



**Prof. dr hab. inż. Waldemar Wołczyński**

**POLISH ACADEMY OF SCIENCES**  
**INSTITUTE OF METALLURGY & MATERIALS SCIENCE**  
**INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ**

**30 059 Kraków, Reymonta 25,**  
**fax: [48](12) 295 28 04**

**tel.: [48](12) 295 28 06**  
**e-mail: w.wolczynski@imim.pl**

Recenzja  
rozprawy doktorskiej oznaczonej tytułem:

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

którą przedłożył  
mgr inż. **Andrii Zinchuk**

opracowana dla Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów  
Politechniki Częstochowskiej,  
na podstawie zlecenia wystawionego w dniu, 30 marca 2022 roku,  
przez Kierownika dyscypliny naukowej Inżynieria Materiałowa,  
**Prof. dr hab. inż. Rafała Prusaka**

**Ogólna charakterystyka rozprawy**

W przedłożonej do recenzji rozprawie, pan mgr inż. Andrii Zinchuk podejmuje wyzwanie polegające na wykazaniu opłacalności ekonomicznej wytwarzania powłok ochronnych ze stopów Al-Si, proponując tym samym odejście od powszechnie znanych i stosowanych powłok cynkowych.

Stara się przy tym, wykazać wyższość nanoszenia powłok Al-Si przy zastosowaniu technologii PVD nad nanoszeniem tych samych powłok z zastosowaniem technologii zanurzeniowej.

Rzeczywiście, w całym tekście rozprawy przedstawiona jest sukcesywnie analiza porównawcza skutków stosowania tych dwu technologii, na właściwości użytkowe elementów stalowych (blach) pokrytych naprzemiennie, bądź to stopem Al-7Si, bądź też stopem Al-11Si.

Zadanie to nie należało do łatwych, jako, że Doktorant przeprowadził bodaj wszystkie możliwe i dostępne do wykonania testy, które miały mu ostatecznie pomóc w wydaniu końcowej oceny przydatności jednej z dwu zastosowanych przez Niego technologii.

Analizowane technologie są dość odmienne w swej naturze, więc jedynym kryterium oceny ich przydatności było pokazanie, kiedy to właściwości powłok wytworzonych według jednej z tych technologii górują nad właściwościami użytkowymi powłok uzyskanych technologią konkurencyjną.

Dlatego, docenić należy działania Doktoranta i Jego nieprzeciętną pasję badawczą, która pozwoliła na zręczne a przy tym w pełni analityczne poruszanie się pośród licznych metod służących do testowania uzyskanych powłok.

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk, zastosował, jak już wspomniano, aż dwa różne stopy, którymi pokrywał podłoże ze stali, czym jeszcze bardziej wzbogacił swoje wyniki, ale też, dodał Sobie, tym samym, trudu, który, jak się okazuje, pozwolił na bardziej wnikliwą analizę porównawczą.

### **Szczegółowa ocena rozprawy**

Praca napisana jest przejrzysto, z wyeksponowaniem symboli matematycznych, bezpośrednio po prezentacji danego równania, nadto, wzbogacona spisem literatury oraz postawieniem celu pracy, jaki Doktorant zamierza zrealizować.

W pierwszych rozdziałach, pan mgr inż. Andrii Zinchuk analizuje znaczenie działań ekologicznych związanych z tematyką rozprawy, co stawia w dobrym świetle przedłożoną rozprawę. Nawiązuje tym samym, do aktualnych wyzwań, jakie stara się rozwiązać gospodarka krajowa.

Wspomina dość szeroko o znaczeniu recyklingu, jakże ważnej dziedzinie w sferze działań przemysłu. Omawia też istotę pracy systemów filtrowentylacyjnych.

Takie precyzyjne przedstawienie lokalizacji rozprawy zarówno w Inżynierii Materiałowej, jak i w odniesieniu do zastosowań praktycznych, przemysłowych oceniam jako znaczące i wysoce pozytywne w swym wydźwięku.

Na tle tych, jakże pozytywnych, walorów przedłożonej rozprawy należy nadmienić, że Doktorant nie ustrzegł się pewnych niedoskonałości i nieścisłości w Swoich analizach. Ich poznanie, pozwoli Doktorantowi skorygować nieco Swoje podejście do prowadzonych analiz, które, należy wierzyć, z pewnością, będzie kontynuował w Swej dalszej karierze naukowej. Dlatego, przedstawiam obszerny komentarz odniesiony do niektórych stwierdzeń i wyników zawartych w rozprawie przedłożonej przez pana mgr inż. Andrii Zinchuka.

A zatem, kolejno, już na str. 17, Doktorant podaje, że powłoki ochronne uzyskane metodą zanurzeniową ulegają uszkodzeniu, gdy blachy nimi pokryte poddawane są tłoczeniu lub spawaniu. Zachodzi pytanie, dlaczego tłoczenie lub spawanie nie poprzedza nanoszenia powłoki, lecz jest stosowane w drugiej kolejności. Doktorant, mógłby to zagadnienie nieco przybliżyć czytelnikowi.

Na str. 23, Doktorant wnioskuje, że powłoki aluminiowe mają lepszą odporność na korozję niż powłoki cynkowe. Należy żałować, że nie wspomniał tu o roli filmu tlenku aluminium, jaki jest utworzony na powierzchni powłoki aluminiowej.

Doktorant podaje, str. 27, że w przypadku nanoszenia powłoki technologią zanurzeniową powstaje pośrednia warstwa kruchych faz międzymetalicznych a na niej dopiero tworzy się powłoka aluminiowa lub siluminowa (Al-Si).

Tego typu poglądy Doktoranta są według mnie mocno dyskusyjne. Uważam, że właśnie podwarstwy faz i związków międzymetalicznych stanowią **powłokę** właściwą, powstałą w wyniku pojawienia się dwu a nawet trzech zjawisk: rozpuszczania podłoża przez ciekły metal z kąpieli, krystalizacji związków i faz międzymetalicznych oraz ewentualnie, w wyniku przemian w stanie stałym. Natomiast, to, co Doktorant nazywa powłoką, uznałbym za warstwę dodatkową, a dokładnie **podwarstwę zwilżającą**, powstałą, jedynie, w wyniku wyciągania elementu stalowego z kąpieli metalicznej.

Co więcej, podwarstwy faz międzymetalicznych posiadają znakomite połączenie dyfuzyjne z podłożem, które to połączenie, wydaje się być najlepszym z możliwych. Dlatego, uważam, że w przyszłości, Doktorant powinien definiować te właśnie podwarstwy, jako powłokę ochronną.

Ponadto, podwarstwa zwilżająca, czyli podwarstwa aluminiowa, z czasem, nawet podczas pracy w przemyśle, zamieni się w fazę lub fazy międzymetaliczne na skutek dyfuzji samorzutnej wywołanej niezwykle silnym gradientem stężenia, jaki istnieje między nią a podłożem. Stanie się, to tym szybciej, im wyższa będzie temperatura pracy danego urządzenia. Wtedy też, cała powłoka będzie złożona ze związków i faz międzymetalicznych.

