

dr hab. inż. Dariusz Jędrzejczyk, prof. ATH
Wydział Budowy Maszyn i Informatyki
Akademia Techniczno - Humanistyczna
ul. Willowa 2
43-309 Bielsko-Biala

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Mateusza, Kamila Niedźwiedzia, pt. „Zwilżalność warstw Al_2O_3 kształtowanych do zastosowań tribologicznych” opracowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego z dnia 22.06.2021.

1. Charakterystyka pracy

Recenzowana praca dotyczy oceny/analizy wpływu warunków wytwarzania warstw Al_2O_3 na powierzchni stopu aluminium EN AW-5251 na ich budowę oraz zwilżalność powierzchni i w efekcie końcowym na właściwości tribologiczne. Proces anodowania prowadzono w elektrolicie trójskładnikowym (wodny roztwór H_2SO_4 , $C_2H_2O_4$ i $C_8H_6O_4$). Badania wykonano wg trzech planów. Właściwości warstwy oceniano na próbkach przygotowanych wg planu eksperymentu dla trzech zmiennych wejściowych, o trzech wartościach: dla próbek bez obróbki cieplno-chemicznej (gęstość prądowa – 2, 3, 4 A/dm^2 ; temperatura elektrolitu – 293, 298, 303 K; czas procesu 30, 60, 90 minut); dla próbek z obróbką cieplno-chemiczną (gęstość prądowa – 2, 3, 4 A/dm^2 ; rodzaj zastosowanego związku chemicznego: woda, dwuchromian sodu, siarczan sodu; czas procesu 30, 60, 90 minut). Dodatkowo wprowadzono tzw. „plan całkowity eksperymentu”, o dwóch zmiennych wejściowych i trzech zmiennych wartościach (gęstość prądowa – 1, 2, 3 A/dm^2 ; temperatura elektrolitu - 283, 292, 303K; czas anodowania ustalono na 20 minut), wg którego dobrano parametry anodowania próbek poddanych wybranym badaniom. Oceniano bardzo szeroki zakres parametrów wyjściowych otrzymanych warstw: grubość, mikrotwardość, parametry stereometryczne, morfologię powierzchni, kąt zwilżania, swobodną energię powierzchniową, nanostrukturę, skład chemiczny, skład fazowy, właściwości tribologiczne.

Podjęta przez Autora tematyka stanowi istotne zagadnienie w aspekcie zarówno naukowym, jak i aplikacyjnym. Analiza poruszanej tematyki w recenzowanej pracy jest celowa i zapewnia uzyskanie nowej wiedzy teoretycznej i praktycznej.

Recenzowana praca zawiera 131 stron. Praca składa się z części teoretycznej i badawczej, w których zamieszczono 68 rysunków i 38 tabel. Zamieszczona bibliografia zawiera 176 pozycji, w tym artykuły z czasopism naukowych o zasięgu światowym wydane m.in. w latach 2018 - 2020. Taki zestaw literatury sugeruje, że w pracy opisano aktualny stan wiedzy z kraju i zagranicy.

Rozdział pierwszy pt. „*Wprowadzenie*” zawiera informacje wstępne nt. stopów aluminium, roli anodowania w zwiększaniu właściwości mechanicznych i użytkowych stopów aluminium. Wskazano na brak w dostępnej literaturze informacji dotyczącej wpływu obróbki cieplno-chemicznej na zwilżalność Al_2O_3 . Podkreślono rolę zwilżania materiału w odniesieniu do zużycia ściernego i przebiegu procesów tribologicznych. W końcowym akapicie definitywnie stwierdzono, że brak jest publikacji dotyczących wpływu parametrów anodowania na zwilżalność Al_2O_3 .

Część I pracy - pkt. 2. dotyczy analizy literatury, i tak w rozdziale „2.1. Charakterystyka aluminium i jego stopów” przedstawiono podstawowe zalety czystego aluminium, sposoby zwiększania jego właściwości, wpływ dodatków stopowych oraz ogólną klasyfikację stopów Al.

