

Wrocław, 08.12.2020 r.

dr hab. inż. Krzysztof Naplocha, prof. uczelni  
Katedra Inżynierii Elementów Lekkich, Odlewnictwa i Automatyki  
Politechnika Wrocławska  
ul. Łukasiewicza 7-9,  
50-371 Wrocław

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Marcina Godziera  
pt.: „Możliwości kształtowania mikrostruktury kompozytów piana  
węglowa – magnez”,

której promotorem jest prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska,  
a promotorem pomocniczym dr inż. Rafał Nowak

#### **1. Podstawa opracowania recenzji**

Recenzja została opracowana na podstawie pisma RDMIa – 6/2020/2021 Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej Prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej z dnia 29 października 2020 r. oraz uchwały nr 66/2020 podjętej na posiedzeniu w dniu 27 października 2020 r.

#### **2. Tematyka pracy i jej cel**

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Marcina Godziera zawiera oryginalne wyniki badań materiałów kompozytowych typu piana węglowa – magnez wytworzonych metodą infiltracji ciekłym metalem. Nowe materiały na bazie magnezu są projektowane głównie w celu zmniejszenia masy elementów, z zachowaniem dużej wytrzymałości właściwej, oraz z uwagi na dużą biogodność magnezu, do zastosowań na implanty biomedyczne.

Zwiększenie wytrzymałości lub poprawę właściwości fizykochemicznych można osiągnąć wprowadzając dodatki stopowe lub odpowiednio ukształtowane umocnienie kompozytowe. Każdy proces wymaga uwzględnienia niekorzystnych efektów, jak na przykład zmniejszenia odporności na korozję czy segregacji faz umacniających. Zaproponowane w pracy rozwiązanie z użyciem piany węglowej, stosunkowo stabilnej chemicznie i fizycznie w kontakcie z bardzo reaktywnym magnezem, jest wartościowe pod względem aplikacyjnym i poznawczym. Położenie dużego nacisku na analizę procesu infiltracji, zjawisk zwilżalności i formowania się połączenia umocnienie-osnowa jest trafną drogą do osiągnięcia oczekiwanej poprawy

właściwości kompozytu. Doktorant przeprowadził niezbędne rozpoznanie literaturowe i choć przedmiotem pracy są materiały unikatowe, wytypował i przeanalizował kluczowe zagadnienia. Precyzyjnie dobrał skład materiałów, udziały procentowe, rodzaj pian węglowych oraz najważniejsze metody badawcze i sposób połączenia komponentów kompozytu. Określił korelację pomiędzy uzyskanymi eksperymentalnie wynikami właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych, a parametrami opisującymi piany węglowe, mikrostrukturę oraz granicę rozdziału faza zbrojąca - osnowa.

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury w rozdziale „2.1. Materiały węglowe jako zbrojenie w kompozytach” Autor przedstawił ogólną charakterystykę oraz zagadnienia technologiczne, w tym najważniejsze trudności i ograniczenia podczas wytwarzania kompozytów o osnowie polimerowej, metalowej oraz ceramicznej. Choć jest to stosunkowo młoda grupa materiałów do ich wytworzenia można wykorzystać znane techniki infiltracji, zwracając szczególną uwagę na zwilżalność zbrojenia węglowego, prawidłowe połączenie i stopień porowatości. W kolejnym podrozdziale słusznie poświęcono wiele uwagi zjawiskom zwilżalności w układach ciekły magnez – zbrojenie. Kluczowy w tym względzie kąt zwilżania dla podłoża węglowego jest znacznie większy od  $90^\circ$ . Autor trafnie podkreśla złożoność problemu i znaczenie takich czynników technologicznych jak temperatura metalu, stężenie dodatków stopowych czy atmosfera gazowa. Zestawione na rys. 2.8. wartości kątów zwilżania dają szybki wgląd w stan wiedzy i pozwalają zrozumieć znaczenie postawionego celu pracy. W kolejnej części badań literaturowych zawęził swoje studia do technologii wytwarzania kompozytów magnezowych zbrojonych komponentami węglowymi, w szczególności procesów ciekło-fazowych. Opracowanie wnosi szereg istotnych informacji na temat właściwości kompozytów, formowania się granicy rozdziału, reaktywnej natury połączenia oraz powstających fazach syntetycznie zestawionych w tabeli 2.5. W ostatnim podrozdziale scharakteryzowano materiały otwartokomórkowe, ich strukturę, metody wytwarzania i potencjalne obszary zastosowań. Poświęcono więcej uwagi na zastosowanie zbrojenia szkieletowego w kompozytach metalowych przedstawiając osiągniętą poprawę właściwości wytrzymałościowych i trybologicznych. Opis jest przejrzysty, postawione problemy są umotywowane trafnymi argumentami, a tok rozważania prowadzi do jednoznacznych konkluzji. Ostatecznie Doktorant definiuje podstawowe zagadnienia, które należy uwzględnić przy scalaniu składników kompozytów i które staną się tematem badawczym przedłożonej pracy. Między innymi słusznie podkreśla znaczenie takich zagadnień jak:

- słaba zwilżalność oraz formowanie się filmu z tlenku magnezu na granicy rozdziału, i stąd konieczność zastosowania ciśnienia zewnętrznego,
- wpływ piany, wielkości jej komórek na proces krystalizacji i zmiany strukturalne osnowy magnezowej,
- korelacja pomiędzy skuteczną infiltracją, stopniem porowatości, a właściwościami kompozytów.

Uwzględniając powyższe zagadnienia Doktorant sformułował następującą tezę, zgodnie z którą: *Powstanie w kompozycie ciągłego połączenia pomiędzy otwartokomórkową pianą*

*węglową a magnezową osnową wymaga wymuszonej kontrolowanej penetracji piany ciekłym metalem, co wynika z braku samorzutnego zwilżania w układach węgiel – magnez.*

Tak sformułowana teza o charakterze naukowym i użytecznym, jak również wytyczenie celów oraz zakresu pracy, w moim przekonaniu zawiera pierwiastek nowości i będzie stanowić oryginalny wkład do inżynierii materiałowej kompozytów o osnowie magnezowej. Zakres badań, przedstawiony w formie schematu blokowego, obejmuje dwa zasadnicze obszary: badania strukturalne oraz badania właściwości materiałów kompozytowych.

### **3. Ocena redakcyjnej formy rozprawy**

Przedłożona do oceny praca doktorska liczy 145 stron, z klasyczną sekwencją rozdziałów, obejmującą studium literaturowe oraz badania własne. Studium wraz ze spisem treści, wykazem oznaczeń i wprowadzeniem przedstawiono na 38 stronach. Zawiera 3 podrozdziały przedstawiające aktualny stan badań w tym zakresie oraz czwarty ostatni, niejako podsumowujący przegląd literaturowy oraz uzasadnienie podjęcia tematu pracy. Nadaje to pracy dużą przejrzystość, pozwala zrozumieć problem badawczy oraz zaplanowane metody jego rozwiązania. Badania własne, które stanowią ok. 2/3 całości, są opisane w kilku rozdziałach, logicznie ze sobą powiązanych, z wiodącym wątkiem i celem badań. Czytelnik z łatwością może wyodrębnić kolejne etapy prac, zapoznać się z ich wynikami i interpretacją. Każda część badań jest uzasadniona logicznie konsekwencją otrzymanyh wyników, a niektóre jej części, jak badania zwilżalności podsumowane graficznie, dając możliwość szybkiego wglądu w uzyskane wyniki. Całość dysertacji jest starannie opracowana i napisana z użyciem właściwej terminologii. Należy podkreślić, że doktorant właściwie łączy różne wątki badań, kładzie nacisk na istotne zagadnienia wykazując się dojrzałością i doświadczeniem w prowadzeniu pracy naukowej. Pomimo przeanalizowania różnych czynników i podawania dużej ilości danych ich przyswajanie nie wymaga większego wysiłku. Jakość fotografii czy licznie udokumentowanych map pierwiastków jest wystarczająca. Praca sprawia wrażenie rzetelnej dokumentacji badawczej, bez zbędnych ozdobników i nieprzydatnych odniesień.

