

Instytut Inżynierii Materiałowej  
Uniwersytet Śląski w Katowicach

## Recenzja

pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Andrija Zinchuka, pt.

**“Wytwarzanie i komparatywna analiza cech powłok ze stopów AlSi do zastosowań  
w układach filtrowentylacyjnych”**

### Charakterystyka ogólna pracy

Praca doktorska Pana mgr. inż. Andrija Zinchuka, pt. *Wytwarzanie i komparatywna analiza cech powłok ze stopów AlSi do zastosowań w układach filtrowentylacyjnych* została przygotowana pod kierunkiem naukowym Pani dr. hab. inż. Barbary Kucharskiej, prof. Politechniki Częstochowskiej.

Tematyka pracy, najogólniej rzecz biorąc, dotyczy poszukiwania nowych materiałów oraz ekologicznych i ekonomicznych rozwiązań technologicznych mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym i filtrowentylacyjnym. W celu realizacji założeń pracy zaproponowano kompleksową analizę wpływu warunków wytwarzania różnymi metodami powłok Al-Si na wybrane właściwości materiałowe oraz tym samym, określenie możliwości wykorzystania proponowanych rozwiązań w przemyśle. Biorąc pod uwagę założenia i cel pracy, zawsze aktualny aspekt ekonomiczny i coraz bardziej znaczącą problematykę recyklingu i emisji gazowych, należy stwierdzić, że praca wpisuje się w aktualne trendy inżynierii materiałowej i wychodzi naprzeciw zapotrzebowaniu ze strony przemysłu.

We wstępie teoretycznym przedstawiono charakterystykę powłok ochronnych, ich rodzaje, technologie wytwarzania, strukturę i wybrane właściwości. W szczególności, skupiono się na powłokach aluminiowych wytwarzanych na stali metodą PVD i zanurzeniową. Porównano nie tylko zalety i wady charakteryzowanych procesów, ich wpływ na właściwości materiałów, ale również przedstawiono kosztowność i wpływ na środowisko naturalne procesów wytwarzania i stosowania różnego typu warstw i powłok.

W części badawczej zaprezentowano cel pracy, jakim była kompleksowa analiza wpływu warunków wytwarzania powłok Al-Si dwiema metodami, tj. ogniową (zanurzeniową) i PVD, tj. fizycznego osadzania z fazy gazowej, na mikrostrukturę i właściwości fizyko-chemiczne powłok, tj. np. adhezja, odporność na ścieranie, twardość etc. W prowadzonych badaniach i analizach sprawdzano ponadto wpływ obróbki mechanicznej podłoży (np. piaskowanie, polerowanie) na jakość otrzymanych powłok (np. obecność i charakter tekstury oraz naprężeń własnych).

Autor dysertacji zaplanował bardzo szeroki zakres badań i analiz, który przedstawił na klarownym i przejrzystym schemacie na rys. 27 (str. 46). W celu realizacji zaplanowanych zadań, prowadził badania w macierzystej Politechnice Częstochowskiej oraz nawiązał współpracę z wieloma jednostkami naukowo-badawczymi, tj. Politechnika Łódzka, Politechnika Rzeszowska, Politechnika Wroclawska, Uniwersytet Śląski, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Lotnictwa. Począwszy od strony 70, Autor prezentuje swoje wyniki badawcze. Na potrzeby pracy Autor przygotował łącznie 66 próbek różnie przygotowanych w zależności od specyfiki powłoki. Przygotowano pełną charakterystykę podłoża i wytworzonych powłok, tj. grubość, skład chemiczny i fazowy, mikrostruktura, naprężenia i teksturę etc. Zbadano m. in. twardość, adhezję oraz odporność na ścieranie i odporność powłok na szoki termiczne. W kolejnych rozdziałach *Wyników badań* (rozdziały 12-19) zaprezentowano szereg zdjęć, wykresów, rysunków charakteryzujących podłoża i powłoki dla różnych parametrów ich wytwarzania. Warto między innymi wyróżnić bardzo bogatą dokumentację dotyczącą odporności powłok na ścieranie (rozdz. 19.3) czy też odporności powłok na szoki termiczne (rozdz. 19.5).

