

Kraków, 2018-06-05

Dr hab. inż. Tomasz Moskalewicz, prof. nadzw. AGH

RECENZJA

pracy doktorskiej Pana mgr inż. Łukasza Maja pt. „Charakterystyka złączy ze stopów tytanu wytworzonych przy użyciu wielowarstwowych folii Ni/Al i Ti/Al”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jerzego Morgiela

1. Charakterystyka pracy

Praca doktorska Pana mgr inż. Łukasza Maja zawiera wyniki badań eksperymentalnych dotyczących wytworzenia i charakterystyki złączy elementów wykonanych z dwufazowego ($\alpha+\beta$) stopu tytanu Ti-6Al-4V uzyskanych przy użyciu folii wielowarstwowych Ni/Al i Ti/Al metodą spajania rezystancyjnego oraz za pomocą folii wielowarstwowej NanoFoil® metodą lutowania reaktywnego.

Reaktywne powłoki wielowarstwowe z układu Ni-Al oraz Ti-Al charakteryzują się podatnością na reakcje egzotermiczne, podczas których wytwarzane są duże ilości ciepła umożliwiające łączenie metali, np. stopów tytanu. Dotychczas wykazano, że ciepło uzyskane z folii wielowarstwowych o grubości kilkudziesięciu mikrometrów nie wystarcza do wytworzenia trwałego połączenia metali. Z tego względu w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej zaproponowano nowy sposób łączenia elementów ze stopu tytanu Ti-6Al-4V polegający na wykorzystaniu ciepła powstającego podczas gwałtownych reakcji egzotermicznych powłok wielowarstwowych wspomaganym grzaniem rezystancyjnym.

Tematyka badawcza pracy doktorskiej związana jest z poszukiwaniem nowych możliwości trwałego łączenia stopów tytanu i jest nowatorska. Nowatorstwo polega na opracowaniu nowego sposobu łączenia stopu tytanu Ti-6Al-4V. Praca doktorska ma więc duże znaczenie naukowe, ale też duże znaczenie technologiczne. Pan mgr inż. Łukasz Maj w ramach realizacji pracy doktorskiej podjął się opracowania trwałych złączy wykorzystując przemiany zachodzące w reaktywnych foliach wielowarstwowych Ni/Al oraz Ti/Al w celu łączenia elementów ze stopu tytanu. Duże znaczenie dla opracowania złączy miały systematyczne badania mikrostruktury folii wielowarstwowych oraz uzyskanych złączy w zależności od trwania procesu spajania, jak również badania wybranych właściwości mechanicznych złączy, takich jak wytrzymałość na ścinanie i twardość. Zrealizowanie

programu badań umożliwiło Doktorantowi opracowanie złączy z powłok wielowarstwowych Ni/Al i Ti/Al dla stopu Ti-6Al-4V uzyskanych metodą spajania rezystancyjnego charakteryzujących się większą wytrzymałością na ścinanie i mikrotwardością od złącza Ti-6Al-4V/NanoFoil/Ti-6Al-4V wykonanego metodą lutowania reaktywnego.

Rozprawa doktorska obejmuje 111 stron i składa się z 8 rozdziałów: wprowadzenie, przegląd literatury, teza i cel pracy, metody eksperymentalne, wyniki badań, dyskusja wyników, wnioski oraz bibliografia (104 pozycje). Ponadto Doktorant zamieścił także streszczenie (w języku polskim i angielskim) oraz wykaz skrótów i oznaczeń. Praca zawiera 91 rysunków i dwie tabele. W krótkim wprowadzeniu stanowiącym rozdział 1 Autor wprowadził czytelników w tematykę badawczą łączenia stopów tytanu i problemy występujące podczas łączenia metali za pomocą reaktywnych folii wielowarstwowych. Przegląd literatury (rozdział 2) uwzględnia dotychczasowy stan wiedzy z zakresu reaktywnych powłok wielowarstwowych, wybranych metod łączenia tytanu i jego stopów oraz łączenia materiałów za pomocą reaktywnych powłok wielowarstwowych. Autor dużą uwagę poświęcił zwłaszcza wytwarzaniu takich powłok, reakcjom zachodzącym w powłokach wielowarstwowych w fazie stałej i z udziałem fazy ciekłej, a także powłokom wielowarstwowym Ni/Al i Ti/Al. Z przeglądu literatury przedstawionego w pracy wynika, że brak jest informacji dotyczących możliwości bezpośredniego łączenia stopów tytanu za pomocą reakcji SHS w powłokach wielowarstwowych, tzn. z pominięciem dodatkowych warstw lutowni. Głównym problemem jest słaby impuls cieplny reakcji SHS, który nie wystarcza do zajścia procesów dyfuzji w złączu. W mojej ocenie zakres przeglądu literatury został dobrany trafnie i umożliwił Doktorantowi bardzo dobre przygotowanie podstaw teoretycznych do sformułowania tezy pracy, a także do badań eksperymentalnych i ich dyskusji. Podsumowując uważam, że przegląd dotychczasowej literatury został opracowany rzetelnie, w sposób jasny i przejrzysty, a także dobrze wprowadza czytelnika w tematykę badawczą pracy.

