



Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

Warszawa, 13 grudnia 2023 r.

Dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof. PW

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki STANULI

pt. „**Effect of the chemical composition of iron-based powder materials on the properties of sintered components**”

“**Wpływ składu chemicznego materiałów proszkowych na bazie żelaza na właściwości elementów spiekanych**”

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, w związku z uchwałą Rady Dyscypliny z dnia 19 września 2023 roku (pismo z dnia 21 września 2023 roku)

Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska Pani mgr. inż. Agnieszki Stanuli, napisana pod opieką dr hab. inż. Wirginii Pilarczyk, prof. PŚl., dotyczy, trzymając się tytułu rozprawy, zbadania wpływu składu chemicznego proszków stopowych na bazie żelaza na właściwości elementów spiekanych. Autorka, wykorzystując proszki o różnym składzie chemicznym, przeprowadziła pomiary gęstości spieków i zbadła ich strukturę oraz określiła szereg właściwości mechanicznych (wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie, granicę plastyczności, twardość). Praca, napisana w języku angielskim, ma układ klasyczny i składa się z 2 zasadniczych części (przeгляdu literatury i części badawczej). Praca wydana jest w formie monografii, liczy 178 stron, składa się z 4 rozdziałów, spisu literatury, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz spisu

Biuro Dziekana

opłynęło dnia 14.12.2023
R.DJM.a. IRMF/210151/2023
Zaf.

tabel i rysunków. W rozdziale zatytułowanym „Przegląd literaturowy” Autorka opisała ogólnie metody i parametry, przy pomocy których charakteryzuje się proszki metali i spieki pod względem składu fazowego, struktury, morfologii cząstek i porowatości, a także nakreśliła problemy związane z przeróbką i przechowywaniem proszków. Opisane zostały także metody wytwarzania proszków, ich formowania i spiekania, a także ewentualnej dalszej obróbki spieków.

Po przeglądzie literaturowym Autorka przedstawiła cel i tezę pracy oraz materiał i zakres badań, następnie wyniki badań wraz z wnioskami.

Wyniki badań opisano w trzech rozdziałach, z podziałem na odpowiednie grupy stopów. Autorka odnosi się do 100 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują czasopisma naukowe, podręczniki akademickie oraz kilka stron internetowych. Niestety spis cytowanej literatury jest sporządzony bardzo niestarannie, występują pełne imiona autorów albo tylko inicjały, czasami w pierw jest imię potem nazwisko, albo odwrotnie, tytuły czasopism są podane lub nie. Niezrozumiałe jest zamieszczenie na końcu spisu literatury pozycji o numerach od 101 do 134, jako „źródła literaturowe związane z tematyką pracy i nie wykorzystane w rozprawie”.

Wydawać by się mogło, że generalnie przegląd literatury świadczy o dość dobrej orientacji Doktorantki w temacie, niemniej jednak, w szczególności w odniesieniu do praktycznego braku dyskusji rezultatów, należało umiejscowić osiągnięte wyniki na tle osiągnięć innych autorów.

Ocena doboru tematyki, zakresu i celu pracy

Metalurgia proszków jako technika wytwarzania wyrobów jest szeroko stosowana w wielu gałęziach przemysłu. Jest to bowiem technika typu near-net-shape, oszczędna materiałowo i energetycznie, pozwalająca na wytwarzanie części i elementów maszyn o skomplikowanych kształtach, dobrej geometrii i jakości powierzchni wyrobów, a dodatkowo, na tle innych technik wytwarzania, przyjazna dla środowiska. Jak wiadomo, głównym odbiorcą wyrobów wytwarzanych za pomocą tej techniki jest przemysł motoryzacyjny. Z faktu tego wynika potrzeba odpowiedniego doboru wielu parametrów procesu wytwarzania, aby sprostać wymaganiom jakościowym wyrobów, związanych także z bezpieczeństwem użytkowników. A parametrów tych jest bardzo dużo, związanych zarówno z proszkami wyjściowymi (skład chemiczny, wielkość cząstek, morfologia cząstek, sypkość czy zagęszczalność), jak i procesem prasowania i spiekania (ciśnienie, temperatura,

atmosfera, czas). Dlatego też tematyka, zakres i cel pracy nie budzą zastrzeżeń, szczególnie biorąc pod uwagę, iż doktorat jest realizowany w formule doktoratu wdrożeniowego, jednak brak w rozprawie informacji na ten temat.

