

Dr hab. Małgorzata Ulewicz, prof. PCz  
Politechnika Częstochowska

### **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Pliszki**

pt.: „Wpływ modyfikacji laserowej na strukturę i właściwości wybranych powłok węglkowych nanoszonych elektroiskrowo”

#### **1. Podstawa wykonania recenzji**

Promotorem recenzowanej rozprawy jest dr hab. inż. Norbert Radek, prof. PŚK, promotorem pomocniczym dr hab. inż. Aneta Gądek-Moszczak. Recenzję opracowano na zlecenie Dziekana Wydziału Mechanicznego Politechniki Krakowskiej prof. dr hab. inż. Jerzego Śładka na podstawie uchwały Rady Wydziału Mechanicznego Politechniki Krakowskiej z dnia 13 grudnia 2019 roku.

#### **2. Aktualność przedmiotu rozprawy**

Przedmiotem recenzji jest praca wykonana przez Panią mgr inż. Izabelę Pliszkę dotycząca problematyki wpływu modyfikacji laserowej na strukturę i wybrane właściwości powłok węglkowych nanoszonych techniką obróbki elektroiskrowej. Metoda obróbki elektroiskrowej należy do tanich i dobrze znanych metod obróbek wysokoenergetycznych. Powłoki nanoszone tą metodą, spełniające funkcje ochrony przed korozją i przeciwwzyciowe, są stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, okrętowym, zbrojeniowym, energetycznym, a także do produkcji narzędzi i w medycynie. Metoda elektroiskrowa daje możliwość nakładania zarówno cienkich (od kilku  $\mu\text{m}$ ) jak i grubszych (zwykle do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ ) powłok dyfuzyjnie połączonych z podłożem wykonanym z dowolnych materiałów metalicznych. Niestety stosunkowo duża chropowatość powierzchni powłoki powoduje obniżenie własności zmęczeniowych poprzez wprowadzenie naprężeń rozciągających, pęknięcia i rozwarstwienia pomiędzy materiałem powłoki, a podłożem, co stwarza konieczność eliminacji tych wad. W tym celu prowadzona jest modyfikacja warstwy wierzchniej zazwyczaj w procesie obróbki mechanicznej (np. nagniatanie diamentowymi kulkami, rolowanie, walcowanie) lub termiczno-chemicznej (np. azotowanie, powlekanie galwaniczne) dla których alternatywą może być obróbka laserowa. Biorąc pod uwagę systematycznie rosnący wzrost wymagań dotyczących jakości wytwarzanych elementów

części maszyn przez intensywnie rozwijający się nowoczesny przemysł, podjęta tematyka rozprawy jest zgodna z aktualnymi kierunkami badań i oczekiwaniem przemysłu.

### **3. Charakterystyka struktury recenzowanej pracy**

Rozprawa ma charakter badawczy i łącznie obejmuje 187 stron, w tym 106 rysunków i 49 tabel. Struktura pracy obejmuje wprowadzenie, trzy zasadnicze rozdziały oraz spis rysunków i spis tabel. Autorka, nietypowo jak dla większości rozpraw, cel i zakres pracy (punkt 2.1) zamieściła w rozdziale II, a podsumowanie i wnioski końcowe (punkt 3.2) w rozdziale III. Punkty te byłoby lepiej umieścić w osobnej części, gdyż zarówno cel i zakres badań, jak i wnioski odnoszą się do całej pracy. W spisie treści pracy nie ujęto biografii zamieszczonej na końcu pracy (strony 179-185) liczącej 121 pozycji literaturowych. Zamieszczone w pracy streszczenie w języku polskim i angielskim (strony 186 i 187) również nie zostały ujęte w spisie treści.