Na podstawie dotychczasowego krytycznego przeglądu literatury w rozdziale 3 Doktorant sformułował tezę i cel pracy. Doktorant postuluje, że: *„reakcja folii wielowarstwowych wspomagana grzaniem rezystancyjnym umożliwia łączenie stopów tytanu z zachowaniem wysokich własności spajanych elementów”*. Teza jest poprawna merytorycznie, ale zawiera uproszczenia, ponieważ Doktorant stosował w swoich badaniach jeden stop tytanu, a także nie sprecyzował, jakie własności ma na myśli.

Głównym celem badań było opracowanie nowej metody łączenia stopu tytanu Ti-6Al-4V. Dla osiągnięcia tego celu Doktorant zrealizował program badań polegający na:

- wytworzeniu folii wielowarstwowych Ti/Al za pomocą rozpylania magnetronowego,
- zbadaniu przemian fazowych zachodzących podczas nagrzewania z różną szybkością za pomocą kalorymetrii różnicowej DSC i in-situ TEM,
- systematycznej analizie mikrostruktury złączy Ti-6Al-4V/(Ni/Al)/Ti-6Al-4V oraz Ti-6Al-4V/(Ti/Al)/Ti-6Al-4V otrzymanych metodą spajania rezystancyjnego i złącza Ti-6Al-4V/ NanoFoil /Ti-6Al-4V otrzymanego za pomocą lutowania reaktywnego,
- wstępnej ocenie własności mechanicznych opracowanych złączy, na podstawie pomiarów wytrzymałości na ścinanie i twardości.

Rozdział 4 pracy doktorskiej opisuje materiały badane i ich obróbkę oraz zastosowaną metodykę badawczą. Większość badań eksperymentalnych (obróbka cieplna powłok

wielowarstwowych, badania mikrostrukturalne, pomiary twardości oraz badania wytrzymałości złączy na ścinanie zrealizowanych było w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Wytwarzanie powłok wielowarstwowych Ti/Al oraz spajanie stopu Ti-6Al-4V foliami wielowarstwowymi wspomagane grzaniem rezystancyjnym wykonano w ramach współpracy z Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie.

W rozdziale 5 (38 stron) przedstawiono wyniki badań własnych. Zasadnicza część tego rozdziału przedstawia wyniki badań mikrostruktury materiału podłoża, powłok wielowarstwowych Ni/Al (NanoFoil) i Ti/Al wytworzonych za pomocą rozpylania magnetronowego i podczas wolnego grzania in-situ w TEM oraz folii wielowarstwowych zapalanych impulsem prądowym, złączy Ti-6Al-4V/NanoFoil/Ti-6Al-4V wykonanych za pomocą lutowania reaktywnego, a także złączy Ti-6Al-4V/(Ni/Al)/Ti-6Al-4V i Ti-6Al-4V/(Ti/Al)/Ti-6Al-4V wykonanych za pomocą łączenia rezystancyjnego wspomaganego reakcją egzotermiczną. Badania mikrostruktury zostały przeprowadzone systematycznie i starannie. Na uwagę zasługują zwłaszcza obserwacje przemian in-situ w czasie wolnego grzania w TEM. W rozdziale tym Doktorant zamieścił także wyniki pomiaru mikrotwardości i nanotwardości złączy oraz wytrzymałości złączy na ścinanie wraz z badaniami fraktograficznymi złączy po takich próbach. Wykonano także symulacje rozkładu temperatury w strefie złączy podczas procesu łączenia stosując metodę elementów skończonych. Doktorant przedstawił interpretację wyników badań. Rozdział 6 stanowi dyskusję wyników badań (7 stron). Doktorant dyskutował mikrostrukturę powłok wielowarstwowych wytworzonych metodą rozpylania magnetronowego i ich dobór na złącza, a przede wszystkim skoncentrował się na przemianach fazowych i reakcji SHS w foliach wielowarstwowych wolnostojących poddanych grzaniu impulsowemu. Ważną część dyskusji stanowi mikrostruktura i przemiany fazowe złącz lutowanych reaktywnie oraz wytworzonych z wykorzystaniem reakcji SHS w powłokach wielowarstwowych wspomaganych grzaniem rezystancyjnym, jak również wybrane właściwości złącz.

