

dr hab. inż. Tadeusz Frączek, prof. PCz.
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska
42-201 Częstochowa, ul. Dąbrowskiego 69

Częstochowa 19.12.2019

POLITECHNIKA POZNAŃSKA		
Wydział Fizyki Technicznej		
DNIA	30.12.2019	DNIA
Wpłynęło		

DF-63/137/2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Mikołajczak

Tytuł rozprawy: „*Laserowe stopowanie stali austenitycznej 316L borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi*”

Recenzja niniejszej rozprawy została przygotowana na zlecenie Dziekana Wydziału Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa z dnia 24.10.2019 r.

1. Charakterystyka ogólna

Tematyka badawcza recenzowanej rozprawy doktorskiej jest związana z aktualnym kierunkiem rozwoju inżynierii materiałowej - a w szczególności inżynierii powierzchni - dotyczącym wytwarzania warstw powierzchniowych za pomocą laserowego stopowania borem lub borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi stali austenitycznej 316L, w celu poprawy twardości i odporności na zużycie ściernie przy zachowaniu dobrej odporności na korozję.

Autorka podkreśliła, że laserowo modyfikowane borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi warstwy powierzchniowe, uzyskane na stali austenitycznej 316L, mogą być interesującą alternatywą w odniesieniu do innych energo- i czasochłonnych metod inżynierii powierzchni stosowanych obecnie do wytwarzania warstw powierzchniowych na stalach austenitycznych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Darii Mikołajczak dotyczy problematyki wytwarzania na powierzchni stali austenitycznej 316L pięciu typów warstw powierzchniowych stopowanych laserowo: borem – cztery warianty, borem i fluorkiem wapnia – jeden wariant, borem i stopem Stellite-6, borem i niklem oraz borem, niklem i chromem – po dwa warianty. W pracy szczegółowo omówiono sposób otrzymywania warstw stopowanych laserowo metodą przetapiania, ich mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy oraz wybrane właściwości ze szczególnym uwzględnieniem właściwości tribologicznych, odporności na korozję i kohezję uzyskanych warstw powierzchniowych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Darii Mikołajczak zredagowana jest w tradycyjny sposób z podziałem na część literaturową, część doświadczalną i wyniki badań własnych. Praca jest

kompletna i napisana w sposób przejrzysty - liczy ogółem 151 stron i składa się według spisu treści z 10 głównych rozdziałów – w rzeczywistości z 9 rozdziałów: wstępu (1 strona), przeglądu literatury – rozdziały 1÷4 (43 strony), celu i tezy pracy (1 strona), metodyki badań (12 stron), wyników badań własnych (74 strony), podsumowania i wniosków (2 strony). Rozprawa zawiera ponadto streszczenie w języku polskim i angielskim, jak również wykaz ważniejszych symboli. W rozprawie zacytowano 108 pozycji bibliograficznych, w większości jest to literatura źródłowa i pochodzi z ostatnich 15 lat (ponad 64%). Zaznaczyć należy, że Autorka na stronie 4 rozprawy zestawiała spis 3 publikacji w czasopismach zagranicznych z listy filadelfijskiej oraz 7 publikacji obcojęzycznych w czasopismach polskich, w których uwzględniono wyniki badań zawartych w recenzowanej pracy doktorskiej, których Autorka był współautorem.

Treść pracy w pełni odpowiada tytułowi. Około 28% objętości treści pracy poświęcone jest rozpoznaniu literaturowemu, reszta omówieniu metodyki badań, wynikom badań własnych oraz ich analizie. Zastosowana w pracy terminologia jest właściwa, symbolika również.

2. Charakterystyka szczegółowa

2.1. Tematyka pracy

Kształtowanie warstwy powierzchniowej materiałów inżynierskich metodami inżynierii powierzchni to aktualnie rozwijany kierunek na świecie. Stwarzane są nowe możliwości projektowania materiałów konstrukcyjnych o właściwościach gradientowych. Morfologia warstwy wierzchniej jest najczęściej wynikiem dyfuzyjnego oddziaływania atmosfery reakcyjnej lub przetopienia i szybkiej krystalizacji z wykorzystaniem wysokoenergetycznych źródeł energii lub ciepła, takich jak wiązka elektronowa czy laserowa. Efektem takiej obróbki jest drobnokrystaliczna struktura materiału w warstwie wierzchniej bądź struktura wzbogacona w dodatkowe fazy zawierające wprowadzone dodatki stopowe. Szczególnie interesującym jest wykorzystanie technik hybrydowych określanymi jako multipleksowe, a polegających na łączeniu różnych technologii obróbek powierzchniowych w następujących po sobie kolejnych etapach procesu przebiegającego na różnych stanowiskach. Celem jest zawsze modelowanie struktury i właściwości materiału konstrukcyjnego.

