



Dr hab. inż. Zbigniew Pędzich
AGH w Krakowie
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych
pedzich@agh.edu.pl tel. 12 617 2397

Kraków, 6 maja 2013r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Henryka Bernarda
pt. „Wpływ metody wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ na jej strukturę i właściwości
elektryczne”

Recenzję sporządzono na podstawie pisma Dziekana Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego, dr hab. Danuty Stróż, prof. UŚ z 17 kwietnia 2013r.

Przedmiotem rozprawy była technologia spieków ceramicznych tytanianu bizmutu ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, tzw. ceramika BiT). Celem ogólnym Doktoranta było opracowanie technologii pozwalającej na wytworzenie gęstej, homogenicznej ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ o jak najwyższych parametrach użytkowych pozwalających na wykorzystanie jej do budowy przetwornika sygnału elektrycznego.

Badany materiał jest atrakcyjnym dla budowy nowoczesnych, bezołowiowych, wysokotemperaturowych przetworników elektrycznych, czujników, a także do budowy nieulotnych pamięci ferroelektrycznych (*non-volatile RAM*). Opanowanie różnorodnych sposobów wytwarzania ceramiki BiT pozwolić może na modyfikację właściwości spieków z niej wykonanych, a co za tym idzie znacznie poszerzyć zakres możliwości ich zastosowania.

Rozpatrując wyżej wymienione powody uważam, że podjęcie przez Doktoranta badań nad technologią ceramiki BiT jest celowe i ma swoje tak naukowe jak i praktyczne uzasadnienie.

Przedstawiona do recenzji praca liczy 115 stron, zawiera 116 rysunków i 10 tabel. Spis literatury zawiera 129 pozycji. Doktorant jest współautorem 4 publikacji wymienionych w spisie.

Praca podzielona jest na 10 rozdziałów, które w założeniu miały układać się łącznie w tradycyjny podział dzieła tego typu, tzn. część wstępną naświetlającą problem, z kolei

postawienie tezy, która następnie udowadniana jest w trzeciej części pracy, zakończonej wnioskami i spisem literatury. Jednak realizacja tego założenia nie była konsekwentna. Wstęp syntetycznie przedstawia budowę, właściwości i znaczenie aplikacyjne faz Aurivilliusa. Z kolei następuje opis właściwości tytanianu bizmutu sporządzony na podstawie obszernego przeglądu literaturowego tego zagadnienia. Ta część zakończona jest opisem znanych sposobów wytwarzania spiekalnych proszków oraz gęstych polikryształów tytanianu bizmutu.

Z kolei następuje sformułowanie tezy i celów pracy. O ile cele uważam za bardzo dobrze sformułowane, to teza pracy sformułowana została w sposób, który nazwałbym „ostrożnym” – „Zastosowanie pola elektrycznego podczas procesu spiekania pozwala na wytworzenie ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ odznaczającej się jednorodnością, doskonałością struktury krystalicznej i parametrami użytkowymi pozwalającymi na jej zastosowanie do budowy przetworników elektrycznych”.

Przegląd literaturowy dotyczący nowoczesnych technik spiekania, a do takich należy zaliczyć spiekanie, któremu towarzyszy dodatkowe ciśnienie zewnętrzne i przepływ prądu, dostarczył Doktorantowi sporo dowodów na to, że procesy dyfuzyjne podczas takiego spiekania, są znacznie zintensyfikowane porównaniu z tradycyjnym spiekaniem bezciśnieniowym (czyli swobodnym), a zatem pozytywne zweryfikowanie tak postawionej tezy było wysoce prawdopodobne. Niewątpliwie jednak cennym rezultatem recenzowanej pracy jest przeprowadzenie badań porównawczych z wykorzystaniem kilku technik spiekania, odniesionych do proszków tytanianu bizmutu otrzymanych poprzez syntezę z czystych tlenków. Doktorant w swojej pracy zarejestrował i opisał jak zastosowanie metod spiekania intensyfikujących dyfuzję wpływa na zagęszczenie spieków, na morfologię ich mikrostruktury oraz na właściwości elektryczne, szczególnie w temperaturach pracy uznawanych za wysokie dla tego typu materiałów (~700-800°C).

