

dr hab. inż. Lucjan ŚNIEŻEK, prof. WAT
ul. Lazurowa 185C m 122
01-476 Warszawa

Warszawa, dn. 30.05.2017 r.

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dagmary FRONCZEK
pt. „Microstructural and kinetic characterization of the phenomena occurring at the
clads' interfaced manufactured by explosive welding”

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowiło pismo Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, Pana prof. dr. hab. inż. Władysława Gąsiora nr MIM/DP/933 z dnia 20 kwietnia 2017 r.

1. Wstęp

Platerowanie wybuchowe jest procesem o dużym znaczeniu technologicznym dla możliwości produkcji nowoczesnych, warstwowych kompozytów metalowych. Stanowi ono istotne uzupełnienie tradycyjnych metod wytwarzania platerów, takich jak: zgrzewanie oporowe, zgrzewanie tarciove lub walcowanie na gorąco. Uzyskiwane tą drogą bimetale, a także kompozyty wielowarstwowe, posiadają unikalne własności konstrukcyjne. Cechują je: wysoka wytrzymałość, odporność korozyjna, a w przypadku skojarzenia odpowiednich materiałów - również znaczna odporność balistyczna. Spajać wybuchem można materiały możliwe do połączenia metodami tradycyjnymi, jak i metale oraz ich stopy, dla których technologia ta nie ma alternatywy. Łączone materiały mogą się znacząco różnić swoimi właściwościami, jak np. stal-aluminium, stal-tytan, czy aluminium-tytan. Oprócz możliwości produkcji nowych materiałów, główną przesłanką przemawiającą za stosowaniem tej technologii są efekty ekonomiczne w postaci dużych oszczędności wynikających ze zmniejszenia zużycia drogich metali i ich stopów o szczególnych cechach. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku niektórych materiałów bazowych technologia uzyskiwania tego typu połączeń, jako niezwykle trudna i złożona, została opanowana jedynie przez pojedynczych producentów. W tym miejscu nie sposób pominąć wkładu w rozwój technologii detonacyjnego łączenia metali jedyne w Polsce i jednego z nielicznych w Europie przedsiębiorstwa - Zakładu Technologii Wysokoenergetycznych EXPLOMET. Działalność tej firmy inspiruje wiele ośrodków naukowo-badawczych do prac między innymi w zakresie projektowania innowacyjnych konfiguracji materiałów bazowych czy wyjaśniania złożonych zjawisk towarzyszących procesowi wybuchowego spajania.

Przebiegi tych zjawisk zależą od wielu czynników, a zwłaszcza od zastosowanych stopów bazowych i parametrów procesu technologicznego zgrzewania. W związku z tym w wytworzonych laminatach mogą powstawać silnie zróżnicowane struktury zarówno na powierzchniach podziału, jak i w obszarach do nich przyległych.

Powierzchnia podziału jest najczulszym miejscem, o dużej mikrostrukturalnej różnorodności, w którym najczęściej dochodzi do inicjacji procesu niszczenia połączenia i z tego względu decydującym o możliwościach praktycznej aplikacji wytworzonego materiału. W związku z tym, w procesie zgrzewania wybuchowego należy szczególną uwagę zwrócić na możliwość świadomego kształtowania mikrostruktury, w szczególności obszarów powstających faz intermetalicznych, zwłaszcza w przypadku stosowania brzegowych wartości parametrów procesu wybuchowego zgrzewania.

W świetle powyższego, podjęcie w recenzowanej pracy doktorskiej próby kompleksowej, mikrostrukturalnej i kinetycznej charakterystyki zjawisk zachodzących w strefie połączeń wykonanych metodą wybuchowego zgrzewania z uwzględnieniem dodatkowej obróbki cieplnej uważam za w pełni uzasadnione.

2. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa mgr. inż. Dagmary Fronczek składa się z 6 rozdziałów oraz spisu literatury zawierającego 194 pozycje prac, na które Autorka powołała się w tekście. Praca na 115 stronach jest bogato ilustrowana rysunkami, wykresami i fotografiami preparatów, struktur, wyników badań elektronooptycznych i rentgenowskich. Łącznie w notatce zamieszczono 86 rysunków i 12 tablic.