### **4. Wyniki badań oraz wnioski**

Wyniki badań własnych można podzielić na dwa kluczowe obszary: badania procesu infiltracji, w kontekście zwilżalności i formowania się połączenia magnez – podłoże węglowe oraz badania właściwości mechanicznych materiałów kompozytowych. Doktorant z godną uznania konsekwencją analizuje kolejne wyniki eksperymentów wykorzystując niezbędne metody badawcze, tworząc spójny, wzajemnie uzupełniający się cykl dociekań naukowych. Na wszystkich etapach prowadzi obserwacje mikroskopowe i metalografię ilościową, zgłębiając zjawisko zwilżalności, charakter połączenia i ewentualne wady strukturalne. Słusznie rozpoczyna prace od badań zwilżalności metodą makroskopową, gdzie warstwa ciekłego metalu oddziałuje na pianę umieszczoną w tyglu, lub metodą leżącej kropli z oczyszczaniem kapilarnym. Stwierdza

brak samorzutnej infiltracji i precyzyjnie wyznacza kąt zwilżania, parametr fundamentalny we wszystkich procesach wytwarzania materiałów kompozytowych.

Badania EDS i WDS na granicy połączenia piany węglowa – magnez wykazały wzrost koncentracji tlenu wskazując na obecność faz tlenkowych oraz, w przypadku stopów magnezu, faz międzymetalicznych. Ustalenie, że zaabsorbowany przez pianę węglową tlen wzbogaca przemieszczający się front metalu i ostatecznie tworzy tlenek MgO pozwoliło zaproponować model mechanizmu tworzenia się połączenia pomiędzy ciekłym magnezem i pianą węglową. Umiejętność analizy wykonanych widm, map koncentracji pierwiastków oraz skojarzenie ich z pozostałymi danymi badań mikroskopowych świadczy o dojrzałości naukowej Doktoranta i gotowości do samodzielnej pracy badawczej.

W kolejnej części pracy zbadano efekt infiltracji grawitacyjnej i ciśnieniowej piany węglowej czystym magnezem. Staranie prowadzono obserwacje mikroskopowe odnotowując rozdrobnienie ziarna, stopień porowatości ale również wyznaczono szereg istotnych właściwości jak: gęstość pozorną, porowatość, mikrotwardość osnowy, wytrzymałość na ściskanie oraz wytrzymałość na zginanie. Analizę uzyskanych wyników prowadzono w kontekście zastosowanej technologii infiltracji, porównując jej wpływ również na sposób powstawania przelomu w próbach wytrzymałościowych, stopień degradacji piany i jakość połączenia. Zaobserwowano dużo większą porowatość otwartą w kompozytach infiltrowanych grawitacyjnie, a także gorsze parametry wytrzymałościowe. Podobne tendencje odnotowano w badaniach tribologicznych tłumacząc to zbyt dużą porowatością i koncentracją porów na granicy rozdziału. Ostatecznie Doktorant stwierdza, że infiltracja grawitacyjna nie zapewnia wystarczającego ciśnienia słupa metalu, a konsolidacja wymaga wymuszonego kontaktu pomiędzy komponentami, co jest treścią postawionej tezy i stanowi oryginalny wkład własny w rozwój materiałów kompozytowych typu piany węglowa - magnez.

W dalszej części pracy analizowano rolę wielkości komórek w kształtowaniu struktury i właściwości kompozytów otrzymanych tylko w oparciu o infiltrację ciśnieniową. Opracowano półautomatyczną procedurę detekcji pianki i porów w mikrostrukturze, która może być wartościowym narzędziem również do analizy innego typu materiałów. Zaobserwowano zmniejszenie się wielkości ziarna osnowy wraz ze zmniejszeniem się komórek piany, tłumacząc to lepszym przewodzeniem ciepła, zarodkowaniem heterofazowym i hamowaniem wzrostu ziaren. Z punktu widzenia aplikacyjnego oraz skutecznej infiltracji piany charakteryzująca się parametrem 45 ppi zapewnia najlepszy zespół właściwości.

