

Dr hab. inż. Halina Garbacz
prof. nzw. Politechniki Warszawskiej
Wydział Inżynierii Materiałowej

Warszawa, dn. 06.05. 2018 roku

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Łukasza Maja

pt. „Charakterystyka złączy ze stopów tytanu wytworzonych przy użyciu wielowarstwowych folii Ni/Al I Ti/Al”

Podstawę formalną recenzji stanowiła Uchwała Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie z dnia 15 marca 2018, oraz pismo Dyrektora IMIM PAN, prof. dra hab. inż. Pawła Zięby z dnia 6 kwietnia 2018 roku.

Uwagi ogólne

Opiniowana rozprawa doktorska mgra inż. Łukasza Maja pt. „Charakterystyka złączy ze stopów tytanu wytworzonych przy użyciu wielowarstwowych folii Ni/Al I Ti/Al” powstała pod opieką promotora - prof. dra hab. inż. Jerzy Morgiela z IMIM PAN w Krakowie oraz promotora pomocniczego - dr inż. Krzysztofa Marsa z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Tematyka pracy doktorskiej jest interesująca i odnosi się do zagadnień związanych z metodami łączenia elementów ze stopów tytanu oraz technik badawczych stosowanych w inżynierii materiałowej. Praca ma zarówno charakter poznawczy, jak i użytkowy. Autor oczekuje, że uzyskane wyniki badań uzasadnią zastosowanie spajania elementów ze stopu Ti6Al4V z wykorzystaniem ciepła generowanego podczas reakcji egzotermicznych wielowarstw wspomaganego dodatkowo grzaniem rezystancyjnym, jako metody konkurencyjnej dla lutowania reaktywnego czy też spajania dyfuzyjnego.

Ocena problematyki badawczej

Tematyka i koncepcja pracy ma swoją genezę w pracach IMIM PAN, w tym promotora prof. dra hab. Jerzego Morgiela. Rozprawa stanowi kontynuację szerszego programu badań

przemian fazowych i mikrostruktury materiałów z udziałem transmisyjnej mikroskopii elektronowej, obejmujących procesy syntezy faz międzymetalicznych z wielowarstwowych powłok Al/Ni, Al/Ti i NiTi z wykorzystaniem obserwacji in-situ w TEM.

Autor rozprawy doktorskiej podjął temat wielowątkowych badań z zakresu technologii spajania stopów tytanu z użyciem reaktywnych folii wielowarstwowych. Przedmiotem badań był stop Ti6Al4V oraz wielowarstwowe folie Ni/Al i Ti/Al. Analizowane były mikrostruktura i właściwości mechaniczne materiałów przed i po procesie łączenia. Oryginalność pracy polega na wykorzystaniu ciepła z reakcji egzotermicznych w wielowarstwowych foliach wspomaganego grzaniem rezystancyjnym do łączenia elementów ze stopu Ti6Al4V. Wybór metody spajania został uzasadniony przez Autora w przeglądzie literatury w rozdziale 2, prezentującym między innymi problemy technologiczne związane z łączeniem tytanu i jego stopów tradycyjnymi technikami, takimi jak spawanie przy pomocy wiązki elektronowej, światła lasera lub elektrody wolframowej. Wadą tych metod jest między innymi występowanie szerokiej strefy wpływu ciepła, dużych naprężeń wynikających ze skurczu podczas krystalizacji, co wymusza stosowanie wyżarzania odprężającego, a w przypadku lutowania dyfuzyjnego konieczność długiej ekspozycji łączonych elementów na działanie wysokiej temperatury. Czynniki te wywołują niepożądane zmiany w mikrostrukturze zarówno w obszarze złączy, jak i materiału rodzimego, co może skutkować obniżeniem właściwości mechanicznych. W swoich badaniach mgr inż. Łukasz Maj stosował spajanie stopu tytanu z użyciem reaktywnych folii wielowarstwowych, podlegających silnym reakcjom egzotermicznym, dostarczającym dużą ilość ciepła w krótkim czasie z jednoczesnym graniem rezystancyjnym.