Unikatowe właściwości towarzyszące strukturom drobno- lub nanokrystalicznym promują takie technologie, których wynikiem jest jednorodna, drobnokrystaliczna struktura o zadanym gradiencie składu chemicznego. Należy również mieć na uwadze czynniki

ekonomiczne i ekologiczne.

Modyfikacji może podlegać, tak sama mikrostruktura, jak i skład chemiczny lub fazowy i uzyskuje się często mikrostruktury trudne do wytworzenia przy wykorzystaniu metod konwencjonalnych, bądź osiągać stężenia pierwiastków stopowych na wysokim poziomie. Problematyka ta stanowi aktualnie przedmiot licznych opracowań naukowych i wdrożeń przemysłowych. Tendencja światowa ukierunkowana jest również na materiały o zastosowaniach antyściernych i antykorozyjnych.

Problematykę recenzowanej rozprawy doktorskiej uznać należy jako trafną, tak z punktu widzenia poznawczego, jak i praktycznego, ze względu na możliwość wykorzystania zaproponowanej metody do modyfikacji warstwy powierzchniowej stali austenitycznej 316L w warunkach narażeń na zużycia przez tarcie i korozję.

W świetle powyżej przedstawionych uwarunkowań za uzasadnione wydaje się podjęcie przez Autorkę recenzowanej rozprawy doktorskiej badań nad modyfikacją borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi podłoża ze stali austenitycznej 316l metodą laserowego stopowania. Uważam, że aktualność i istotność tematyki rozprawy nie mogą budzić wątpliwości.

2.2 Stan zagadnienia

Analiza obecnego stanu wiedzy w obszarze konstrukcji, technologii i eksploatacji potwierdza w dużym stopniu pogląd, że postęp techniki w XXI wieku wciąż zależy od rozwoju materiałów i technologii materiałowych oraz metod modyfikacji powierzchni materiałów zapewniających odpowiednią trwałość eksploatacyjną. Aby nie pozostać tylko biernymi uczestnikami efektów rozwoju materiałów i zaawansowanych technologii oraz eksploatacji w warunkach ciągle zwiększających się wymagań przemysłu, ale chcąc aktywnie w nich uczestniczyć, należy dążyć zarówno do rozszerzenia wiedzy w obszarze charakterystyki materiałów i technologii, jak i do planowanego ich stosowania w określonych warunkach. Recenzowana rozprawa doktorska wystarczająco spełnia powyższe założenia.

Część literaturowa rozprawy prezentuje wyczerpujący i usystematyzowany przegląd stanu wiedzy obejmujący: ogólną charakterystykę stali nierdzewnych ze szczególnym uwzględnieniem stali austenitycznej 316L, charakterystykę procesu borowania oraz procesu stopowania laserowego, przegląd metod obróbki cieplno-chemicznej i fizycznych inżynierii powierzchni stosowanych do obróbki powierzchniowej tej stali.

Wybór zagadnień, ujmujących współczesną problematykę stopowania laserowego, ukierunkowany na zagadnienia związane z modyfikacją wybranymi pierwiastkami

metalicznymi stali austenitycznej 316L o pożądanej mikrostrukturze, jest dobrze umotywowany literaturowo i bezpośrednio związany z założeniami badawczymi przyjętymi w pracy.

2.3 Cele i tezy pracy

W oparciu o przedstawiony przegląd literatury oraz wnioski wyciągnięte z tego przeglądu, Autorka określiła cel pracy, którym było otrzymanie na stali austenitycznej 316L warstw powierzchniowych o korzystnych właściwościach użytkowych z zastosowaniem laserowego stopowania wyłącznie borem, a także wybranymi pierwiastkami metalicznymi z minimum 50% udziałem boru.

W tym miejscu należy stwierdzić, w przypadku wytypowanej do badań stali austenitycznej 316L, która z powodu połączenia dobrej odporności korozyjnej z wysoką ciągliwością oraz z możliwością pracy w warunkach kriogenicznych bardzo często wykorzystywana jest jako niezastąpiony materiał konstrukcyjny w wielu gałęziach przemysłu. Zastosowanie tej stali na szerszą skalę nie jest jednak możliwe ze względu na niską twardość oraz słabą odporność na zużycie, szczególnie w tribologicznych warunkach pracy. Te niekorzystne właściwości można poprawić poprzez wytworzenie warstw powierzchniowych, stosując różnorakie techniki inżynierii powierzchni. Praktycznie większość metod inżynierii powierzchni spowoduje wytworzenie warstw powierzchniowych o wyższej twardości i odporności na zużycie tribologiczne. W związku z tym, należałoby bardziej uściślić cel pracy, a zwłaszcza pokusić się o sformułowanie celu naukowego pracy. Ponadto, należałoby doprecyzować jakie konkretnie właściwości użytkowe Autorka miał na myśli?