Interesującym i cennym elementem pracy doktorskiej jest dogłębna analiza ekonomiczna rynku, recyklingu i rentowności wytwarzania i stosowania powłok aluminiowych w porównaniu do powłok cynkowych. W swoim opracowaniu Autor bazował na aktach prawnych, ustawach, raportach i dokumentach Unii Europejskiej, Sejmu i Senatu Rzeczypospolitej Polskiej, Organizacji Narodów Zjednoczonych i innych. Porównał m.in. kosztochłonność produkcji cynku i aluminium na rynku pierwotnym i wtórnym. Wyniki analiz ekonomicznych i ekologicznych wraz ze szczegółową charakterystyką mikrostruktury i właściwości powłok wytwarzanych metodami zanurzeniową i PVD, pozwoliły Autorowi na sformułowanie wniosku, iż powłoki ze stopów Al-Si mogą stanowić dobrą alternatywę dla powłok cynkowych w ochronie stali przed korozją stosowanych w systemach filtrowentylacyjnych. Ponadto Autor stwierdza, że powłoki wytwarzane technologią PVD w porównaniu do technologii zanurzeniowej, wykazując bardzo dobrą odporność na ścieranie, udary mechaniczne, szoki termiczne i in., przy jednoczesnym spełnieniu kryteriów technologii ekologicznej, są obiecującą propozycją do wykorzystania w przyszłości w przemyśle.

### **Charakterystyka formalna pracy**

Recenzowana praca liczy 219 stron. Układ pracy jest typowy dla tego typu opracowań, tj. składa się z części literaturowej oraz badawczej. Jednakże zachwiana jest zwyczajowa proporcja objętości wstępu teoretycznego (rozdziały 1-9, strony 7-43) i części badawczej (rozdziały 10-20, strony 44-195) obejmującej *Cel i zakres pracy* (rozdział 10, strony 45-46) charakterystykę *Materiału i Metod badań* (rozdział 11, strony 47-68), *Wyniki badań* (rozdziały 12-19, strony 69-174) i wreszcie *Analizę wyników i Wnioski* (rozdział 20, strony 175 – 194). Praca kończy się rozdziałem zatytułowanym *Propozycja dalszych kierunków badań* (strona 195). Uzupełnieniem dysertacji jest *Spis ilustracji* (w pracy

przedstawiono 182 rysunki i wykresy, strony 196 – 203), *Spis tabel* (przedstawiono 28 tabel, strona 204), *Streszczenie* w języku polskim i angielskim (strony 217 i 218). *Literatura* zamieszczona w pracy zawiera 156 pozycji (strony 205 – 216), na które składają się artykuły naukowe (47), książki i podręczniki (19), materiały konferencyjne (9), akty prawne (14) i normy (9) oraz odnośniki do stron internetowych (62). Nie wykazano w pracy własnych artykułów Autora.

## **Uwagi ogólne**

W pracy zaprezentowano bardzo bogatą dokumentację wykonanych pomiarów i wartościowych analiz. Wiele z prezentowanych rysunków i tabel odnosi się do podstawowych i bardzo szczegółowych wyników kolejnych etapów badań (np. tabele 18 i 19 ze str. 122 oraz tabele 20 i 21 ze str. 125). W pracach podsumowujących określoną tematykę badawczą, a taką niewątpliwie jest praca doktorska, jest przyjęte aby w głównej części dysertacji prezentować raczej tylko wyniki analiz zbiorczych i porównawczych dających ogólny pogląd na omawiane zagadnienia. Dla zobrazowania opisywanych procesów, badań i obliczeń zamieszcza się jedynie kilka wybranych charakterystycznych zdjęć czy wykresów, lub wręcz przeciwnie, zamieszcza się w pracy przykładowe wyniki, które odbiegają od proponowanej teorii. Jeżeli jednak uważa się za uzasadnione prezentowanie wszystkich wyników badań, wówczas umieszczane są one w osobnym suplemencie do pracy. Takie podejście poprawia przejrzystość pracy i znacznie upraszcza czytelnikowi poruszanie się w tekście.

Ze względu na dużą ilość szczegółowych wyników zamieszczonych w pracy, wygodniejsze dla czytelnika byłoby odsyłanie nie tylko do numeru wzoru czy rysunku, ale również do konkretnej strony. Przykładowo, na str. 127 jest odwołanie do wzoru 4, a na str. 143 jest odniesienie do wzoru 6, zamieszczonych w początkowych rozdziałach pracy. Dla czytelnika byłoby wygodniejsze odsyłanie również do konkretnych stron (w tym przypadku są to strony odpowiednio 63 i 65).