Następnie Doktorant postanowił opisać zastosowane przez niego metody analizy eksperymentalnej: analizy termicznej i termograwimetrycznej, analizy składu ziarnowego, analizy składu chemicznego i morfologii spieków, analizy struktury krystalicznej oraz metody badań właściwości elektrycznych. Stosowane metody są standardowe, równie dobrze mogłyby zostać opisane w części poprzedzającej postawienie tezy, jako element wiedzy ogólnej.

Ponieważ cele pracy postawiono dwójako: z jednej strony budowa stanowiska wielofunkcyjnego do spiekania, z drugiej otrzymanie spieków i zbadanie ich właściwości, opis działań podjętych dla realizacji celów też jest dwutorowy.

Po pierwsze, co niewątpliwie jest logiczne, następuje opis opracowania i budowy stanowiska technologicznego. Sądzę, że zawarty w nim opis sposobów pomiaru temperatury jest zbyt obszerny z punktu widzenia potrzeb pracy. Sposoby nagrzewania materiałów ceramicznych podane są zwięźle. Dla porządku poprawię jednak Doktoranta, który wyraźnie nie docenia możliwości elementów grzewczych Superkanthal, przypisując im w Tabeli 2 temperaturę pracy 1550°C, gdy tymczasem recenzent bez trwogi i z powodzeniem używa ich nawet do 1850°C.

Opis budowy i zasady działania urządzenia wielofunkcyjnego jest wykonany w taki sposób, że chociaż nie jest szczegółową dokumentacją techniczną, podaje wszystkie niezbędne dane do oceny jego wartości i przydatności w kontekście zastosowania do spiekania ceramiki badanej w recenzowanej pracy.

Relacja z realizacji drugiego z celów pracy rozpoczyna się od opisu syntezy fazy tytanianu bizmutu z prostych tlenków. Opisano sposób w jaki określono temperaturę syntezy, wykorzystując pomiary termogravimetryczne. Po syntezie proszek rozdrabniano i postawiono tezę, że uzyskany proszek jest jednorodny, ponieważ rozkłady ziarnowe próbek pobranych w dwu różnych miejscach są zbliżone. To faktycznie jest dowód na to, że rozdrabnianie po syntezie ujednorodnia jej produkt. Ale obserwacja krzywych ziarnowych podsuwa recenzentowi pewne pytania. Dlaczego rozkład wielkości zsyntezowanych ziaren po ich rozdrobnieniu jest tak szeroki? Dlaczego jest dwumodalny? Nie jest to typowa krzywa rozkładu wielkości ziaren po prawidłowo przeprowadzonym mieleniu. Czy mielenie zostało przeprowadzone optymalnie? Czy kształt krzywej rozkładu ma jakiś związek z uziarnieniem proszków wyjściowych? Może na obraz krzywej rozkładu wpływa anizotropia kształtu ziaren? Chciałbym poznać opinię Doktoranta na ten temat.

Opis zrealizowanych sposobów spiekania kończy część dotyczącą syntezy spieków. Z kolei następuje opis właściwości spieków: ich zagęszczenia, rozkładu pierwiastków chemicznych w objętości, składu fazowego i morfologii mikrostruktury. Ta część udowadnia sens zastosowania zmodyfikowanych sposobów spiekania przez Doktoranta. Wykazał on, że zarówno zastosowanie spiekania pod ciśnieniem, jak i dodatkowe zastosowanie przepływu prądu podczas spiekania pozwala poprawić zagęszczenie spieków (nawet do ok. 98% gęstości

teoretycznej), przy zachowaniu stabilnego składu fazowego i bez utraty homogeniczności rozmieszczenia atomów rejestrowanego techniką EDS.