We wprowadzeniu (strony 9-11) Doktorantka przedstawiła w sposób przejrzysty i zwięzły zagadnienia związane z koniecznością rozwoju technik kształtowania warstwy powierzchniowej materiałów inżynierskich, decydującej o trwałości eksploatacyjnej materiałów stosowanych do budowy maszyn i urządzeń, wskazując na potrzebę poszukiwania metod poprawy jakości warstw wytwarzanych metodą elektroiskrową. Przedstawiona charakterystyka badań stanowi dobrą podstawę przygotowania niniejszej rozprawy doktorskiej i sformułowania celów badawczych.

W rozdziale pierwszym (strony 12-53) Autorka scharakteryzowała proces obróbki elektroiskrowej powierzchni wraz z dystrybucją energii wyładowania elektrycznego oraz proces obróbki laserowej. Rozdział ten zawiera obszerną analizę literatury z zakresu ulepszania powłok metalicznych wytwarzanych w procesie osadzania elektroiskrowego oraz morfologii tych powłok. Część literaturowa rozprawy stanowi dobrze przemyślaną analizę danych literaturowych i ma dużą wartość jako materiał źródłowy. Ponadto dobrze uzasadnia celowość podjętych badań eksperymentalnych.

W rozdziale drugim (strony 54-145) Autorka przedstawiła cel i zakres badań (punkt 2.1), charakterystykę użytych materiałów i urządzeń do wytwarzania i modyfikacji powłok oraz uzyskane wyniki badań. W pracy nie postawiono tezy, ale trzeba podkreślić wyraźnie, że teza pracy daje się ustalić na podstawie sformułowanych celów i zakresu rozprawy. W rozdziale drugim Autorka przedstawiła również analizę mikrostruktury warstwy powierzchniowej i ocenę spójności nałożonej warstwy powierzchniowej metodą elektroiskrową z podłożem oraz wpływ parametrów obróbki laserowej na strukturę warstwy

powierzchniowej materiału podłoża. Metodyka badań przedstawiona w tej części pracy jest dokładnie opisana i pod względem merytorycznym nie budzi najmniejszych zastrzeżeń. Niemiej jednak wyodrębnienie przez Autorkę po rozdziale 2.2.2 - materiały użyte w badaniach - rozdziału dotyczącego metodyki badań, a nie opisywane jej przed prezentowanymi wynikami lub w trakcie prezentacji uzyskanych wyników zapewniłoby większą przejrzystość rozprawy i ułatwiłoby jej lekturę. Wytworzone przez Doktorantkę elektrody dwoma różnymi metodami (metodą prasowania na gorąco i impulsowego-plazmowego spiekania) wykorzystane zostały do nanoszenia powłok elektroiskrowych, które były poddawane następnie obróbce laserowej. Uzyskane powłoki zostały przebadane pod kątem sprawdzenia przydatności stosowania obróbki laserowej do modyfikacji powierzchni powłoki naniesionej elektroiskrowo (analiza mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego, mikrotwardości, porowatości, przyczepności, chropowatości, odporności korozyjnej oraz właściwości tribologicznych). Przeprowadzone badania umożliwiły Doktorantce określenie wpływu mocy lasera na poszczególne parametry.

W rozdziale trzecim (strony 146-171) Autorka biorąc pod uwagę fakt, że dotychczas brak jest zweryfikowanego doświadczalnie modelu umożliwiającego ocenę wpływu parametrów obróbki na wybrane właściwości eksploatacyjne podjęła próbę zbudowania takiego modelu w oparciu o eksperyment planowany. Rozdział ten zawiera również podrozdział 3.2-Posumowanie i wnioski, w którym Autorka dokonała podsumowania przeprowadzonych prac badawczych oraz sformułowała poprawnie wnioski. Ponadto w podrozdziale 3.3 Doktorantka przedstawiła dalszy kierunek planowanych badań, które będą obejmować między innymi optymalizację parametrów spiekania elektrod oraz zastosowania nanostrukturalnych proszków ceramicznych ( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) i metalowych ( $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Nb}$  i  $\text{Ta}$ ).

