

dr hab. Ewa Rudnik, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Metali Nieżelaznych
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: erudnik@agh.edu.pl



Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Jencyka zatytułowanej *„Modyfikacja połączenia osnowa-wzmocnienie w kompozytach Ni-SiC w celu poprawy ich właściwości tribo-mechanicznych”*

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Jencyka powstała pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Dariusza Jarząbka oraz przy udziale promotora pomocniczego dr inż. Szymona Nosewicza, w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie.

Zakres tematyczny pracy

Katodowe współosadzanie metali i cząstek ceramicznych jest jedną z metod wytwarzania powłok kompozytowych. Warstwy kompozytowe Ni-SiC stanowią przykład najlepiej scharakteryzowanych układów metal-cząstka, pod względem wpływu warunków elektrolizy (gęstość prądu, skład elektrolitu, stężenie cząstek w zawieszynie, intensywność mieszania) oraz właściwości powierzchniowych cząstek SiC (w kontakcie z powietrzem, ale też z kąpielą) na zawartość fazy umacniającej, strukturę oraz właściwości fizykochemiczne i mechaniczne powłok. Bogata literatura naukowo-techniczna w tym zakresie nie wyczerpuje jednak problematyki, zwłaszcza w kontekście zrozumienia oddziaływań na granicy faz metal-cząstka w powłoce. Przekłada się to bowiem na wytrzymałość materiału i odporność na zużycie, a jednocześnie stwarza możliwość modyfikacji tego połączenia i ewentualny dalszy wzrost parametrów wytrzymałościowych kompozytu. Prace zrealizowane w ramach doktoratu miały na celu określenie znaczenia dodatkowej warstwy niklowej na powierzchni cząstek SiC w ulepszaniu właściwości tribo-mechanicznych powłoki kompozytowej, a oczekiwany efekt był ściśle związany z uzyskaniem wzmocnienia połączenia na granicy faz: metal-cząstka.

Recenzowana praca doktorska poświęcona jest zasadniczo analizie zachowania się dwóch typów połączeń: (i) między SiC a osnową niklową osadzaną katodowo oraz (ii) między SiC pokrytym warstewką niklową w procesie bezprądowym a osnową niklową otrzymaną elektrolitycznie. Połączenia cząstka-osnowa zostały scharakteryzowane zarówno w skali mikro (tj. analizując połączenie międzyfazowe pojedynczej cząstki SiC), jak też w skali makro (tj. uwzględniając cechy całej powłoki kompozytowej). Prace eksperymentalne związane z charakterystyką i badaniem właściwości mechanicznych połączenia osnowa-umocnienie w mikroskali zostały przeprowadzone z wykorzystaniem mikrobelek stosując zaawansowane techniki instrumentalne oraz symulacje komputerowe oparte na obliczeniach numerycznych. Analizę składu chemicznego i fazowego oraz struktury, badania odporności na zużycie, testy zginania mikrobelek i modelowanie przeprowadzono dla materiałów kompozytowych

otrzymanych z zastosowaniem niemodyfikowanych i modyfikowanych cząstek ceramicznych o różnych wielkościach, lecz przy tych samych warunkach elektrolizy.

Biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy w badaniach poświęconych otrzymywaniu powłok kompozytowych o wysokich właściwościach ochronnych, jak też uwzględniając zapotrzebowanie na nowoczesne rozwiązania technologiczne, uważam że podjęcie tematyki rozprawy doktorskiej było jak najbardziej uzasadnione, a przygotowana przez Pana mgr inż. Piotra Jenczyka praca jest istotną pozycją nie tylko z punktu widzenia inżynierii materiałowej, ale także praktyki badawczej w zakresie analizy materiałów w mikroskali.

Analiza formalna i merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Jenczyka składa się z kilku części. Praca zaczyna się od streszczeń (w języku polskim, w języku angielskim, abstrakt graficzny), po których podano wykaz stosowanych akronimów i oznaczeń oraz spis treści. Treść merytoryczna pracy obejmuje: wstęp (Rozdz.1), opis metod badawczych (Rozdz. 2), wyniki badań (Rozdz.3), dyskusję wyników i wnioski (Rozdz.4), całość zakończono podsumowaniem (Rozdz.5). Podano również wykaz literatury oraz spisy rysunków i tabel (Rozdz.6). Praca liczy łącznie 128 stron oraz zawiera 126 odnośników bibliograficznych.