Przykładowe wykresy: *Analiza liniowa EDX stężenia składników w granicy powłoka PVD/podłoże* (rys. 87, str. 93) oraz „*Analiza liniowa EDS powłok (...) przed (...) po szok-teście*” (rys. 169, 170, 171; str. 165-166) prezentujące rozkład pierwiastków w układzie podłoże-powłoka bardzo dobrze obrazują zmiany składu chemicznego w różnych obszarach badanych materiałów. Na tego typu wykresach zwyczajowo zachowuje się konsekwentną kolorystykę, tak by określone barwy odpowiadały tym samym pierwiastkom, przykładowo: kolor czerwony dla zawartości żelaza na wszystkich wykresach, itp. W recenzowanej pracy jednak nie przyjęto jednolitych oznaczeń, chociaż dla kontrastu, na rys. 77 (str. 87) *Skład chemiczny powłok zanurzeniowych* kolorystyka jest zachowana, podobnie jak na rys. 172 (str.166).

W niniejszej pracy do określania wielkości krystalitów, czy też raczej ziaren, wykorzystano program *ImageJ2x*, w którym zastosowano metodę opierającą się na określaniu obwodów wybranej fazy z następnym standaryzowaniem na pole koła i podaniem jego średnicy. Jednakże ta metoda

w odniesieniu do analizy obszarów kolumnowych jest mało reprezentatywna (rys. 110 na str. 116 i rys. 112 na str. 118). W sytuacji, gdy analizowane obszary są wyraźnie wydłużone, zasadne jest zastosowanie metod porównawczych i podanie szerszego komentarza do otrzymanych wyników. Przedstawienie wyników w postaci np. histogramów dałoby bardziej wiarygodny pogląd na rozkład wielkości niż tylko podanie wartości średniej standaryzowanej średnicy. Dodatkowo, podawanie wyników tejże standaryzowanej średnicy, w tabeli 16 (dla powłok otrzymanych metodą zanurzeniową, str. 117) i tabeli 17 (dla powłok otrzymanych metodą PVD, str. 118), z dokładnością:  $10^{-2}$ , nie jest uzasadnione w sytuacji, gdy odchylenia standardowe dla tych pomiarów są rzędu wyznaczanego parametru. Rozrzut pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi wartościami standaryzowanej średnicy jest tak duży, że podawane wyniki budzą wątpliwości. Przykładowo, dla powłoki zanurzeniowej *AlSi11/60s\_pol* (tabela 16): wartość minimalna standaryzowanej średnicy wynosi: 0.60  $\mu\text{m}$ , wartość maksymalna wynosi: 124.66  $\mu\text{m}$ , a wyznaczona wartość średnia standaryzowanej średnicy wynosi: 6.46  $\mu\text{m}$  przy odchyleniu standardowym wynoszącym: 8.49. Analogiczny przykład dla powłoki *PVD AlSi7/20* (tabela 17): wartość minimalna standaryzowanej średnicy wynosi: 35.03 nm, wartość maksymalna wynosi: 1166.04 nm, a wyznaczona wartość średnia standaryzowanej średnicy wynosi: 140.42 nm przy odchyleniu standardowym wynoszącym: 136.42.

W pracy generalnie nie ma konsekwentnie prowadzonej analizy niepewności pomiarowych i związanego z tym zapisu wartości liczbowych wyznaczanych parametrów, zarówno w tabelach, jak i na wykresach. Przykładowo, na wykresach *Kinetyki grzania powłok* na rys. 151 i 152 (str. 151 i 151) nie uwzględniono niepewności pomiarowych, podczas gdy na wykresach *Kinetyki grzania powłok* na rys. 153 (str. 153) uwzględniono je.

Część prezentowanych komentarzy jest dość oczywista i przewidywalna, np. „*powłoki AlSi11 wykazują większą twardość i większą odporność na zużycie niż powłoki AlSi7*” czy też „*powłoki PVD wykazują się większą szybkością ścierania niż powłoki zanurzeniowe*” lub „*powłoki 60s mają większą grubość niż powłoki 30s*” (str.142). Należało by je więc traktować bardziej jako charakterystykę badanych powłok niż wnioski z badań.

### **Uwagi szczegółowe**

Poza przytoczonymi komentarzami o charakterze ogólnym można wskazać w pracy bardziej szczegółowe uwagi.