Biografia zawiera 121 pozycji literaturowych, z których 48 prac opublikowano w ostatnich 10-ciu latach w recenzowanych czasopismach naukowych, a 30 prac opublikowano przed rokiem 2000. Biografia zawiera 8 prac Autorki rozprawy opublikowanych w latach 2015-2018 związanych tematycznie z rozprawą. Cytowana literatura i jej właściwy dobór świadczą o tym, że Doktorantka dobrze orientuje się w obecnym stanie wiedzy dotyczącej obróbki powierzchni materiałów inżynierskich.

Podsumowując, układ pracy pod względem kolejności omawianych zagadnień jest poprawny, a w/w odstępstwa lub brak ujęcia w spisie treści nie rzutuje na jej wartość merytoryczną. Układ pracy jest logiczny, a zagadnienia opisane zostały w sposób wyczerpujący.

#### 4. Ocena merytoryczna rozprawy

Recenzowaną dysertację można umieścić w głównym nurcie badań rozwoju technik kształtowania warstwy wierzchniej materiałów inżynierskich. Podjęta w rozprawie przez Panią mgr inż. Izabelę Pliszkę tematyka jest z naukowego punktu widzenia, a przede wszystkim praktycznego bardzo aktualna i ważna. Nie ulega wątpliwości, że zaletą dysertacji jest jasne określenie, we wstępie, a potem w punkcie 2.1 - cel i zakres badań, problemu badawczego sprowadzającego się do poszukiwania odpowiedzi na pytanie, czy obróbka laserowa powierzchni nanoszonej elektroiskrowo umożliwi usuwanie wad powłoki, takich jak pęknięcie i rozwarstwienie pomiędzy materiałem powłoki i podłożem, skoro nie ma możliwości wytworzenia elektroiskrowo powłoki wolnej od wspomnianych wad. Postawiony tak problem badawczy pozwolił Autorce sformułować cel rozprawy - „zbadanie wpływu parametrów obróbki laserowej na strukturę i wybrane właściwości eksploatacyjne powłok elektroiskrowych”. Autorka sformułowała również dodatkowy cel pracy, tj. opracowanie modelu matematycznego procesu będącego wynikiem eksperymentu planowanego, zapewniającego optymalizację parametrów dla uzyskania założonych cech powierzchni, który z pewnością podnosi wartość naukową pracy oraz cel pomocniczy opracowanie procesu wytwarzania elektrod kompozytowych z nanostrukturalnych proszków, dla którego lepszym określeniem byłoby „pierwsze zadanie badawcze”.

Lektura rozprawy przekonuje o bardzo dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktorantki i dowodzi również o Jej dojrzałości eksperymentatorskiej. Do mocnych stron rozprawy, obok wyboru tematyki, z pewnością można zaliczyć ciekawy program doświadczalny zawierający bardzo trudne w realizacji, a zarazem kosztowne i czasochłonne badania materiałowe uwzględniające badania strukturalne, jak również badania właściwości fizyko-mechanicznych. Za główny wkład Doktorantki do rozwoju nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa uważam:

- a) opracowanie technologii wytwarzania elektrod do nakładania powłok węglkowych z wykorzystaniem dwóch metod (prasowania na gorąco i impulsowo-plazmowego spiekania);
- b) przeprowadzenie trudnych technicznie badań i określenie wpływu obróbki laserowej na wybrane właściwości powłoki węglkowej nakładanej elektroiskrowo;
- c) wykazanie występowania zależności, statystycznie istotnych, pomiędzy parametrami obróbki (prędkość przesuwu próbki, moc wiązki laserowej), a wybranymi właściwościami warstwy powierzchniowej (chropowatość, intensywność zużycia, współczynnik tarcia i mikrotwardość).

Na uwagę zasługuje również fakt, że Doktorantka wykazała, iż istnieją przesłanki do praktycznego zastosowania przedstawionej w pracy modyfikacji warstwy powierzchniowej materiału z WC-Cu i WC-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodą obróbki laserowej na pierścieniu ślizgowe uszczelnień czołowych.