Przeprowadzone w ramach pracy eksperymenty, w których istotną rolę odgrywały badania mikrostruktury pozwalają na stwierdzenie, że zaproponowana przez Autora technologia umożliwia zarówno natychmiastowy zapłon reakcji SHS w folii wielowarstwowej, jak też uzyskanie temperatury umożliwiającej reakcję produktów SHS z łączonym materiałem, czego efektem jest uzyskanie trwałego połączenia. Przewagą tego rozwiązania polega przede wszystkim na braku konieczności zastosowania dodatkowych warstw lutowni i wzmocnienie impulsu cieplnego reakcji SHS grzaniem rezystancyjnym. W literaturze brak jest doniesień dotyczących możliwości uzyskania połączeń elementów wyłącznie przy wykorzystaniu reakcji SHS w wielowarstwowych foliach. Wynika to głównie z faktu, że nawet

duże ilości ciepła uzyskane drogą SHS ulegają szybkiemu rozpraszaniu, co powoduje gwałtowne zahamowanie procesów dyfuzyjnych, których zajście jest niezbędne do uzyskania dobrego połączenia. W tym obszarze tematycznym mieści się rozprawa mgr inż. Ł. Maja, co potwierdza aktualność rozwiązywanych przez Autora problemów badawczych. Zaproponowane przez Doktoranta wykorzystanie synergicznego efektu cieplnego reakcji SHS i grzania rezystancyjnego, umożliwia w strefie złącza szybkie osiągnięcie i utrzymanie pożądanej temperatury i pozwala na łączenie stopów tytanu z zachowaniem własności spajanych elementów. Należy podkreślić, że w Polsce tematyką łączenia stopów tytanu zajmują się wiele ośrodków naukowych, co wskazuje na wagę tego problemu.

Biorąc pod uwagę przytoczone aspekty dotyczące problematyki naukowej, zakres przeprowadzonych badań oraz kompleksowość podejścia do rozwiązania zagadnień, należy uznać podjęcie tematu rozprawy za celowe i w pełni uzasadnione merytorycznie, jak również aktualne i twórcze zarówno pod względem poznawczym, jak i w odniesieniu do potencjalnych praktycznych zastosowań. Przy tak aktualnej tematyce rozprawy zaskakujący jest fakt braku powołań w jej treści na publikacje autorstwa lub współautorstwa Doktoranta.

Szczegółowa charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do zaopiniowania praca doktorska stanowi opracowanie zagadnień sprecyzowanych w tytule rozprawy, a jej treść została zawarta na 111 stronach (w tym: wykaz skrótów i oznaczeń, 91 rysunków – obrazów urządzeń, mikrostruktur, wykresów i schematów oraz 2 tabele). Praca doktorska autorstwa mgr inż. Łukasza Maja składa się z 8 rozdziałów poprzedzonych streszczeniem z klasycznym układem treści, w którym po części stanowiącej merytoryczne wprowadzenie w tematykę, następuje przegląd literatury (33 strony), zakończony podsumowaniem, w oparciu o które sformułowano tezę badawczą i cel naukowy (rozdział 3). W rozdziale tym przedstawiono również zaplanowane zadania istotne z punktu widzenia realizacji celu naukowego badań. Kolejna część pracy (65 strony) obejmuje opis stosowanych metod eksperymentalnych (rozdział 4) oraz wprowadza w zagadnienia doświadczalne, przy czym w rozdziale 5 prezentowane są wyniki badań własnych, a w kolejnych rozdziałach 6 i 7 podsumowano osiągnięte rezultaty oraz przedstawiono wnioski wynikające z pracy. Kończy ją właściwie dobrany do tematyki prowadzonych badań spis literatury, zawierający 104 pozycji.

Autor przyjął właściwy cel jak i hipotezę badawczą, którą następnie zweryfikował, zakładając możliwość łączenie stopów tytanu z zachowaniem wysokich własności spajanych elementów z wykorzystaniem impulsu cieplnego, pochodzącego z reakcji egzotermicznych folii wielowarstwowych, wspomaganych grzaniem rezystancyjnym. Zastrzeżenie można mieć jedynie do zbyt ogólnego sformułowania celu pracy i braku określenia o jakie własności spajanych elementów chodzi. W rzeczywistości podstawą oceny były własności mechaniczne analizowane w oparciu o pomiary twardości i badania wytrzymałości na ścinanie. Zakres pracy, który jest niewątpliwie szeroki, przewidywał między innymi określenie sekwencji przemian fazowych w funkcji szybkości nagrzewania z wykorzystaniem metod DSC oraz in-situ TEM, analizę (SEM/TEM) mikrostruktury i składu chemicznego (EDS) złączy otrzymanych metodą spajania rezystancyjnego oraz badania własności mechanicznych w oparciu o pomiary twardości i wytrzymałości na ścinanie.