W rozdziale 7 Autor przedstawił krótkie podsumowanie wyników badań i 8 wniosków.

2. Ocena pracy

Wyniki badań dotyczące opracowania trwałego złącza z powłok wielowarstwowych Ni/Al i Ti/Al dla elementów wykonanych z dwufazowego ($\alpha+\beta$) stopu tytanu Ti-6Al-4V zawarte w pracy doktorskiej wnoszą nową wiedzę i wartości poznawcze do tematyki badawczej łączenia stopów tytanu. Dużą zaletą pracy są systematyczne badania mikrostruktury i składu fazowego samych powłok wielowarstwowych oraz opracowanych złączy. Wyniki badań mikrostruktury są dobrze udokumentowane. Zaletą pracy jest też porównanie wybranych właściwości złączy uzyskanych przy użyciu folii wielowarstwowych Ni/Al i Ti/Al metodą spajania rezystancyjnego z właściwościami złączy uzyskanych metodą lutowania reaktywnego za pomocą folii wielowarstwowej NanoFoil®. Niezrozumiałe jest natomiast, dlaczego Autor nie zamieścił w pracy wyników badań właściwości mechanicznych złącza Ti-6Al-4V/NanoFoil®/Ti-6Al-4V. Działanie takie jest ze szkodą dla czytelników pracy doktorskiej.

Mimo wysokiej oceny merytorycznej pracy zauważyłem także nieścisłości oraz błędy edytorskie. Niektóre z nich wymagają wyjaśnienia lub uściślenia.

