

Prof. dr hab. inż. Paweł ZIĘBA, czł. kor. PAN
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
Polska Akademia Nauk
30-059 Kraków, ul. Reymonta 25

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza SZYMAŃSKIEGO pt. **Warstwy kompozytowe wytwarzane *in situ* w odlewach na bazie stopów Fe**

opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa AGH z dnia 16-09-2020 roku.

Ocena wyboru tematu rozprawy oraz dorobku naukowego Doktoranta

Odlewnictwo należy do jednych z bardziej istotnych i atrakcyjnych technik wytwarzania nowoczesnych materiałów, a jednym z najważniejszych osiągnięć w technice odlewniczej jest możliwość wytwarzania kompozytów. Zauważa się także rosnące zainteresowanie modyfikacją powierzchni surowych odlewów monolitycznych, tak aby uzyskać nowe wyroby cechujące się podwyższoną twardością i odpornością na ścieranie. Jednym ze sposobów jest połączenie techniki odlewniczej z reakcjami syntezy faz ceramicznych bazujące na procesie spalania podczas tzw. SHSB-samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej w kąpeli metalowej. W związku z tym podjęcie tego tematu przez Doktoranta należy uznać za bardzo trafny wybór.

Łukasz SZYMAŃSKI tytuł magistra inżyniera uzyskał na Wydziale Odlewnictwa AGH, na kierunku metalurgia w 2014 roku. Ponadto posiada tytuł zawodowy inżyniera po ukończeniu studiów na kierunku wirtotechnologia na tym samym Wydziale (2015). Prawie równocześnie podjął pracę w firmie Innerco sp. o.o., zajmującej się wytwarzaniem odlewów kompozytowych pracujących w warunkach silnego zużycia ściernego, a także studia doktoranckie na Wydziale Odlewnictwa AGH. Intensywna współpraca, zarówno z macierzystym Wydziałem, jak i innymi jednostkami naukowymi, skutkuje poważnym dorobkiem naukowym Doktoranta obejmującym m.in. 11 publikacji naukowych w renomowanych czasopismach, np. *Journal of Materials Processing Technology*, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, *Metallurgical and Materials Transactions*, *Materials Transaction*, *Materials Letters*, *Archives of Metallurgy and Materials*. Należy do tego katalogu doliczyć udział w wielu konferencjach międzynarodowych z zakresu materiałów kompozytowych i zużycia ściernego, a

także w kilku projektach. Aktualnie mgr inż. Łukasz SZYMAŃSKI jest laureatem konkursu NCBiR Lider.

Zatem można stwierdzić, że Doktorant legitymuje się zasługującym na uwagę dorobkiem naukowym (H=4, IF=23,47), a także predyspozycjami do samodzielnego prowadzenia badań, ich analizy oraz formułowania wniosków.

Ocena merytoryczna Rozprawy

Rozprawa liczy 146 stron tekstu wraz z 94 rysunkami oraz 25 tabelami. Spis literatury zawiera 265 pozycji, z których 152 ukazało się w ostatniej dekadzie. W zestawieniu tym cytowanych jest 6 pozycji z dorobku Doktoranta dotyczących zagadnień będących przedmiotem pracy doktorskiej.

Tematem pracy jest wytwarzanie *in situ* i charakterystyka warstw kompozytowych zbrojonych węglikiem tytanu w odlewach na bazie stopów Fe z uwzględnieniem zjawisk fizyko-chemicznych, zachodzących w reaktywnych układach ciec-ciało stałe.

Pierwsza część pracy, bardzo obszerna (62 strony), o charakterze monograficznym ma za zadanie zaznajomienie Czytelnika ze wszystkimi zagadnieniami stanowiącymi cel pracy. Podrozdział 1.1, to ogólna charakterystyka materiałów kompozytowych wprowadzająca podstawowe opisy i terminy. Z kolei Podrozdział 1.2 dedykowany jest kompozytom metalowym. Omówione zatem zostają typy zbrojenia oraz metale osnowy, takie jak Mg, Fe, Cu, Al i Ti, a także metody ciekło-fazowe ich wytwarzania. W tym kontekście (Podrozdział 1.3) bardzo starannie została opisana *samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa* (SHS) oraz jej alternatywa SHSB- *samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa w kąpeli metalowej*. Warto zauważyć, że nazwa ta została zaproponowana na Wydziale Odlewnictwa AGH na skutek doświadczeń zapoczątkowanych przez Prof. E. Frasia. Recenzent, przy całym swoim uznaniu dla sposobu przedstawienia materiału w Podrozdziałach 1.1-1.3, bardzo starannemu, na wysokim poziomie estetycznym i erudycyjnym, skłania się do opinii, że niektóre fragmenty nie dotyczące bezpośrednio materiałów zastosowanych w pracy doktorskiej, mogłyby być pominięte lub przynajmniej opisane skrótowo. W ten sposób główny cel części teoretycznej, jakim jest przedstawienie aktualnego stanu zagadnienia wraz z odpowiednim komentarzem Doktoranta, byłby bardziej uwypuklony i przejrzysty.