We wstępie stanowiącym pierwszy rozdział rozprawy, Autorka, powołując się na 137 publikacji wyliczonych w spisie literatury, przedstawia w ujęciu retrospektywnym, rozwój prac prowadzonych nad technologią detonacyjnego łączenia metali, identyfikuje mechanizm powstawania tego typu połączeń oraz eksponuje zjawiska towarzyszące procesowi spajania materiałów bazowych. W dokonanej analizie uwzględniono pierwsze próby realizacji tego typu połączeń, sięgające lat czterdziestych ubiegłego wieku, kończąc na pracach najnowszych, z 2016 roku a dotyczących złożonych procesów realizacji struktur wielowarstwowych w postaci laminatów metaliczno-międzymetalicznych. Szczególną uwagę skupiono na opracowaniach poświęconych formowaniu intermetalicznych warstw obserwowanych na granicach rozdziału wytworzonych dwu- i wielowarstwowych kompozytów w procesie interakcji dyfuzyjnej różnych materiałów podatnych na wytwarzanie związków chemicznych w warunkach podwyższonej temperatury.

W tej części pracy Doktorantka dokonuje również, na podstawie 42 publikacji, obszernego przeglądu wyników prac poświęconych wybuchowemu spajaniu stopów aluminium, tytanu i magnezu w układach: Al/Ti oraz Al/Mg, upewniając czytelnika, że te właśnie kompozycje materiałów bazowych znajdują się w centrum Jej zainteresowań badawczych. Analiza wyników tych prac uzasadnia stwierdzenie, że zdecydowana większość z nich koncentruje się na optymalizacji parametrów technologicznych spajania wybuchowego, gwarantujących uzyskanie skutecznego połączenia o jak najlepszych właściwości mechanicznych. Jedynie w nielicznych z nich podjęto próby ustalenia mechanizmu, który reguluje wzrost faz międzymetalicznych zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie granicy połączenia, wywierających często fundamentalny wpływ na właściwości użytkowe i możliwości aplikacyjne wytworzonych materiałów warstwowych.

Wnioski wynikające analizy przeprowadzonej w rozdziale pierwszym zostały skutecznie wykorzystane jako bezpośrednia podbudowa do poprawnego sformułowania w rozdziale drugim celów przedłożonej rozprawy, obejmujących:

- *dokonanie szczegółowego i wyczerpującego opisu wpływu wybuchowego spajania i zastosowanego po nim procesu wyżarzania na ewolucję mikrostruktury połączonych materiałów i zmianę składu chemicznego w pobliżu dwóch typów złączy: A1050/Ti gr. 2 i A1050/AZ31 oraz kompleksową charakterystykę cech złączy laminatów wielowarstwowych (A1050 / Ti gr. 2 / A1050 i A1050 / AZ31 / A1050) w próbkach po wybuchowym spajaniu i obróbce cieplnej,*
- *ustalenie wpływu warunków wygrzewania na mechanizm wzrostu faz intermetalicznych w elementach wytworzonych metodą wybuchowego spajania,*
- *analizę korelacji między ewolucją mikrostruktury a wybranymi właściwościami mechanicznymi wytworzonych laminatów.*

Tak sformułowane cele pracy wymagały przeprowadzenia szeregu badań koncentrujących się w głównej mierze na analizie zmian mikrostruktury i składu fazowego zainicjowanych przez zjawiska towarzyszące procesowi wybuchowego spajania i późniejsze wyżarzanie, umożliwiającą weryfikację postawionych tez w brzmieniu:

- *położenie złącza, w odniesieniu do miejsca eksplozji, ma silny wpływ na mikrostrukturę i skład fazowy strefy połączenia, bezpośrednio po eksplozji lub w wyniku dalszej obróbki cieplnej,*
- *możliwym jest kontrolowanie wzrostu fazy międzymetalicznej w strefie złącza poprzez dobór odpowiednich parametrów wyżarzania, takich jak: temperatura, czas i atmosfera wygrzewania oraz obciążenie zewnętrzne.*