1. W całej pracy w wielu miejscach Autor często stosuje uproszczenia, które wprowadzają niejasności. Przykładem jest pojęcie układu, np. folie z układów Ni/Al oraz Ti/Al. Uproszczenia takie można znaleźć w tytule podrozdziału 2.1.5 Układ Ti/Al oraz na str. 2, 4, 19, 20, 23, 28. Układ jest w inżynierii materiałowej jednoznacznie zdefiniowany. Pojęcie takie nie jest precyzyjne, raczej powinno być układ warstw np. Ni/Ti.
2. W spisie treści pracy zastosowano błędną numerację podrozdziałów w rozdziale 2, a mianowicie pkt. 2.1.6-2.1.8 włączono do podrozdziału 2.1. Powinny być to raczej osobne podrozdziały 2.2, 2.3 i 2.4.
3. Zamieszczono nieprecyzyjny tytuł rozdziału 4. Metody eksperymentalne. W tytule brakuje informacji o materiałach badanych.
4. Autor stosuje niepoprawne oznaczenie stopu tytanu: Ti6Al4V. Cyfry przy pierwiastkach oznaczają ich zawartość w % masowych. Prawidłowe oznaczenie stopu powinno być Ti-6Al-4V.
5. Na większości rysunków (25 rysunków w części pracy dotyczącej przeglądu literatury i 1 rysunek w części eksperymentalnej pracy) są angielskie opisy.
6. Bardzo często w pracy przy podawaniu wartości liczbowych stosowane są kropki zamiast przecinków. Taki separator stosuje się w krajach anglosaskich. W Polsce separatorem dziesiętnym jest przecinek.
7. Doktorant stosuje nieprecyzyjne opisy, np. na str. 8 „Tytan i jego stopy należą do ważnych materiałów konstrukcyjnych cechujących się wysoką wytrzymałością właściwą oraz odpornością zarówno na oddziaływanie podwyższonych temperatur, jak też na korozję”. Z powyższego zdania nie wiadomo, jaką odporność i jaką temperaturę, a także, jaką korozję Doktorant ma na myśli?
8. Odwołanie do rysunku w tekście pracy powinno być przed rysunkiem, a nie za rysunkiem, jak to ma miejsce w przypadku rys. 5, rys. 9, rys. 11, rys. 29 i rys. 87.
9. Numeracja równań znacznie ułatwiłaby czytanie pracy.
10. Podpis rys. 21: powinno być diagram fazowy.
11. Stosowane są uproszczone nazwy metod badawczych, czy urządzeń: str. 31 mikroskopia skaningowa, mikroskop transmisyjny (str. 14, 27). Wskazane byłoby stosowanie skrótów SEM, TEM przedstawionych w *Wykazie skrótów i oznaczeń* na początku pracy.
12. W podpisie rysunku 29 brak jest informacji o rys. 29d. Ponadto na rys. 29 Autor podaje, że w mikrostrukturze stopu Ti-6Al-4V występuje martenzyt iglasty α' . Natomiast w opisie rysunku w tekście pracy Autor podaje, że są to wydzielenia płytkowe, a w kolejnym zdaniu nazywa je ziarnami.
13. W podpisie rys. 30 brak jest wyjaśnienia oznaczeń 1,2,3,4.
14. Autor stosuje potoczne sformułowanie „czyste metale” (str. 35) i „czystego tytanu” (str. 40).
15. Autor stosuje angielski skrót Fig w podpisach rysunków 34, 37, 38, 39.
16. Podpis rys. 38 i rys. 46: Autor stosuje nieprecyzyjne pojęcie „dyfrakcja elektronowa” oraz „indeksowanie dyfrakcji” (str. 51). Dyfrakcja jest zjawiskiem fizycznym. Bardziej poprawnie: „dyfraktogram elektronowy”.

17. Rozdział 2.1.8. Podsumowanie przeglądu literatury; str. 43, wiersz 24 i 25. Brak podania odnośników do literatury.
18. Zadanie polegające na wytworzeniu folii Ni/Al jest nieściśle (str. 45) i wprowadza czytelnika w błąd oraz utrudnia zrozumienie pracy. Autor nie przedstawia wyników badań nad wytwarzaniem takich folii Ni/Al w pracy doktorskiej. Za pomocą rozpylania magnetronowego wytwarzane były tylko powłoki wielowarstwowe Ti/Al, zaś w przypadku Ni/Al stosowano folie komercyjne NanoFoil z usuniętymi warstwami lutowia. Z uwagą tą związana jest też błędna nazwa podrozdziału 4.1.2. W pracy nie przedstawiono wyników badań powłok Ni/Al wytwarzanych za pomocą rozpylania magnetronowego.
19. Brak informacji o lutowaniu reaktywnym w rozdziale 4. *Metody eksperymentalne*. Informacje takie pojawiają się w dyskusji wyników.
20. W tekście pracy na str. 58 podano informacje, że „przesłona obejmowała duży obszar próbki”. Znacznie lepiej byłoby podać średnicę stosowanej przesłony selekcyjnej?
21. Rys. 46 i rys. 51-56: brak informacji, z jakich obszarów mikrostruktury powłoki pochodzą dyfraktogramy elektronowe.
22. Rys. 51-55: brak informacji, co oznaczają cyfry 1,2 lub 3 i co wskazują strzałki na tych rysunkach.
23. W całej pracy brak jest podania rodzaju układów krystalograficznych i sieci przestrzennych identyfikowanych faz.
24. Podpisy rysunków 35, 62, 63 i 82 są nieprecyzyjne.
25. Na str. 68 Doktorant stosuje nieprecyzyjne sformułowanie – „zapalanych za pomocą 4 Å”.
26. W opisie rys. 71b Autor podaje informację, że pomiar składu chemicznego potwierdził równomierny rozkład atomów Ni, Al i V. O rozkładzie atomów raczej można wnioskować na podstawie wyników badań wykonywanych w wysokiej rozdzielczości.
27. W podpisie rys. 78 brak jest informacji o wykresie zamieszczonym na rysunku.
28. Na rys. 79 i rys. 89 podano błędne oznaczenie wytrzymałości na ścinanie – Rm. Oznaczenie to jest zarezerwowane dla wytrzymałości na rozciąganie
29. Na rys. 85 brak jest oznaczenia rysunków a,b,c,d.
30. W podpisie rys. 86, rys. 87 i rys. 88 zastosowano nieprecyzyjne pojęcie „ciąg” zamiast „czas”.
31. Autor nieprawidłowo stosuje przymiotniki. W pracy spotyka się często sformułowania:
 - „powiększenie niższe i wyższe”, np. str. 14, 56, 63, 70, 83, 92, raczej powinno być powiększenie mniejsze i większe,
 - „czas mniejszy” str. 38, raczej powinno być czas krótszy,
 - „prędkość niska” str. 34, raczej powinno być prędkość mała.