Doktorant powinien także zwrócić uwagę na to, że fazy i związki międzymetaliczne mają wysoką temperaturę topnienia w porównaniu, choćby z czystym aluminium, czy też siluminem. Stanowi to dodatkową pozytywną cechę tego typu powłok, gdyż mogą pracować w znacznie trudniejszych warunkach niż czyste aluminium. Dlatego, Doktorant, w przyszłości, powinien wziąć ten aspekt także pod uwagę, jeśli będzie kontynuował prace badawcze związane z zastosowaniem powłok ochronnych.

Zjawiska rozpuszczania, krystalizacji i ewentualnych przemian w stanie stałym najłatwiej jest obserwować podczas tworzenia złącz dyfuzyjnych uzyskiwanych technologią spajania dyfuzyjnego (lutowania dyfuzyjnego). Technologia ta, jest bliźniaczo podobna do technologii zanurzeniowej. Różnica polega jedynie na tym, że powłoka z technologii zanurzeniowej stanowi dokładnie połowę złącza, lub inaczej mówiąc złącze dyfuzyjne to dwie powłoki związane ze sobą nierozzerwalnie.

W jednym i w drugim przypadku, powstają podwarstwy faz międzymetalicznych o morfologii zwartej, i co ważne, warstwowej, dzięki czemu, nie są one kruche, jak to się powszechnie uważa.

Kruche są fazy i związki międzymetaliczne, które formują się w wyniku wydzielenia w stopach, kiedy to, mają, zwykle, postać włókien / wiskersów. Wówczas, kruchości takich właśnie wydzielenia, należy się poważnie obawiać.

Na str. 29, Doktorant wnioskuje, że powłoki siluminowe uzyskane technologią PVD są odporne na wysoką temperaturę. Doktorant powinien wyjaśnić, dlaczego tak ma niby być, skoro powłoki z technologii zanurzeniowej też mają, przy powierzchni, podwarstwę zwilżającą, Al-Si, powstałą podczas wyciągania z kąpieli.

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk zwrócił uwagę, na to, że technologia PVD daje możliwość wytwarzania powłok nierównowagowych i niestechiometrycznych. Szkoda, że nie zdefiniował, co to są powłoki nierównowagowe, kiedy się je wytwarza i czemu one służą, str. 30.

Na str. 33, pan mgr inż. Andrii Zinchuk, jakże słusznie, zahaczył w swych rozważaniach o termodynamikę procesu powstawania powłok w technologii zanurzeniowej. Przecież, to właśnie, termodynamika decyduje o morfologii powłok. W tym miejscu, Doktorant przywołał diagram fazowy równowagi stabilnej, Fe-Al. Zastanawiające jest to, czemu, na tym diagramie zaznaczono istnienie fazy  $Fe_3Al_5$ , a brak jest miejsca dla fazy,  $Fe_2Al_5$ . Czy to jest, może, jakaś pomyłka ?

W tym miejscu, pragnę zwrócić uwagę Doktorantowi, że pojawił się w literaturze znacznie dokładniejszy diagram fazowy równowagi stabilnej, Fe-Al, [#].

Zgodnie z nowymi poglądami, wśród faz wysokoaluminiowych wyróżniono, takie oto, fazy międzymetaliczne, jak:  $Fe_2Al_5$ , oraz zupełnie inną, niż przytacza Kandydat w rozprawie, a mianowicie, fazę międzymetaliczną powstałą w wyniku zajścia reakcji perytektycznej, tj.:  $liquid + Fe_2Al_5 > Fe_4Al_{13}$ .

Sugeruję, by Kandydat zapoznał się z tą publikacją, gdyż prezentuje ona nowe spojrzenie na formowanie się faz międzymetalicznych wysokoaluminiowych, w systemie Fe-Al. Jest tak, gdyż istnienie reakcji perytektycznej dowodzi, że faza  $Fe_4Al_{13}$ , nie powstaje kongruentnie.

Ponadto, według tej publikacji, [#], są jeszcze takie fazy jak:  $FeAl$ ,  $Fe_5Al_8$ , oraz  $FeAl_2$ .

[#] F. Stein, i inni,

*The Al-Rich Part of the Fe-Al Phase Diagram,*

*Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **37**(2), (2016), p. 162-173.

Idąc za głosem termodynamiki, pragnę zwrócić uwagę, na poprawność wyniku, jaki pokazany jest na Rys. 12b, gdzie ujawniono dwie fazy:  $Fe_2Al_5$  oraz  $FeAl_3$ .

Jest to zgodne z Regułą Faz Gibbsa, gdyż dla krystalizacji izotermicznej (technologia zanurzeniowa) Liczba Stopni Swobody wynosi zero. Ten aspekt termodynamiczny jest wyjaśniony w literaturze, na przykładzie formowania się złącza dyfuzyjnego typu Ni/Al/Ni, [##].

Stosownie do Reguły Faz Gibbsa, Liczba Stopni Swobody posiada definicję daną równaniem:  $l = c - p + 1$ . Faktycznie, ilość składników biorących udział w reakcji podłoże / faza ciekła wynosi:  $c = 2$ ,  $c = Ni, Al$ . Natomiast, ilość faz biorących udział w krystalizacji izotermicznej wynosi:  $p = 3$ ,  $p = liquid(N_0), Al_3Ni_2, Al_3Ni$ ; gdzie  $N_0$  - to stężenie fazy ciekłej powstałej w warstewce niklu rozpuszczonej ciekłym aluminium. Jest to warstewka, która podlega krystalizacji, [##].

W pracy, [##], wykazano, że proces formowania się faz międzymetalicznych, w tego typu technologii, jest krystalizacją przebiegającą w warunkach metastabilnych.

A zatem, rozpuszczanie podłoża (niklu) do stężenia,  $N_0$ , prowadzi do powstania fazy ciekłej, mimo, że temperatura, jaką narzucono w tej technologii, wynosi, tylko 700 stopni. Wspomniana faza ciekła formuje się w przypowierzchniowej warstewce niklu, dzięki intensywnej dyfuzji atomów aluminium do podłoża.

Znakomicie, obrazuje to, obliczony diagram fazowy równowagi metastabilnej dla zjawiska rozpuszczania, Rys. 8, [##]. Widać, na tym diagramie, że w warunkach metastabilnego rozpuszczania w sobie aluminium, nikiel staje się ciekły nawet w temperaturze wynoszącej około 200 stopni, jeśli tylko, roztwór ten osiągnie stężenie równe,  $N_0 = N_{\min}$ , Rys. 8, [##].

Ponieważ krystalizacja, czyli formowanie się faz międzymetalicznych przebiega w warunkach metastabilnych, to dla jej zobrazowania, również, należało wyliczyć (np. programem *Thermocalc*, lub *Pandat*) diagram fazowy równowagi metastabilnej dla procesu krystalizacji, Rys. 9, w [##].