Kolejnym istotnym tematem było zbadanie roli osnowy, dodatków stopowych w kształtowaniu połączenia i właściwości kompozytu. Zastosowano czysty magnez oraz dwa stopy odlewnicze zawierające aluminium, cynk oraz pierwiastkami ziem rzadkich. Nie poprawiły one infiltracji, porowatość była większa, a na granicy rozdziału wykryto fazy międzymetaliczne oraz segregację cyrkonu. Zmieniły się warunki krystalizacji spowodowane obecnością piany oraz oddziaływanie fizykochemiczne pomiędzy metalem a pianą. Potwierdza to właściwe zrozumienie złożonych parametrów procesu i praktyczną umiejętność Doktoranta poruszania w trudnym warsztacie metalurgicznym i odlewniczym. Niezależnie od rodzaju osnowy obserwowano zmianę wytrzymałości na ściskanie, która zwiększała się wraz ze zmniejszaniem się wielkości komórek

piany. Zróżnicowany wzrost procentowy można wiązać z fizykochemicznym oddziaływaniem pierwiastków stopowych z komponentem węglowym i kumulacją na granicy rozdziału faz międzymetalicznych. Ze względu na małą odkształcalność piany wszystkie kompozyty wykazały mniejszą wytrzymałość na trójpunktowe zginanie, choć wzrost sztywności kompozytów w stosunku do materiału osnowy, między innymi w wyniku rozdrobnienia ziarna, jest istotny pod względem aplikacyjnym. Ostatni etap prac obejmował badania tribologiczne w warunkach tarcia technicznie suchego, potwierdzające korzystną rolę piany węglowej. W stosunku do materiału osnowy nastąpiło zmniejszenie współczynnika tarcia oraz zużycia przeciwpróbki. Doktorant przeprowadził trudną i złożoną analizę mechanizmów zużycia. Zaobserwował zmniejszenie intensywności mikroskrawania oraz zjawisk plastycznego odkształcenia powierzchni i jej delaminacji w materiałach kompozytowych. Ostatecznie zdefiniował ich potencjał użytkowy podkreślając, że przy odpowiednim doborze piany oraz technologii infiltracji kompozyt typu Co – Mg jest ultralekkim materiałem o sztywności większej od osnowy, charakteryzuje się większą wytrzymałością na ściskanie oraz dobrymi właściwościami tribologicznymi.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonej analizy przedstawionej pracy, do najważniejszych osiągnięć naukowych Doktoranta zaliczam:

- wyznaczenie kąta kontaktu dla pary otwartokomórkowa piana węglowa-czysty magnez i przez to, potwierdzenie słabej zwilżalności tych materiałów,
- zastosowanie nowej procedury badawczej polegającej na wciskaniu kropli metalu w pianę węglową i określenie w tych warunkach mechanizmu tworzenia się połączenia pomiędzy komponentami kompozytu,
- wskazanie, że zaabsorbowany przez komponent węglowy tlen tworzy MgO na granicy rozdziału oraz przedstawienie, w oparciu o ten fakt, modelu mechanizmu tworzenia się połączenia pomiędzy ciekłym magnezem i pianą węglową,
- wyjaśnienie oddziaływania piany węglowej na proces krystalizacji, która powoduje zmniejszenie ziarna oraz wzrost mikrotwardości wraz ze zmniejszeniem wielkości komórek piany,
- zdefiniowanie najbardziej korzystnej wielkości komórek piany w kompozytach w aspekcie wzrostu wytrzymałości na ściskanie i trójpunktowe zginanie,
- wskazanie, że niezależnie od morfologii piany węglowej następuje zwiększenie sztywności oraz zmniejszenie odkształcenia dla maksymalnego naprężenia materiału kompozytowego,
- wykonanie badań powierzchni przelomu wraz z precyzyjnym opisem zjawiska dekohezji w materiałach poddanych trójpunktowemu zginaniu w zależności od materiału osnowy,
- określenie wpływu piany węglowej na właściwości tribologiczne, w tym na współczynnik tarcia oraz zużycie przeciwpróbki i kompozytów w warunkach tarcia suchego, w zależności od wielkości jej komórek oraz składu osnowy.

Należy podkreślić, że wymienione osiągnięcia naukowe są wynikiem starannie dobranej ścieżki badawczej, wnikliwych obserwacji i pomiarów. Doktorant zastosował odpowiednie

metody badawcze, w tym mikroskopię skaningową, badania EDS i WDS, pomiary właściwości wytrzymałościowych i tribologicznych. Wykorzystanie tych wszystkich narzędzi jest dowodem bogatego warsztatu badawczego jaki zdobył Doktorant, a umiejętność dogłębnej analizy otrzymanych wyników świadczy o jego dużej wiedzy i dojrzałości naukowej.