Do najistotniejszych osiągnięć Doktoranta o charakterze technologicznym należy zaliczyć wytworzenie wielowarstwowych folii Ni/Al oraz Ti/Al metodą rozpylania magnetronowego, ale przede wszystkim, poprzez połączenie reakcji SHS wspomaganych grzaniem rezystancyjnym, uzyskanie złączy Ti6Al4V/(Ti/Al)/Ti6Al4V i Ti6Al4V/(Ni/Al)/Ti6Al4V. Należy podkreślić, że otrzymane w pracy złącza cechowały się wytrzymałością na ścinanie znacznie większą od złączy uzyskanych dotychczas stosowanymi metodami lutowania reaktywnego czy też spajania dyfuzyjnego. Dodatkowym atutem opracowanej technologii jest zachowanie wysokiej twardości stopu Ti6Al4V w strefie złącza. Uzyskane wyniki stanowią mogą podstawę do oceny efektywności stanowiska opracowanego do procesu nanoszenia powłok wielowarstwowych metodą rozpylania magnetronowego, a także ułatwić wybór powłok wielowarstwowych w procesach spajania elementów ze stopów tytanu. Autor wytworzył badane materiały i zminimalizował problem porowatości w obszarze złączy poprzez wydłużenie czasu procesu łączenia. W tym kontekście pojawia się pytanie natury ogólnej, co de facto jest czynnikiem wspomagającym w zaproponowanej metodzie łączenia. Wydaje się, że Doktorant miał podobny dylemat, o czym może świadczyć fakt, że w treści pracy szeroko używał sformułowania „reakcje egzotermiczne wielowarstw wspomagane dodatkowo grzaniem rezystancyjnym”, ale rozdziały 5.5 i 5.6 mają już tytuł „łączenie rezystancyjne TiAl4V wspomagane reakcją egzotermiczną folii...”. Nie jest to problem tylko o charakterze semantycznym, bowiem jak wynika z pracy, znacząco mniejsze efekty

egzotermiczne typowe dla powłok wielowarstwowych Ti/Al, nie mają swojego przełożenia na własności mechaniczne złączy Ti6Al4V/(Ti/Al)/Ti6Al4V. Porównanie mikrostruktury i własności mechanicznych otrzymanych w pracy złączy Ti6Al4V/(Ti/Al)/Ti6Al4V i Ti6Al4V/(Ni/Al)/Ti6Al4V jest utrudnione z powodu różnej łącznej grubości powłok wielowarstwowych zastosowanych w procesach spajania rezystancyjnego w obu tych przypadkach. Temperatura adyabatycznych reakcji SHS w układzie wielowarstwowym zależy bowiem również od jego geometrii. Dodatkowo właściwości mechaniczne Autor oceniał w oparciu o pomiar mikrotwardości w przypadku złączy z Ni/Al, a dla złączy Ti/Al przy użyciu nanoindentera. Oba złącza charakteryzowały się zbliżoną wytrzymałością na ścinanie, dlatego tak istotna jest możliwość porównania rozkładów twardości na ich przekrojach po procesach spajania.

Na wyróżnienie zasługuje bardzo szeroki zakres badań strukturalnych, który wymagał zastosowania zaawansowanych technik badań z obszaru inżynierii materiałowej. Wyzwaniem była zarówno preparatyka próbek, wybór metod badawczych jak również interpretacja uzyskanych wyników. Niewątpliwie wsparcie dla Doktoranta było duże doświadczenie w obszarze badań warstw i powłok pracowników oraz zaplecze aparaturowe IMIM PAN w Krakowie. Charakterystyka mikrostruktury obejmowała zarówno opis budowy powłok wielowarstwowych w stanie przed i po reakcjach SHS, jak i wytworzonych złączy. Obserwacje mikrostruktury złącza prowadzono za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych w trybach elektronów wstecznie rozproszonych BSE oraz elektronów wtórnych BSE. Analizę mikrostruktury folii wielowarstwowych wraz z eksperymentami in-situ oraz obserwacje mikrostruktury wytworzonych złączy prowadzono przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektrometr promieniowania rentgenowskiego EDAX EDS, detektor STEM/HAADF oraz kamerę CCD do obserwacji wysokorozdzielczych HREM. Subtelne badania, dotyczące identyfikacji składu fazowego w nano-obszarach wykonano przy użyciu dyfrakcji elektronowych uzyskanych zarówno w wiązce równoległej jak i w oparciu o mikrodyfrakcje, do opisu których wykorzystano dedykowane programy komputerowe. Przygotowanie preparatów do wymienionych badań wymagało zastosowania systemu FIB i odpowiedniej procedury opracowanej w IMIM PAN, pozwalającej na pobieranie próbek reprezentatywnych dla przekrojów poprzecznych folii wielowarstwowych jak i spajanych elementów. Część pracy zawierającą wątek badań mikrostruktury oceniam wysoko, opis