[##] C. Senderowski, i inni,  
*Thermodynamic Justification for the Ni/Al/Ni Joint Formation by Diffusion Brazing*,  
*International Journal of Thermodynamics*, **14**(3), (2011), p. 97-105.

W przypadku formowania się powłoki w technologii zanurzeniowej, Rys. 12b, w rozprawie Doktoranta, Liczba Stopni Swobody również wynosi,  $l = 0$ . Rzeczywiście, przy dwu składnikach,  $c = \text{Al, Fe}$ , ilość faz biorących udział w reakcji na granicy podłoże / powłoka, czyli podczas krystalizacji izotermicznej musi być,  $p = 3$ .

I ten warunek jest spełniony, gdyż  $p = \text{liquid}(N_0), \text{Fe}_2\text{Al}_5, \text{FeAl}_3$ . Proces formowania się powłoki przerwany został w takim momencie, że pozostała podwarstwa aluminium, Rys. 12b, która z powodzeniem może wytworzyć film,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , co wydaje się być zjawiskiem korzystnym dla pracy powłoki.

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk zauważa, str. 33, że w przypadku kąpieli siluminowej pojawia się dodatkowa faza międzymetaliczna w powłoce, a mianowicie,  $\text{Al}_{7-9}\text{Fe}_2\text{Si}$ . Obrazuje to morfologia powłoki pokazana na Rys. 13b. W tym przypadku, Reguła Faz Gibbsa jest także spełniona, wykazując Liczbę Stopni Swobody,  $l = 0$ . Ponieważ, ilość składników,  $c = \text{Al, Fe, Si}$ , to ilość faz musi wynosić,  $p = 4$ . I rzeczywiście, ilość faz jest następująca:  $p = \text{liquid}(N_0), \text{Fe}_2\text{Al}_5, \text{FeAl}_3, \text{Al}_{7-9}\text{Fe}_2\text{Si}$ , Rys. 13b.

Proces formowania złącza dyfuzyjnego, jak też powłoki z faz międzymetalicznych w technologii zanurzeniowej przebiega w ten sposób, że początkowo pojawia się naprzemiennie, czyli cyklicznie, zjawisko rozpuszczania i krystalizacji. Ale w pewnym, charakterystycznym momencie (w tzw. czasie krytycznym) uruchamiają się, dodatkowo, przemiany w stanie stałym.

Dlatego, na Rys. 13b, w rozprawie, pokazano inne jeszcze fazy międzymetaliczne, nie będące wynikiem krystalizacji ale właśnie przemian w stanie stałym. Te dwa procesy: przemiany w stanie stałym i krystalizacja bieżą równolegle, począwszy od czasu krytycznego, typowego dla danego materiału.

Pojawianie się przemian w stanie stałym jest w pełni uzasadnione. Dzieje się tak, dlatego, gdyż formowanie faz wysokoaluminiowych jest procesem dalekim od stanu równowagi termodynamicznej.

Przy tak dużej, dominującej ilości Fe, (z podłoża) a jednocześnie niewielkiej ilości, Al, (z kąpieli), stan równowagi termodynamicznej byłby osiągnięty, gdyby powstał wyłącznie roztwór stały Al w Fe, zapisany dalej jako, (Fe), czyli roztwór  $\alpha$ , widoczny na Rys. 12a, w rozprawie.

Przemiany w stanie stałym, uruchamiają się samorzutnie, by doprowadzić do pojawienia się roztworu, (Fe), na miejsce faz międzymetalicznych, jakie utworzyły się w powłoce w wyniku krystalizacji. Wymaga to jednak długiego czasu.

Jest oczywistym, że nie może to mieć miejsca podczas krótkotrwałego tworzenia powłoki aluminiowej na podłożu, Fe. Natomiast, w czasie pracy danego elementu, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze, dyfuzja doprowadzi do równowagi termodynamicznej, polegającej na istnieniu wyłącznie roztworu, (Fe), w powłoce, pierwotnie złożonej z podwarstw faz międzymetalicznych. Doktorant, sam może wysnuć wniosek, czy pojawienie się roztworu (Fe), w powłoce, jest korzystne.

Wyznaczanie diagramu fazowego równowagi metastabilnej dla procesu formowania powłok technologią zanurzeniową jest, także, w pełni uzasadnione. Przykładowo, w pracy, [###], wyznaczono diagram fazowy równowagi metastabilnej dla krystalizacji podczas powstawania powłoki cynkowej na podłożu, Fe, Rys. 11, w [###].

[###] B. Kucharska, i inni,  
*Część II - Model formowania powłoki ochronnej podczas cynkowania ogniowego,*  
*Archives of Metallurgy and Materials, 59(4), (2014), p. 1393-1404.*

W pracy tej, zastosowano termodynamiczne kryterium, które uzasadnia dlaczego i w jaki sposób dochodzi do transformacji krystalizacji zgodnej z diagramem fazowym równowagi stabilnej w krystalizację zgodną z diagramem fazowym równowagi metastabilnej, Rys. 4, w, [###].

Z zasadą działania tego kryterium, Doktorant może zapoznać się w pracy oznaczonej poniżej, jako, [####], która cytowana jest w pracy, [#####]. W pracy [#####], pokazane jest, właśnie, jak to kryterium stosować i jak interpretować.

[####] T. Okane, i inni,  
*Phase Selection during Solidification of Peritectic Alloys,*  
*Acta Materialia 44, (1996), p. 4209-4216*

[#####] B. Kucharska, i inni,  
*Część I - Termodynamiczne i kinetyczne aspekty formowania powłoki cynkowej metodą zanurzeniową,*  
*Archives of Metallurgy and Materials, 59(3), (2014), p. 1223-1233.*

W pracy oznaczonej, jako [#####], dodatkowo, prezentowane jest formowanie się faz międzymetalicznych w złączu dyfuzyjnym, Rys. 3, celem wykazania, że formowanie faz w złączu nie różni się swoim mechanizmem od formowania się faz międzymetalicznych w powłoce uzyskanej technologią zanurzeniową.

Ponadto, praca [#####], dowodzi, że Reguła Faz Gibbsa spełniona jest podczas krystalizacji w powłoce uzyskanej technologią zanurzeniową, także wtedy, gdy do kąpielii dodany jest topnik.

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk przypomina, str. 37, że pani Prof. Barbara Kucharska - Promotorka rozprawy, opracowała metodę nanoszenia powłok technologią PVD, z zastosowaniem jednego, dwuskładnikowego targetu, zawierającego stop, Al-Si. Należy zauważyć, że Doktorant wykorzystuje w badaniach ten właśnie typ targetu.

Doktorant podkreśla, że powierzchnia kąpiel, Al, chętnie się utlenia, co powoduje, że jest raczej rzadko stosowana w przemyśle, str. 38. Zachodzi pytanie, czy można taką kąpiel uchronić przez nałożenie na nią pokrycia z jakiejś neutralnej zasyпки ?