Ponadto Autorka sformułowała następujące tezy pracy:

Dobór odpowiednich parametrów procesów stopowania laserowego stali 316L ze znacznym udziałem boru w materiale stopującym umożliwi:

- 1. Otrzymanie warstw powierzchniowych charakteryzujących się mikrostrukturą o akceptowalnej jakości, t.j. pozbawionej typowych wad w postaci pęknięć i porów gazowych.**
- 2. Znaczną poprawę odporności tej stali na zużycie przez tarcie, przy zachowaniu jej dużej odporności korozyjnej.**

Zdaniem recenzującego niniejszą rozprawę stwierdzenie „mikrostruktura o akceptowalnej jakości tj. pozbawionej typowych wad w postaci pęknięć i porów gazowych” jest truizmem, ponieważ występowanie takich wad dyskwalifikuje stopowany laserowo element do eksploatacji.

2.4 Metody badawcze

Metodyka badań została szczegółowo opisana, zastosowane w rozprawie metody badawcze oceniam bardzo wysoko, szczególnie interesujące są badania kohezji, odporności na zużycie przez tarcie oraz odporności korozyjnej. Doktorantka wykorzystała nowoczesną aparaturę i użył metod, jakich można oczekiwać w tego rodzaju pracy. Każda z zastosowanych metod badawczych miała merytoryczne uzasadnienie i służyła dowiedzeniu tez pracy. Ponadto Doktorantka precyzyjnie opisała materiały wykorzystywane do badań, rodzaje próbek oraz sposoby wytwarzania warstw stopowanych laserowo borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi. Metodyka badań nie budzi zastrzeżeń, a wszystkie techniki badawcze zastosowano celowo.

2.5 Wartość merytoryczna pracy

Treść rozprawy wskazuje, że jej realizacja przebiegała zgodnie z przyjętym zakresem pracy. Dla realizacji celu pracy i potwierdzenia jej tez Autorka rozprawy zrealizowała kompleksowy program badań obejmujący następujące zadania badawcze:

- Opracowanie metodyki wytwarzania warstw stopowania laserowego z zastosowaniem dwustopniowego procesu przetapiania,
- Wytworzenie warstw modyfikowanych laserowo borem i pierwiastkami metalicznymi przy pomocy opracowanej metody,
- Wyznaczenie stosunku rozcieńczenia DR (Dilution Ratio) dla powstałych warstw po procesie stopowania laserowego,
- Analiza mikrostruktury wytworzonych warstw stopowanych laserowo,
- Określenie składu chemicznego i fazowego wytworzonych warstw powierzchniowych,
- Badanie właściwości użytkowych wytworzonych warstw: profili twardości, kohezji, odporności na zużycie przez tarcie, odporności korozyjnej,
- Badania mechanizmu zużycia przez tarcie wytworzonych warstw.

W tym miejscu należy stwierdzić, że te zadania badawcze mają podstawowe znaczenie dla recenzowanej rozprawy doktorskiej, tak z punktu widzenia poznawczego, jak i praktycznego, są oryginalnym osiągnięciem naukowym niniejszej rozprawy oraz nadają jej charakter nowości naukowej. Uważam, że zakres opiniowanej pracy spełnia wymagania stawiane badaniom będącymi podstawą rozpraw doktorskich.

W części badawczej Doktorantka, jak już wcześniej zaznaczono, uzyskała na

powierzchni stali austenitycznej 316L pięć rodzajów warstw powierzchniowych stopowanych laserowo: borem – cztery warianty, borem i fluorkiem wapnia – jeden wariant, borem i stopem Stellite-6, borem i niklem oraz borem, niklem i chromem – po dwa warianty. Należałoby jednak zastanowić się czy nie można było ograniczyć liczby wariantów laserowego stopowania, do mniejszej liczby wariantów co nie tylko znacznie by ją skrócił, ale dałoby to efekt większej jej przejrzystości i łatwości przyswajania zawartych w niej danych technologicznych.