W rozdziale „2.2. Warstwy Al_2O_3 wytwarzane na stopach aluminium” przedstawiono informacje literaturowe na temat warstwy tlenkowej Al_2O_3 nanoszonej na Al i jego stopy w celu poprawy właściwości. Scharakteryzowano szczegółowo proces anodowania stopów aluminium. Opisano wpływ parametrów anodowania na jego efekty. Przeanalizowano budowę warstwy powstającej w wyniku anodowania. Omówiono rodzaje stosowanych elektrolitów oraz metody anodowania (stałoprądowe, impulsowe, prądem zmiennym, stałonapięciowe, prądem zmiennym nałożonym na stały). Podkreślono rolę warstw Al_2O_3 do zastosowań tribologicznych. Przedstawiono technologię procesu anodowania oraz modele warstw tlenkowych.

W rozdziale „2.3. Obróbka cieplno-chemiczna warstw tlenkowych” podano dane literaturowe dotyczące klasyfikacji obróbki cieplno-chemicznej. Przedstawiono cel i efekty obróbki cieplno-chemicznej. Scharakteryzowano roztwory najczęściej stosowane do obróbki cieplno-chemicznej oraz parametry decydujące o uszczelnieniu warstwy tlenkowej.

W rozdziale „2.4. Zwilżalność i kąt zwilżania powierzchni” przedstawiono definicję zwilżalności. Analizowano wpływ geometrii powierzchni na zwilżalność. Omówiono metody pomiaru kąta zwilżania (m.in. „siedzącej kropli”, „pęcherzyka powietrza”, geometryczną i płytki Wilhelmię).

W rozdziale „2.5. Swobodna energia powierzchniowa” przedstawiono definicję swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Podano metody jej wyznaczania i scharakteryzowano najpopularniejsze z nich.

Rozdział „2.6. Tribologia i sklerometria powierzchni” zawiera informacje o podziale badań tribologicznych i najczęściej występujących rodzajach styku w wyniku współpracy różnych elementów. W rozdziale scharakteryzowano również rodzaje testerów do badania tarcia oraz sposób zastosowania testu zarysowania.

W rozdziale „2.7. Podsumowanie analizy literatury” przedstawiono streszczenie przeglądu literatury. W zasadzie właściwe podsumowanie jest zawarte w dwóch ostatnich akapitach.

Rozdział „3. Teza, cel i zakres pracy” zawiera tezę pracy, która może sugerować, że tylko zwilżalność Al_2O_3 może wpływać na właściwości tribologiczne wytworzonych warstw. Oprócz tezy przedstawiono szczegółowo cel pracy oraz jej zakres.

Pierwszym rozdziałem części badawczej jest pkt. „4. Material badawczy” gdzie scharakteryzowano w pierwszej kolejności materiał badawczy, tj. stop EN AW-5251 oraz tworzywo T7W. Poprzez dobór skojarzenia ślizgowego autor sugeruje możliwość zastosowania otrzymanych wyników w aplikacji dotyczącej siłowników pneumatycznych (?).

Rozdział „5. Proces przygotowania próbek i warstw Al_2O_3 ” opisuje sposób przygotowania próbek do anodowania oraz parametry anodowania wg trzech planów eksperymentu. Dwóch planów planu eksperymentu dla trzech zmiennych wejściowych: 1 - dla próbek bez obróbki

cieplno-chemicznej (gęstość prądowa – 2, 3, 4 A/dm²; temperatura elektrolitu – 293, 298, 303 K; czas procesu 30, 60, 90 min); 2 - dla próbek z obróbką cieplno-chemiczną (gęstość prądowa – 2, 3, 4 A/dm²; rodzaj zastosowanego związku chemicznego: woda, dwuchromian sodu, siarczan sodu; czas procesu - 30, 60, 90 min). Jako trzeci zastosowano plan o dwóch zmiennych wejściowych i trzech zmiennych wartościach (gęstość prądowa – 1, 2, 3 A/dm²; temperatura elektrolitu - 283, 292, 303K; czas anodowania ustalono na 20 min). W tym ostatnim zastosowano zmniejszoną gęstość prądową (?).

W rozdziale 6. zatytułowanym „*Aparatura i metodyka badawcza*” przedstawiono sekwencyjnie metody zastosowanych w pracy badań: pomiar grubości warstwy, pomiar mikrotwardości, test zarysowania, badania mikroskopowe, pomiar zwilżalności, badania składu chemicznego warstw, badania tribologiczne i badania geometrii powierzchni.