W ramach badań własnych, Doktorant zaobserwował ciekawe i zupełnie zaskakujące zjawisko, wskazujące, że podwarstwa zwilżająca, nazywana w rozprawie powłoką, staje się grubsza wraz ze wzrostem czasu zanurzania w kąpielu metalicznej, str. 40. Wydaje się jednak, że zwilżanie zależy wyłącznie od intensywności wyjmowania danego elementu stalowego z kąpielu, ale pod warunkiem że, **stężenie** tej kąpielu jest identyczne, niezależnie od długości zanurzenia.

Doktorant przedstawił interesujący obraz morfologii powłok wskazujący, jak dodatek krzemu do kąpielu wpływa na grubość podwarstw faz międzymetalicznych, ale sumarycznie. Brak rozróżnienia faz na tym obrazie uniemożliwia jednak pełną analizę tego wpływu.

Prezentowany jest jedynie wniosek potwierdzający, że rosnąca obecność krzemu blokuje kinetykę faz międzymetalicznych, Rys. 22. Uważam, że jest to uzasadnione, gdyż w zadanej temperaturze kąpielu, tylko aluminium jest ciekłe i łatwo dyfunduje do podłoża tworząc ciekłą warstewkę, o stężeniu  $N_0$ , konieczną dla zajścia krystalizacji. Krzem, w tej temperaturze dyfunduje słabo, a nawet wręcz przeszkadza w dyfuzji aluminium i tym samym, kinetyka faz staje się słabsza.

Na str. 42, pojawił się wniosek, sugerujący, że w podwarstwie zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką Al, potwierdzono istnienie faz międzymetalicznych takich, jak  $Fe_2Al_5$ ,  $FeAl_3$ ,  $Al_{7-9}Fe_2Si$ . Ten wynik jest jednak niemożliwy do zaakceptowania, gdyż podwarstwa zwilżająca zawierać powinna tylko aluminium i krzem a właściwie to roztwór (Al) oraz eutektykę. Doktorant powinien ten wniosek jakoś wyjaśnić i ewentualnie skorygować.

Na dyfraktogramie, Rys. 26, Autor prezentuje identyfikację pierwiastków i faz dla dwu przypadków kąpielu. Niepokojąca jest obecność fazy  $Al_{7-9}Fe_2Si$  a także czystego krzemu, w przypadku, gdy kąpiel zawierała wyłącznie samo aluminium. Zapewne, Doktorant potrafi ten wynik jakoś uzasadnić ?

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk wydaje się martwić faktem, że w powłoce uzyskanej technologią zanurzeniową, str. 43, nie da się wyeliminować powstawania faz międzymetalicznych.

Jest to zaskakujące stwierdzenie, gdyż fazy międzymetaliczne posiadają wysoką temperaturę topnienia, znacznie wyższą niż samo aluminium czy też silumin i powłoka taka może pracować w wysokiej temperaturze, co jest zaletą takiej powłoki. Ponadto, połączenie faz z podłożem ma charakter dyfuzyjny a więc jest bardzo solidne. I raczej, należy się cieszyć, z faktu powstawania faz międzymetalicznych, zwłaszcza, że formują się w podwarstwach zwartych a zatem nie są kruche.

Co więcej, podwarstwa zwilżająca, i tak, po pewnym czasie pracy danego elementu, dozna transformacji w fazy międzymetaliczne, a to na skutek dyfuzji, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze.

O wielkim wysiłku, jaki włożył Doktorant dla osiągnięcia zamierzonych wyników może świadczyć ilość próbek, jakie przygotował do eksperymentu tj. aż 66, str. 49, a potem ilość materiału badawczego powiększył jeszcze o próbki dodatkowe, str. 56. Na uwagę zasługuje także trud, jaki Doktorant wniósł, by przygotować materiał podłoża do badań tekstury, str. 60.

Doktorant przyjął spore uproszczenie opisując punkty na Rys. 46b (mylnie komentowanym, jako Rys. 47) linią prostą, ale wydaje się nie mieć to znaczącego wpływu na interpretację naprężeń metodą  $\sin^2\psi$ , i ostatecznie, równaniem, (3).

Tytuł rozdziału 11.6.4. sugeruje badania adhezji powłok. Myślę, że w przypadku powłok uzyskanych technologią zanurzeniową uzasadnionym byłoby definiować połączenie powłoki z podłożem, jako dyfuzyjne, natomiast powłok uzyskanych technologią PVD, rzeczywiście, jako adhezyjne.

Na Rys. 56, Doktorant stosuje różne powiększenia obrazów, co jednak utrudnia analizę porównawczą, którą czytelnik stosuje, mimo woli, jedynie wzrokowo.

Doktorant definiuje morfologię powłok z technologii PVD jako krystality. Czy, jest to stwierdzenie jednoznaczne z tym, że powstały owe krystality wskutek krystalizacji ? - jeśli tak ? - to warto ten fakt jakoś szerzej skomentować, str. 74.

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk zauważa, że krzem znacznie trudniej nanosić niż aluminium w technologii PVD. Więc, dlaczego, stosował metodę dwuskładnikowego targetu opracowaną przez panią Prof. Barbarę Kucharską - Promotorkę rozprawy ? - czy musiał ?, str. 74. W tej sytuacji, można wnioskować, że używając targetu, Al-7Si, uzyskiwał powłokę o wiele mniejszej zawartości krzemu, niż zaplanowane 7%.

Odnosząc się do obrazów z Rys. 62, uważam, że Doktorant powinien za wszelką cenę uwidocznić podwarstwy faz międzymetalicznych i je traktować jako powłokę właściwą a nie podwarstwę zwilżającą, złożoną z ziaren roztworu (Al) oraz eutektyki. Na Rys. 62, wspomnianych podwarstw międzymetalicznych nie widać, lub widać je bardzo słabo.

Jeśli bowiem, porównać obrazy z Rys. 62, z tymi, które pokazane są na Rys. 12b, a także na Rys.13b, to te dwa ostatnie obrazy wypadają korzystniej w ocenie choćby wzrokowej.

Na usprawiedliwienie działań Doktoranta wypada przyznać, że to w podwarstwie zwilżającej upatruje On działań ochronnych i odnosi je do całej powłoki, którą uzyskał na podłożu stalowym.

Jak już wspomniałem wcześniej, krystalizacja faz międzymetalicznych poprzedzona jest rozpuszczaniem podłoża. W przypadku eksperymentów prowadzonych przez Doktoranta rozpuszczanie podłoża odbywać się powinno dzięki intensywnej dyfuzji ciekłego aluminium oraz znacznie słabszej, lub nawet, całkowicie niezauważalnej dyfuzji krzemu.



Skutkiem słabej, lub żadnej dyfuzji krzemu do podłoża celem wytworzenia ciekłej warstewki (Fe) o stężeniu  $N_0$ , jest powstawanie dwu faz międzymetalicznych, które zupełnie są pozbawione krzemu. Krzem pojawia się dopiero w podwarstwie trzeciej, czyli,  $Al_{7.9}Fe_2Si$ .

