

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Karoliny Gąski
Enhanced thermal conductivity of epoxy-matrix composites

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pani mgr inż. Karoliny Gąski została wykonana pod kierunkiem profesora Czesława Kapusty przy wsparciu promotora pomocniczego dr. inż. Andrzeja Rybaka. Dotyczy ona badania zmian przewodnictwa cieplnego kompozytów pod wpływem dodawania nanocząstek materiałów dobrze przewodzących ciepło. Wiele grup badawczych w czołowych laboratoriach światowych zajmuje się tym problemem, a duża liczba ukazujących się artykułów na ten temat świadczy o wadze problemu. Wydaje się obecnie, że najbardziej obiecujących wyników można spodziewać się po wypełnianiu kompozytów odmianami grafitu i grafenu. W moim przekonaniu badania podjęte w rozprawie pani Karoliny Gąski wpisują się w nurt bardzo ważnych zagadnień z punktu widzenia wszechstronnych zastosowań kompozytów epoksydowych.

Przechodzę do omówienia rozprawy. Ma ona układ tradycyjny: wprowadzenie do opisu teoretycznego, procedura otrzymywania materiałów badawczych, stosowane techniki pomiarowe. Omówienie modeli teoretycznych ma charakter bardzo skrótowy bez wyjaśnienia istoty założeń. Zgodnie z naszą intuicją przewodnictwo termiczne jest proporcjonalne do ciepła właściwego. Ciepło właściwe oddaje termiczne obsadzenie stanów fononowych, a zjawisko przewodnictwa cieplnego opiera się na rozpraszaniu fononów. W zasadzie można się domyślać, że przez analogię do przewodnictwa elektrycznego, modele opierają się na prawie Ohma i łączeniu bądź to szeregowym, bądź równoległym układu oporów. Istotnym czynnikiem jest kształt cząsteczek wypełniacza w stosunku do warstw kompozytu. Trochę innego podejścia wymagało omówienie wypełnienia sferycznymi nanocząstkami pokrytymi warstwą dobrego przewodnika ciepła. Gdyby ktoś chciał poznać lepiej omawiane modele, musi zwrócić się do cytowanej literatury bo lektura tej części może go zawieść. Czytanie utrudnia duża liczba symboli we wzorach, które nie są wytłumaczone. W dalszej części następuje opis przygotowania materiałów do badań oraz przeprowadzonych pomiarów. Ta część pracy w bardzo dobry sposób wprowadza czytelnika w istotę wykonanej pracy i świadczy o tym, że autorka dobrze opanowała warsztat badawczy. Zauważyłem tylko nieliczne nieprecyzyjne sformułowania jak omówienie wzoru 3.4 na stronie 30: *The first term of $\sigma(\kappa)$...* W tym paragrafie dyskutowane są błędy eksperymentalne chociaż w dalszej części rozprawy nie widać aby autorka z tego korzystała. Omówienie używanej aparatury w pełni wystarcza na zrozumienie dalszych

części pracy. Niewątpliwie ważnym fragmentem rozprawy jest omówienie przygotowania materiałów do badań: żywicy epoksydowej wraz z odpowiednimi wypełniaczami.

Rozdział piąty zawiera omówienie otrzymanych wyników: zmiany przewodnictwa cieplnego żywicy epoksydowej przy wypełnianiu omówionymi wcześniej składnikami: zmielonym kwarcem, azotkiem boru i glinu, wola-stonitu. Jak można było się spodziewać zmielony kwarc wykazuje nie tylko znaczącą dyspersję w rozmiarach ziaren ale też nieregularność kształtów co zgodnie z omawianymi modelami, ma poważny wpływ na przewodnictwo termiczne. Odnoszę wrażenie, że dyskusja wyników urywa się nie-spodziewanie na stronie 45. Kolejne wyniki dotyczą wypełniaczy ceramicznych. Gdy przyjrzeć się zależności temperaturowej przewodnictwa cieplnego to widać jej wyraźne zwiększenie pod wpływem dodatków. Mniej zrozumiałe jest dla mnie porównanie zależności przewodnictwa cieplnego od wypełnienia. Z przedstawionych rysunków trudno rozstrzygnąć o wyższości któregoś z nich (rysunki 5.24, 5.25). Z kolei rysunek 5.26 pokazuje bardzo słabą zależność modelu Lewisa-Nielsena od parametru A. Tabela 5.5 podaje zebrane parametry w wyniku optymalizacji bez podania przedziałów ufności parametrów a mogą one być bardzo duże.