- **str. 60 oraz str. 113 i 114, rys. 108 i 109** – Oprogramowanie High Score PANalytical nie służy do analizy dyfraktogramów pod kątem tekstury, ale do analizy fazowej i strukturalnej. Przy korzystaniu z dyfraktometru Empyrean, stosuje się zwykle program Texture PANalytical.

- **str. 77/78, rys. 62** – Jeden rysunek jest na dwóch osobnych stronach, podpis jest tylko na stronie 78. Analogiczna uwaga odnosi się do rys. 91 (str. 96/97) oraz rys. 131 (str. 133/134).

- **str. 82, tabela 9** – Tabela 9 obrazuje *Skład chemiczny powłok zanurzeniowych* dla próbek AlSi7 i AlSi11 po 30 i 60 sek. na podłożu piaskowanym lub polerowanym, na trzech wybranych przekrojach poprzecznych. Warto w tabelach wyróżnić, np. kolorem, charakterystyczne wiersze lub kolumny, tak by informacje były bardziej czytelne.

Analogiczna uwaga odnosi się do tabeli 10, dla powłok PVD (str. 90).

- **str. 98** – Wymiar wyrażenia 1 x 1, „ $\mu\text{m}$ ” przeszedł do następnej linijki.

- **str. 98, rys. 92** oraz **str. 99, rys.93** - Czy to jest pomyłka w podpisie szóstego zdjęcia? Zamiast powtórnego opisu: *AlSi11/20* powinno być raczej: *AlSi11/30*?

- **str. 103, 104, 108, 109** - Refleksy dyfrakcyjne na dyfraktogramach opisuje się wskaźnikami Miillera zamieszczonymi w „okrągłych” nawiasach (hkl), dla odróżnienia od nawiasów „klamrowych” {hkl}, które odnoszą się do rodziny płaszczyzn.

- **str. 104. rys. 97**; str. 105, rys. 98 i 99; str. 106, rys. 100; str. 107, rys. 101 – Na kolejnych rysunkach przedstawiających dyfraktogramy badanych powłok, linie dyfrakcyjne nie mają wskaźników (hkl), w odróżnieniu od rys. 96 (str. 103) i rys. 102 (str. 108). Analogiczna uwaga odnosi się do dyfraktogramów powłok PVD (rys. 103 i 104).

- **str. 105, rys. 98 i 99** – nie widać podobieństwa pomiędzy dyfraktogramem z rysunku 98 opisującym próbkę *AlSi7/60s\_psk (GIXRD,  $\alpha=9^\circ$ )* i tak samo opisanym dyfraktogramem na rys. 99 (drugi od dołu).

- **str. 116** (i kolejne) – niesłusznie stosuje się zamiennie wyrażenia „kryształy Si” i „kryształy Si” w odniesieniu do analizy mikrostruktury powłok.

- **str. 176, rys. 181** – na słupkowym wykresie *Zużycia energii koniecznej do wyprodukowania 1 tony Zn i Al*, dla dwóch różnych wyników przypisano ten sam odnośnik literaturowy, pracę [153]. Czy nie powinno tam być odesłanie również do pracy [154], co wynikałoby z treści zawartej w rozdziale? Czy też legenda na rysunku 181 jest niekompletna?

Powyższe uwagi szczegółowe mają charakter formalny i zasadniczo nie wymagają odpowiedzi. Natomiast po lekturze Pracy nasuwają się pytania do dyskusji:

#### 1 Pytanie:

**Dlaczego do identyfikacji tych samych pierwiastków i faz zastosowano kilka różnych, czasami aż cztery (Al; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>) lub nawet 5 (Si) - kart identyfikacyjnych z bazy danych ICDD PDF4+ (str. 100)?**

#### 2 Pytanie:

**Dlaczego, w celu określania składu fazowego na różnych głębokościach materiału, zdecydowano się na ścienianie powłok papierami ściernymi (str. 58), skoro niezależnie wykonano analizę fazową**

wykorzystującą technikę SKP (Stały Kąt Padania - GIXD – Grazing Incident X-ray Diffraction) dla  $\alpha = 2^\circ$  i  $9^\circ$ , udokumentowaną w rozdziale 16 (str. 102-110)?