Rozdział trzeci poświęcono identyfikacji zarówno przedmiotu badań jak i zastosowanych podczas realizacji pracy metod i technik badawczych. Przedmiotem badań opisanych w recenzowanej monografii są laminaty wytworzone za pomocą metody wybuchowego spajania, w których jako materiały bazowe zastosowano płyty: aluminium A1050, tytanu Ti gr. 2 oraz stopu magnezu AZ31. Wszystkie płyty przed łączeniem poddane zostały walcowaniu na zimno w kierunku zgodnym z kierunkiem propagacji fali detonacyjnej. Badaniom poddano trzy rodzaje laminatów wytworzonych w układach równoległych: dwuwarstwowy A1050/Ti gr.2 i trójwarstwowe A1050/Ti gr.2/A1050 oraz A1050/AZ31/A1050. Zakresem pracy objęto szereg badań koncentrujących się w głównej mierze na zjawiskach fizyko-chemicznych wywołujących zmiany strukturalne, zachodzących w próbkach wyciętych z laminatów po realizacji połączeń oraz w próbkach po dodatkowej obróbce cieplnej w postaci wyżarzania w różnych: temperaturze, atmosferze (próżnia, powietrze i argon) oraz czasie. W niektórych przypadkach, podczas wyżarzania próbek zastosowano dodatkowo obciążenie zewnętrzne.

Zasadniczą część pracy stanowi rozdział czwarty, obejmujący łącznie około 50% objętości rozprawy. Autorka przedstawia w nim wyniki obszernych i rzetelnie przeprowadzonych badań dwóch układów stopów lekkich: stopu aluminium A1050 połączonego ze stopem tytanu Ti gr. 2 i stopu aluminium A1050 połączonego ze stopem magnezu AZ31, wytworzonych jako dwu- i trójwarstwowe laminaty. Doktorantka mając świadomość silnej potrzeby kontrolowania wzrostu fazy międzymetalicznej w strefie złączy, co ma istotne znaczenie praktyczne, podejmuje próbę oceny kinetyki wzrostu fazy międzymetalicznej na kolejnych etapach kształtowania połączenia w zróżnicowanych warunkach wygrzewania złączy. Wygrzewanie dwuwarstwowego układu A1050/Ti gr. 2 przeprowadzono w temperaturze o wartościach: 500 °C, 550 °C i 630 °C. Nieznaczną, bo sięgającą 1 μm szerokość warstwy intermetalicznej obserwowanej po wygrzewaniu w 500 °C w warunkach próżni i w czasie do 100 godzin skłoniła Doktorantkę do dalszych poszukiwań odpowiednich warunków obróbki cieplnej. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 550 °C wprowadzono również niekontrolowane obciążenie zewnętrzne oraz wygrzewanie w atmosferze powietrza. Nie stwierdzono w tym przypadku znaczącego wpływu środowiska wygrzewania na mikrostrukturę strefy złącza, jednak odnotowano zauważalny wzrost szerokości warstwy intermetalicznej do 8,5 μm. Odnotowano między innymi wpływ dodatkowego obciążenia zewnętrznego, w wyniku którego, co prawda, zmniejszeniu do

5,8 μm uległa szerokość warstwy TiAl_3 o zwartej morfologii, jednak stwierdzono obecność szerokiej strefy dyfuzji atomów tytanu do aluminium, sięgającej 100 μm .

Kolejne eksperymenty obejmowały wyżarzanie próbek w temperaturze 630 $^\circ\text{C}$ zarówno w atmosferze powietrza jak i w próżni z udziałem, jak i bez, zewnętrznego obciążenia. Wyniki badań próbek wygrzewanych w przedziale od 5 min do 100 godzin umożliwiły dokonanie szczegółowej charakterystyki mikrostrukturalnej i kinetycznej zjawisk występujących w obrębie złączy A1050/Ti gr. 2. Do najcenniejszych osiągnięć Doktorantki na tym etapie realizacji pracy zaliczyć należy uzyskanie tylko nieznacznie zdefektowanej warstwy TiAl_3 o szerokości $82,0 \pm 12,5 \mu\text{m}$ w wyniku wyżarzania badanych próbek w atmosferze powietrza przez 100 godzin, bez dodatkowego obciążenia zewnętrznego.

