

POLITECHNIKA POZNAŃSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	25-06-2021	DNIA
WPLYNEŁO		

Prof. dr hab. Jerzy Ratajski

Politechnika Koszalińska  
Katedra Inżynierii Biomedycznej  
ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin DF-63/71/2021

ul. Turowskiego 50, 75-376 Koszalin

e-mail: jerzy.ratajski@tu.koszalin.pl

tel. 94 3486611

Koszalin 18.06.2021r

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Kotkowiaka  
pt. "Samosmarujące warstwy stopowane laserowo i materiały spiekane wytwarzane z  
zastosowaniem fluorków wapnia i baru",  
napisanej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Michała Kulki oraz promotora  
pomocniczego dr inż. Adama Piaseckiego.**

### 1. Ocena wyboru problematyki badawczej i tematu rozprawy

U podstaw koncepcji rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Kotkowiaka znajdują się ważne pytania dotyczące otrzymywania samosmarujących warstw wierzchnich i samosmarujących materiałów spiekanych, zawierających lubrykanty stałe w postaci fluorków wapnia i baru oraz określenie ich wpływu na odporność na zużycie przez tarcie współpracujących elementów. Doktorant zogniskował badania wokół wytwarzania warstw metodą laserowego stopowania oraz wytwarzania materiałów spiekanych w oparciu o nikiel. Badał właściwości tribologiczne tych materiałów w temperaturze pokojowej i podwyższonej. Warstwy wierzchnie wytwarzał na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopie niklu Inconel 600.

Jak wiadomo, smary stałe są szczególnie interesujące w warunkach, w których oleje i smary płynne tracą swoje właściwości, jak np. w wysokich temperaturach lub w warunkach kosmicznych. Stąd, opracowanie nowych technologii smarowania i środków smarnych do praktycznego zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jest wyzwaniem wielu ośrodków badawczo-naukowych.

Obecny rozwój nowoczesnych technologii takich jak np. PVD (ang. Physical Vapour Deposition), CVD (ang. Chemical Vapour Deposition), PACVD (ang. Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition), PLD (ang. Pulsed Laser Deposition), LSA (ang. Laser Surface Alloying), czy LC (ang. Laser Cladding) znacznie rozszerza możliwości osadzania powłok i warstw samosmarujących na substratach. Przykładami są np. często stosowane powłoki diamentopodobne DLC (ang. Diamond Like Carbon), powłoki zbudowane z dichalkogenków metali przejściowych TMD (ang. Transition Metal Dichalcogenides) oraz polimerowe powłoki kompozytowe. Jednakże podstawowym warunkiem efektywnego projektowania warstw samosmarujących oraz materiałów spiekanych do dedykowanych zastosowań w przemyśle lotniczym, samochodowym, czy inżynierii biomedycznej jest poznanie oraz zrozumienie mechanizmu smarowania w zróżnicowanych warunkach pracy w szerokim zakresie temperatur.

Opiniowana praca doktorska wpisuje się w nurt tych badań o dużym potencjale aplikacyjnym, co należy uznać za zasadniczy walor recenzowanej rozprawy.

Reasumując, dokonany przez mgr inż. Mateusza Kotkowiaka wybór problemu naukowego upoważnia do wyprowadzenia konkluzji, że dysertacja z tego punktu widzenia spełnia wymogi stawiane w Ustawie o stopniach i tytule naukowym.

## **2. Ocena układu pracy oraz analizy stanu wiedzy**

Rozprawa składa się z ośmiu rozdziałów oraz wstępu, dyskusji wyników, wniosków i przedstawienia perspektyw kontynuacji badań. Praca zawiera również streszczenia w języku polskim i angielskim, oraz wykaz tabel i rysunków. Doktorant zachował właściwe relacje pomiędzy analizą stanu wiedzy, a częścią doświadczalną dysertacji. Całość obejmuje 144 strony. We wstępie pracy Doktorant zaprezentował uzasadnienie wyboru przedmiotu badań, określił problemy badawcze oraz zdefiniował cel rozprawy. W szczególności, wyróżnił rodzaje lubrykantów stałych oraz dokonał ich podziału ze względu na możliwy zakres temperatury ich zastosowań. Zasygnalizował również zawartość poszczególnych rozdziałów.

