

OCENA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Anny Trelka-Druzic

pt. Mikrostruktura i właściwości powłok kompozytowych (Cr_3C_2 -Ni20Cr)-(Ni-grafit) natryskanych zimnym gazem i modyfikowanych cieplnie

Ocena tematyki badawczej pracy i uzyskanych wyników

Opiniowana praca powstała pod opieką pani dr hab. inż. Anny Góral oraz promotora pomocniczego pana dr Łukasza Maja z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie. Praca napisana jest w języku polskim, liczy 130 stron z klasycznym podziałem na przegląd literatury i badania własne. Praca realizowana była w ramach projektu badawczego nr 2017/25/B/ST8/02228 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

W pracy doktorskiej podjęto badania nad wytwarzaniem i charakterystyką materiałów kompozytowych przeznaczonych na powłoki charakteryzujące się wysoką twardością, odpornością na zużycie, zawierające smar w postaci stałej oraz z możliwością pracy w podwyższonych temperaturach. Wybrano powłoki z układu (Cr_3C_2 -25(Ni20Cr))-(Ni-grafit) z udziałem smaru stałego – grafitu. Jako metodę wytwarzania wytypowano metodę natryskiwania zimnym gazem. Powłoki kompozytowe z analizowanego układu są znane i stosowane w różnych elementach dla przemysłu motoryzacyjnego oraz dla lotnictwa. Są one wytwarzane głównie metodami natryskiwania cieplnego co oznacza wpływ ciepła na strukturę i właściwości powłok w szczególności możliwość zachodzenia przemian fazowych, rekrytalizacji czy utlenianie co obniża właściwości użytkowe powłok. Propozycja wykorzystania do wytwarzania powłok z analizowanego układu metody natryskiwania zimnym gazem pozwala na wyeliminowanie tego typu procesów i uzyskanie powłoki o zakładanych, korzystnych właściwościach. Możliwe są także zabiegi technologiczne wytworzonych powłok jak wygrzewanie w celu dalszej modyfikacji właściwości warstw. Udział w powłoce smaru stałego jest ważną składową budowy fazowej materiału pozwalającą na zapewnienie wysokich, korzystnych właściwości tribologicznych zwłaszcza dla zastosowań w takich elementach gdzie wyklucza się obecność smaru ciekłego. Tematyka

pracy badawczej podjęta w doktoracie jest istotna zwłaszcza, że nie do końca są znane i opisane w literaturze przedmiotu procesy zachodzące w trakcie natryskiwania zimnym gazem w tego typu powłokach oraz charakterystyka ich właściwości.

W rozprawie doktorskiej zaplanowano analizę zjawisk zachodzących w powłokach kompozytowych typu $(Cr_3C_2-25(Ni_{20}Cr))-(Ni-grafit)$ zawierających smar stały w postaci grafitu podczas natryskiwania zimnym gazem a także w trakcie dalszego procesu laserowego przetapiania lub wygrzewania. Jako podłoże do nałożenia powłok wybrano stal 1H18N9T oraz stop Al7075. Wybór podłoża trafny, dobrany ze względu na możliwości aplikacyjne powłok. Istotnym elementem badań była analiza wpływu podłoża na proces wytwarzania powłoki i jej adhezję. Celem pracy było opracowanie i wytworzenie nowych powłok kompozytowych zawierających smar stały oraz ich modyfikacja pozwalająca na uzyskanie pożądaných właściwości. Do realizacji tak postawionego celu pracy doktorskiej zaproponowano opracowanie i wytworzenie powłok kompozytowych, wykonanie ich modyfikacji w procesie przetapiania laserowego lub wygrzewania, analizę mikrostruktury powłok, składu chemicznego i budowy fazowej, charakterystykę właściwości mechanicznych oraz tribologicznych, a także adhezji powłok do podłoża. W pracy sformułowano również tezę: "Powłoki kompozytowe $(Cr_3C_2-25(Ni_{20}Cr))-5(Ni_{25}C)$ natryskiwane zimnym gazem i poddane przetapianiu laserowemu oraz wygrzewaniu posiadają drobnoziarnistą strukturę i skład fazowy powodujące wysokie właściwości mechaniczne i tribologiczne, które determinują ich zastosowanie". Cel, zakres pracy i hipoteza przedstawione są w doktoracie po przeglądzie literaturowym liczącym 22 strony. Cel pracy jest istotny. Dobrze został zaproponowany zakres prac pozwalający na zrealizowanie celu. Wybrano adekwatne do potrzeb badań techniki badawcze. Zastosowane były badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej, badania rentgenowskie, mikrotwardości, trójpunktowego zginania oraz badania tribologiczne.

W części IV pracy Materiały do badań i metodyka, scharakteryzowano materiał do badań, parametry wytwarzania powłok parametry modyfikacji wytworzonych powłok oraz opisano metodykę badań. W szczególności skoncentrowano się na opisie sposobu badania powłok zarówno analizy ich struktury jak i właściwości. W rozdziale V Wyniki badań eksperymentalnych zostały przedstawione uzyskane wyniki wraz z komentarzem. Pełna dyskusja wszystkich wyników zawarta jest w rozdziale VI która prowadzi do podsumowania i sformułowana wniosków w rozdziale ostatnim VII.