W moim przekonaniu najbardziej obiecujące badania mogą być dla magnetycznie anizotropowych wypełniaczy. Można spodziewać się, że pole magnetyczne stosowane w procesie formowania kompozytu wymusi odpowiednie ułożenie nanocząstek i w konsekwencji anizotropię przewodnictwa cieplnego. Stosowany był ferryt strontowy $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ oraz magnetyt Fe_3O_4 . Otrzymany wzrost przewodności ciepła nie jest imponujący: wynosi 1–2 W/mK podczas gdy w literaturze można znaleźć przypadki wzbogacaniem fullerenem prowadzące do przewodnictwa ~ 100 W/mK. Ostatni fragment omawia wyniki przy wzbogacaniu o nanocząstki sferyczne kwarcowe SiO_2 oraz korundu Al_2O_3 , których powierzchnię poddano działaniu azotu. W wyniku otrzymano trwale cząstki z powłoką dobrze przewodzącą ciepło. Podsumowując tę część pracy stwierdzam, że autorka otrzymała szereg nowych i wartościowych wyników. Pewien niedosyt budzi brak pomiarów ciepła właściwego, przynajmniej dla jednej próbki. Jak to było opisane we wstępie, jest to wielkość proporcjonalna do przewodnictwa cieplnego. Dysponując przyrządem najwyższej klasy PPMS firmy Quantum Design można było pokusić się o taki pomiar.

Na podstawie powyżej omówionej pracy można nabrać przekonania że autorka dobrze opanowała:

- warsztat preparatyki kompozytu epoksydowego z dodatkowym wypełniaczem;

- różne techniki pomiarowe: mikroskopię skaningową i optyczną, dyfrakcję promieni X i nanotomografię X, spektroskopię podczerwieni, analizę termiczną
- podstawową metodę badawczą jaką była metoda pomiaru przewodnictwa cieplnego na aparaturze Physical Properties Measuring System.
- zastosowanie modeli teoretycznych do opisu zjawisk przewodnictwa cieplnego w mediach niejednorodnych.

Redakcja pracy budzi pewne moje zastrzeżenia. Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Nie mam uprawnień do oceny językowej, jednak w moim odczuciu styl jest ciężki, rozwlekły i utrudnia czytanie. Pewne zwroty jak *down panel* na rysunku 5.61 zamiast *bottom panel* brzmią sztucznie. W rozdziale 3 znajduje się fragment poświęcony dyskusji błędów ale w omówieniu wyników nie znalazłem jego odbicia. Punkty doświadczalne prezentowane na rysunkach są pozbawione błędów, interpretuję to jako przyjęcie, że błędy są mniejsze od rozmiarów punktu. Ma to znaczenie gdy do punktów doświadczalnych dopasowujemy model wieloparametrowy i konieczne jest podanie przedziału ufności proponowanych parametrów. Szczególny niepokój budzi przypadek trzech punktów doświadczalnych jak na rysunku 5.11. Tabela 5.3 podaje wyniki fitowania, jak rozumiem dwóch parametrów C_1 i C_2 . Nie rozumiem skąd w tabeli wartości A inne niż wynika z przytoczonego wzoru $A = 2.5/\phi_m - 1$. Sytuacja z fitowaniem do trzech punktów pomiarowych powtarza się na rysunku 5.66 i 5.67.

W podsumowaniu stwierdzam, że pomimo wymienionych braków, rozprawa doktorska mgr. inż. Karoliny Gąski spełnia ustawowe (Ustawa z dnia 14 marca 2003 wraz z późniejszymi zmianami o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki Dz.U. 2011 nr 84 poz. 455) wymagania stawiane w przewodzie doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie pani mgr. inż. Karoliny Gąski do publicznej obrony.

Tadeusz Wasiutyński

PROF. DR HAB. TADEUSZ WASIUTYŃSKI
 INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
 IM. H. NIEWODNICZAŃSKIEGO PAN

Kraków 16 września 2014