

prof. dr hab. inż. **Zbigniew Konopka**

Częstochowa, dn.21.10.2020 r.

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Katedra Metalurgii i Technologii Metali

Politechnika Częstochowska

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
Akademii Górniczo-Hutniczej im Stanisława Staszica w Krakowie

1. Ocena przedmiotu rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa dotyczy badania procesu wytwarzania i właściwości cienkiej, ochronnej warstwy kompozytowej na wybranych powierzchniach odlewu na bazie stopów żelaza. Warstwa kompozytowa o wysokiej twardości, której składnikiem wzmacniającym są cząstki węgliku tytanu, wytworzona jest metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS-*Self High Propagating Synthesis*) wyzwolonej w fazie zalewania i krzepnięcia odlewu w formie (proces *in situ*). Stosunkowo nowa metoda SHS jest jedną z głównych metod produkcji zaawansowanych materiałów kompozytowych z udziałem składników ceramicznych. Samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa wykorzystuje ciepło reakcji egzotermicznych tworzenia związków chemicznych, a mechanizm ustalania samoistnej równowagi między procesem syntezy i rozpadu zapewnia zdolność samosterowania się, co zapewnia powtarzalność reakcji reagentów w przygotowanej wyprasce lub powłoce na powierzchni formy.

Zrealizowana w pracy koncepcja wytwarzania warstw kompozytowych na odlewach zakłada wykorzystanie ciepła ciekłego metalu do inicjacji i przebiegu syntezy SHS, a ograniczenie obszaru syntezy do wybranych miejsc w formie odlewniczej zmniejsza porowatość wytwarzanych warstw, która jest najważniejszą wadą tej technologii. Rozwiązywane w pracy zagadnienie jest bez wątpienia innowacją procesową, w której substraty do wytworzenia warstwy kompozytowej umieszczone są w formie odlewniczej w postaci specjalnie przygotowanego pokrycia, a warstwa kompozytowa zostaje wytworzona w czasie zalewania i krzepnięcia odlewu, nie wymaga to żadnych dodatkowych zabiegów technologicznych. Proste rozwiązanie technologiczne i taniość tego wariantu metody SHS czyni ją konkurencyjną wobec wielu innych metod wytwarzania kompozytów. Silne dyfuzyjne połączenie warstwy kompozytowej z odlewem daje gwarancje uzyskania dużej odporności na zużycie, szczególnie ścierne, co jest głównym celem wytworzenia nowego materiału.

Oceniana praca doktorska koncentruje się w znacznej mierze na badaniu właściwości reaktywnych powłok nanoszonych na formę i ich oddziaływania z ciekłym metalem, a w mniejszym stopniu na badaniu właściwości uzyskanych odlewów zbrojonych warstwami kompozytowymi. Jest to w mojej ocenie uzasadnione ponieważ Autor trafnie ocenił wagę znaczenia badań właściwości przygotowywanych mieszanek substratów na warstwy i przygotowania powierzchni formy bo te elementy technologii decydują o prawidłowej realizacji procesu i zapewniają osiągnięcie zaplanowanego celu. Wybór tematyki badań uznaję za trafny i celowy, a praca lokuje się w innowacyjnym obszarze badań naukowych.

2. Charakterystyka i ocena rozprawy

Tekst rozprawy liczy 146 stron, który uzupełniają: bibliografia zawierająca 265 pozycji literaturowych i streszczenia w języku polskim i angielskim. Rozprawa składa się z dwóch głównych części. W pierwszej części przedstawiono przegląd literatury dotyczący: charakterystyki kompozytów metalowych, wybranych zagadnień z inżynierii powierzchni, samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej, analizy stosowanych metod wytwarzania kompozytowych warstw powierzchniowych i oddziaływania w układzie ciekły metal-ciało stałe.

Autor opisał w sposób jasny i prosty bardzo obszerne zagadnienia z zakresu kompozytów metalowych. Podkreślam dużą wartość poznawczą precyzyjnej klasyfikacji takich materiałów z odpowiednimi ich definicjami, a opis najważniejszych technologii stosowanych w omawianej grupie materiałów oceniam jako wzorcowy. Związane

bezpośrednio z pracą zagadnienia syntezy wysokotemperaturowej i analiza inżynierii powierzchni uzupełniają ten wartościowy poznawczo fragment pracy. Ten fragment rozprawy został opracowany bardzo dobrze pod względem merytorycznym, językowym i edytorskim. Dowodzi to, bez wątpienia, wysokiej wiedzy Autora w zakresie materiałów kompozytowych, ich technologii a także nowoczesnej inżynierii materiałowej. Tą część pracy oceniam bardzo wysoko, a poziom tego opracowania odpowiada wymogom pracy doktorskiej.