sekwencji przemian fazowych w powłokach wielowarstwowych w funkcji szybkości nagrzewania oraz analizę mikrostruktury złączy otrzymanych poprzez połączenie reakcji SHS z grzaniem rezystancyjnym dla różnych czasów spajania, uważam za istotny wkład w obszar badań podstawowych z zakresu inżynierii materiałowej.

Doktorant szczegółowo charakteryzował badane materiały od skali mikro do nano. Niemniej Autor pracy nie w pełni docenił wagę uzyskanych wyników, ponieważ opisy niektórych rysunków są niepełne. Brakuje również analizy ilościowej rozmiaru ziaren, np. w podwarstwach NiAl i TiAl złączy. Wyznaczenie rozkładu wielkości ziaren oprócz wskazania wartości średniej, pozwoliłoby na porównanie jednorodności nanostruktury w obu obszarach. Autor musiał także stanąć wobec pewnej trudności w uogólnieniu otrzymanych wyników, czego efektem jest brak we wnioskach jednoznacznego wskazania, która ze stosowanych powłok wielowarstwowych (Ni/Al czy Ti/Al) jest efektywniejsza z punktu widzenia łączenia elementów ze stopu Ti6Al4V. Jeśli na obecnym etapie nie jest to możliwe, należałoby zaproponować w tym obszarze plan dalszych badań.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autor ma świadomość konieczności kontynuowania niektórych wątków naukowych pracy, świadczy to o Jego dojrzałości naukowej. Słusznie wskazuje na celowe prowadzenie dalszych badań, choć jako bardziej obiecujące wymienia inne rozwiązania materiałowe - wielowarstwowe folie Pt/Al, charakteryzujące się wyższą entalpią tworzenia faz międzymetalicznych.

Na tle wyników uzyskanych w ramach recenzowanej rozprawy oraz przeprowadzonej dyskusji nasuwają się następujące pytania, które wymagają komentarza ze strony Autora:

1. Jak złącze uzyskane w oparciu o powłoki wielowarstwowe Ti/Al lub Ni/Al wpływa na plastyczność/kruchość połączonych elementów ze stopu Ti6Al4V i czy można to zweryfikować na drodze eksperymentalnej?
2. Dlaczego mikrostruktura w złączach Ti/Al charakteryzuje się mniejszym rozmiarem ziaren w porównaniu ze złączami uzyskanym poprzez zastosowanie powłok wielowarstwowych Ni/Al?
3. Szerszego opisu/komentarza wymagają wyniki badań przełomów. Z czego wynikają różnice w obrazach (SEM/SE) przełomów złączy Ti6Al4V/(Ni/Al)/Ti6Al4V

oraz Ti6Al4V/(Ti/Al)/Ti6Al4V? Czy charakter przełomów w obu przypadkach jest ten sam?

Układ rozprawy jest poprawny i przejrzysty, odpowiadający typowemu dla tego rodzaju opracowań. Odzwierciedla on ciąg kolejnych etapów rozwiązywania postawionego zadania badawczego. Praca jest zredagowana w sposób dosyć staranny, jednak Autorowi nie udało się uniknąć kilku potknięć różnej natury:

1. Tytuł rozdziału 5.6.5 powinien brzmieć „Badania fraktograficzne złączy Ti6Al4V/(Ti/Al)/Ti6Al4V”, a nie jak błędnie umieszczono w tekście „złączy Ti6Al4V/(Ni/Al)/Ti6Al4V”;
2. Rozdział 5.1 „Podział zadań w ramach pracy” został ujęty zbyt syntetycznie, zawiera jedynie tabelę bez komentarza;
3. Jak należy rozumieć podpis pod rys.20 „Mikrostruktura przereagowanej powłoki wielowarstwowej w modzie SHS...”?
4. Czy właściwe jest stosownie wymiennie pojęć „faza międzymetaliczna” lub „związek międzymetaliczny”?
5. Brak jest numeracji wzorów; rys. 7, str.16 - brak opisu rysunków a i b; rys. 26, str.31 – brak opisu symboli stref spoiny; rys. 29d, str.33- brak podpisu; rys.30a, str. 35 - co oznaczają zamieszczone cyfry 1÷4; rys.33, str. 38 - w podpisie powinna być informacja o stosowaniu lutowia, analogicznie do pozostałych rysunków; rys.57, str. 62 – nie wiadomo, które zdjęcie przedstawia folię wielowarstwową Ni/Al , a które Ti/Al;
6. Autor używał wielu skrótów myślowych takich jak: „dynamiczna dyfrakcja” (rys.18, str.26), „folia przereagowana za pomocą 4 A” (podpis rys.64 i 65, str. 69), „okazjonalnie występujące pustki” (str.86), „średnia wielkość fazy” (str.87), kubiczne ziarna str. 59 zamienione w kuboidalne na st. 93, „kryształity wrastają w kierunku warstwy aluminium” (str. 94) ;
7. Część rysunków jest zamieszczonych z opisem w języku polskim, a część w języku angielskim. Jest to nieco irytujące zwłaszcza w przypadku prostych schematów np. rys.32, str. 37, na przygotowanie których nie poświęciłby Doktorant dużo czasu;


8. Brak jest ujednolicenia: symboli okresu powłok wielowarstwowych (rys.16, str.25, str. 37), dotyczy to także jednostek, w których podawana jest temperatura folii Ni/Al i Ti/Al podczas reakcji SHS (str.25 i 29).

Jak każda praca, również i ta nie jest całkiem wolna od drobnych usterek lub pomyłek natury językowej, z których część wymieniam z obowiązku recenzenta. Należy do nich stosowanie: określeń mniejsza temperatura (str.20), wymiennie szybkość i prędkość (np. str. 14 szybkość rozpylania, prędkość nanoszenia), niskie i wysokie powiększenia (str.14 i 63). W przyszłości przy redagowaniu tekstów w języku polskim, merytorycznie związanych z tematyką rozprawy należałoby pamiętać, że liczba mnoga w dopełniaczu od słowa złącze brzmi złączy, a nie złącz jak to Autor niejednokrotnie, na szczęście nie w sposób konsekwentny stosował w pracy.

Wnioski końcowe

Mimo sformułowanych uwag krytycznych, recenzowaną rozprawę doktorską Pana mgr inż. Łukasza Maja pt. „Charakterystyka złączy ze stopów tytanu wytworzonych przy użyciu wielowarstwowych folii Ni/Al i Ti/Al” oceniam wysoko i uważam ją za istotną w zakresie nowych metod łączenia elementów ze stopów tytanu. Zamieszczone w rozprawie wyniki są ciekawym i oryginalnym osiągnięciem Doktoranta. Autor sformułował oryginalny problem naukowy i przedstawił jego rozwiązanie, wykazał się przy tym odpowiednią wiedzą teoretyczną z zakresu inżynierii materiałowej, a także umiejętnością samodzielnego analizowania zagadnień naukowych, korzystając z szerokiej gamy metod badawczych. Zweryfikował doświadczalnie przyjętą koncepcję wytwarzania złączy ze stopów tytanu przy użyciu wielowarstwowych folii Ni/Al i Ti/Al, której zastosowanie może mieć znaczenie techniczne w różnych dziedzinach gospodarki. Umiejętności eksperymentalne przy rozwiązaniu postawionego problemu nie budzą wątpliwości. Wymienione w recenzji uwagi krytyczne odnoszą się głównie do sposobu prezentacji rezultatów i nie obniżają ogólnej oceny pracy i wiedzy Doktoranta. Badania zostały wykonane poprawnie i ze znajomością zasad pracy naukowej w obrębie metod łączenia materiałów metalicznych i charakterystyki przemian fazowych w układach wielowarstwowych Ti/Al oraz Ni/Al. Na tej podstawie, stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wymagania Ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. Nr

65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164, poz. 1365, z 2010 r. Nr 96, poz. 620, Nr 182, poz. 1228, z 2011 r. Nr 84, poz. 455) Art. 13, pkt 1 i pkt 4, wraz z późniejszymi zmianami ogłoszonymi w Ustawie z dnia 18 marca 2011 r. i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Łukasza Maja do publicznej obrony pracy przed Radą Wydziału Instytutu Inżynierii Materiałowej i Metalurgii PAN w Krakowie.



Halina Garbacz