### 3 Pytanie:

Prezentowane w pracy wyniki rentgenowskich pomiarów wielkości krystalitów w powłokach PVD, otrzymano przy zastosowaniu wzoru Scherrera (str. 59 i 119), który uwzględnia w analizie tylko poszerzenie linii dyfrakcyjnych pochodzące od wielkości krystalitów. W literaturze opisano różne odmiany i rozwinięcia tej metodologii. Najbardziej popularną i powszechnie stosowaną jest metoda Williamsona-Halla, która uwzględnia w analizie poszerzenie linii dyfrakcyjnej zarówno związanej z wpływem wielkości krystalitów, jak i zniekształceń sieciowych. Dodatkowo, w obliczeniach uwzględnia się również tzw. aparaturowe poszerzenie linii dyfrakcyjnej wyznaczone dla niezdefektowanych wzorców strukturalnych.

Dlaczego w obliczeniach stosowano jedynie teorię Scherrera? Czy uwzględniono w obliczeniach wzorzec? Jeśli tak, to jaki?

### 4 Pytanie:

W odniesieniu do analizy naprężeń własnych w powłokach, na rys. 120 (str. 126) przedstawiono zależności funkcji  $d_{222}(\sin^2 \psi)$  wraz z proponowanym przebiegiem funkcji liniowej. Dyskusyjny jest wybór równań prostych opisujących zmianę funkcji  $d_{222}$  w zależności od  $\sin^2 \psi$ . Szczególnie jest to widoczne na przykładzie rysunku otrzymanego dla  $\varphi=135^\circ$ , gdzie wszystkie punkty z wyjątkiem pierwszego niemal idealnie układają się na prostej nachylonej pod kątem około:  $20^\circ$ . Na wykresie wybrano natomiast prostą o nachyleniu około  $-10^\circ$ . Taki wybór prowadzi do całkiem odmiennych wyników naprężeń własnych w materiale, nie tylko co do wielkości ale przede wszystkim znaku (+/-), czyli faktu czy naprężenia są rozciągające czy ściskające.

Proszę więc o komentarz dotyczący metodologii określania naprężeń i ich analizy.

### 5 Pytanie:

W pracy bogato udokumentowano degradację mikrostruktury powłok po szok-testach (rozdział 19.5). Jednakże komentarze zamieszczone na stronie 163 niezupełnie odpowiadają wynikom zamieszczonym w tabeli 24 ze str. 164.

Proszę skomentować, ewentualnie uzupełnić rozważania dotyczące pomiarów grubości powłok zanurzeniowych po szok-testach. Przykładowo, dla materiału *AlSi7/60\_pol* dla  $600^\circ\text{C}$ , warstwa FeAl jest niemal dwa razy grubsza ( $15.52\ \mu\text{m}$ ) od grubości całkowitej warstwy ( $9.75\ \mu\text{m}$ ).

Wybór metody badawczej, dobór odpowiednich parametrów i funkcji analitycznych, interpretacja wyników to są odwieczne dylematy eksperymentatora i naukowca. Przy niejednoznacznych i nieidealnych wynikach często stajemy przed koniecznością wykonania dodatkowych badań i analiz oraz szerszej interpretacji rezultatów. Pragnę zauważyć, że poddając pod dyskusję pewne elementy recenzowanej pracy nie jest moją intencją negowanie prezentowanych w niej wyników i wniosków, tylko zwrócenie uwagi na wciąż nam towarzyszącą potrzebę poszukiwania nowych rozwiązań i interpretacji, bądź konieczność stosowania alternatywnych metod porównawczych.

### **Wniosek końcowy**

Przedstawione uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na ogólną pozytywną ocenę merytoryczną pracy doktorskiej Pana Andrija Zinchuka. Ilość cennych informacji i rzetelnie opisanych wyników własnych potwierdzają, że Autor dogłębnie przestudiował literaturę, wykazał się umiejętnością prawidłowego zaprojektowania i wykonania eksperymentów oraz interpretacji uzyskanych wyników i wyciągnięcia właściwych wniosków.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana praca doktorska, zatytułowana „Wytwarzanie i komparatywna analiza cech powłok ze stopów AlSi do zastosowań w układach filtrowentylacyjnych”, spełnia kryteria stawiane kandydatom w Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. z 2020 roku poz. 85, z późn. zm.) i wnioskuję o jej przyjęcie oraz o dopuszczenie Pana mgr. inż. Andrija Zinchuka do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej.



Małgorzata Karolus