Jako Recenzentka nie mam zastrzeżeń merytorycznych odnośnie pracy. Prosiłabym jedynie o wyjaśnienie kilku kwestii, które moim zdaniem wymagają sprecyzowania lub wyjaśnienia:

- a) Doktorantka na str. 17 pisze w odniesieniu do procesu obróbki elektroiskrowej „....proces ten generuje dobre połączenie metalurgiczne między powłoką, a podłożem”, a na str. 38 „takie połączenie doprowadziło do uzyskania metalurgicznych wiązań pomiędzy powłoką, a podłożem”. O ile pierwsze sformułowanie można zaakceptować w rozumieniu, iż w procesie obróbki metalurgicznej można uzyskać wysokiej jakości połączenie powłoki z podłożem, to drugie sformułowanie sugeruje, iż w procesie tym powstają „wiązania metalurgiczne”. Jakie, zdaniem Doktorantki występują tutaj wiązania, biorąc pod uwagę rodzaj wiązań atomowych występujących w materiałach tworzących powłoki (są to materiały o wiązaniu metalicznym, kowalencyjnym lub jonowym). Jakie inne zjawisko (proces) jest odpowiedzialne za powstawanie połączenia powłoka- podłoże?
- b) Cytując prace Gangadhar i wsp. (pozycja 67 w bibliografii) Doktorantka pisze, że zaobserwowali oni zmianę topografii, właściwości metalurgicznych i fizykochemicznych warstwy po obróbce elektroiskrowej. W przypadku materiałów mówimy przede wszystkim o właściwościach: fizycznych, chemicznych i mechanicznych. Co ma na myśli Doktorantka pisząc właściwości metalurgiczne?
- c) Polimorfizm to zjawisko występowania substancji w kilku odmianach różniących się strukturą krystalograficzną, właściwościami fizycznymi, a niekiedy także chemicznymi, które są trwałe w określonych warunkach temperatury i ciśnienia. Dany związek może występować w dwóch różnych odmianach polimorficznych w tej samej temperaturze. Zakres temperatury otrzymywania związku nie jest podstawą klasyfikacji odmian polimorficznych, jak pisze Autorka na str. 59. Należało podać w pracy w jakich formach krystalograficznych występuje tlenek glinu i jakie wykazują one właściwości. Co miała na myśli Doktorantka pisząc jednofazowy tlenek glinu (str. 58)?
- d) Na str. 63 Doktorantka pisze „Główna trudność w spiekaniu węglika wolframu wynika z jego niehomogenicznej mikrostruktury, składającej się z dwóch różnych faz o różnych właściwościach termofizycznych, macierzy WC”. Jaką macierz ma na myśli Autorka, bo

rozpatrując układ równowagi W-C, węgiel wolframu występuje w trzech fazach  $W_2C - \beta$ ,  $WC_{1-x} - \gamma$ ,  $WC - \delta$ .

- e) W badaniach odporności na zużycie erozyjne (str. 132-135, rys. 86) Autorka nie podaje jakie wykorzystwała elektrody WC-Cu z uwagi na zawartość %Cu. Warto analizując uzyskane wyniki zwrócić uwagę na różne zawartości procentowe WC i Co. Czym spowodowane było zastosowanie różnej zawartości procentowej kobaltu w elektrodach WC-Co i WC-Co- $Al_2O_3$ ?

## 5. Uwagi szczegółowe dotyczące strony formalnej i językowej pracy

Zasadniczo język pracy jest poprawny. W pracy znalazło się jednak kilka niefortunnych lub dyskusyjnych sformułowań, braków i stylistycznych błędów technicznych:

