiedni, mając na uwadze wpływ renu na zwiększoną odporność na szczepianie styków i niższy ubytek masy oraz produkcję renu w Polsce i możliwość jego zastosowania w kraju do materiałów stykowych. Ponadto, właściwości tych materiałów nie zostały szczegółowo przebadane pod kątem powiązania ich struktury i właściwości. Teza pracy „Badania elektroerozyjne kompozytów Ag-Re wykonanych metodą klasycznej metalurgii proszków wskazały na wzrost ich właściwości w przypadku obniżania ilości renu w

kompozycie oraz, że użycie mechanicznej syntezy, spowoduje dalsze zwiększenie odporności na działanie łuku elektrycznego” ujmuje podstawowe zamierzenia badawcze niniejszej rozprawy.

Ocena merytoryczna rozprawy

Po przedstawieniu celu i tezy pracy autor omawia technologię wytwarzania kompozytów Ag-Re, przy czym inny jest schemat wytwarzania kompozytów Ag-Re10, a inny AgRe1; stosowano np. różne czasy mielenia kulowego, parametrów obróbki cieplnej, sposobu odkształcenia itp., lecz w pracy nie znalazłem uzasadnienia tego wyboru. Podobne technologie wytwarzania pozwoliłyby na porównanie wyników badań pod kątem materiałowym. Trzeba jednak przyznać, że w niniejszej pracy zastosowano nowoczesne metody wytwarzania, z użyciem mechanicznej syntezy, spiekania metodą SPS i odkształcenia unikalną metodą KOBO, odpowiednią dla trudno odkształcalnych materiałów.

W zakresie metodyki badawczej uważam, że zastosowano cały szereg metod, często trudno dostępnych, pozwalających na szczegółową charakterystykę wytworzonych materiałów. I tak badano gęstość nasypową, gęstość pozorną, porowatość całkowitą, powierzchnię właściwą, a także wielkość uziarnienia, czyli wielkość cząstek proszku. Za dobrze dobrane uważam także metody badań strukturalnych takie jak dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna i skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą EDS, oraz metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM z mikroanalizą EDS. W zakresie własności materiałów mierzono przewodnictwo elektryczne, twardość, wytrzymałość na rozciąganie, badanie oporności materiału stykowego na działanie łuku elektrycznego poprzez ubytek masy i zmiany rezystancji zestykowej na unikalnym urządzeniu skonstruowanym w IMN.

Opis badań rozpoczyna szczegółowa charakterystyka proszków srebra i renu użytych do badań z charakterystyką ich czystości i wielkości cząstek przed i po procesie mechanicznej syntezy. W dalszej części autor charakteryzuje zmiany struktury krystalicznej, wielkości krystalitów i naprężeń w kryształach po różnych czasach mielenia dla mieszaniny proszków AgRe10. Określono ilościowo wzrost wielkości cząstek z czasem mielenia aż do 235 μm po czasie 150 h mielenia. W dalszej części przedstawiono badania strukturalne metodą mikroskopii skaningowej i mikroanalizy EDS, z których wynika, że część renu przechodzi do roztworu stałego srebra, a część pozostaje w postaci drobnych cząstek w osnowie srebrnej. Podobne badania zostały wykonane dla materiału AgRe1, przy czym nie wykonano już tak szczegółowych badań zależności od czasu mielenia jak dla kompozytu AgRe10 i oznaczono próbki w niezbyt przejrzysty sposób jako partie 1,2 i 4, dla których stosowano identyczne lub różne czasy mielenia. Tym niemniej uzyskano zbliżone wyniki jak dla kompozytu AgRe10 uzyskując wzrost wielkości cząstek po 30 h mielenia, a także podobne wyniki badań mikroanalizy rentgenowskiej, które dowiodły częściowego rozpuszczania renu w srebrze w wyniku mechanicznej syntezy i niewielkiej ilości pozostałych cząstek w osnowie srebrnej.

W dalszej części autor zamieścił szczegółowe badania własności i struktury kompozytu AgRe10 po procesie prasowania i spiekania. Określono zmiany porowatości, przewodnictwa elektrycznego i twardości w zależności od temperatury spiekania. Zmierzono także własności kompozytów AgRe10 po wyciskaniu i obróbce cieplnej, przy czym obróbka nie przyniosła

wzrostu wytrzymałości. Następnie autor omówił wyniki badań strukturalnych i przedstawił zmiany wielkości krystalitów po wyciskaniu i na różnych etapach wytwarzania, które mieściły się w zakresie 44-62 nm. Wielkości te nie zostały jednak potwierdzone metodą TEM, gdzie wielkość krystalitów wydaje się większa. Mikroanaliza STEM wykazała zgodnie z oczekiwaniami pewną rozpuszczalność żelaza w mielonym proszku i w półwyrobie. Wydaje się, że żelazo gromadzi się raczej w skupiskach renu, lecz brakuje komentarza na ten temat. W następnym rozdziale znajdują się wyniki badań własności mechanicznych i badania strukturalne kompozytu AgRe1. Uzyskano podobne wyniki dla wytrzymałości w próbie rozciągania, lecz lepszą plastyczność jak dla kompozytu AgRe10. Uzyskano także niższą porowatość i lepsze przewodnictwo elektryczne, co świadczy o lepszej jakości półwyrobu AgRe1. Pomiar wielkości krystalitów są na podobnym poziomie jak dla AgRe10, lecz również moim zdaniem pomiary te nie znalazły potwierdzenia w badaniach TEM. Badania STEM świadczą o dość dużej zawartości tlenu w cząstkach renu. Szkoda, że podobnych pomiarów nie przeprowadzono dla kompozytu AgRe10, gdzie zawartości te mogą być nawet wyższe i wpływają na niskie właściwości mechaniczne i dużą porowatość. Ponadto brakuje też komentarza na temat rozpuszczalności wzajemnej pierwiastków.