W drugiej części pracy Autor przedstawia badania własne formułując na wstępie dwie następujące tezy pracy w brzmieniu:

- 1. „Reaktywne powłoki odlewnicze zawierające substraty tworzenia fazy ceramicznej w postaci węgliku tytanu umożliwiają wytworzenie *in situ* warstw kompozytowych o podwyższonej twardości i odporności na ścieranie”,**
- 2. „Egzotermiczny charakter reakcji syntezy węgliku tytanu może mieć istotny wpływ na proces kształtowania się mikrostruktury warstw kompozytowych”**

Teza pierwsza eksponuje reaktywne powłoki na wnękach form odlewniczych jako innowacyjne rozwiązanie realizacji znanego procesu syntezy TiC. W tezie drugiej zawarto dosyć ogólne określenie związku między egzotermicznym charakterem reakcji syntezy TiC a jego mikrostrukturą. Nie sprecyzowano do jakiej najlepszej mikrostruktury się dąży, czy możliwe jest sterowanie efektem cieplnym reakcji syntezy i jego wpływem na mikrostrukturę kompozytu?

Dla udowodnienia tezy w pracy zrealizowano program badawczy o bardzo szerokim zakresie obejmującym:

1. badania zwilżania powierzchni wypraski wykonanej z mieszaniny proszków Ti i C w stosunku atomowym 55%:45% ciekłym żeliwem szarym,
2. badania strukturalne i rozkładu termicznego karboksymetylocelulozy (CMC)-spoiwa do sporządzania zawiesin substratów w powłokach na formy odlewnicze,
3. badania gazotwórczości powłok,
4. badania właściwości reologicznych powłok,
5. badania odporności zawiesin na erozję kawitacyjną,
6. badania zwilżalności masy formierskiej zawiesinami powłok kompozytowych,
7. badania mikroskopowe i struktury powierzchni warstw kompozytowych,
8. badania twardości HV i odporności na zużycie ścierne warstw metodami ball on disc i Millera,

W rozdziale 3 pracy szczegółowo i jasno opisano stosowaną w pracy metodykę badań, charakterystykę stosowanych materiałów, parametry pomiarowe, opis stosowanej aparatury. Zastosowano najnowocześniejsze metody badawcze adekwatne do badanego zagadnienia naukowego, które umożliwiły uzyskanie oryginalnych wyników szczególnie w zakresie badania powłok kompozytowych na formy.

W rozdziale 4 pracy przedstawiono wyniki badań. Kluczowymi w pracy, w mojej ocenie, są kompleksowe wyniki zwilżania substratu (powłoki) do syntezy TiC ciekłym żeliwem szarym. Określono kinetykę zwilżania powłoki kompozytowej dla grubości warstwy 3 i 5 mm i wykonano analizę makro i mikro struktury podłoża w procesie zwilżania, przedstawiono topografię powierzchni podłoża po zwilżaniu, przedstawiono obrazy SEM, wyniki mikroanalizy rentgenowskiej dowodzące wytworzenie cząstek TiC. Na zdjęciach mikrostruktury podłoża przedstawiono wielkość, kształt i rozmieszczenie cząstek TiC w warstwie kompozytowej.

Badania emisji gazów w wyniku termicznego rozkładu powłok odlewniczych wykazały obecność CO₂, CO, CH₄, H₂ pochodzące z rozkładu spoiwa (CMC) i wody. Objętość wytwarzanych substancji lotnych zwiększała się ze zwiększeniem zawartości spoiwa w powłokach i wynosiła średnio 200ml/g, co potwierdza duże zagrożenie zwiększeniem porowatości gazowej wytworzonych warstw kompozytowych, a także odlewu.

Ważne poznawczo wyniki dotyczą pomiarów współczynnika lepkości dynamicznej wodnych zawiesin kompozytowych na powłoki na formy. Określono zależności tego współczynnika od udziału spoiwa w powłoce. Zwiększająca się lepkość powłoki ze zwiększeniem udziału spoiwa ma istotny wpływ na zwilżalność w układzie masa formierska-reaktywna powłoka odlewnicza. Zmniejszenie zwilżania i ograniczenie penetracji powłoki w pory masy formierskiej jest niekorzystne z punktu widzenia wytworzenia warstwy kompozytowej na odlewie.

W pracy wytworzono odlewy z żeliwa szarego i staliwa węglowego z warstwami kompozytowymi i zbadano kompleksowo metodami mikroskopii mikrostrukturę warstw, topografię powierzchni (chropowatość) i porowatość warstw kompozytowych. Wytworzone warstwy kompozytowe są dosyć niejednorodne szczególnie pod względem rozmieszczenia cząstek TiC i mają porowatość na poziomie 5%. Tak duża porowatość w obszarach powierzchniowych odlewu może być przyczyną zmniejszenia odporności na ścieranie, bo wskazuje na zmniejszoną siłę adhezji twardych cząstek w osnowie. W odlewach nie umacnianych miejscowo warstwami kompozytowymi większą porowatość obserwuje się w centralnych obszarach odlewu.