- a) Autorka używa skrótu EDS (strony 10 i 11) dla procesu ESD zdefiniowanego wcześniej (spis ważniejszych skrótów i symboli), chociaż skrót ten odnosi się do Spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego - EDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*), który sama stosuje poprawnie w rozdziale 2.3.3 - Analiza mikrostruktury;
- b) niektóre ważne skróty stosowane w pracy nie zostały przez Autorkę wymienione w wykazie skrótów, a sama Autorka wyjaśnia je dużo później niż zaczyna stosować, np. skrót PPS pojawia się na str. 55, a wyjaśnienie (PPS *Pulse Plasma Sintering*) dopiero na str. 116;
- c) brak jednostek miar wielkości fizycznych podanych we wzorach od 1- do 21 oraz 34 i 35;
- d) występuje podwójna numeracja rys. 1; błędnie podano, że rys.1 (w rzeczywistości rys. 2) str. 15 jest zaczerpnięty z pozycji [6]. Schemat podziału metod wytwarzania warstw powierzchniowych został zaczerpnięty z pozycji [38] (Burakowski T., Wierzchom T.: *Inżynieria powierzchni metali*. WNT, Warszawa 1995);
- e) w tabeli 2 (str. 56) Autorka nie podaje składu chemicznego wykorzystywanej w badaniach stali C45, bowiem pomija najważniejszy składnik czyli żelazo, który stanowi nie mniej niż 97,25%, a podaje jedynie zawartość dopuszczalnych domieszek zgodnie z normą. Podawanie zapisu „symbol pierwiastka – nazwa pierwiastka”, jest nieprawidłowe. W uzasadnionych przypadkach podaje się nazwę pierwiastka lub związku, a wzory lub symbole zapisuje się w nawiasach okrągłych;
- f) Podając w tabelach 4-7 oraz 24, 25 symbole energii wzbudzenia dla serii K, L, M należałoby dodać w tekście stosowne wyjaśnienie (komentarz) lub zrezygnować z zapisu. W tabeli 4 brakuje jednostek miar wielkości fizycznych.

- g) str. 38: jest „Korkmaz i inni w swoich badaniach analizowali powłokę z węgliku wolframu (WC92%-Co8%) osadzoną na podłożu stalowym...”, a powinno być „...analizowali powłokę z spieku węgliku wolframu i kobaltu (WC 92% Co8%);
- h) na str. 39 jest „węglików spiekanych WC-Co”, a powinno być „ spieku węgliku wolframu i kobaltu);
- i) wartości liczbowe należy podawać z dokładnością do tych samych miejsc po przecinku, a nie dowolnie (tabela 2, str.56);
- j) w tekście pracy rysunek zawsze pisany jest dużą literą jak w tekstach anglojęzycznych, co nie ma uzasadnienia w pisowni polskiej. Również nie ma potrzeby podawania jednocześnie, że coś pokazano na schemacie i rysunku, czy fotografii i rysunku (*np.* str. 19: Proces elektroiskrowego nanoszenia powłok został przedstawiony na schemacie na Rys. 4; str.120: na fotografii (rys.68) przedstawiono widok mikrostruktury;
- k) str. 14: brakuje „na” w zdaniu: Każda z metod wytwarzania warstwy powierzchniowej pozwala uzyskanie określonego rodzaju warstwy powierzchniowej, o określonej grubości i przeznaczeniu;
- l) str. 21: jest „wyładowanie” a powinno być „wyładowania”;
- m) str. 38: jest „dostępne” a powinno być „dostępnych”;
- n) str. 96 i 97: jest „w środowisku chlorków” powinno być „w środowisku jonów chlorkowych”;
- o) str. 45 (rys.7): jest „porównanie współczynnika tarcia i ubytku masy w zależności od HSS, powłoki Cu...” a powinno być „.... dla HSS, powłoki Cu...”;
- p) str. 57: użyto potocznego określenia „plastikowych materiałów” zamiast poprawnego określenia „polimerowych materiałów”;
- q) str. 68: jest „węglików wolframu (WC)”, a powinno być „węgliku wolframu (WC)”; pojęcie węglików używamy w przypadku występowania kilku form;
- r) Autorka w pracy zdecydowała się, całkiem słusznie, podawać nazewnictwo angielskie przy używanych skrótach, zwłaszcza w odniesieniu do opisywanych metod. Niestety brak jest konsekwencji, a warto byłoby podać także nazewnictwo angielskie dla używanych parametrów tj.: wysokość średniokwadratowa powierzchni ( $S_q$  - root-meansquareheight), kurtoza powierzchni (kurtosis –  $S_{ku}$ ), maksymalna wysokość piku powierzchni (maximum peakheight –  $S_p$ ), maksymalna głębokość wgłębienia powierzchni (maximum pit height –  $S_v$ ), itd.;
- s) Autorka stosuje pozaukładowe jednostki objętości tj. litr, zamiast  $dm^3$  ( $m^3$ - układ SI) - str. 142-145;