**Dokonując oceny wstępu uważam, że Doktorant w sposób właściwy wprowadził czytelnika w zawartość pracy oraz przekonująco uzasadnił podjęcie się wytyczonych zagadnień badawczych.**

W analizie stanu wiedzy (rozdziały 2-4) Autor wykorzystał bibliografię obejmującą 132 pozycje. W rozdziałach tych skupił się na prezentacji danych literaturowych dotyczących wpływu lubrykantów stałych w warstwach powierzchniowych i w materiałach spiekanych na ich właściwości tribologiczne w zależności od temperatury ich zastosowań. I tak, w zakresie temperatur  $-200^{\circ}\text{C}$  do temperatury pokojowej wymienił warstwy samosmarujące, których głównym składnikiem jest dwusiarczek molibdenu ( $\text{MoS}_2$ ), średnotemperaturowe od temperatury pokojowej do  $500^{\circ}\text{C}$ , zawierające takie lubrykanty jak metale miękkie, dichalogenki (molibdenu, wolframu), grafit oraz polimery. Z kolei, jako wysokotemperaturowe warstwy samosmarujące, pracujące w zakresie powyżej  $500^{\circ}\text{C}$  wymienił tlenki metali. Wśród nich wyróżnił fluorki metali ziem rzadkich oraz fluorek wapnia ( $\text{CaF}_2$ ) oraz baru ( $\text{BaF}_2$ ). Tym dwóm ostatnim lubrykantów poświęcił szczególną uwagę, cytując szereg publikacji zawierających informacje o wartościach współczynników tarcia różnych powłok wielowarstwowych zawierających te lubrykanty, wytwarzanych metodami natryskiwania cieplnego, natryskiwania plazmowego, laserowego napawania oraz laserowego stopowania. Doktorant zwrócił uwagę, że te dwie ostatnie metody są najczęściej stosowane w wytwarzaniu warstw samosmarujących, na bazie fluorków wapnia oraz baru.

Odrębny podrozdział Doktorant poświęcił materiałom samosmarującym wytwarzanych metodami metalurgii proszków, głównie z dodatkami fluorku wapnia oraz fluorku baru.

W przeglądzie literatury Doktorant wymienił również samosmarujące warstwy hybrydowe, składające się zarówno z lubrykantów niskotemperaturowych jak i wysokotemperaturowych połączonych w jeden materiał kompozytowy oraz adaptacyjne powłoki tribologiczne, które zapewniają właściwości samosmarujące w wyniku zachodzących reakcji chemicznych i fizycznych, wywołanych warunkami i środowiskiem pracy.

Podsumowując, przegląd literatury stanowi bogaty zbiór informacji odnośnie rodzajów samosmarujących warstw stałych oraz metod ich wytwarzania. Nasuwają się jednakże pewne uwagi krytyczne o sposobie ich prezentacji. Przede wszystkim przegląd literatury, tj. innymi słowy analiza obecnego stanu wiedzy odnośnie rozwiązywanego problemu badawczego, nie polega na kilku zdaniowych informacjach odnośnie wartości współczynników tarcia powłok o różnej budowie i różnym składzie chemicznym, tylko na krytycznej analizie wpływu zastosowanych lubrykantów na zmianę wartości współczynnika tarcia i zużycia, a w szczególności na analizie mechanizmów wpływających na zmianę tych parametrów związanych z danym lubrykantem. W recenzowanej pracy za dużo jest takich lakonicznych informacji nie zawierających żadnych wartości merytorycznych. Nie ustrzegł się również Doktorant wielu błędów stylistycznych oraz niepoprawnego formułowania myśli. Na przykład często używa spójnika "natomiast", który wyraża przeciwieństwo i kwestionuje to, co zostało powiedziane w zdaniu poprzednim, a w określonym kontekście w Rozprawie zdanie to jest uzupełnieniem zdania poprzedniego (str. 11, 14...). W przypadku metod wytwarzania powłok, jedną z nich Doktorant wymienia po polsku jako napawanie laserowe, a w innym miejscu po angielsku jako laser cladding.

### 3. Ocena celu pracy i hipotez badawczych

W rozdziale 5, który powinien dotyczyć wniosków z analizy stanu zagadnienia, Doktorant przytoczył dane literaturowe dotyczące obecnych sposobów modyfikacji stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopów niklu w celu zmniejszenia współczynnika tarcia. Wykazał, że stal łożyskowa jest modyfikowana między innymi poprzez obróbki kriogeniczne oraz osadzanie powłok wielowarstwowych metodą PVD. W przypadku stopów niklu są wytwarzane warstwy borowane metodą gazowo-kontaktową oraz stopy te są poddawane obróbce cieplno-chemicznej metodą azotowania jonowego. Na stopach tych osadzone są również powłoki wielowarstwowe metodą CVD oraz PVD.