Niewątpliwie wyniki badań złączy A1050/Ti gr. 2 legły u podstaw wyboru temperatury wyżarzania trójwarstwowego układu A1050/Ti gr. 2/A1050. Doktorantka w tym przypadku ograniczyła obszar badawczy do próbek wygrzewanych w atmosferze powietrza w czasie od 1,5 godziny do 100 godzin. Za cel badań połączenia trójwarstwowego A1050/Ti gr. 2/A1050 przyjęto ujawnienie różnic mikrostruktury w strefach złączy (górnym i dolnym), w zależności od ich zlokalizowania względem źródła detonacji. Możliwości identyfikacji złożonej kompozycji obszaru złączy, obok transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej, poszerzyło znacznie wykorzystanie podczas badań promieniowania synchrotronowego. Ujawnione różnice w rozkładzie atomów Al i Ti potwierdziły niejednorodny charakter mikrostruktury strefy złączy. Wykazano obecność w tym obszarze między innymi faz międzymetalicznych: TiAl_3 , TiAl i Ti_3Al oraz śladowe ilości faz: Ti_3Al , TiAl i TiAl_2 . Po 100 godzinach wyżarzania w temperaturze 630 $^\circ\text{C}$ zaobserwowano charakteryzującą się jednorodnością składu chemicznego warstwę intermetaliczną TiAl_3 . Szerokość jej ciągłej części była znacznie większa w strefie górnego ($235,3 \pm 23,9 \mu\text{m}$) niż dolnego ($167,4 \pm 19,9 \mu\text{m}$) złącza.

Trzeci, niezwykle interesujący z uwagi na pionierskie rozwiązanie połączenia zrealizowanego metodą wybuchową w układzie A1050/AZ31/A1050, obszar badawczy pracy poświęcony został charakterystyce zjawisk mikrostrukturalnych zachodzących w strefach tego typu złączy. Próbki przeznaczone do badań, po realizacji połączeń, poddano wygrzewaniu w warunkach próżni, stosując różne: czas i temperaturę obróbki cieplnej w zakresie odpowiednio: od 2 godzin do 10 godzin oraz od 200 $^\circ\text{C}$ do 400 $^\circ\text{C}$. Wraz ze wzrostem temperatury i czasu wyżarzania uzyskano wzrost szerokości warstw fazy międzymetalicznej sięgającej 35 μm dla $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ i 90 μm dla Mg_2Al_3 . Wykazano między innymi, że w przypadku fazy $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ wzrost temperatury wyżarzania od 300 do 400 $^\circ\text{C}$

powoduje 7-krotny, wzrost szerokości warstwy tej fazy. W przypadku fazy Mg_2Al_3 , wzrost ten jest również znaczący, bo 4-krotny. Doktorantka podkreśla jednocześnie zadawalającą korelację pomiędzy wynikami pomiarów uzyskanymi za pomocą SEM i wynikami z synchrotronu. W jednym i drugim przypadku potwierdzono obecność w strefie złączy obecność trzech faz: Mg_2Al_3 , $Mg_{17}Al_{12}$ i $Mg_{23}Al_{30}$.

Rozdział piąty zawiera przedstawioną na siedemnastu stronach obszerną i powiązaną ze wstępem teoretycznym, niezwykle rzeczową oraz treściwą dyskusję uzyskanych wyników. Doktorantka już na wstępie podkreśla, na czym polega oryginalność podjętej w Rozprawie tematyki, po czym dokonuje uszczegółowionego opisu i interpretacji rezultatów przeprowadzonych badań pozwalających w sposób logiczny wyjaśnić obserwowane zjawiska. Na tej podstawie dokonuje uogólnień, służących systemowemu ujęciu zmian mikrostruktury i składu fazowego zainicjowanych przez zjawiska towarzyszące procesowi wybuchowego spajania i późniejsze wyżarzanie. Dane uzyskane podczas badań własnych zostały usystematyzowane i przedstawione w postaci wykresów, tabel i schematów budowy mikrostruktur stref złączy A1050/Ti gr. 2/A1050 i A1050/AZ31 powstałych w różnych temperaturach wygrzewania.