Wyniki uzyskane w doktoracie zostały przedstawione czytelnie z zastosowaniem bardzo dobrej jakości zdjęć i rysunków. Wykonane badania wymagały dużo pracy i zaangażowania Autorki w poznanie i zdobycie umiejętności posługiwania się nimi oraz interpretacji wyników.

Efektem pracy doświadczalnej jest scharakteryzowanie powłok wytworzonych metodą natryskiwania zimnym gazem na dwa różne podłoża, a także dalsza analiza mikrostruktury i właściwości tych warstw po procesach modyfikacji cieplnej. Wyznaczone zostały charakterystyki topografii powłok, ich grubość, adhezja do podłoża, budowa fazowa i mikrostruktura, a także wyznaczone właściwości mechaniczne i tribologiczne zgodnie z zaproponowanym zakresem pracy. Wyniki badań są przedyskutowane z porównaniem pomiędzy sobą analizowanych powłok w zależności od rodzaju podłoża oraz modyfikacji cieplnej oraz z odniesieniem do pozycji źródłowych zarówno obcych prac jak i z powołaniem na własne prace. W szczególności odwołania do artykułów z udziałem pani mgr. inż. Anny Trelka-Druzic opublikowanych w recenzowanych czasopismach zagranicznych podkreślają wartość uzyskanych wyników badań.

Podsumowując wyniki badań przedstawione w rozprawie doktorskiej pani mgr. Anny Terelki-Druzic wykazały możliwości wytwarzania metodą natryskiwania zimnym gazem nowych powłok ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25(\text{Ni}20\text{Cr})\text{-}5(\text{Ni}25\text{C})$) z dodatkiem smaru stałego w postaci grafitu. Wykazano, że rodzaj podłoża tj. Al7075 oraz stal 1H18N9T na których wytworzona została powłoka nie wpływa na skład fazowy, porowatość, mikrostrukturę powłok także ich właściwości jak wskaźnik zużycia, współczynnik tarcia w dwóch temperaturach 25 i 250°C. W przypadku takich parametrów charakteryzujących powłoki jak siła adhezji do podłoża, mikrotwardość oraz zużycie ściernie korzystniejsze wartości wykazywały powłoki na podłożu stalowym.

Wyniki badań - powłok po modyfikacjach cieplnych warunkują możliwość pracy elementów wykonanych z danego materiału tj. badanej stali i stopu Al z naniesioną powłoką. W przypadku zastosowania obróbki laserowej uzyskano korzystne właściwości powłok. Powłoki wykazywały wyższą mikrotwardość, korzystne wskaźniki zużycia w tym najniższy w temperaturze 25°C, niższą wartość zużycia podczas testów ścierania luźnym ścierniwem. W mikrostrukturze powłok stwierdzono obecność nowych faz Cr_7C_3 oraz Cr_2O_3 . Rodzaj podłoża nie wpłynął istotnie na mikrostrukturę i właściwości powłok.

Po modyfikacji powłok w procesie wyżarzania w temperaturze 500°C i 800°C doszło do powstania faz tlenkowych Cr_2O_3 , NiO oraz NiCr_2O_4 . Powstał również węgiel Cr_7C_3 . Korzystniejsze właściwości tj. wyższą mikrotwardość oraz lepszą adhezją a także mniejsze

zużycie-ubytek masy w stosunku do powłok niemodyfikowanych stwierdzono w powłoce wygrzewanej w niższej temperaturze.

Uzyskane w pracy doktorskiej wyniki badań potwierdzają celowość zastosowania metody natryskiwania zimnym gazem powłok kompozytowych. Powłoki charakteryzują się drobnoziarnistą strukturą oraz składem fazowym zapewniającym wysokie właściwości mechaniczne i tribologiczne. Oryginalne wyniki charakterystyki mikrostruktury powłok, opisu procesu osadzania powłok na dwóch różnych podłożach jak również dalsze analizy struktury i właściwości powłok po modyfikacji cieplnej dają wkład w rozwój wiedzy z zakresu powłok kompozytowych o pożądanych właściwościach w tym wysokich właściwościach mechanicznych i tribologicznych a także przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach. Szczególnie istotny udział w wykazanie powyższych cech powłok kompozytowych miały badania strukturalne prowadzone za pomocą mikroskopii skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Należy stwierdzić, że został osiągnięty cel rozprawy doktorskiej oraz zgodność z postawioną tezą pracy. Poniżej uwagi szczegółowe do pracy.