Wytworzone warstwy kompozytowe mają bardzo zróżnicowaną chropowatość powierzchni, a rozrzut uzyskanych wyników pomiarowych tabela 16 str. 107 wynosi ponad kilka razy w przypadku R_a . Niejednorodność wytworzonych warstw kompozytowych potwierdzają wyniki badania ich twardości, które charakteryzują się dużym rozrzutem, a różnica między maksymalnymi i minimalnymi wartościami wynosi ok. 60%. Reasumując wyniki dotyczące wytwarzania warstw kompozytowych i ich właściwości stwierdzam, że udało się zrealizować syntezę wysokotemperaturową TiC w formie odlewniczej, ale bez kontroli tego procesu, co potwierdziły wyniki złych właściwości tych warstw.

Weryfikację jakości wytworzonych warstw kompozytowych stanowią wyniki badań zużycia ściernego. W tabeli 21 str. 119 przedstawiono wyniki ubytku masy ścierych próbek staliwa i żeliwa jako stopów referencyjnych i warstw kompozytowych. Nie zdefiniowano wielkości m/m i nie wiadomo co reprezentują wartości tej wielkości w tabeli. Na rysunkach 82 i 83 przedstawiono zmiany masy próbek w czasie ścierania, ale krzywe na rys. 82b nie są fragmentem rys. 82a w powiększonej skali. Podobnie na rysunku 83 a i b. Są też nieścisłości w opisie zużycia równaniem 5 ponieważ: rys. 84a nie jest obrazem graficznym równania 5, wykładnik potęgowy $b=2$ w równaniu 5 (tab. 22) nie odpowiada wykresowi na rys. 82 bo jest on raczej $b=1/2$. Nie wiadomo co oznacza $U(t)$ w tabeli 22 bo nie jest to chyba równanie 6. Ostatecznie oceniając próbę opisu matematycznego zużycia ściernego wytworzonych warstw kompozytowych stwierdzam, że opis i interpretacja nie są na tyle precyzyjne aby uznać je za adekwatny model matematyczny kinetyki procesu ścierania wytworzonych warstw kompozytowych.

Niejednoznaczne wyniki badania zużycia metodą ball on disc, gdzie zużycie warstw kompozytowych jest większe kilkukrotnie od zużycia żeliwa szarego, potwierdzają niedostateczną poprawę właściwości odlewów w wyniku ich miejscowego wzmacniania cząstkami TiC. Autor nie uzasadnia bliżej tego wyniku badania.

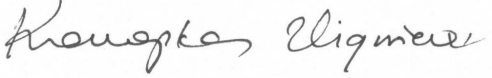
Sekwencję badań własnych kończy krótkie podsumowanie i wnioski. Autor nie przedstawia szerszej analizy wyników, co wynika z opisu i komentarzy uzyskanych wyników cząstkowych w tekście pracy. Wnioski wynikające z analizy wyników są zgodne ze znaną do tej pory teorią. Opracowanie to dowodzi dojrzałości naukowej Doktoranta i jego zdolności do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W moim przekonaniu Autorowi udało się osiągnąć cel pracy, a jednocześnie zebrany bogaty materiał badawczy pozwolił na udowodnienie postawionej w pracy tezy pierwszej oraz tezy drugiej w zakresie kształtowania mikrostruktury warstwy kompozytywnej ale bez oceny wpływu egzotermicznego charakteru reakcji.

4. Ocena końcowa

Stwierdzam, że rozprawa Pana mgr inż. Łukasza Szymańskiego spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim ponieważ:

- jasno określono problem naukowy i sformułowano tezy pracy,
- zaplanowano i zrealizowano badania stosując nowoczesne narzędzia naukowe według przyjętej metodyki badań,
- zinterpretowano uzyskane wyniki i sformułowano wnioski na podstawie ogólnie uznanej wiedzy, co wskazuje na szeroką ogólną wiedzę teoretyczną kandydata,
- doktorant udowodnił postawioną tezę, a uzyskane wyniki wnoszą oryginalny wkład naukowy i praktyczny w teorię i praktykę kompozytów odlewanych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Łukasza Szymańskiego pt.: **”Warstwy kompozytowe wytwarzane *in situ* w odlewach na bazie stopów Fe”** spełnia wymogi określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Łukasza Szymańskiego do publicznej dyskusji nad Jego rozprawą doktorską przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.



Krzysztof Elgmer