Przybliżona ocena (oszacowanie) stężenia  $N_0$ , dla warstewki, w której dochodzi do rozpuszczania, wskazuje, że stężenie to wynosi ok. 73 %at. Al, dla przypadku kąpeli aluminiowej i raczej tyle samo, mniej więcej, dla kąpeli, Al-Si.

Można jednak dokonać dość precyzyjnych obliczeń stężenia  $N_0$ , na podstawie pomiarów EDX, dla podwarstw faz międzymetalicznych, po ich krystalizacji, ale przed przemianami w stanie stałym. Na uzyskanym wykresie należy określić stężenie w każdej z trzech podwarstw, czyli:  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ , oraz ocenić grubość każdej z podwarstw:  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ . Wtedy, łatwo wyznaczyć  $N_0$  na podstawie równania:

$$N_0 = (N_1 g_1 + N_2 g_2 + N_3 g_3) / (g_1 + g_2 + g_3)$$

Zgodnie z bilansem masy, tak wyznaczone stężenie,  $N_0$ , jest tożsame z  $N_0$ , dla ciekłej warstewki, która się tworzy w wyniku rozpuszczania podłoża, przed krystalizacją. Obliczoną wartość stężenia warto poddać konfrontacji z diagramem fazowym równowagi metastabilnej dla rozpuszczania, jak np. w pracach, [##], [###].

Można przypuszczać, że zjawisko metastabilnego rozpuszczania podłoża będzie zdecydowanie inne w przypadku, gdy było ono polerowane a inaczej intensywne, gdy powierzchnia blach była piaskowana. Dlatego też, skutkiem zróżnicowanej kinetyki rozpuszczania będzie, analogicznie, zróżnicowana szybkość pogrubiania podwarstw faz międzymetalicznych, w wyniku ich krystalizacji w warunkach metastabilnych.

Ta sugestia, może być z powodzeniem odniesiona do dyskusji, którą Doktorant zamieścił na str. 79.

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk podaje, że powłoki uzyskane technologią PVD, nie wykazują obecności podwarstw faz międzymetalicznych, str. 81. Zatem, w tym przypadku, trudno mówić o połączeniu dyfuzyjnym między powłoką a podłożem. Z pewnością, istnieje tam jednak, połączenie adhezyjne.

Wreszcie, na str. 83, Doktorant przedkłada informację wskazującą, że szorstkość podłoża, jak też czas zanurzenia nie wpływają w jakikolwiek sposób na ilość krzemu w podwarstwie zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką. Ten wniosek byłby uzasadniony, tylko wtedy, gdyby kąpiel nie zmieniała swego stężenia w zależności od czasu zanurzenia.

Jeśli jednak, kąpiel zmienia się, konsumując jakiś pierwiastek, to podwarstwa zwilżająca to odczuje. Będzie ona, taka chemicznie, jak kąpiel z której powstała.

Przypomnę, że krzem jest tylko w niewielkim stopniu zaangażowany, jedynie w tworzenie podwarstwy,  $Al_{7.9}Fe_2Si$ , najdalej od podłoża, i z tego powodu, będzie istotnie wzbogacał kąpiel, gdyż jest go za dużo, by tworzył fazy międzymetaliczne.

Imponująco wygląda prezentacja stężeń, pokazana na Rys. 77. Czytelnik rozprawy może łatwo interpretować tak przedstawione wyniki. Sugeruję, jednak, by te wykresy opisać poprzez procenty atomowe a nie wagowe. Wtedy, o wiele łatwiej będzie można, ewentualnie wnioskować, jakie fazy międzymetaliczne przypisać do wyróżnionej, środkowej części tych profili stężeniowych.

Na str. 89, Doktorant podaje, że potwierdził występowanie faz międzymetalicznych w podwarstwie zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką. Uważam, że jest to błędny wniosek albo, zwyczajnie, mylnie zapisany.

Nasuwa się ogólna uwaga do wykresów, które są pokazane w rozprawie. Powinny one być opisane poprzez procenty atomowe, gdyż, w każdej z tych sytuacji, notuje się obecność faz międzymetalicznych. Ułatwi to czytelnikowi odbiór tych wyników. Pomyłkowo, w podpisie do Rys. 89-93, pojawił się skrót AMF.

Dość niezręcznie i niezrozumiale brzmi wypowiedź ze str. 98, wskazująca, że krystality posiadały kryształy. A przecież, krystalit, to raczej, to samo co kryształ? – warto to wyjaśnić, aby zapewnić klarowność przekazu wyników.

Zachodzi też pytanie, czy istnienie szczelin między krystalitami dowodzi, że powłoki uzyskane technologią PVD, stanowią niezbyt dokładne, czyli niepełne pokrycie podłoża?

Niezrozumiały jest tytuł rozdziału: **16 Rodzaje faz w powłokach.**

Powłoką, Doktorant nazywa podwarstwę zwilżającą z technologii zanurzeniowej lub powłokę z technologii PVD i w nich powinno dać się wyróżnić, głównie roztwór (Al), czyli,  $\alpha$ , oraz eutektykę. Tymczasem, zidentyfikowano także fazy międzymetaliczne, a nawet zarejestrowano refleks od podłoża, stali. Ten problem, wydaje się być nieuporządkowany a przynajmniej przedstawiony czytelnikowi niejasno.

Trudno też uzmysłwić sobie obecność refleksu od fazy,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , przy jednoczesnym braku refleksu od fazy,  $\text{FeAl}_3$ , której przecież należało, oczekiwać, jako wyniku krystalizacji, a którą to fazę zidentyfikowano w innym, aczkolwiek bliźniaczo podobnym eksperymencie, zobrazowanym na Rys. 12b, oraz Rys. 13b.

Obecność refleksu od fazy  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , wymaga jakiegoś komentarza. Ponownie, apeluję o stosowanie nowego, lepszego diagramu fazowego równowagi stabilnej, z pracy, [#].

Na str. 115 Autor podsumowuje wyniki badania tekstury w podwarstwie zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką. Autor stwierdza, że w tej podwarstwie zwilżającej dominuje tendencja do lokalizacji płaszczyzn  $\{010\}$ , równoległe do podłoża.

Należy żałować, że Kandydat nie podjął się badań tekstury w podwarstwach faz międzymetalicznych. Wynik takiego testu byłby interesujący, gdyż powszechnie wiadomo, że w podwarstwach tych, powstają komórki (ziarna kolumnowe), które rosną w sposób zorientowany (kierunkowy), dziedzicząc orientację krystalograficzną od ziaren w podłożu, od których, przecież, rozpoczynają swój epitaksjalny wzrost.

Po pewnym czasie, być może nieco dłuższym, niż stosowane tu 60 sekund, komórki te doznają stopniowo obrotu i kontynuują swój wzrost, ale już według orientacji uprzywilejowanej, związanej z największym upakowaniem atomów.

Doktorant sugeruje, że rozmiary krystalitów w podwarstwie zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką, zależą od czasu zanurzenia a także od szybkości chłodzenia.