Dopiero w pkt. 7 pojawiło się określenie „*Badania własne*”, wydaje się, że opis takich badań już się rozpoczął w pkt-cie 4. W tym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów grubości warstw Al₂O₃ wg wszystkich trzech planów, pomiary mikrotwardości dla czterech warstw anodowanych w tych samych warunkach i po obróbce cieplno-chemicznej w różnych roztworach. Dodatkowo przedstawiono wyniki testu zarysowania dla próbek otrzymanych zgodnie z planem całkowitym. Chociaż zdjęcia SEM przedstawiono dla wybranych próbek ze wszystkich planów, to komputerowa analiza obrazu wraz z odpowiednimi histogramami dotyczyła również tylko próbek wg planu podstawowego. (*Wg jakiego klucza dobierano badania do planów?*). Z kolei wartości kąta zwilżania zmierzono przy zastosowaniu wody, α -bromonaftalenu, gliceryny i diiodometanu dla wszystkich planów eksperymentu i odpowiednio obliczono wartości SEP przy zastosowaniu metody Owena-Wendta dla trzech serii badań. Wyniki badań EDS i XRD zamieszczono dla wybranych próbek ze wszystkich planów. Wyniki badań tribologicznych w postaci wyznaczonego współczynnika tarcia μ oraz zużycia trzpienia T7 dotyczyły dwóch pierwszych planów eksperymentu. Na końcu rozdziału umieszczono „*Dyskusję wyników*”, w której krótko podsumowano wyniki poszczególnych badań: pomiarów grubości, badań mikrotwardości, analizy stanu powierzchni, badań SEM zarysowań, badań kąta zwilżania, badań SEM struktury, analizy EDS, badań XRD, testów tribologicznych oraz analizy geometrii powierzchni.

Rozprawę kończy pkt. 8 – „*Wnioski*”, który zawiera siedem najważniejszych wniosków sformułowanych na podstawie otrzymanych wyników.

2. Uwagi ogólne

2.1. Doktorant włożył ogromny wkład w wykonanie bardzo szerokiego zakresu badań, który został przedstawiony w pracy. Dysertacja jest ciekawa – szczególnie dobrze przyswaja się jej pierwszą część i stanowi logiczną całość prezentując wpływ parametrów anodowania i obróbki cieplno-chemicznej na właściwości warstw na bazie Al₂O₃ wytwarzanych na powierzchni stopu EN AW-5251 (AlMg₂Mn_{0,3}). Być może ilość przeprowadzonych badań jest zbyt duża lub należałoby wprowadzić zamiast pewnych tabel wykresy, ponieważ pewna część analiz w drugiej części pracy nie jest już tak łatwa do interpretacji.

2.2. Wprawdzie autor wspomniał o potencjalnym, możliwym zastosowaniu przedstawionych badań w praktyce (rozdział 4.2.), ale badania dotyczą typowych próbek laboratoryjnych (w charakterystyce materiału do wytwarzania warstw tlenkowych brak jest informacji o wymiarach próbek).

W związku z tym bardzo proszę Autora o przedstawienie potencjalnej aplikacji wykonanych badań i ew. różnic wynikających z prowadzenia procesu obróbki na rzeczywistych elementach.

2.3. W rozdziale 5. „Proces przygotowania próbek i warstw Al_2O_3 ” przedstawiono trzy plany eksperymentu. W planach wprowadzono konkretne zakresy zmienności wartości parametrów anodowania. Nie podano natomiast uzasadnienia, dlaczego takie, a nie inne wartości zostały zastosowane.

Dlatego proszę Autora o informacje na ten temat.

2.4. W analizie wyników – rozdział 7 brak jest jakichkolwiek zależności wyrażonych w postaci równań – szczególnie równań istotnych statystycznie, a przecież zastosowanie proponowanych planów eksperymentu zakłada wyznaczenia funkcji regresji w postaci wielomianu drugiego stopnia (str. 51). Zarówno program „Hartley”, jak i „Statistica” (moduł DOE) umożliwiają oprócz graficznego przedstawienia wyników również ocenę ich statystycznej istotności.

Dlatego proszę Autora o przedstawienia informacji na ten temat.

2.5. Praca została przygotowana bardzo starannie pod względem edytorskim. W recenzowanym egzemplarzu jest bardzo mało błędów (interpunkcja, pisownia przymiotników złożonych, szyk wyrazów w zdaniu w stronie biernej). Niekiedy rysunki lub tabele są za bardzo „sklejone” z tekstem.