Mam do tej części kilka zastrzeżeń metodyczno-nomenklaturowych. Rozumiem, że „gęstość obliczeniowa” podana w Tabeli 9, to po prostu gęstość teoretyczna wyliczona na podstawie parametrów komórki elementarnej i wypełnienia jej atomami. Nie bardzo widzę sens obliczania „gęstości w stanie powietrzno-suchym”. Z tego co zrozumiałem, to jest to taka łatwo wyznaczona z wymiarów zewnętrznych gęstość pozorna. Doświadczenie recenzenta podpowiada, że tego typu pomiary szacunkowe zaniżają gęstość pozorną o około 1,5 do 2 procent nawet jeśli mierzącemu wydaje się, że ma w ręku bardzo symetryczny spiek o gładkich ścianach. I ten wspomniany efekt doskonale widać na Rysunku 64. Ważenie hydrostatyczne, choć nieco bardziej pracochłonne jest jednak godniejsze zaufania, czemu daje wyraz na przykład norma europejska dotycząca pomiarów gęstości. Przy okazji tego ostatniego sposobu działania można jeszcze wyznaczyć nasiąkliwość, która będąc swego rodzaju miarą porowatości otwartej daje nam dodatkową wiedzę o mikrostrukturze spieków.

Bardzo interesuje mnie opinia Doktoranta na temat przyczyn wyraźnie wykazanego w Tabeli 9 zmniejszania się średniej wielkości krystalitów w spiekach, w stosunku do wyjściowego proszku. To szalenie interesujące dlaczego intensyfikacja spiekania poprzez przyłożenie ciśnienia, a także pola elektrycznego, powoduje wyraźne zmniejszenie krystalitów. Czy to efekt rzeczywisty, czy artefakt związany z subtelnymi zmianami mikrostrukturalnymi powodującymi poszerzenie rejestrowanych na dyfraktogramie efektów?

Ponieważ zastosowana temperatura spiekania 1100°C jest dla badanego układu dość wysoka, czy możliwe są w trakcie spiekania pod ciśnieniem oraz w wariancie z polem elektrycznym takie zmiany fazowe i/lub mikrostrukturalne, które tłumaczyłyby zaobserwowany efekt?

Szkoda, że opisy morfologii spieków opierają się na obserwacji „przełamów” (nie „przełomów” jak pisze Doktorant). Gdyby Doktorant pokusił się o wykonanie zgładów, co przyznaję nie jest łatwe w tego typu materiałach, może udałoby się związać szczegółowo parametry mikrostruktury z warunkami spiekania.

W części podsumowującej szeroko zakrojone badania właściwości elektrycznych znajdują się najtwardsze dowody na poparcie tezy pracy. Doktorant szeroko i obszernie

dokumentuje tezę pracy, tj. udowadnia, że zastosowanie technik intensywnego spiekania prowadzi do materiałów o poprawionych parametrach elektrycznych.

Podsumowanie pracy zebrane jest dwutorowo, jako półtorastronnicowy tekst „Podsumowanie” oraz wyodrębnione siedem wniosków cząstkowych.

Jak już wspominałem wcześniej, integralną częścią pracy było zaprojektowanie i wykonanie przez Doktoranta wielofunkcyjnego urządzenia do spiekania, które pozwalało na przeprowadzanie tego procesu w wariantach spiekania swobodnego, spiekania pod ciśnieniem oraz spiekania pod ciśnieniem z jednoczesnym przepływem prądu przez spiekany materiał. Umiejętność stworzenia sobie przez doktoranta nowoczesnego warsztatu pracy jest zaletą nie do przecenienia.

Wątpliwość recenzenta budzi jednak zakwalifikowanie tego faktu do wniosków z pracy, podobnie jak kalibracja układu pomiaru temperatury też nie powinna być wnioskiem. Doktorant w istocie nie opracował nowych technik spiekania. Zaprojektował i wykonał urządzenie, które mogło posłużyć do weryfikacji tezy pracy w sposób nie odbiegający jakościowo od aparatury komercyjnej, której potencjalne zakupienie w wariantcie umożliwiającym tak wszechstronną zmianę parametrów spiekania kosztowałyby znaczną kwotę.

Pozostałe wnioski wypływają z przeprowadzonych badań i potwierdzają tezę pracy.

Z recenzenckiego obowiązku zauważę również, może nieco marudząc, że doktorant nadużywa określeń żargonowych, które czasami są zrozumiałe, ale czasami mocno mylące. Na przykład, intuicyjnie wyczuwalna jest różnica pomiędzy „podsypką” i „zasypką”. Doktorant określa „podsypką” coś co na Rysunku 7 jest ewidentnie spiekaniem w złożu proszku, czyli w „zasypce”. Rozumiem, że to być może błędy tłumaczenia, ale lepiej ich na przyszłość unikać. Dla praktyków spiekania zrozumiała jest różnica, czy spiekamy w pierwszy, czy w drugi opisanych sposobów.