Muszę zdecydowanie polemizować z tym poglądem i zaznaczyć, że rozmiary ziaren, czy inaczej krystalitów, zależą od prędkości krystalizacji, która nie jest tożsama z szybkością chłodzenia. Są to dwa różne pojęcia; prędkość krystalizacji jest oceniana np. cm/s, natomiast prędkość chłodzenia w J/s.

Rozmiary krystalitów nie mogą zależeć od czasu zanurzenia. Tego nie sposób sobie nawet wyobrazić, jako że powstają one, podczas wyciągania elementu z kąpiel.

Niezręczna jest też wypowiedź o dendrytach eutektycznego aluminium a tym bardziej o dendrytach eutektycznego krzemu lub pierwotnego krzemu. Krzem krystalizuje jako roztwór (Si), czyli  $\beta$ , i jest fazą ścianową, z rozgałęzieniami, str. 116. Doktorant powinien lepiej poznać zasady krystalizacji i wiedzieć, że kąpiel, jakiej używał, krystalizuje w sposób nieustalony (swobodny) a w wyniku tej krystalizacji mogą powstać tylko ziarna (krystality) roztworu (Al), inaczej  $\alpha$ , a także eutektyki: (Al) + (Si), zgodnie z diagramem fazowym równowagi stabilnej, Al-Si, Rys. 11.

Zachodzi pytanie, co rozumie Doktorant pod pojęciem: powstawanie kolumnowych krystalitów w powłokach z technologii PVD ?

Jak wiadomo, ziarna kolumnowe powstają podczas krystalizacji zorientowanej, a więc w obecności dość dużego i dodatniego gradientu temperatury oraz przy odprowadzaniu ciepła poprzez ich objętość do podłoża. W przybliżeniu, posiadają one (a w szczególności ich wierzchołki) kształt paraboloidalny. Czy taka, właśnie, sytuacja miała miejsce podczas nanoszenia powłok technologią PVD ? - tego Doktorant nie wyjaśnił, str. 118.

Nie wyjaśnił też, czy powłoki te zawierają eutektykę, czy też jest jej brak ? - Rys. 112. Natomiast, zdecydowanie uznał, że powłoki te, są jednofazowe, str. 118. Skoro jednofazowe, to oznacza to, że muszą być zbudowane wyłącznie z roztworu krzemu w aluminium, (Al) i nie może być w tych powłokach drugiej fazy, czyli (Si).

Pragnę wyjaśnić, że aby powłoka była jednofazowa to zakres rozpuszczalności krzemu w aluminium musiałby być bardzo duży, sięgający gdzieś, w okolice punktu eutektycznego. Dopiero wtedy, dawkowanie krzemu w ilości 7% i 11 %, mogłoby zapewnić formowanie się, jedynie, roztworu (Al) oraz brak eutektyki.

Tymczasem, diagram fazowy równowagi stabilnej, Al-Si, Rys. 11, przewiduje maksymalną rozpuszczalność, równą 1.65 % wag. Ten problem, Doktorant powinien wyjaśnić. A może, rozpuszczalność Si w Al ulega jakiemuś, nadzwyczajnemu zwiększeniu dla warunków napyłania ? Tego też, Doktorant nie wyjaśnił.

A może jest tak, że w wyniku stosowania dwuskładnikowego targetu Al-Si, czyli metody osadzania, opracowanej przez panią Prof. Barbarę Kucharską - Promotorkę rozprawy, target zredukował się bardzo nierównomiernie i rzeczywiście napyłono podłoże stopem o zawartości krzemu, dużo poniżej 1.65 %wag.? Taki drastyczny przebieg napyłania wydaje się jednak mniej prawdopodobny, gdyż na str. 181, Doktorant podaje, że przy napyłaniu stopem Al-7Si, target przekazał 5.2 %wag. Si, a przy napyłaniu stopem Al-11Si, target przekazał 9.1 %wag. Si.

Nie jest zrozumiałym, co Doktorant miał na myśli pisząc dość obrazowo, że kolumny były zakończone globularnie. Ziarna kolumnowe, jeśli powstają podczas krystalizacji są zakończone paraboloidalnym wierzchołkiem, jak już wspomniałem wcześniej. Interpretacja struktury, podana w rozprawie, jest bardzo zagmatwana.

Wyjaśnienia wymaga, także, stwierdzenie sugerujące, że kolumny zbudowane były z mniejszych sub-krystalitów. Używanie definicji krystality wskazuje, że powstały one w wyniku krystalizacji.

Doktorant podjął się także trudu zbadania twardości podwarstwy zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką, str. 127. Ponieważ podwarstwa tego typu zawiera dużo aluminium, należy sądzić, że pokryła się tlenkiem  $Al_2O_3$ , już podczas wyciągania elementu z kąpeli. Doktorant nie wspomina o tym jednak w rozprawie. A przecież jeśli powstał film  $Al_2O_3$ , to on, w znacznym stopniu, decydował o mierzonej twardości podwarstwy zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką.

Doktorant nie stwierdził wpływu czasu zanurzenia na twardość podwarstwy zwilżającej, str. 129. Nie wydaje się to być wynik uzasadniony, gdyż twardość podwarstwy zwilżającej zależy od stężenia krzemu. Krzemu przybywa w kąpeli pod wpływem odpychania go przez front krystalizacji faz międzymetalicznych, a intensywność odpychania jest przecież zależna od czasu zanurzenia.

Należy żałować, że Doktorant nie wspomniał, czy, na przeprowadzony pomiar twardości miała wpływ penetracja podwarstw faz międzymetalicznych, jeśli do takiej penetracji mogło dojść. Można jednak sądzić, że nie miało to miejsca, gdyż nawet w tytule rozdziału 19.2.2., Kandydat zaznacza, że będzie badał twardość, ale wyłącznie podwarstwy zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką.

Znamiennym wynikiem obserwacji, jakiej dokonał pan mgr inż. Andrii Zinchuk jest wykazanie, że nastąpiła dekohezja podwarstwy zwilżającej od podwarstw faz międzymetalicznych, na skutek działania wgnębnika w czasie *scratch testu*, str.149.

Uważam, że można się było tego efektu spodziewać, gdyż podwarstwa zwilżająca nie zdołała wytworzyć połączenia dyfuzyjnego z sąsiadującą z nią podwarstwą fazy  $Al_{7-9}Fe_2Si$ , podczas wyciągania elementu stalowego z kąpeli. Natomiast, podkreślę to raz jeszcze, że połączenia dyfuzyjnego należy się spodziewać między podłożem a podwarstwą fazy  $Fe_2Al_5$ , i dalej  $FeAl_3$ .

Doktorant wskazuje, że po testach polegających na zadawaniu szoków termicznych powierzchnia podwarstwy zwilżającej, nazywana w rozprawie powłoką, była zmatowiona. Zachodzi pytanie - czy się utleniła? Z pewnością, tak było!