Zapoznając się z przedłożoną pracą, która jest dojrzałym studium nad fundamentalnymi zjawiskami towarzyszącymi scalaniu składników kompozytowych, zauważyłem pewne zagadnienia, które moim zdaniem powinny być poszerzone lub doprecyzowane. Uwagi te nie podważają merytorycznej wartości pracy, mam nadzieję przysłużą się dalszemu pogłębieniu prowadzonych analiz, a zostały sformułowane następująco:

- Charakterystyka użytych pian węglowych, metoda jej wytwarzania w przypadku procedury autorskiej J.Myalskiego, jest przedstawiona zbyt skrótowo. Wskazano odwołania literaturowe, jednakże wydaje się, że niektóre kluczowe informacje powinny być omówione szerzej. Interesujący i ważny wydaje się przebieg pirolizy piany poliuretanowej i żywicy oraz jej wpływ na strukturę i ewentualne porowatości resztkowe.
- W pracy przedstawiono wyczerpujący przegląd literatury dotyczący materiałów otwartokomórkowych czy zbrojenia węglowego, jednakże odczuwa się pewien niedosyt w kwestii materiałów kompozytowych na osnowie stopów magnezu. Interesujące i wartościowe byłoby odniesienie się z wynikami badań własnych do innych materiałów kompozytowych na osnowie magnezu czy użytych stopów (AZ31 i RZ5).
- Doktorant stwierdził „że dodatki stopowe w stopie AZ31 nie poprawiają zwilżalności węgla”, można domniemywać, że chodzi o Al i Zn, jednakże brak jest szerszej refleksji, pogłębienia; czy jeżeli kąt zwilżania jest znacznie większy niż dla czystego stopu, to może one pogarszają zwilżalność lub inne czynniki są tu decydujące?.
- Stwierdzenie, że „zastosowanie dodatku stopowego aluminium pogarsza zwilżanie” jest istotne i wartościowe, jednakże uzasadnienie na podstawie analizy powierzchni kropli magnezu i zamieszczonego rysunku 5.10 jest mało czytelne i niezrozumiałe.
- Zastosowanie nowej procedury, która polega na dociskaniu grafitową kroplówką kropli metalu w celu wymuszenia penetracji piany wymaga doprecyzowania i podania pewnych założeń eksperymentu, choćby w celu wykorzystania tej metody przez innych badaczy i odniesienia się z uzyskiwanymi wynikami.
- Stwierdzenie, że „ penetracja jest wymuszona i ciśnienie kompensuje efekty skurczu, a atmosfera ochronna ogranicza intensywność utleniania magnezu” powinno być uzupełnione o rozważania nad kompresją mikro pułapek gazowych przy granicy rozdziału  $C_{of} - Mg$ , które mogą powstawać za frontem przepływającego metalu podczas infiltracji.
- W pracy starannie omówiono zmiany mikrostruktury, stan piany, połączenia z osnową, obserwacje przelomów kompozytów po testach wytrzymałościowych. Doktorant słusznie skupia uwagę na roli piany w przenoszeniu naprężeń, umocnieniu osnowy, jednakże wskazane byłoby poszerzenie analizy o stan umocnienia w zakresie sprężystym. Odpowiedź na pytanie - w którym momencie następuję pęknięcie piany, w jakim jest stanie

zanim nastąpi zniszczenie kompozytu?. Obserwacje mikrostruktury próbek poddanych cyklicznym obciążeniom sprężystym byłyby interesujące.

## **5. Wniosek końcowy**

W oparciu o analizę przedłożonej pracy należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Marcin Godzierz po przedstawieniu tezy i celu badań konsekwentnie realizował nakreślony program prac eksperymentalnych wraz z charakterystyką wytwarzanych materiałów. Posługując się nowoczesnym aparatem badawczym przeprowadził całościową analizę otrzymanych wyników badań stawiając zrozumiałe i jednoznaczne wnioski. Doktorant osiągnął postawione cele i potwierdził słuszność sformułowanej tezy pracy. Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt. „Możliwości kształtowania mikrostruktury kompozytów piana węglowa – magnez” spełnia wymagania określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789). Praca stanowi nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza gruntowną wiedzę teoretyczną Doktoranta w zakresie dyscypliny naukowej „Inżynieria Materiałowa”. Wnioskuje zatem o dopuszczenie Pana mgr inż. Marcina Godzierza do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.

*Krzysztof Naplocha*

Krzysztof Naplocha