Jest to krótki przegląd literatury, zawierający oszczędne dane literaturowe dotyczące metod polepszających właściwości tribologiczne stali łożyskowej oraz stopów niklu. Przegląd ten powinien stanowić w Rozprawie oddzielny, bardziej rozbudowany podrozdział, w którym należało zawrzeć krytyczną analizę uzyskiwanych właściwości tribologicznych w wyniku stosowanych obróbek dla tych materiałów. Doktorant wybrał inną drogę, trochę "na skróty". Na podstawie danych literaturowych zawartych w poprzednich rozdziałach konkludował, że najlepszym rozwiązaniem polepszającym właściwości tribologiczne stali łożyskowej i stopów niklu będzie wytwarzanie samosmarujących warstw powierzchniowych i materiałów spiekanych zawierających fluorek wapnia i baru. Tę konkluzję sformułował w postaci następującego celu pracy:

**Celem pracy było wytworzenie samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich i materiałów spiekanych zawierających lubrykanty stałe w postaci fluorków**

wapnia i baru oraz określenie ich wpływu na odporność na zużycie przez tarcie współpracujących elementów.

Tezy badawcze wyraził w postaci:

- możliwe jest wytworzenie samosmarujących technologicznych warstw wierzchnich metodą stopowania laserowego oraz materiałów samosmarujących metodą metalurgii proszków z zastosowaniem lubrykantów stałych w postaci fluorków wapnia i baru,
- podczas pracy pary ciernej na powierzchni materiału stopowanego laserowo z dodatkiem lubrykantów stałych lub wytworzonego metodą metalurgii proszków zawierającego smary stałe powstaje tribofilm zabezpieczając przed zużyciem powierzchni współpracujących elementów.

Głównym uzasadnieniem przez Doktoranta takiego sformułowanie celu pracy oraz też było stwierdzenie, że w literaturze naukowej nie ma informacji o zastosowaniu takiego rozwiązania zmniejszającego zużycie przez tarcie stali łożyskowej i stopów niklu. Nota bene, ani w celu ani w tezach nie ma informacji, że substratami są właśnie te materiały.

#### **4. Ocena zakresu pracy i przeprowadzonych badań**

Zaplanowany przez Doktoranta zakres badań do osiągnięcia założonego celu pracy doktorskiej oraz udowodnienia postawionych tez badawczych obejmował w pierwszej kolejności wytworzenie na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopie niklu Inconel 600 warstw powierzchniowych metodą stopowania laserowego. Jako materiał stopujący zastosowano bor amorficzny z odpowiednim dodatkiem fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  i baru  $\text{BaF}_2$  w postaci proszków oraz w celach porównawczych sam bor amorficzny. Ważnym zadaniem na tym etapie badań był dobór parametrów obróbki laserowej, tj. mocy i średnicy wiązki lasera, szybkości skanowania i stopnia zachodzenia ścieżek, od których zależy grubość wytworzonej warstwy oraz jednorodność mikrostruktury.

W przypadku wytwarzania materiałów spiekanych pierwszym etapem było przygotowanie mieszaniny proszków czystego niklu oraz różnej zawartości fluorku wapnia  $\text{CaF}_2$  i baru  $\text{BaF}_2$ . Następnie przygotowane proszki prasowano i w dalszej kolejności otrzymane wypraski poddano procesowi spiekania w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  w atmosferze ochronnej argonu.

Wytworzone warstwy samosmarujące oraz materiały spiekane poddane zostały następnie bardzo szerokiej palecie komplementarnych badań:

- ✓ mikrostruktury za pomocą mikroskopii optycznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej,
- ✓ twardości powierzchniowej oraz rozkładów wartości twardości na przekroju poprzecznym, prostopadłym do osi próbek,
- ✓ składu chemicznego za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej,
- ✓ składu fazowego na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej,
- ✓ odporności na zużycie przez tarcie.

W rezultacie otrzymano stosunkowo duży zbiór wyników doświadczalnych, charakteryzujących warstwy oraz materiały spiekane. Bardzo ważne jest podkreślenie, że zastosowane metody badawcze umożliwiły między innymi zbadania mechanizmu zużycia przez tarcie par ciernych, poprzez analizę powierzchni próbek modyfikowanych lubrykantami stałymi oraz powierzchni przeciwpróbek. Niezależnie od wymienionych metod badawczych, dodatkowo do analizy fazowej powstającego tribofilmu Doktorant wykorzystał spektroskopię ramanowską.