Nie wyjaśnionym przez Autora pozostaje fakt, braku nadtopienia powłok z technologii PVD, str. 159, pomimo podgrzania powłoki do temperatury 600 stopni. Uważam, że to możliwe, w sytuacji, kiedy to Doktorant stosował dwuskładnikowy target Al-Si, zgodnie z metodą opracowaną przez panią Prof. Barbarę Kucharską - Promotorką rozprawy.

Jak już, wiadomo z wcześniejszych wypowiedzi Doktoranta, tego typu target przekazuje dość łatwo aluminium a z krzemem ma istotny kłopot.

Można zatem wnioskować, że nawet w przypadku targetu ze stopu Al-11Si powłoka mogła mieć zawartość krzemu tak bardzo niską, że stała się wysokotopliwą, przez co nie mogła ulec nawet nadtopieniu, w temperaturze narzuconej testem.

Przypomnę, dla porównania, że fazy międzymetaliczne typu, Al-Fe, wytrzymują znacznie wyższe temperatury.

Znakomitym wynikiem, jaki uzyskał pan mgr inż. Andrii Zinchuk w ramach testów termicznych jest zaobserwowany przez Niego, znaczący wzrost grubości podwarstw faz międzymetalicznych w wyniku narzucenia wysokiej temperatury, podczas przeprowadzonych testów, str. 163.

Jest to niepodważalny dowód na to, że podwarstwa zwilżająca, nazywana w rozprawie powłoką, nie jest trwała termodynamicznie i wcześniej, czy później zamieni się w podwarstwy międzymetaliczne na skutek dyfuzji wzajemnej między nią a podłożem, czyli w wyniku przemian w stanie stałym. Inaczej mówiąc, zostanie skonsumowana. Nastąpić to może zatem, w czasie pracy danego elementu stalowego pokrytego zanurzeniowo i to, tym szybciej, im wyższa będzie temperatura w jakiej element ten będzie zastosowany w jakimś urządzeniu przemysłowym.

Stanowczo doradzam panu mgr inż. Andrii Zinchukowi, aby, w opisach wykresów stosował procenty atomowe, zamiast procentów wagowych. W przeciwnym razie dochodzić będzie do tego typu kolizji jaka jest np. na Rys. 169b.

Gdyby podane tam były procenty atomowe, czytelnik mógłby zaznaczyć zakres istnienia podwarstw faz międzymetalicznych. Aktualnie, nie sposób tego zrobić bez przeliczeń procentów.

Tymczasem, nawet Doktorant tego nie zrobił i to zubaża interpretację pomiarów. Wierzę, że Doktorant przeliczy te procenty, w przyszłości, uwzględniając przy tym sugestię, by zapoznał się z wynikami zawartymi w pracy, [#], gdzie wykazano istnienie fazy międzymetalicznej,  $Fe_4Al_{13}$ .

Doradzam, by Doktorant spojrział ponownie, krytycznie, na wykresy pokazane na Rys. 170b oraz Rys. 171b. Jestem bowiem przekonany, że w powłoce po technologii PVD, pojawiły się podwarstwy faz międzymetalicznych w wyniku przeprowadzenia testów, polegających na zadawaniu szoków termicznych. Niestety, Doktorant nie zaprezentował tego typu wniosków, które przecież, wydają się być oczywistymi.

Niezrozumiały, czy raczej nieczytelny, jest wykres przedstawiony na Rys. 172. Autor zaznaczył tam, zakres istnienia podwarstwy zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką, a pominął zakres występowania podwarstw faz międzymetalicznych.

Przecież podwarstwy faz międzymetalicznych były wcześniej uwzględniane – taka prezentacja, jak na Rys. 172, jest nie do zinterpretowania.

Co dziwne, podwarstwa zwilżająca, nazywana w rozprawie powłoką, wydaje się być tej samej grubości, jak powłoka uzyskana po technologii PVD, Rys. 172. Czy tak było, rzeczywiście, w eksperymencie ?

Doktorant wprowadza nowe pojęcie czyli „strefa kontaktu” nie definiując znaczenia tego pojęcia. Zwykle dobrze jest podać bodaj lokalizację takiej strefy, str. 166, oraz powiedzieć czemu ona służy.

Dalej, Doktorant podkreśla, że w wyniku testu z szokami termicznymi podwarstwy faz międzymetalicznych nie zmieniły swych stężeń, str. 166. To nie jest odkrycie !!!

Przecież fazy istnieją w dość szerokim zakresie temperatur (sporo powyżej zastosowanej temperatury, wynoszącej 600 stopni), wystarczy to sprawdzić na diagramie fazowym równowagi stabilnej, Rys. 12. Doradzam unikać tego typu wniosków, gdyż można się narazić na niepotrzebne, kąśliwe uwagi od czytelników.

W zamian za to, Doktorant powinien zbadać, jak bardzo zmieniły się grubości tychże podwarstw faz międzymetalicznych.

Przecież, należało oczekiwać, że zajdą przemiany w stanie stałym, wskutek dążności do równowagi termodynamicznej, czyli doprowadzenia powłoki do istnienia w niej, docelowo, wyłącznie roztworu,  $\alpha$ . Przy czym, najpierw, sekwencyjnie, będzie zachodzić konsumpcja faz wysokoaluminiowych przez fazy niskoaluminiowe, zanim cała powłoka zamieni się w roztwór (Fe), inaczej,  $\alpha$ .

Ubolewam, że Doktorant zaniedbał przeprowadzenia takiej właśnie analizy, a skupił się na trywialnym stwierdzeniu, wskazującym, że fazy międzymetaliczne nie zmieniają swych stężeń po nieznacznym ich podgrzaniu do temperatury 600 stopni.

Przykład transformacji faz wysokoaluminiowych do niskoaluminiowych można znaleźć w pracy, [##]. Pokazany tam eksperyment wykazał, że zaszła reakcja typu:  $2Al_3Ni > Al_3Ni_2 + liquid(3Al)$ . Ponieważ wydzielone atomy aluminium są ciekłe, to przemiana ta, co ciekawe, również podlega spełnieniu Reguły Faz Gibbsa,  $l = 0$ .

Doktorant mógłby zatem, analogicznie, zbadać jakiego typu reakcja zachodzi w przypadku badanych przez Niego materiałów. Niewątpliwie, na początku przemian w stanie stałym, można oczekiwać reakcji typu:  $Fe_4Al_{13} > 2Fe_2Al_5 + 3Al$ , ale to zjawisko, powinno być potwierdzone przez Doktoranta stosownymi obserwacjami mikroskopowymi i pomiarami.

Doktorant powinien też, bardziej wnikliwie przeanalizować obraz morfologii, który zamieścił w rozprawie, Rys. 13b, gdzie reakcje w stanie stałym, zostały wykryte i to właśnie, dla przypadku powłok uzyskanych z zastosowaniem stopu Al-Si.

Na str. 180, Doktorant wnioskuje, że czas zanurzenia nie ma wpływu na grubość podwarstw faz międzymetalicznych. Pozwolę sobie, nie zgodzić się z tego typu wnioskiem. Jest właśnie odwrotnie.