W części pracy związanej z przeglądem literatury, Doktorant już na samym początku przedstawił motywacje swoich badań oraz zdefiniował temat. W tym kontekście staje się zrozumiałą wybrany zakres aktualnego stanu wiedzy związany tematycznie z przedmiotem rozprawy. Treść przeglądu literatury dokonano w oparciu o kilkadziesiąt publikacji naukowych dotyczących charakterystyki elektrolitycznych powłok kompozytowych z punktu widzenia ich twardości, wytrzymałości na rozciąganie, odporności na zużycie, tarcia. W dalszej części, omówiono właściwości powierzchniowe cząstek fazy umacniającej (zwilżalność, ładunek powierzchniowy, utlenianie powierzchniowe) oraz zjawiska na granicach faz: elektroda-elektrolit, cząstka-osnowa i podłoże-osnowa na wbudowywanie się cząstek w osnowę, strukturę materiału, a także adhezję powłoki do podłoża, wytrzymałość (metoda pomiarowa) czy zużycie. Krótki i zwarty przegląd literatury wskazuje na dobrą znajomość zagadnienia przez Doktoranta, co pozwoliło mu postawić hipotezę badawczą oraz sformułować pytania, na które należy odpowiedzieć w czasie realizacji pracy doktorskiej, zarówno od strony naukowej, jak i sposobów technicznej realizacji zamierzeń.

W Rozdziale 2 Autor przedstawia metody badań. Są to zarówno metody wytwarzania powłok metalowych (prądowa, bezprądowa), jak i techniki przygotowania próbek, cięcia i polerowania, pomiaru właściwości trybo-mechanicznych (twardość, moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie, odporność na zużycie) oraz metody analizy budowy i składu (np. mikrostruktury, składu chemicznego, struktury krystalicznej, chropowatości) materiałów kompozytowych oraz ich adhezji do podłoża. Dalej, Doktorant krótko opisuje metody numeryczne stosowane w inżynierii materiałowej, ze szczególnym uwzględnieniem metody elementów skończonych i modelu strefy kohezijnej. I tutaj, Autor uzasadnia wybór tych metod do osiągnięcia założonych celów badań własnych wraz z przedstawieniem ich zakresu. W kolejnych podrozdziałach Autor, opisuje metody wykorzystane bezpośrednio w pracy, tj. sposób wytwarzania powłok kompozytowych, w tym modyfikację cząstek SiC poprzez nałożenie warstwy niklowej na drodze bezprądowego osadzania, techniki stosowane do powłok w skali makroskopowej, jak też wyjaśnia szczegółowo preparatykę mikrobelek oraz metod ich badania, w tym metody symulacyjne. Rozdział 3 przedstawia wyniki pokrywania niklem

cząstek SiC, charakterystykę otrzymanych powłok kompozytowych (zawartość cząstek, budowa i struktura, odporność na zużycie), opis modyfikacji ostrza nanoindentera, rezultaty badań w skali mikro (budowa i przełom mikrobekki, wyniki pomiarów zginania) oraz obliczeń numerycznych (z uwzględnieniem wielkości siatki, położenia połączenia Ni-SiC na mikrobekce i istotnych elementów kalibracji modelu). Wyniki te zostały szczegółowo przedyskutowane w kolejnych częściach pracy, wraz z refleksją Autora nad pewnymi aspektami pracy, które wyniknęły dopiero w trakcie realizacji doświadczeń, ale również wykreowały pomysły na dalsze badania naukowe. Całość pracy zakończono podsumowaniem, które zawiera także pytania-wątpliwości do kolejnych dociekań w przyszłości.