W pracy zostały zanalizowane: wpływ zastosowanych zarówno stałych parametrów (prędkość skanowania wiązką laserową – 2,88mm/min i stopień zachodzenia wiązek -86%), jak i zmiennych (moc wiązki laserowej – od 1,43 do 1,82 kW, stosunek rozcieńczenia DR – od 0,35 do 0,54) stopowania laserowego na głębokość strefy przetopionej oraz charakterystykę mikrostruktury strefy przetopionej z uwzględnieniem składu chemicznego i rentgenowskiej analizy fazowej oraz wybrane właściwości uzyskanych warstw powierzchniowych obejmujące badania twardości, odporności na zużycie przez tarcie, odporność na korozję oraz badania kohezji określające przyczepność warstw stopowanych laserowo.

Wyniki badań oraz występująca po ich prezentacji analiza obejmująca analizę wpływu zastosowanych parametrów stopowania laserowego na uzyskiwanie warstw powierzchniowych o znacznej większej niż dotychczas grubości, w powiązaniu z budową i właściwościami tych warstw, złożyły się na spójny obraz zjawisk determinowanych zastosowaniem stosunkowo dużego stopnia zachodzenia ścieżek laserowych podczas stopowania.

Przyjęte przez Autora parametry procesów stopowania laserowego borem lub borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi, umożliwiły uzyskanie na austenitycznej stali 316L warstw powierzchniowych charakteryzujących się:

- bardzo dobrą kohezją, czyli przyczepnością do stopowanego laserowego podłoża dla stosunku rozcieńczenia DR wynoszącego 0,37,
- równomiernie rozłożonymi w przetopionej stopowanej austenitycznej osnowie fazami borkowymi tj. borkami żelaza (Fe_2B), chromu (Cr_2B) oraz niklu (Ni_2B). w austenitycznej osnowie. Ponadto w warstwie stopowanej borem zidentyfikowała borek niklu (Ni_3B) oraz w warstwie stopowanej borem z dodatkiem fluorku wapnia - fluorek wapnia (CaF_2),

- wyższą mikrotwardością w przypadku warstw stopowanych z borem, niklem i chromem w odniesieniu do warstw stopowanych z dodatkiem fluorku wapnia. Niższe wartości stosunku rozcieńczenia DR skutkowały wzrostem twardości,
- większą odpornością na zużycie ściernie w odniesieniu do stali 316L w stanie wyjściowym,
- de facto spadkiem odporności korozyjnej w odniesieniu do stali 316L w stanie wyjściowym.

Tezy pracy zostały potwierdzone, a celowość zastosowania wybranych parametrów laserowego stopowania w procesie modyfikacji warstw powierzchniowych borem lub borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi okazała się zasadna.

Zaproponowane przez Autorkę rozprawy wnioski, są w większości zgodne z wynikami eksperymentów oraz ich wcześniejszą analizą.

Podkreślić należy, iż treść rozprawy wskazuje, że jej realizacja przebiegała zgodnie z przyjętym oraz bardzo dobrze przygotowanym i obszernym zakresem badań. Ponadto część doświadczalna rozprawy została szczegółowo usystematyzowana. Jest to niezbędne, gdyż obszar badawczy jest bardzo obszerny, a Autorka pracy wykorzystała w nim wiele różnych metod badawczych. Z uwagi na złożony charakter zachodzących procesów, właściwy dobór metod miał decydujące znaczenie dla powodzenia pracy. Ponadto stwierdzić należy, że część badawcza rozprawy uwidacznia bardzo wyraźnie inwencję i dociekliwość Doktorantki.

2.6 Oryginalność naukowa rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Darii Mikołajczak jest pracą oryginalną, mającą istotne znaczenie ze względów poznawczych, jak również może mieć znaczenie aplikacyjne.

Oryginalnym elementem rozprawy jest metodyka zarówno wytwarzania, jak i badań budowy warstw powierzchniowych, wytworzonych metodą stopowania borem oraz borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi, co skutkuje uzyskaniem warstw stopowanych o jednorodnej mikrostrukturze i dużej, równomiernej grubości, przekraczającej grubość porównywalnych warstw otrzymywanych metodami dyfuzyjnymi.

Należy podkreślić, że tak wszechstronne i szczegółowe przebadanie materiału badawczego zasługuje na uznanie. Uzyskane wyniki stanowią niewątpliwą dowód na przydatność zastosowanego rozwiązania do procesów modyfikacji warstw powierzchniowych materiałów metalicznych metodą stopowania laserowego.

2.7 Stopień rozwiązania zagadnienia

Stopień rozwiązania zagadnienia oceniam, jako w pełni satysfakcjonujący. Dla udowodnienia tez przyjętych w pracy Autorka wykonał badania, stosując szereg różnych metod badawczych niezbędnych do oceny budowy i wybranych właściwości mechanicznych oraz użytkowych wytwarzanych warstw.