Przeprowadzona dyskusja wyników badań zapewnia możliwość bardzo rozległego wnioskowania, które w formie opisowej Doktorantka zamieściła w rozdziale szóstym. Zdaniem Recenzenta, taka forma edycji wniosków, w przypadku rozprawy naukowej, ogranicza jednak jednoznaczność wnioskowania ze strony Autora, jak i stanowi pewne utrudnienie dla czytelnika.

3. Ocena rozprawy

Zgrzewanie wybuchowe, ze względu na swój charakter, przebiega w innych warunkach w porównaniu z procesami konwencjonalnymi takimi jak: zgrzewanie oporowe, zgrzewanie tarciove, czy walcowanie na gorąco. W strefie zderzenia powstają specyficzne warunki spowodowane działaniem wysokich ciśnień sięgających dziesiątek GPa z jednoczesnym odkształceniem plastycznym przebiegającym z prędkością co najmniej 10^4 s^{-1} . Warunki te powodują, że materiał znajduje się w stanie fizycznym, do którego nie odnoszą się konwencjonalne prawa, wiążące odkształcenia z naprężeniami.

W przedłożonej rozprawie Doktorskiej dokonano wnikliwej analizy złożonych zjawisk towarzyszących procesowi wybuchowego spajania i zastosowanemu po nim wyżarzaniu. Należy podkreślić, że problemem tym w kraju, chwili obecnej, zajmują się nieliczne ośrodki

naukowo-badawcze, a Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie odgrywa w tym gronie jedną z wiodących ról.

Główny obszar poszukiwań Doktorantki wynika z ciągle niedoskonałego rozpoznania szeregu zjawisk występujących w sąsiedztwie złączy, które silnie zależą od właściwości takich jak: temperatura topnienia i parametry procesu technologicznego wybuchowego spajania. W recenzowanej rozprawie doktorskiej uwagę skupiono przede wszystkim na ewolucji mikrostruktury połączonych materiałów i zmianie składu chemicznego w pobliżu dwóch typów złączy: A1050/Ti gr. 2 i A1050/AZ31. Sformułowane w pracy cele naukowe obejmujące ustalenie wpływu warunków wygrzewania na mechanizm wzrostu faz intermetalicznych w badanych elementach wytworzonych metodą wybuchowego spajania i korelacji między ewolucją mikrostruktury a wybranymi właściwościami mechanicznymi wytworzonych laminatów zostały w pełni osiągnięte. Na wyniki tych badań oczekuje bardzo liczna grupa inżynierów i badaczy zajmujących się problematyką możliwości aplikacji materiałów warstwowych typu Al-Ti, Al-Mg czy Al-Mg-Ti w głównej mierze na konstrukcje specjalne, w tym konstrukcje lotnicze, kosmiczne i o podwyższonej odporności balistycznej. W tym świetle prezentowane w recenzowanej pracy wyniki mają bardzo istotne, użytkowe znaczenie.

Nie ulega również wątpliwości, że przedstawione w pracy tezy, mówiące o tym, że: „położenie złącza, w odniesieniu do miejsca eksplozji, ma silny wpływ na mikrostrukturę i skład fazowy strefy połączenia bezpośrednio po eksplozji lub w wyniku dalszej obróbki cieplnej” oraz, że „możliwym jest kontrolowanie wzrostu fazy międzymetalicznej w strefie złącza poprzez dobór odpowiednich parametrów wyżarzania, takich jak: temperatura, czas i atmosfera wygrzewania oraz obciążenie zewnętrzne”, zostały potwierdzone.