Na podstawie przeprowadzonych badań Doktorant stwierdził, że możliwe jest wytworzenie samosmarujących warstw powierzchniowych metodą stopowania laserowego na stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 oraz stopie niklu Inconel 600. Potwierdził przede wszystkim stabilność chemiczną i termiczną zastosowanych jako lubrykanty stałe fluorków wapnia oraz baru. Stwierdził wprawdzie, że dodatek lubrykantów powodował zmniejszenie twardości samosmarujących warstw powierzchniowych, co jednak nie wpłynęło niekorzystnie na ich właściwości tribologiczne, potwierdzone badaniami odporności na zużycie przez tarcie. Warstwy wytworzone na stali łożyskowej oraz stopie Inconel z dodatkiem lubrykantów stałych wykazały wyraźnie mniejsze wartości wskaźnika intensywności zużycia oraz względnego ubytku masy w porównaniu do warstw bez lubrykantów.

W przypadku spiekanych kompozytów samosmarujących Doktorant wykazał, że współpraca z przeciwpróbką ze stopu Inconel 625 charakteryzowała się mniejszymi współczynnikami tarcia  $\mu$  w porównaniu do współpracy czystego niklu z tą samą przeciwpróbką. Ważnym wnioskiem było wykazanie, że wraz ze zwiększającą się temperaturą badania, współczynnik tarcia pary trącej spiekany kompozyt samosmarujący – przeciwpróbka ulegał zmniejszeniu ze względu na łatwiejsze rozprowadzanie fluorku wapnia po powierzchni kompozytu. Doktorant wykazał również, że na powierzchni kompozytów samosmarujących powstała warstwa tribofilmu o zróżnicowanej grubości, która zabezpieczała powierzchnię próbki oraz przeciwpróbki przed zużyciem przez tarcie. Należy podkreślić, że Doktorant na podstawie badań wyróżnił trzy główne etapy powstawania tribofilmu, składające się z uwalnianiu cząstek lubrykanta, które znajdują się na powierzchni bądź bezpośrednio pod powierzchnią próbki, następnie w drugiej kolejności dochodzi do rozsmarowywania cząstek lubrykanta na powierzchni próbki oraz w ostatnim etapie dochodzi do formowania tribofilmu o zróżnicowanej grubości.

Reasumując, przeprowadzenie dużej palety komplementarnych badań umożliwiło Doktorantowi osiągnięcie założonego celu pracy oraz udowodnienie postawionych tez.

## **5. Ocena strony formalnej i zagadnień terminologicznych dysertacji**

Struktura rozprawy jest poprawna i zgodna z koncepcją badawczą. Jednakże, przed wydrukowaniem pracy Doktorant nie przeprowadził jej dokładnej korekty, ponieważ występują liczne tzw. literówki oraz źle zredagowane zdania. v

Na przykład:

*Doktorat stosuje zamiennie takie pojęcia jak film, powłoka, warstwa.*

*Bardzo często używa sformułowania: "a co za tym idzie" - bardzo potoczny język, którym nie należy posługiwać się w pracy naukowej*

*Inny cytat (str. 15): "Dla słabo zagęszczonego dwusiarczku molibdenu MoS<sub>2</sub> o wielkości ziaren ok 1µm, przy umiarkowanym natężeniu przepływu powietrza, maksymalna temperatura pracy wynosi około 400°C". - co to znaczy "słabo zagęszczonego" oraz "umiarkowane natężenie przepływu" ?.*

Są to wybrane przykłady niewłaściwych sformułowań. Pozostałe nieprawidłowości przekazałem bezpośrednio Doktorantowi.

## 6. Konkluzja recenzji

Na podstawie przeprowadzonej analizy rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Mateusza Kotkowiaka pt. "Samosmarujące warstwy stopowane laserowo i materiały spiekane wytwarzane z zastosowaniem fluorków wapnia i baru" konstatuję, że został osiągnięty wytyczony cel oraz zostały udowodnione przyjęte tezy badawcze. Wartość pracy polega na przeprowadzeniu i omówieniu wyników zaplanowanej sekwencji komplementarnych badań wpływu zastosowanych lubrykantów stałych na właściwości tribologiczne warstw samosmarujących oraz materiałów spiekanych. Ponadto stwierdzam, że Doktorant wykazał, że:

- ✓ posiada obszerną wiedzę dotyczącą metod wytwarzania oraz rodzajów samosmarujących warstw powierzchniowych oraz materiałów spiekanych,
- ✓ pozyskał doświadczenie w formułowaniu problemów badawczych i doboru odpowiedniego komplementarnego zestawu metod badawczych do ich rozwiązania oraz ich pełnego opanowania praktycznego,
- ✓ osiągnął wartościowe i oryginalne wyniki badań o istotnym znaczeniu poznawczym i praktycznym,
- ✓ opanował umiejętności opracowywania wyników wykonanych badań.

**Reasumując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Mateusza Kotkowiaka spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym. W związku z powyższym występuję z wnioskiem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony.**