Uwagi o charakterze dyskusyjnym dotyczą wyników badań wybranych właściwości złączy:

1. W pracy zbadano twardość złączy Ti-6Al-4V/(Ni/Al)/Ti-6Al-4V i Ti-6Al-4V/(Ti/Al)/Ti-6Al-4V wykonanych przy użyciu powłok wielowarstwowych metodą spajania rezystancyjnego. Dlaczego nie wykonano badań twardości złącza Ti-6Al-4V/NanoFoil/Ti-6Al-4V lutowanego reaktywnie i nie dokonano bezpośredniego porównania z twardością złącza Ti-6Al-4V/(Ni/Al)/Ti-6Al-4V wykonanego przy użyciu folii wielowarstwowej Ni/Al metodą spajania rezystancyjnego?

Dlaczego w pracy doktorskiej nie przedstawiono wyników badań wytrzymałości na ściskanie złącza Ti-6Al-4V/NanoFoil/Ti-6Al-4V wykonanego za pomocą lutowania reaktywnego, skoro w dyskusji wyników badań Autor podaje, że takie badania były wykonywane i przytacza wyniki badań (str. 95, wiersz 25). Brak jest też odniesienia do literatury z autorstwem lub współautorstwem Doktoranta, w której wyniki tych badań byłyby zamieszczone.

2. W pracy doktorskiej (str. 63) przedstawiono obrazy topografii powierzchni powłoki wielowarstwowej Ni/Al zapalanej impulsem prądowym o natężeniu 0,5 A wykonane za pomocą SEM oraz przedstawiono interpretację opisową na podstawie dokonanych obserwacji. Stwierdzono, że charakteryzuje się ona „stosunkowo gładką powierzchnią”, a przy większych powiększeniach występują „grzbiety”. Nasuwa się pytanie jak wpływa topografia powierzchni na wytrzymałość na ścinanie złącza? Jaka była topografia powierzchni powłoki wielowarstwowej Ni/Al i Ti/Al zastosowanej do łączenia stopu tytanu w niniejszej pracy doktorskiej? Czy wykonywano badania topografii powierzchni, które umożliwiłyby podanie parametrów liczbowych, np. za pomocą AFM?

Uwagi o charakterze dyskusyjnym i uwagi redakcyjne zawarte w recenzji nie wpływają na moją pozytywną, wysoką ocenę pracy. Uwagi te należy rozpatrywać raczej, jako inspiracje i wskazówki dla Doktoranta, które mogą być pomocne w dalszej pracy naukowo-badawczej.

3. Ocena końcowa pracy

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską i po dokonaniu jej szczegółowej analizy stwierdzam, że wyniki badań, dyskusja wyników badań i wnioski w niej przedstawione potwierdzają tezę badawczą. W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr inż. Łukasza Maja pt. „Charakterystyka złączy ze stopów tytanu wytworzonych przy użyciu wielowarstwowych folii Ni/Al i Ti/Al” jest nowatorska i zawiera wartościowe wyniki badań i ich dyskusję. W mojej opinii recenzowana praca spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Wnioskuje do Rady Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk o przyjęcie rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie Pana mgr inż. Łukasza Maja do publicznej obrony.

Tomasz Moskalewicz