3. Uwagi szczegółowe

3.1. Str. 3. „Spis treści” – wydaje się, że rozdział/tytuł „Badania własne” powinien być umieszczony znacznie wcześniej i powinien obejmować już pkt. 4 – „Materiał badawczy”.

3.2. Str. 8. Autor wspominał o „utwardzaniu odkształceniowym na gorąco”? *Bardzo proszę o wyjaśnienie tego terminu.*

3.3. Str. 16. Autor ma tendencję do używania określeń „niska”, „wysoka”. W większości przypadków bardziej właściwe byłoby sformułowania „mała” lub „duża”. Na ww. stronie dotyczy to porowatości.

3.4. Str. 19. Czy grafit to tworzywo sztuczne? *Proszę o wyjaśnienie.*

3.5. Str. 22. Autor bardzo często stosuje wyrażenie „wysnuwać”. Wydaje się, że bardziej trafne byłoby wyrażenie „sformułować”. Dotyczy do głównie wniosków w różnych częściach pracy.

3.6. Str. 27 „Długość obróbki cieplno-chemicznej”. Raczej „czas trwania”.

3.7. Str. 31. Należałoby uzupełnić przywołania literaturowe przy akapitach.

3.8. Str. 35. Może we wzorach należałoby wprowadzić symbol mnożenia wtedy byłyby bardziej czytelne – wzór 10, 11 i inne.

- 3.9. Str. 44. – „Podsumowanie analizy literatury”. Podsumowanie wygląda raczej jak streszczenie części teoretycznej. Właściwie tylko ostatni akapit dotyczy uzasadnienia podjęcia tematyki zaproponowanej w pracy.
- 3.10. Str. 46. Szkoda, że w pracy nie badano rzeczywistych elementów maszyn lub nawet wycinków tych elementów. Teza pracy sugeruje wyłączny wpływ parametrów anodowania i obróbki cieplno-chemicznej na zwilżalność warstw Al_2O_3 , jako jedyny mechanizm zwiększenia właściwości tribologicznych warstw.
Prośba o wyjaśnienie.
- 3.11. Str. 48 *Skład chemiczny stopu zastał chyba podany na podstawie atestu producenta?*
- 3.12. W pracy dobrano skojarzenie ślizgowe: stop EN AW-5251 i tworzywo T7W. *W jakich aplikacjach spotyka się tego typu skojarzenia?*
- 3.13. Str. 49 brak jest przywołań literatury w ostatnim akapicie.
- 3.14. Str. 50. W pkt. 5 „Proces przygotowania próbek i warstw Al_2O_3 ” nie podano wymiaru próbek z blachy ze stopu EN AW-5251, a tym samym brak jest wymiarów katody wykonanej z ołowiu.
- 3.15. Str. 51. W tekście jest zdanie „Parametry anodowania oraz związki do obróbki cieplno-chemicznej dobrano na podstawie planów eksperymentu”. *Czy rzeczywiście tak było – na jakiej podstawie zastosowano konkretne wartości zmiennych wejściowych? Czy plany eksperymentu przewidywały jakieś powtórzenia?*
- 3.16. Str. 53. W pierwszym akapicie podano, że za zmienne wejściowe w planie całkowitym eksperymentu przyjęto gęstość prądową o wartościach 2, 3 i 4 A/dm^3 . Tymczasem w Tabeli 9 zastosowano wartości 1, 2 i 3 A/dm^3 . *Jakie wartości były zastosowane w rzeczywistości? Dlaczego czas anodowania ustalono na 20 minut?*
- 3.17. Str. 54. Punkt 6.1. powinien mieć raczej tytuł „Pomiar grubości i mikrotwardości warstw”. Obecny tytuł jest niewłaściwy, ponieważ grubość warstwy nie jest właściwością mechaniczną, a oprócz mikrotwardości w ww. punkcie nie badano innych właściwości.
- 3.18. Str. 55. Rysunek 29 i opis sposobu badań powinien zostać przeniesiony do części teoretycznej – str. 43, 44.
- 3.19. Str. 56. Rys. 30, 31, 32, 33 powinny się zaczynać od wyrazu „zdjęcie, ew. wygląd”.
- 3.20. Str. 59, 60, 61. Wydaje się, że bardziej czytelne byłoby przedstawienie danych z Tabel 10-12 w postaci wykresu słupkowego z naniesionymi wartościami odchylenia.
- 3.21. Str. 62. W tekście podano, że wgłębienia do pomiaru mikrotwardości wykonano w odległości 10, 15 i 20 μm , tymczasem na wykresie – Rys. 35 (str. 63), wartości twardości podane są dla odległości ok. 12, 28 i 43 μm . Dodatkowo na zdjęciu z rys. 34 brak jest znacznika powiększenia. *Proszę o wyjaśnienie. Dlaczego twardość mierzono tylko dla czterech próbek, a nie wszystkich?*