Sformułowanie „wypraski spiekane były w atmosferze proszku $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ” jest stanowczo zbyt dużym skrótem myślowym. Czy na pewno była to atmosfera gazu o wzorze chemicznym $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$?

Ze sporym rozbawieniem znalazłem kilkakrotnie w pracy Doktoranta próbę pogodzenia wieloletniego konfliktu nomenklaturowego krakowsko-warszawskiego na temat: Jak nazywać luki w sieci krystalicznej? Krakowianie bazując na starym słowniku Glogera nazywają je „wakancjami”. Warszawiacy z równą determinacją używają formy „wakans”.

Nawet intensywnie propagują tę formę wśród młodzieży, bo nazwę Wakans nosi Koło Naukowe na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Doktorant znalazł formę kompromisową „wakansja”. Mam nadzieję, że nie jest to wyraz żadnego separatyzmu i zdecydowanie odradzam dalsze krzewienie tej formy.

Korzystając z tego, że recenzja jest dokumentem publicznym recenzent nie może się oprzeć swojej pasji dydaktycznej. Jej ostatnim przejawem w tej recenzji będzie komentarz dotyczący frazy „jako mielniki zastosowano kulki cyrkonowo-itrowe”. Faktycznie, nazwa tego materiału sprawia w języku polskim problem. Prawidłowe brzmienie „roztwór stały tlenku itru w tlenku cyrkonu” jest niezbyt nośne medialnie. Podejście fazowe pozwala napisać za angielskim „tetragonal zirconia polycrystals” - „tetragonalne polikryształy dwutlenku cyrkonu”. W obu tych nazwach jest więcej „prawdy materialnej” niż w materiale „cyrkonowo-itrowym” jak pisze Doktorant. Mam jednak świadomość, że te określenia są po prostu za długie. Spotkałem się z próbą przeszczepiania na grunt języka polskiego nazwy „tworzywa cyrkonowe” w odniesieniu do grupy roztworów stałych na bazie dwutlenku cyrkonu. Może faktycznie warto odróżniać je od metalicznego cyrkonu i minerału „cyrkonu” czyli krzemianu cyrkonu i nadać im własną, specyficzną nazwę.

Podsumowując osiągnięcia Doktoranta chciałbym podkreślić, że jego praca dostarcza dowodów na to że kierunek rozwoju technologii gęstych spieków tytanianu bizmutu może z sukcesem przyjąć drogę od prostej metody wytwarzania proszku, poprzez technikę intensywnego spiekania, do gęstego spieku o wysokiej gęstości i jednorodnej mikrostrukturze. Może to być skuteczniejsze niż rozpoczynanie produkcji od specjalnych metod preparatyki proszków, drogich i mało wydajnych.

Oceniana rozprawa doktorska, jak każda dobra praca, rozwiązując jedne, stawia nowe pytania dotyczące badanego zagadnienia. Dla recenzenta takim nowym obszarem pytań jest potrzeba szczegółowego opisanie mikrostruktury spieków i powiązanie jej z parametrami elektrycznymi. Jak w badanych materiałach wygląda obszar granic międzyziarniowych? Jak powiązane są parametry elektryczne z wielkością i kształtem ziaren? Czy doktorant widzi potrzebę bardziej szczegółowego zbadania struktury spieków? To ostatnie pytanie stawiam w kontekście jednorodności fazowej badanych materiałów.

Po zapoznaniu się z pracą, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Henryka Bernarda pt. „Wpływ metody wytwarzania ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ na jej strukturę i właściwości elektryczne” w pełni spełnia wymogi przedstawione w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r.

o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.), a w szczególności zawarty w Art. 13.1. wymóg, że rozprawa doktorska powinna „stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...) oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej (...) oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (...)”. W związku z powyższym wnoszę do i wnoszę do Rady Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Pana mgr inż. Henryka Bernarda do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

A handwritten signature in black ink, reading "Bogdan Jędrzejko". The signature is written in a cursive, flowing style with some loops and flourishes.