- t) str. 59: Autorka pisze, że „miedź jest jednym najlepszych (po srebrze) przewodnikiem elektryczności i ciepła”; zdanie to jest prawdziwe jeśli dodamy słowo „metalem” gdyż wyższe wartości przewodzenia ciepła od miedzi mają diament i grafen (przewodność cieplna diamentu i grafenu wynosi odpowiednio 900–2320 i 4840–5300 W/(m·K);
- u) str. 60: jest „kobalt jest stalowoszarym metalem, a powinno być „kobalt jest srebrzystoszarym metalem”; jest również „czysty kobalt otrzymuje się przez redukcję wodorem” , a powinno być „czysty kobalt otrzymuje się przez redukcję tlenku kobaltu wodorem”;
- v) str. 102: jest „średni współczynnik tarcia można zaobserwować w powłoce 25%WC-75%Cu” a powinno być „ ...dla powłoki 25%WC-75%Cu”;
- w) str. 46: jest sformułowanie „mikrotwardość i odporność na ścieranie powłoki wzrosły w porównaniu z mosiężnym podłożem, dzięki fazie WC..., a powinno być „...na skutek obecności fazy WC...”.
- x) str. 72: na rys. 21 i 22 pokazano mikrostrukturę i rozkład liniowy pierwiastków w powłoce 50%WC-50%Cu po obróbce laserowej (60 i 70W). Niestety zmniejszenie rysunku utrudnia odczyt, a rysunek staje się jedynie poglądowy;
- y) str. 128: jest „badania wykonano w temperaturze pokojowej:  $-21\pm 1^{\circ}\text{C}$ ”, a powinno być bez znaku minus;
- z) str. 170: jest „skład chemiczny powłok uległ zmianie” a powinno być „skład fazowy powłoki WC-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uległ zmianie; jest „ujednorodnienie składu chemicznego”, a powinno być „ujednorodnienie stężenia badanych pierwiastków”.

Uwagi krytyczne zawarte w tym punkcie recenzji nie obniżają wartości merytorycznej i ogólnej pozytywnej oceny rozprawy. Mają one charakter dyskusyjny i porządkowy, co powinno pomóc Autorce podczas przygotowywania artykułów do czasopism naukowych.

## 6. Podsumowanie

Reasumując można stwierdzić, że Pani mgr inż. Izabela Pliszka w pełni opanowała techniki pomiarowe, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała oryginalne wyniki zarówno o znaczeniu poznawczym, jak i przede wszystkim aplikacyjnym. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Z lektury dysertacji wynika, że Autorka posiada ogólną wiedzę w dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa oraz potwierdza nabycie umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zamieszczone w niniejszej recenzji uwagi krytyczne mają w większości charakter



dyskusyjny oraz odnoszą się do uchybień natury wydawniczej. Należy podkreślić, że nie rzutują one jednak istotnie na wysoki poziom naukowy rozprawy.

Biorąc pod uwagę wszystkie wymienione aspekty, uważam że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2016, poz. 882) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony oraz o jej wyróżnienie. Za wyróżnieniem rozprawy przemawiają moim zdaniem bardzo dobrze opisane i udokumentowane badania eksperymentalne, uzyskane wartościowe rezultaty oraz ich duże znaczenie aplikacyjne.