- 3.22. Str. 73. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach bardziej czytelne byłoby przedstawienie danych z Tabel 16, 17, 18, 19 w postaci wykresów.
- 3.23. Str. 77. Dane z Tabel 20, 21 powinny być również przedstawione w postaci wykresów.
- 3.24. Str. 79. *Czy rysunki 46-48 zostały wygenerowane w konkretnym programie do statystycznej analizy danych?*
- 3.25. Str. 79, 81, 82, 97, 98, 101, 102 – Rys. 46, 47, 48, 60, 61-63. Otrzymane w wyniku eksperymentu parametry wyjściowe wykazują dużą zmienność. *Być może zakres parametrów wyjściowych był zbyt szeroki? – Prośba o komentarz.*
- 3.26. Str. 91. W trakcie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) z siedmiu zastosowanych kątów padania wiązki wybrano kąt $0,5^\circ$ – *Dlaczego?*
- 3.27. Str. 96, 100, 101. Tabela 33, 35, 36. Wartości wyznaczonych współczynników tarcia podano bez odchylenia standardowego. *Czy były jakieś powtórzenia eksperymentu i jaka jest dokładność przy tak wykonywanych pomiarach?*
- 3.28. Str. 114. Pierwszy wniosek w aspekcie informacji literaturowych ze str. 45 wydaje się zbyt oczywisty.
- 3.29. Str. 115. W odniesieniu do wniosku 7 – *proszę autora o interpretację ew. wpływu występowania warstwy samosmarującej na wartość współczynnik tarcia.*

4. Ocena końcowa pracy

Podjęty w pracy temat jest jak najbardziej aktualny, ponieważ rozwijający się przemysł: maszynowy, motoryzacyjny, lotniczy wymaga stosowania coraz to większej ilości części wykonywanych ze stopów metali lekkich, które zapewniają połączenie relatywnie dużych właściwości mechanicznych (w stosunku do stopów żelaza) z rewelacyjnymi właściwościami użytkowymi.

Przedstawione powyżej liczne uwagi i spostrzeżenia nie zmniejszają wartości merytorycznej pracy i w związku z tym oceniam ją pozytywnie. Badania wykonane przez Doktoranta w ramach pracy są bardzo szerokie (może nawet zbyt obszerne – zmniejszenie zakresu badań byłoby korzystne dla zwiększenia przejrzystości pracy) i stanowią istotny wkład w poznanie wpływu oddziaływania parametrów anodowania stałoprądowego stopu EN AW-5251 na zwilżalność powierzchni i w efekcie końcowym na właściwości tribologiczne tworzonych warstw. Celem końcowym jest oczywiście szeroko pojęta optymalizacja procesu, której efektem powinno być obniżenie kosztów eksploatacji różnych części maszyn.

Doktorant przedstawił cel pracy i sformułował jej tezy, dla udowodnienia których wykonał badania: metalograficzne, właściwości mechanicznych, morfologii powierzchni i wiele innych oraz odniósł wyniki eksperymentalne do mierzonej zwilżalności (kąta zwilżania). Doktorant wykazał się umiejętnością planowania i wykonywania badań naukowych.

Otrzymane wyniki stanowią logiczną całość, a opisane zależności mogą zostać zastosowane w praktyce, przy anodowaniu konkretnych części maszyn i urządzeń.

5. Wniosek końcowy

Opiniowana praca doktorska, pt. „Zwilżalność warstw Al_2O_3 kształtowanych do zastosowań tribologicznych” mgr inż. Mateusza, Kamila Niedźwiedzia spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie pana mgr inż. Mateusza, Kamila Niedźwiedzia do publicznej obrony rozprawy przed Radą Naukową Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego

A handwritten signature in blue ink, reading "Dawid Jolniewicz". The signature is written in a cursive style with a large, stylized initial 'D' and 'J'.

wpłynęło 31.08.2021r.