Doktorantka w trakcie realizacji pracy wykazała dużą sprawność techniczną co wymagało gruntownej wiedzy Doktorantki w przedmiocie badań oraz dużej pomysłowości w rozwiązywaniu problemów technicznych.

2.8 Układ treści i opracowania edytorskiego

Układ treści rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Mikołajczak jest układem typowym dla rozpraw doktorskich w dziedzinie nauk inżynieryjno – technicznych. Drobnym mankamentem są występujące błędy stylistyczne. Struktura pracy jest prawidłowa, kolejność rozdziałów dobrana jest poprawnie. W odniesieniu do uwag edytorskich stwierdzić należy małą przejrzystość i czytelność nielicznych rysunków, zwłaszcza w rozdziale dotyczącym badań tribologicznych.

2.9 Uwagi i zapytania

Ogólnie, bardzo wysoka ocena merytorycznej wartości rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Mikołajczak nie zwalnia od pewnych uwag, które nasunęły się w czasie jej czytania.

Uwagi ogólne:

- niedosyt budzi stwierdzenie Autorki recenzowanej rozprawy, że obróbka cieplna stali austenitycznej 316L tylko polega na jej przesycaniu. Czy Doktorantka zna inne zabiegi obróbki cieplnej stosowanej dla tej stali.
- proszę o wyjaśnienie stwierdzenia cyt. „stal 316L posiada doskonałą odporność na utlenianie” (str.16, rozdział 1.7.7), w zestawieniu ze stwierdzeniem cyt. „Stal ta łatwo ulega pasywacji tworząc na powierzchni warstewkę (co to jest warstewka? – dopisek recenzenta) tlenków, która stanowi barierę dla boru dyfundującego w kierunku rdzenia”.
- dlaczego przy dyfrakcji rentgenowskiej stosowano lampę Cu, czy nie bardziej odpowiedniejszą byłaby lampa Co.
- dlaczego nie przeprowadzono badań wstępnych które pozwoliłyby na wyeliminowanie

niektórych wariantów stopowania laserowego, stosowanie tak wielu wariantów stwarza wrażenie sztucznego, zupełnie niepotrzebnego zwiększenia objętości pracy.

- dlaczego badania odporności na korozję przeprowadzono w dwóch ośrodkach korozyjnych: 3,5% wodnym roztworze NaCl i 1molowym H₂SO₄.
- na podstawie jakich wyników swoich badań Doktorantka stwierdza w ostatnim wniosku szczegółowym (str. 142), cyt. „Proces laserowego stopowania stali austenitycznej jest procesem przyjaznym środowisku i energooszczędny”.

Uwagi szczegółowe:

- czy poprawnym jest zdanie cyt. „Procesy dyfuzyjnego nasycania pierwiastkami metalicznymi zwykle stosowanymi dla stali konstrukcyjnych i narzędziowych, np. nawęglanie, azotowanie, czy borowanie...” (str. 9)
- czemu w podpisach pod niektórymi rysunkami występują dwie a niekiedy trzy pozycje literaturowe – np. rys.2, 3.
- dlaczego stosuje Pani oznaczenie wytypowanej do badań stali 316L według ASIS, – obowiązującymi oznaczeniami w Polsce są te według PN-EN, w tym przypadku wg PN-EN 10088-1:1998 jest to stal X2CrNiMo17-12-2.
- dlaczego część rysunków np. 12, 17, itd. wydają się zeskanowane, w tego typu pracach nie powinno to mieć miejsca,

3. Wniosek końcowy

Wymienione w powyższej recenzji uwagi nie obniżają wysokiej oceny merytorycznej tej pracy. Podsumowując opinię rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Mikołajczak stwierdzam, że tematyka rozprawy została trafnie wybrana z uwagi na jej naukową aktualność, a badania wniosły nowe treści, szczególnie poznawcze.

Przedstawiony w pracy materiał, świadczy o dojrzałości naukowej Autorki. Mgr inż. Daria Mikołajczak wykazała opanowanie interdyscyplinarnej wiedzy oraz wielu, w tym unikatowych metod badawczych oraz umiejętności prowadzenia celowych i skutecznych badań. Osiągnęła założony cel i udowodniła postawione w pracy tezy w stopniu nie budzącym wątpliwości.

Uważam, że rozprawa doktorska pt. „*Laserowe stopowanie stali austenitycznej 316L borem i wybranymi pierwiastkami metalicznymi*” spełnia wymagania określone Ustawą o stopniach i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Darii Mikołajczak do publicznej obrony pracy.

Jacek Sztybel