Uwagi szczegółowe

1. W części literaturowej przed badaniami własnymi brakuje wyraźnego uzasadnienia doboru składu powłoki. Przetawiono dotychczasowy stan wiedzy w tym rodzaju powłok kompozytowych, w szczególności powłoki $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr-NiC}$. Nie uwypuklono natomiast dostatecznie wyboru powłoki kompozytowej ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25(Ni20Cr)}$)-(Ni-grafit) będącej przedmiotem rozprawy doktorskiej w porównaniu do innych powłok kompozytowych. Jest to istotne ze względu na wskazanie jako celu rozprawy doktorskiej opracowanie nowych powłok.

2. W pracy wybrano dwa różne podłoża na które nanoszono powłoki, analizowano wpływ podłoża na mikrostrukturę i właściwości powłoki. Brakuje jednak w pracy pełnego scharakteryzowania stanu podłoża przed naniesieniem powłok. Sam skład chemiczny podłoża oraz wymiary próbek na które nanoszono podłoża przedstawione w rozdziale IV.1 są niewystarczające. Jaka była mikrostruktura i właściwości podłoża, w szczególności czy przygotowano podłoża do nanoszenia powłok ? W pracy słusznie Autorka wskazuje, że sposób osadzania się powłoki w tym kruszenie i odbijanie cząstek ceramicznych od podłoża lub ich wbijanie w podłoże jest zależne od twardości podłoża. Jest w pracy (str. 55) podana twardość podłoży stalowego i stopu Al. Należy jednak pamiętać, że różne elementy w przemyśle samochodowym, maszynowym czy lotnictwie mają różne

wymagania co do mikrostruktury w tym jej twardości a także chropowatości powierzchni. Stosując dla takich elementów powłoki istotne wydaje się sprawdzenie sposobu osadzania powłok, adhezji i właściwości powłoki w zależności od stanu podłoża a nie tylko składu chemicznego. Stąd pytania czy stan podłoża był analizowany, czy mierzona była tylko twardość podłoża przed naniesieniem powłoki, czy również oceniana mikrostruktura i chropowatość powierzchni. W świetle własnych badań oraz danych literaturowych jaka jest opinia na temat tej kwestii Autorki rozprawy.

3. Ciekawym zagadnieniem jest grubość powłoki kompozytowej, analiza wpływu grubości powłoki na jej mikrostrukturę, właściwości i adhezję do podłoża. W pracy są podane zmierzone wartości grubości powłoki (str. 55). Odnotowano większą o prawie 300 μm grubość powłoki po natryskiwaniu zimnym gazem podłoża Al7075. Istotna jest kwestia czy można kontrolować grubość powłoki w wybranej metodzie nanoszenia na podłoże. Jest w dyskusji wyników informacja (str. 116), że odpowiedni dobór parametrów obróbki natryskiwania zimnym gazem może powodować rozdrobnienie struktury i wzrost warstwy tlenkowej na powierzchni powłoki co jest korzystne ze względu na poprawę właściwości mechanicznych i tribologicznych powłok. Jest również podawana grubość powłok po procesie modyfikacji cieplnej dla której w przypadku wygrzewania w temperaturze 800°C uzyskano korzystną ze względu na właściwości powłoki 3-krotnie większą jej grubość niż w przypadku wygrzewania w niższej temperaturze. W rozprawie doktorskiej zabrakło jednak poszerzenia analizy grubości powłok w tym wskazania optymalnej grubości.

4. Praca napisana jest starannie pod względem redakcyjnym i językowym, trafiają się jednak błędy redakcyjne.

Przykładowo:

- str. 15 rys. II.2. Brak informacji skąd są zaczerpnięte zdjęcia.
- str. 54, rys. V.7. Na zdjęciach a i b narysowane są strzałki brak wyjaśnienia w podpisie pod rysunkiem co oznaczają.
- str. 64 Podpis pod rysunkiem V.16. Jest „Przykładowe próbki...” to raczej powinno być zdjęcia przykładowych próbek.
- str. 118 w wymienionych powstałych fazach tlenkowych jest podany węgiel Cr_7C_3

Powyższe uwagi nie zmniejszają wartości pracy, którą oceniam wysoko. Na podkreślenie zasługuje duży zakres pracy z wykorzystaniem zaawansowanych technik badawczych. Dodatkowo w pracy są wymienione 3 prace - artykuły z tematyki doktoratu z udziałem Autorki rozprawy doktorskiej. W każdej z tych prac pani mgr. inż. Anna Trelka-Druzic jest pierwszym autorem.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska pani mgr. inż. Anny Trelka-Druzic zawiera szereg wartościowych i oryginalnych wyników zarówno o charakterze poznawczym jak i aplikacyjnym, które stanowią podstawę do dalszych publikacji w dobrych czasopiśmie naukowych, a także do dalszego rozwoju prac nad opracowaniem powłok kompozytowych typu $(Cr_3C_2-25(Ni_{20}Cr))-(Ni\text{-grafit})$.

Autorka rozprawy zrealizowała zakres merytoryczny pracy wykazała się odpowiednim poziomem wiedzy z tej tematyki, wykorzystaniem technik badawczych i umiejętnością analizy uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz.U.2023 poz. 742 z późn.zm.) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Trelka-Druzic do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

Profesor dr hab. inż. Katarzyna Konopka