Interesujące wyniki przyniosły badania odporności na działanie łuku elektrycznego przeprowadzone dla prądu stałego i przemiennego w zakresie do 50 000 łączeń. Obserwowano zmianę masy styków z kompozytu AgRe10 AgRe1 i dla porównania Ag(SnO₂)₁₀ oraz AgNi₁₀. O ile ubytek masy dla AgRe10 jest największy spośród badanych styków, to AgRe1 zachowuje się porównywalnie lub lepiej w porównaniu do materiałów konwencjonalnych, co można uznać za bardzo obiecujący wynik. Podobne rezultaty uzyskano dla pomiarów rezystancji zestykowej. Najmniejsza rezystancję po zakończeniu prób posiadał kompozyt AgNi₁₀, a tylko nieco niższą AgRe1, co świadczy o tym, że jest to bardzo obiecujący materiał.

Kolejny rozdział jest poświęcony dyskusji wyników, gdzie autor przeprowadził szczegółową analizę wyników dotyczących zachowania uzyskanych materiałów w charakterze styków, porównując zachowanie kompozytów wytworzonych wcześniej o nieco innym składzie i dla różnej technologii i porównując do materiałów konwencjonalnych. Autor dyskutuje uzyskane wyniki dotyczące właściwości funkcjonalnych w świetle pomiarów własności mechanicznych i wyników badań strukturalnych. Przeprowadzona dyskusja świadczy o szerokiej wiedzy autora w zakresie materiałów stykowych. W dyskusji brakuje porównania uzyskanych wyników badań strukturalnych do wyników innych autorów odnośnie struktury materiałów po mechanicznej syntezie i spiekaniu, gdzie istnieje duża ilość danych odnośnie materiałów na osnowie srebra.

Ostatni rozdział stanowią wnioski, gdzie autor w 7 punktach ujął uzyskane wyniki, przy czym 4 punkty dotyczą właściwości stykowych, a 3 wyników mielenia i badań strukturalnych. O ile część dotycząca właściwości stykowych można uznać, że podsumowuje uzyskane wyniki w sposób wystarczający, to zbyt lakoniczne są wnioski dotyczące wyników badań wytrzymałościowych i mikrostrukturalnych, w tym dotyczące wyników mikroanalizy i wielkości cząstek i krystalitów.

Przy czytaniu pracy nasunęły się uwagi krytyczne dotyczące konkretnych sformułowań:

1. Str.42 t_1 powinno być natężenie prądu łuku, brakuje też wytłumaczenia t_1
2. Przy opisie metody KOBO nie podano stopnia przerobu materiału i wpływu tej metody na strukturę materiału, a przede wszystkim rozdrobnienie ziarna.
3. Str.57 Zamieszczono układ równowagi, lecz opis jego wpływu na dobór takiego zestawu pierwiastków jest niejasny. Powinien uwzględniać brak rozpuszczalności w stanie stałym składników i rolę mechanicznej syntezy w takiej sytuacji.
4. Str.74 Niewłaściwa nazwa mikroskopu skaningowego z mikroanalizatorem WDS. Mikroskop rentgenowski wykorzystuje promienie rentgenowskie do powiększeń.
5. Str.76 Nie podano metodyki przygotowania cienkich próbek do TEM. Co prawda w tekście są pewne wskazówki na ten temat, lecz jest to istotne, gdyż może wpływać na obraz mikrostruktury. Dane te zostały dostarczone przez autora.
6. Str.84 Nie podano jednostek naprężeń sieci; na tej samej stronie zamiast wartości krystalitów powinno być wielkości.
7. Wyniki badań metodą mikroskopii skaningowej na rys.16.9-16.15 są opisane w sposób zbyt lakoniczny. Są tam istotne wyniki dotyczące rozpuszczania renu w srebrze i być może na odwrót w wyniku mechanicznej syntezy. Ponadto obserwuje się cząstki renu. W tym aspekcie stwierdzenie o równomiernym rozmieszczeniu renu nie jest moim zdaniem właściwe.
8. Str.95 Nie wiadomo dlaczego zrezygnowano z przedstawienia zależności struktury cząstek od czasu mielenia jak dla kompozytu AgRe10, a próbki opisano partiami 1,2 i 4, przy czym próbki 1 i 2 partii są po tym samym czasie mielenia. Ponadto podobnie jak dla kompozytu AgRe10 stwierdza się, że rozkład renu jest równomierny, a wyniki wskazują na jego rozpuszczenie w srebrze i niezbyt równomierny rozkład cząstek.
9. Str.107 Niekorzystne zmiany własności kompozytów przy podwyższeniu temperatury wyżarzania są tłumaczone wzrostem ilości defektów struktury wprowadzonych przy mechanicznej syntezie. Wydaje to się jednak mało prawdopodobne i bardziej prawdopodobne są reakcje chemiczne powiązane z dodatkami tlenu w kompozycie (potwierdzonymi wynikami mikroanalizy), z uwagi na ich silniejszy efekt przy podwyższeniu temperatury w zakresie 600-1000°C, gdy wpływ defektów strukturalnych nie ma znaczenia.
10. Str.116. Co znaczy określenie zmiany metalurgicznej na granicy srebro-ren. Chodzi chyba o zmiany dyfuzyjne. Ponadto na tej samej stronie autor stwierdza występowanie porów na mikrostrukturach TEM. Mam wątpliwości co do tej interpretacji, gdyż przy polerowaniu jonowym często tworzą się otwory przy ścienianiu jonowym na granicy twardych cząstek renu i plastycznego srebra.
11. Str.122, rys.18.16 Interpretacja ciemnych niewielkich obszarów jako skupisk atomów srebra w położeniu międzywęzłowym jest nieprawdopodobna. Mogą to być drobne defekty strukturalne jak pętle dyslokacyjne, czy dyslokacje, lub skupiska renu powstałe w efekcie mielenia, lecz nie międzywęzłowe.
12. Str.127 Istotnie rozkład cząstek renu widoczny w mikroskopie świetlnym jest dość równomierny, lecz stwierdzenie, że jest to równomierny rozkład renu, nie jest precyzyjne, bo jego część jest rozłożona w roztworze stałym, a część w cząstkach.
13. Str.156 Jak wspomniano wcześniej wnioski nie obejmują znacznej części wyników uzyskanych z badań mikrostruktury i własności fizycznych i mechanicznych; w