Podrozdział 1.4- *Wybrane zagadnienia inżynierii powierzchni*, łączy w sobie podstawowe definicje warstwy wierzchniej i powłoki oraz omówienie sposobów wytwarzania warstw powierzchniowych. Zaznaczone zostały procesy niszczenia powierzchniowego na skutek zużycia ściernego i erozyjnego. Recenzent zastanawia się jednak, czy potrzebne było przytaczanie

Rys. 23-26, które nie stanowią odniesienia do metody modyfikacji powierzchni zastosowanej w pracy doktorskiej. W Podrozdziale 1.5 Doktorant przechodzi do szczegółowego przedstawienia stanu literatury z zakresu wytwarzania powierzchniowych warstw kompozytowych zbrojonych cząsteczkami faz ceramicznych typu MeC. Na tym tle bardzo wyraźnie wybrzmiewa metoda SHSB. Doktorant kończy stwierdzeniem, że „*zidentyfikowano problemy w zakresie właściwości reologicznych oraz fizykochemicznych reaktywnych powłok odlewniczych wytworzonych na bazie alkoholu izopropylowego. Zagadnienia te stały się motywacją do podjęcia rozważań w niniejszej rozprawie doktorskiej i zostaną szczegółowo opisane w dalszej części.*” Recenzent chciałby w tym miejscu podkreślić, że tytuł Podrozdziału 1.5 rozpoczyna się od słowa „Analiza”, a więc nie tylko przedstawienie wyników innych badaczy, ale także ich krytyczna ocena. Również pozostawienie Czytelnika ze stwierdzeniem, że coś zostanie szczegółowo opisane w dalszej części nie jest szczęśliwym rozwiązaniem, tym bardziej że wszystko wskazuje na to, że Doktorant miał tu na myśli przedstawienie wyników badań własnych. Ostatni z podrozdziałów (1.6) omawia zjawiska powierzchniowe na granicy ciało-stałe, w celu ilustracji procesów, jakie powinny doprowadzić do zwilżania fazy zbrojącej przez ciekły metal.

Strony 63-64-*Cel i teza pracy*, stanowią próbę podsumowania przez Doktoranta części literaturowej, ale pierwszy akapit (prawie półtora strony) to dywagacje bliższe ekonomicznym, niż naukowym. Również stwierdzenie na str. 64, że „*Metoda wytwarzania tych warstw stanowi cel i tezę pracy, które zostały przedstawione w dalszej części*” jest przedwczesne, bo nie poparte żadnym uzasadnieniem naukowym. Jest także wewnętrznie sprzeczne, bo metoda wytwarzania nie może być zarazem celem i tezą pracy.

Ten niedosyt informacji dla Recenzenta zostaje częściowo zaspokojony po przeczytaniu następnego akapitu, ale tutaj też Doktorant niepotrzebnie uprzedził fakty stwierdzając:

„*Istotnym oraz niepublikowanym do tej pory w literaturze aspektem jest opisanie przebiegu zjawiska syntezy węgliku tytanu z zastosowaniem aparatury do badania zwilżalności w wysokich temperaturach*”. Ta sama uwaga dotyczy następnego zdania, którego Recenzent nie będzie już przytaczać. Po tym zdaniu trochę zniechęca pojawia się teza pracy, a właściwie dwie tezy. Teza Nr 1 jest sformułowana w sposób właściwy i jest wystarczająco nośna, aby usprawiedliwić trud podjętych badań. Natomiast Teza Nr 2- „*Egzotermiczny charakter reakcji syntezy węgliku tytanu może mieć istotny wpływ na proces kształtowania się mikrostruktury warstw kompozytowych*” powinna być przemyślana ponownie, zwłaszcza w kontekście jednorodności uzyskiwanej mikrostruktury.