Uwagi dyskusyjne

Recenzowana praca doktorska, jak to zdarza się w obszernych opracowaniach pisemnych, nie jest pozbawiona pewnych potknięć, ale też wzbudziła pewne uwagi:

1. W Rozdziale 1 Autor analizuje dane literaturowe, podając ich podsumowanie w kontekście realizowanej pracy oraz stawiając pytania i hipotezy badawcze. Podobnie, w Rozdziale 2 „Metody badań”, Doktorant opisuje różne metody badawcze, wskazuje możliwości ich zastosowania i ograniczenia, także w kontekście realizowanej pracy. Z jednej strony, jest to przejaw wnioskowania, analitycznego podejścia do tematu. Z drugiej strony jednak daje poczucie chaosu – brak wyraźnego skonkretyzowania hipotez badawczych i celów pracy w jednym miejscu, pojawiają się one w różnych częściach pracy. Trudno sprecyzować także, gdzie zaczyna się część eksperymentalna pracy, a gdzie jest jeszcze przegląd danych literaturowych w Rozdz.2. Skutkuje to pewnym zamętem w odbiorze treści, tym bardziej, że w podrozdziale 2.3 metody badawcze są ponownie opisywane.
2. Rozdz. 2.2.1 – w pracy zastosowano metodę bezprądowego osadzania niklu na cząstkach ceramicznych z zastosowaniem podfosforynu sodu jako reduktora.
 - a. Procedura obejmuje kilka etapów, przy czym etap przygotowania powierzchni przez zanurzenie w roztworze $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ to tzw. „uczulanie powierzchni”, nie zaś „wspomaganie” jak to ujął Autor. W czasie tego etapu następuje adsorpcja jonów Sn^{2+} na powierzchni cząstek, nie zaś tworzenie „małych zarodków Sn” (w jaki sposób miałyby się tworzyć?). Dopiero w kolejnym etapie (aktywacja w roztworze $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$) powstają zarodki metalicznego palladu w myśl reakcji: $\text{SnCl}_2 + \text{PdCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Pd}$. Sformułowanie „aktywowanie powiększa zarodki Sn o dodatkowe atomy Pd” jest błędne (jaki byłby mechanizm tworzenia się atomów Pd z jonów?). Zarodki Pd wykazują zdolność katalizowania reakcji utleniania reduktora (tu: H_2PO_2^-), co z kolei pociąga za sobą redukcję jonów Ni^{2+} do formy metalicznej.
 - b. Warstwy niklowe nakłada się z roztworów kwasowych lub alkalicznych. Jakie było pH zastosowanego elektrolitu? Z jaką szybkością i w jaki sposób mieszano zawiesinę? Jaki był czas trwania niklowania bezprądowego?
3. Rozdz. 2.4. – W jaki sposób wybrano fragment powłoki kompozytowej do preparatyki mikrobekki? W którym miejscu katody? Czy miało to znaczenie z punktu widzenia lokalnej gęstości prądu (krawędź, środek katody)? W dalszej części pracy dyskutowany jest wpływ kierunku mieszania na rozkład cząstek w powłoce kompozytowej (str.58).
4. Rozdz.3.1.1 i Rozdz. 4.1.1 - *Bezprądowe osadzanie niklu* – wyniki i dyskusja:

- a. Osadzanie niklu w obecności podfosforynu sodu jako reduktora przebiega w myśl równania: $\text{Ni}^{2+} + 5\text{H}_2\text{PO}_2^- \rightarrow \text{Ni} + 3\text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}_2 + 2\text{P} + \text{H}_2\text{O}$. Należy zauważyć, że pojawia się tu także proces równoległy powstawania atomowego fosforu P. W zależności od pH elektrolitu, powstają warstwy niklu o różnej zawartości fosforu - nisko (do 4%mas. P), średnio (5-9%mas P) lub wysoko (powyżej 10%mas. P) fosforowe, przy czym im niższe pH roztworu tym wyższa zawartość niemetalu. Tymczasem, analiza EDS nie wykazała obecności fosforu, chociaż pokazała śladowe ilości cyny i palladu (Tabela 3). Czy uwzględniono potencjalną obecność fosforu w czasie analizy?
- b. Dyfraktogram na Rys.16 nie został opisany, nie zidentyfikowano pików poszczególnych faz. W jaki sposób obliczono udziały poszczególnych faz w proszku SiC pokrytym niklem?
- c. Dość zastanawiająca jest obecność niklu o strukturze heksagonalnej, typowo powstaje warstwa o sieci regularnej ściennie centrowanej. Wzrost epitaksjalny jest możliwy, ale nie jest jasne sformułowanie „nikiel najłatwiej zarodkuje na ziarnach heksagonalnych SiC, a następnie się rozrasta osiągając rozmiar ziaren trzy razy większy niż heksagonalne ziarna SiC” (str.100, wers 18 od dołu) – skąd taki wniosek? I dalej: sugeruje się obecność niklu o budowie amorficznej, podczas gdy budowa powłoki Ni-P zależy od zawartości fosforu. Warstewki o niskiej zawartości fosforu są krystalicznymi lub mikrokrystalicznymi stałymi roztworami fosforu w niklu. Jednak wraz ze wzrostem zawartości fosforu struktura przechodzi w nanokrystaliczną, stając się w pełni amorficzną, gdy stężenie fosforu przekracza 9-12%mas. (wykrywa się również fazy Ni_xP_y , np. Ni_3P) - w pracy zabrakło analizy obecności fosforu (jw.).
- d. Autor twierdzi, że grubość warstwy niklowej to „dziesiątki nanometrów” (str. 100, wers 6) – na jakiej podstawie wyciągnięto taki wniosek?
5. Rozdz.3.2, Rozdz. 4.1.2, Rozdz. 4.2 – *Katodowe współosadzanie kompozytów* – wyniki i dyskusja:
- a. Czy fakt modyfikacji cząstek SiC dodatkową warstwą niklową wpływa na grubość powłoki kompozytowej (i ewentualnie katodową wydajność prądową)?
- b. Rys.26 przedstawia miejsca analizy zawartości SiC w powłoce - z jakiego obszaru dokonywano analiz? Autor twierdzi, że zmiana zawartości SiC jest związana z kierunkiem mieszania zawiesiny. Z rysunku wynika, że miejsca analiz ułożone są „po szerokości” katody. Czy rozpatrując wysokość katody obserwowano zmiany o podobnym charakterze? Oś „Wzmocnienie zawartość” – opis należałoby sprecyzować, gdyż analizowano zawartość Si jako miarę zawartości SiC.
- c. Rys.27 – wszystkie piki na dyfraktogramie powinny zostać opisane, może warto byłoby rozważyć chociaż symboliczne oznaczenia na Rys.28.?
- d. Rys.28 – czy niewielki udział fazy heksagonalnej niklu otrzymanego bezprądowo daje zauważalny pik na dyfraktogramie (piki nie są opisane)?
- e. Autor twierdzi, że XRD umożliwiło oznaczenie zawartości na całej grubości próbek (ok. 20-50 μm ?). Metodą EDS udział SiC oznaczono jako zawartość Si, podczas gdy w metodzie XRD analizowano bezpośrednio udział SiC? Skąd wynikają duże różnice w wynikach oznaczeń? Wydaje się, że nie istnieje liniowa korelacja między udziałem Si (EDS) a SiC (XRD) w powłoce, zatem która wartość odzwierciedla