dalszych publikacjach powinno to zostać uzupełnione. Ponadto punkty 1, 2 i 7 wniosków dotyczą tych samych zjawisk i mogły zostać połączone. Przy punkcie 5 wniosków należało wspomnieć o dość znacznym rozpuszczeniu żelaza, co może mieć wpływ na własności. Ponadto we wnioskach wspomniano dwukrotnie o równomiernym rozmieszczeniu renu.

Powyższe uwagi krytyczne odnoszą się do konkretnych sformułowań lub szczegółowych interpretacji i nie wpływają na całościową pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej. **Niewątpliwym osiągnięciem rozprawy jest opracowanie nowych materiałów stykowych o obniżonej zawartości renu.** Porównanie zakresu odporności na działanie łuku elektrycznego i to zarówno przy obciążeniu prądem stałym jak i przemiennym w stosunku do kompozytów konwencjonalnych takich jak AgNi10 i Ag(SnO₂)10 klasyfikują go jako dobry ich zamiennik. Opracowana technologia produkcji AgRe1 jest względnie prosta i praktycznie nie wymaga stosowania obróbki cieplnej w porównaniu do materiału Ag(SnO₂)10. Zmniejszenie dodatku Re, przy założeniu niezmienności kosztów produkcji ma istotny wpływ na obniżenie kosztu końcowego materiału i zwiększa jego konkurencyjność. Ponadto w wyniku badań wykonanych w ramach niniejszej rozprawy zgłoszono jeden patent autorstwa: S. Księżarek, M. Woch, D. Kołacz, Z. Śmieszek, Z. Czepelak, T. Klir, K. Rudnicki, M. Karpiński, K. Marszowski, "Materiał stykowy Ag-Re i sposób wytwarzania materiału stykowego", nr zgłoszenia patentowego, P. 394128 oraz opublikowano trzy artykuły naukowe (dwa zamieszczono w czasopiśmie znajdującym się na Liście Filadelfijskiej) oraz przygotowano trzy artykuły prezentowane w materiałach konferencyjnych.

Wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Dariusza Kołacza stanowi jego oryginalny dorobek o istotnym znaczeniu poznawczym, a szczególnie aplikacyjnym. Tezę pracy uważam za udowodnioną w sposób całkowicie wystarczający. Sposób przeprowadzenia badań, dobór metod badawczych i technologii wykonania materiałów kompozytowych przeznaczonych na styki elektryczne oraz opracowanie i interpretacja wyników dowodzi umiejętności prowadzenia przez doktoranta prac naukowo-badawczych z zakresu inżynierii materiałowej. Za szczególnie istotne dokonania rozprawy uważam opracowanie nowych materiałów stykowych o obniżonej zawartości renu o porównywalnym zakresie odporności na działanie łuku elektrycznego jak dla kompozytów konwencjonalnych takich jak AgNi10 i Ag(SnO₂)10. **Pod względem tematyki oraz poziomu naukowego recenzowana rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane przez odpowiednią ustawę o stopniach i tytule naukowym. Z tego względu wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Dariusza Kołacza do publicznej obrony tej rozprawy przed Radą Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie.**


Jan Dutkiewicz