Całość pracy pod względem merytorycznym zasługuje na bardzo wysoką ocenę i nie budzi istotnych zastrzeżeń. Pewien niedosyt, w świetle przeprowadzonych przez Doktorantkę bardzo licznych i dogłębnych analiz rozpatrywanych zagadnień, udokumentowanych dyskusją nad wzajemnymi relacjami pomiędzy uzyskanymi charakterystykami, budzi brak podjęcia próby głębszej analizy zidentyfikowanej budowy mikrostruktury strefy złącza A1050/AZ31 w odniesieniu do zaobserwowanego obszaru wzbogaconego w Mn. Doktorantka kilkakrotnie podkreśla w pracy obecność takiego obszaru i pisze o jego znaczeniu, jako bariery dla pęknięć powstających wewnątrz warstwy międzymetalicznej Mg_2Al_3 , jednak nie podjęła się wyjaśnienia mechanizmu jego powstania.

Oprócz tego stwierdzono w pracy nieliczne usterki natury edytorskiej o znikomym znaczeniu, które przekazano bezpośrednio Doktorantce do wykorzystania podczas przygotowywania publikacji.

Przytoczone, drobne uwagi nie wpływają na ogólną, bardzo dobrą ocenę poziomu recenzowanej rozprawy, zawierającej szereg wartościowych wyników i analiz. Autorka wykazała się dużym opanowaniem występujących w pracy zagadnień teoretycznych i metodyk badawczych, a do Jej oryginalnych osiągnięć zaliczam:

- 1) przeprowadzenie kompleksowej i wieloaspektowej analizy stref złączy wykonanych poprzez wybuchowe spajanie stopów metali lekkich: A1050, Ti gr. 2 i AZ31, w tym mikrostrukturalną i kinetyczną charakterystykę zjawisk występujących na granicy tych złączy,
- 2) identyfikację faz intermetalicznych powstałych w procesie wybuchowego łączenia oraz w wyniku dodatkowego wyżarzania badanych złączy w zróżnicowanych warunkach, z uwzględnieniem zmiany: temperatury i czasu wygrzewania, atmosfery (próżnia, powietrze i argon) oraz dodatkowego obciążenia zewnętrznego,
- 3) opis elementarnych mechanizmów tworzenia się i wzrostu obszarów zidentyfikowanych faz, w tym dominujących faz $TiAl_3$ i Mg_2Al_3 w kolejnych etapach obróbki cieplnej,
- 4) ustalenie związku przyczynowo-skutkowego między lokalizacją ładunku wybuchowego a składem i geometrią obszarów faz intermetalicznych w układach trójwarstwowych A1050/Ti gr. 2/A1050 i A1050/AZ31/A105,
- 5) ustalenie związku między zastosowanymi warunkami dodatkowej obróbki cieplnej a twardością obszarów faz międzymetalicznych i materiału rodzimego w badanych połączeniach dwu i trójwarstwowych oraz wytypowanie konkretnego rozwiązania, o możliwościach aplikacyjnych, w tym militarnych,

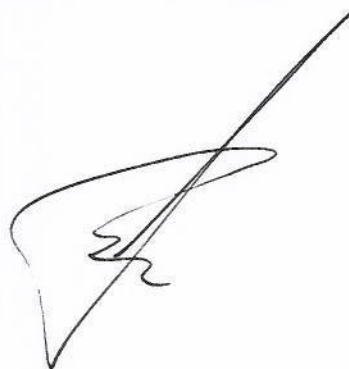
4. Wniosek końcowy

Z przedstawionej wyżej oceny rozprawy wynika, że mgr inż. Dagmara Fronczek zrealizowała trudne badania na wysokim poziomie, posiada umiejętność zaprojektowania złożonych zadań naukowych i ich realizacji nowoczesnymi metodami, opracowania wyników oraz przeprowadzenia analizy skomplikowanych zjawisk i właściwego sformułowania wniosków.

Treść rozprawy stanowi zamkniętą całość. Napisana jest poprawnym językiem technicznym i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na wysokim poziomie dokumentację z badań własnych.

Uważam, że przedłożona do recenzji praca w pełni odpowiada wymogom określonym w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26.09.2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2016 r. poz. 1586) i może być dopuszczona do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

Mając na uwadze bardzo wysoką ocenę przedłożonej do recenzji Rozprawy wnioskuję o jej wyróżnienie.

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes that form a stylized, abstract shape.