- rzeczywisty udział cząstek w powłoce? Pojawia się także niekonsekwencja w analizie wyników uwzględniających wpływ zawartości cząstek, np. Rys.30 – udział SiC wyznaczony metodą XRD (?) Rys.34 – udział Si wyznaczony metodą EDS.
- f. Rys.34 – Czy rzeczywiście można mówić tu jednoznacznie o pojawieniu się minimum (tylko 3 punkty pomiarowe), jak opisywane jest to w literaturze?
6. Rozdz.3.3-3.4 i Rozdz.4.3-4.4 – *Analiza kompozytu w skali mikro (mikrobelki)* – wyniki i dyskusja:
- Rys.35 – W jaki sposób można wytłumaczyć rozrost ziaren niklu (elektrolitycznego) w pobliżu SiC, podczas gdy ziarna samej osnowy są dużo drobniejsze?
 - Czy wielkość cząstki SiC, która znajduje się u podstawy mikrobelki (ale nie na długości mikrobelki) ma wpływ na wyniki zginania materiału dwuskładnikowego?
 - Co zadecydowało o dokonanym wyborze geometrii mikrobelki Ni-SiC? Czy zmiana układu mikrobelki, tzn. podstawa Ni, koniec z SiC miałyby wpływ na wyniki pomiarów?
 - W którym miejscu nastąpiło pęknięcie mikrobelki – na granicy faz „SiC-nikiel osadzony bezprądowo” czy „nikiel osadzony bezprądowo-nikiel elektrolityczny”?
7. Rozdz.3.5 i Rozdz.4.5 – *Analiza numeryczna* – wyniki i dyskusja:
- W modelu numerycznym wykorzystano również fragment ściany jako zamocowanie. Czym kierowano się wybierając miejsca zamocowania węzłów? W jakiej odległości od podstawy belki znajdowały się węzły? Czy i jaki wpływ ma wielkość ściany na wyniki symulacji?
 - W symulacji (Rys.75) założono podstawę z SiC. Czy wielkość cząstki SiC, która znajduje się u podstawy mikrobelki (ale nie na długości belki) ma wpływ na wyniki symulacji w materiale dwuskładnikowym? Jak wpływa udział SiC i Ni w powierzchni podstawy na wyniki symulacji?
 - Czy zmiana geometrii mikrobelki, tzn. podstawa Ni, koniec z SiC miałyby wpływ na wyniki symulacji?
 - W modelu wykorzystano wartości literaturowe modułu Younga dla nanokrystalicznego niklu. Czy wartości te odnoszą się do elektrolitycznych powłok niklowych czy też metalu otrzymanego inną metodą?
8. W pracy wykazano, że wzrost właściwości powłoki kompozytowej wynika raczej z większej zawartości cząstek SiC modyfikowanych (pokryte nikiem Ni-P), niż ze wzmocnienia na granicy cząstka-osnowa. Czy i jaką rolę odgrywa we wzmocnieniu tej granicy fazowej różnica w wielkości ziaren niklu elektrolitycznego obserwowana przy granicy faz SiC-Ni w kompozytach otrzymanych z zastosowaniem cząstek niemodyfikowanych (wymiary przekroju mikrobelki są rzędu 1µm, wielkość ziaren Ni do 0,2 µm w strefie o grubości 0,5 µm) i modyfikowanych (wymiary przekroju mikrobelki są rzędu 1µm, wielkość ziaren Ni do 1 µm w strefie o grubości 2 µm)?
9. Czy w przypadku grubszych warstwek modyfikujących, gdzie może się wyraźniej zaznaczyć obecność faz Ni_xP_y fazy te będą miały wpływ na efekt wzmocnienia/osłabienia połączenia SiC-osnowa?
10. Autor w całej pracy stosuje określenie „charakteryzacja”. Wg słownika języka polskiego „charakteryzacja” to nadawanie czyjejs twarzy i sylwetce zewnętrznych cech innej osoby; też: rezultat takich zabiegów lub akcesoria służące do zmiany czyjegoś

wyglądu zewnętrznego. W tym wypadku, należało użyć raczej określenia „charakterystyka” dla zastosowania poprawnego słownictwa.

11. Tabela 1 – Co to jest SLS? Skrót oznaczenia angielskiego związku powinien zostać wyjaśniony; SLS to nie jest wzór chemiczny. Czy stężenia soli niklu odnoszą się do soli uwodnionych czy bezwodnych (jak sugeruje opis rubryk)?
12. W kilku miejscach w tekście pojawiają się literówki i błędy językowe (np. „modelów” zamiast „modeli”); zbędne: „wzór nr” (str.29); stosowanie kropki zamiast przecinka w zapisie liczb z miejscami dziesiętnymi (należy stosować zapis w języku polskim); Rys.16 - stosowanie jednostki Å zamiast nm (ujednolicenie zapisu jednostek wielkości ziaren); brak indeksów górnych i dolnych (np. str.37); stosowanie zapisu anglojęzycznego FCC lub HCP; zapis E-06 zamiast 10^{-6} (str.76); czy podawanie wartości 2θ z dokładnością do 7-go czy 8-go miejsca po przecinku ma sens? (str.30); w tekście pojawia się: „Błąd! Nie można znaleźć źródła odwołania” (str.65,73); nie zachowano jednakowego stylu zapisu odnośników literaturowych w rozdziale 6.1.

Wnioski końcowe

Praca doktorska Pana mgr inż. Piotra Jencyka dotyczy istotnych zagadnień nie tylko z zakresu inżynierii materiałowej, ale także z punktu widzenia zastosowanych technik pomiarowych. Na podkreślenie zasługuje nowatorskie i kreatywne podejście do rozwiązania zagadnienia naukowego poprzez koncept przygotowania mikrobelek, opracowanie specyficznej metodyki badawczej, analizę zachowania się mikrobelek pod obciążeniem wspomaganą metodami symulacyjnymi, a także krytyczne podejście do tematu. Biorąc pod uwagę powyższe uważam, że rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Jencyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 4 czerwca 2025

.....Ewa Rudnik.....