Tak postawione tezy stawiają konieczność zrealizowania konkretnych celów badawczych. Sformułowanie, jakie szczegółowe problemy badawcze będą rozwiązane w celu udowodnienia tezy, jest znakomitym przewodnikiem dla części eksperymentalnej pracy doktorskiej, czego niestety brakło w ocenianej pracy.

Rozdział 3-*Metodyka badań* dzieli się na dwa zasadnicze podrozdziały: 3.1- *Materiały do badań* oraz 3.2-*Metodyka badawcza*, co niezbyt dobrze współgra z głównym tytułem i dodatkowo wprowadza pewien chaos w przyporządkowaniu poszczególnych wątków tematycznych. Lepiej byłoby tytuł Podrozdziału 3.2 zamienić na np. „*Stosowane techniki eksperymentalne*”. Recenzent sugerowałby też przeniesienie Podrozdziału 3.1.3 dotyczącego metodyki badań zwilżalności oraz 3.1.5 i 3.1.6, traktujących o sposobie wytwarzania reaktywnych powłok odlewniczych i warstw kompozytowych, do Podrozdziału 3.2, albo nadać Podrozdziałowi 3.1 nowy tytuł „*Przygotowanie materiału badawczego*”.

W odniesieniu do całości Rozdziału 3 Recenzent zgłasza jeszcze 3 uwagi:

- brak jest wyjaśnienia dlaczego w badaniach zwilżalności jako fazę ciekłą wybrano żeliwo szare o składzie przedstawionym w Tabeli 5,
- dlaczego zastosowano metodę kropli leżącej do badań zwilżania?
- mikroanaliza rentgenowska typu EDX/EDS nie istnieje.

Rozdział 4- *Wyniki badań* rozpoczyna się od opisu eksperymentów zwilżania w układzie ciekły stop odlewniczy-reaktywna powłoka odlewnicza. Są to badania szczegółowe, przeprowadzone na wysokim poziomie, starannie opracowane, co zasadniczo nie dziwi Recenzenta mając na uwadze, że zostały wykonane w laboratorium kierowanym przez Panią Profesor Natalię Sobczak. Dobrego wrażenia nie ujmują pewne nieścisłości lub niedopowiedzenia typu:

- „*powstawanie okręgów na powierzchni jest jednym z dowodów potwierdzających zjawisko infiltracji...*” A jakie są inne dowody?
- - „*charakterystyczne ślady, które powstały w wyniku oddziaływania ciekłego żeliwa szarego*”. Ale jakie ślady?
- w Tabeli na str. 88 błąd mikroanalizy EDS nie może być taki sam dla zawartości węgla 14 i 7,4 wag.%, podobnie jak w przypadku Ti i Fe,
- Recenzent chciałby odwieść Doktoranta od pewnej niedobrej manieri, która towarzyszy prezentacji wyników badań mikrostruktury w całej pracy. Zamieszczanie informacji typu

„pow. 100x” lub podobnych nijak się ma do rzeczywistego powiększenia pokazywanego przez odpowiedni marker.

Kolejne wyniki przedstawione są w Podrozdziale 4.2- *Charakterystyka podstawowych właściwości fizykochemicznych reaktywnych powłok odlewniczych*, który jest szczegółowym opisem struktury karboksymetylocelulozy, jako spoiwa reaktywnych powłok odlewniczych. W połączeniu z określeniem poziomu emisji gazów wydzielanych podczas rozkładu termicznego powłok odlewniczych, a zwłaszcza pasma strukturalnego grupy OH oraz grupy karbonylowej wyraźnie wybrzmiewa sugestia zastosowania wstępnego procesu suszenia reaktywnych powłok odlewniczych przed końcowym przeprowadzeniem procesu metalurgicznego. Dodatkowo badania zwilżalności wykazały, że wprowadzony dodatek CMC zwiększający lepkość roztworu, ogranicza absorpcję powłoki w pory masy formierskiej, co umożliwia wytwarzanie *in situ* warstw kompozytowych w odlewach.