Im dłużej trwa zanurzenie, tym dłużej trwa dyfuzja ciekłego aluminium do podłoża celem jego rozpuszczania do charakterystycznego stężenia,  $N_0$ , i tym grubsze są podwarstwy wytwarzane na skutek krystalizacji.

Prawa kinetyki są nieubłagane i jednoznacznie wskazują, że grubość podwarstw faz międzymetalicznych zależy od czasu trwania krystalizacji, czyli nanoszenia powłoki. Typowy, matematyczny zapis prawa kinetyki dla pogrubiania podwarstw faz międzymetalicznych jest pokazany np. w pracy, [#####], równaniem (1). Wyniki przedstawione w pracy [#####], całkowicie potwierdzają, że grubość podwarstw faz międzymetalicznych jest funkcją czasu trwania zanurzenia.

[#####] B. Kucharska, i inni,  
*Część III - Kinetyka osadzania powłoki cynkowej podczas krystalizacji stabilnej i metastabilnej,*  
*Archives of Metallurgy and Materials, 60(1), (2015), p. 199-207.*

Natomiast, uważam, że grubość podwarstwy zwilżającej, nazywanej w rozprawie powłoką, nie ma powodu stosować się do prawa kinetyki, jeśli tylko wyciąganie elementu stalowego z kąpeli jest przeprowadzone jednakowo energicznie w każdym eksperymencie, oraz kąpiel nie podlegała zmianom stężenia a temperatura otoczenia była zawsze identyczna, str. 180.

Trudno zgodzić się z oceną średniej zawartości pierwiastków w podwarstwach faz międzymetalicznych, jaką prezentuje Doktorant na str. 181. To jest zbyt uproszczone podejście do oceny powłoki, w całości. Zawsze, należy określić, jakiego typu fazy międzymetaliczne udało się uzyskać w wyniku krystalizacji.

Prawidłowo, pokazane jest to na Rys. 12b a zwłaszcza na Rys. 13b. Dopiero wtedy, można wnioskować o tym, jak przebiegał proces krystalizacji faz oraz, czy pojawiły się przemiany w stanie stałym i jakiego typu były te przemiany.

Muszę zauważyć, że pan mgr inż. Andrii Zinchuk znacznie skomplikował Sobie interpretację zjawisk, jakie zachodzą podczas technologii zanurzeniowej a to przez zastosowanie kąpeli Al-Si na miejsce kąpeli Al.

Komplikacja polega na tym, że przy narzuconej temperaturze zanurzenia, aluminium jest ciekłe, przez co, jego współczynnik dyfuzji niepomiarowo wzrasta. Krzem nie dyfunduje w kierunku podłoża w temperaturze narzuconej technologii. Co więcej, będąc odpychanym przez front krystalizacji faz międzymetalicznych, wzbogaca kąpiel a w konsekwencji wzbogaca także podwarstwę zwilżającą.

W tej sytuacji, uzasadnionym jest rozważyć bilans masy. Otóż, do wytworzenia po jednej cząsteczce faz międzymetalicznych:  $Fe_4Al_{13}$ ,  $Fe_2Al_5$ , oraz  $Al_{7-9}Fe_2Si$ , potrzeba ośmiu atomów żelaza z rozpuszczonego podłoża, aż dwudziestu sześciu atomów aluminium z kąpeli oraz zaledwie jednego atomu krzemu, również z kąpeli. Łatwo obliczyć, że mniej więcej, wystarczy zaledwie, 3.7 %at. Si, aby uformować te właśnie podwarstwy faz międzymetalicznych, zakładając w uproszczeniu, że ich kinetyka jest identyczna. Nie ma zatem potrzeby stosować kąpeli, o nominalnym stężeniu, Al-7Si, a tym bardziej, Al-11Si, by uzyskać powłokę zawierającą omawiane fazy.

Wynika stąd wnioski, że w przypadku stosowania kąpieli bogatszych w krzem, czyli powyżej wartości 3.7 %at., dojdzie do jej istotnego wzbogacenia w ten pierwiastek i w konsekwencji zmieni ona swoją lepkość. W efekcie, zmieni się też zwilżanie i grubość podwarstwy fazy zwilżającej natychmiast zareaguje na to zjawisko.

Niezwykle pouczające stało się poddanie powłok szokom termicznym. Podwarstwy faz międzymetalicznych w powłokach z technologii zanurzeniowej pogrubiały się kosztem podwarstwy zwilżającej i zapewne, nieco kosztem podłoża.

Nie jest to zaskoczeniem, gdyż uruchomione zostały przemiany w stanie stałym pod wpływem podwyższonej temperatury. Po pewnym czasie, podwarstwa zwilżająca powinna, nawet, całkiem zniknąć.

Jeszcze ciekawiej wygląda sytuacja w przypadku powłoki uzyskanej w technologii PVD. Dotychczasowa powłoka ze stopu Al-Si uległa transformacji w podwarstwy faz międzymetalicznych, czego ewidentnym potwierdzeniem są wyniki pomiarów stężeń, umieszczone na Rys. 170b, oraz Rys. 171b.

Skoro, są to podwarstwy faz międzymetalicznych, to istotnie wzrosła temperatura topnienia, a tym samym temperatura pracy, tak zmienionej strukturalnie powłoki, a co istotne i również, co bardzo korzystne, połączenie adhezyjne przekształciło się w połączenie dyfuzyjne, dzięki zaistniałym transformacjom strukturalnym.

I to jest niewątpliwym sukcesem badań, jakie przedstawił pan mgr inż. Andrii Zinchuk !

## **Podsumowanie**

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej przedłożonej przez pana mgr inż. Andrii Zinchuka, a której Promotorką jest pani Prof. dr hab. inż. Barbara Kucharska, stwierdzam, że rozprawa ta dotyczy ważnego i aktualnego problemu naukowego z zakresu Inżynierii Materiałowej a także ma istotne znaczenie aplikacyjne.

Pan mgr inż. Andrii Zinchuk przeprowadził imponującą ilość testów, które pozwoliły nabrać rozeznanie, co do możliwości zastosowań praktycznych, tak technologii zanurzeniowej z zastosowaniem kąpieli Al-Si, jak i technologii PVD z użyciem targetu dwuskładnikowego, Al-Si.

Doktorant osiągnął założony cel Swojej pracy i wykazał, jakie są właściwości układu powłoka / podłoża pochodzącego z obydwu porównywanych technologii.

Co więcej, wnioski wyciągnięte z tej pracy pozwoliły na wyznaczenie dalszych kierunków badawczych związanych z zastosowaniami przemysłowymi.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą (*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce / Dz. U. 2018 r. poz. 1689 wraz z późniejszymi zmianami w zakresie nadawania stopni naukowych*), wnioskując tym samym o dopuszczenie pana mgr. inż. Andrija Zinchuka do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej.

Kraków, dnia 30 maja 2022

Waldemar Wołczyński