Podrozdział 4.3- *Charakterystyka wytworzonych in situ warstw kompozytowych zbrojonych cząsteczkami TiC*, obejmuje wyniki oceny makrostruktury form piaskowych pokrytych reaktywnymi powłokami odlewniczymi, badania z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, badania parametrów tekstury, a właściwie morfologii powierzchni odlewów kompozytowych, badania mikrostruktury przy zastosowaniu mikroskopu świetlnego, skaningowej mikroskopii elektronowej wraz mikroanalizą składu metodą EDS. Całość uzupełniona jest wynikami badań twardości oraz właściwości użytkowych w postaci odporności na ścieranie. Są to wyniki interesujące, zasługujące na uwagę, aczkolwiek brakło tutaj Recenzentowi staranności przy ich opisie. Na przykład można było podsumować wyniki analizy struktury geometrycznej warstw kompozytowych, a nie poprzestawać na tym tylko co się widzi lub zarejestruje. Podobna uwaga odnosi się do badań mikrostruktury, a zwłaszcza do wskazania Czytelnikowi:

- *...obecności wewnętrznych obszarów pozbawionych fazy ceramicznej... (Rys. 72c i 73c),*
- *...obecności składnika strukturalnego w postaci martenzytu...,*
- *...znaczącego udziału mikrostruktury perlitycznej... z niezrozumiałym dodatkiem ...w postaci eutektyki płytkowej...,*
- *...warstwy tlenku powstałej na skutek oddziaływania dwóch powierzchni trących (Rys. 87f-h)...,*
- *...problem fragmentacji warstw kompozytowych zidentyfikowany w trakcie obserwacji z zastosowaniem mikroskopii świetlnej... - str. 124,*
- *...degradacje skupisk węglików..., str. 129.*

Jest to szczególnie ważne, ponieważ w większości dotyczy mikrostruktur obserwowanych przy małym powiększeniu na mikroskopie świetlnym.

Doktorant nie przedstawia wniosków, a jedynie *Podsumowanie* na str. 132-133. Natomiast przy bliższym zaznajomieniu się z treścią i wprowadzeniu odpowiednich akapitów, można stwierdzić, że jest to 15 wniosków, które trzeba uczciwie przyznać mają swoje uzasadnienie i odpowiedni ciężar gatunkowy.

Recenzent chciałby wyraźnie zaznaczyć, że zależało mu swojej opinii na wskazaniu pewnych elementów pracy, które mogły być przygotowane staranniej. Niemniej jednak trzeba też podkreślić, że praca doktorska mgr inż. Łukasza SZYMAŃSKIEGO nie zawiera błędów logicznych lub merytorycznych. Całość zaś może być podsumowana następująco:

- praca ma charakter interdyscyplinarny, ponieważ związana była z zaprojektowaniem metodyki badawczej łączącej w sobie zagadnienia z zakresu chemii, fizyki oraz szeroko pojętej inżynierii materiałowej,
- został zaprojektowany proces technologiczny polegający na wytworzeniu reaktywnych powłok odlewniczych o optymalnym składzie chemicznym z uwzględnieniem specyfiki procesu metalurgicznego,
- wprowadzony został dodatek stabilizujący w postaci karboksymetylocelulozy. W ten sposób udało się znacznie ograniczyć sedymentacje proszków, poprawić zwilżalność na granicy powłoka odlewnicza – masa formierska oraz lepkość,
- po raz pierwszy został opisany mechanizm tworzenia się fazy ceramicznej w postaci węglika tytanu w oparciu o badania zwilżalności w wysokich temperaturach,
- dokonano opisu zjawiska zużycia warstw kompozytowych zbrojonych TiC z zastosowaniem trzech metod. Po raz pierwszy też została opisana odporność na erozję kawitacyjną kompozytów zbrojonych *in situ* TiC na bazie stopów żelaza,
- i najważniejsze, że przy wszystkich wcześniejszych uwagach, trzeba z naciskiem stwierdzić, że praca stanowi rozwiązanie problemu technologicznego o dużym potencjale wdrożenia procesu wytwarzania warstw kompozytowych z zastosowaniem reaktywnych powłok odlewniczych w warunkach przemysłowych.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Łukasza SZYMAŃSKIEGO przedstawia oryginalne opracowanie zagadnienia mającego znaczenie naukowe i użyteczne. Dowodzi, że Doktorant dysponuje niezbędną wiedzą, dającą legitymację do samodzielnego prowadzenia badań. Dowodzi także umiejętności Doktoranta w posługiwaniu się technikami badawczymi oraz interpretowania osiągniętych wyników, przez co spełnione są standardy stawiane rozprawom doktorskim.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Łukasza SZYMAŃSKIEGO spełnia w stopniu ponad dobrym wszelkie wymagania przewidziane Ustawą o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych i wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Pawel Zima', is written in a cursive style.