Reasumując, tematyka pracy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Stanuli pt. **„Wpływ składu chemicznego materiałów proszkowych na bazie żelaza na właściwości elementów spiekanych”** wpisuje się w nurt badań w obszarze spieków na bazie żelaza dla przemysłu motoryzacyjnego i jest zgodna z trendami współczesnej inżynierii materiałowej.

Ocena merytoryczna pracy

Rozdział pracy zatytułowany „Przegląd literaturowy” niestety nie jest de facto przeglądem literaturowym, jakiego można by się spodziewać w pracy doktorskiej, zawiera bowiem bardzo ogólne informacje, zaczerpnięte z norm, materiałów firm zajmujących się wytwarzaniem proszków czy też podręczników akademickich.

Podrozdział 2.1 zatytułowany „Morfologia i właściwości proszków żelaza” zaczyna się od szczegółowego opisu przyrządów do pomiaru sypkości (lejek Halla i lejek Gustavssona, łącznie ze zwymiarowanymi rysunkami technicznymi), następnie Autorka podaje zgodne z normą nazewnictwo morfologii proszków (sferyczne, gąbczaste, itd.), potem pojawiają się Tabele 1 i 2 ze składem chemicznym proszków wykorzystanych w badaniach (w tym miejscu?), następnie Autorka pisze o nasycaniu spieków parą wodną. Zaraz potem mamy układ równowagi fazowej żelazo-cementyt oraz zaczerpnięte z literatury mikrostruktury stali ferrytyczno-perlitycznej, perlitycznej i nadeutektoidalnej (perlit plus cementyt). W następnym akapicie czytamy o sieci krystalicznej (ogólnie, nie jest to nawet sieć RPC żelaza), a już kolejny, sąsiedni akapit informuje nas o problemach utleniania proszków podczas przetwarzania i przechowywania („storage and handling”). Jak widać, zawartość tego podrozdziału słabo koresponduje z jego tytułem, a co najważniejsze – panuje tu totalny chaos, kolejne akapity nie układają się w żaden logiczny ciąg myślowy.

Podrozdział 2.2 zatytułowany „Metody wytwarzania proszków metali” zawiera szczegółowy opis różnych metod wytwarzania proszków, ich prasowania i spiekania, łącznie z opisem stosowanych atmosfer. Podrozdział ten jest na nieco lepszym poziomie niż poprzedni, aczkolwiek np. rysunek 23 przedstawiający model spiekania (klasyczne tworzenie się szyjki między dwiema sferycznymi cząstkami), kompletnie nie jest zinterpretowany, co więcej cytowany jest jako jego źródło przyczynkowy

artykuł dotyczący spieków Fe-Al, a nie jakaś klasyczna pozycja dotycząca spiekania, opisująca procesy transportu masy. Największy jednak zarzut recenzenta dotyczy braku w tym tzw. „Przeglądzie literaturowym” informacji dotyczących prac innych autorów w obszarze spiekania proszków Fe-Cu-C i Fe-C (jaka była mikrostruktura spieków, jakie były właściwości mechaniczne, itd.). Jedynie na dwóch rysunkach nr 24 i 25 Autorka prezentuje na podstawie danych literaturowych mikrostrukturę spieków Fe-C i Fe-Cu-C, ale dla proszków po mechanicznej syntezie i spiekanych laserowo, a więc o zupełnie innej ścieżce technologicznej (w pracy do wytworzenia spieków wykorzystano proszki rozpylane i redukowane, prasowane i spiekane klasycznie).

Kolejne dwa podrozdziały dotyczą właściwości mechanicznych i metod numerycznych. Najlepszą, jeśli można użyć takiego sformułowania, częścią „Przeglądu literatury” jest opis części samochodowych wytwarzanych metodami spiekania proszków na osnowie żelaza i wykorzystywanych przez przemysł motoryzacyjny. Nie jest to jednak w żadnym aspekcie istotna merytoryczna część pracy, która zawierała by wyniki badań.

Następny rozdział pracy obejmuje sformułowanie celu i zakresu pracy oraz postawienia tezy. Niezrozumiałe jest tu rozdzielenie tych zagadnień na dwa „3.2 Goal” i „3.3 Scope”. Następnie Doktorantka szczegółowo charakteryzuje proszki Fe-C i Fe-Cu-C wykorzystane w badaniach, wraz z ich oznaczeniem. Niestety panuje tu duży chaos, przejawiający się w różnych oznaczeniach proszku (oznaczenie literowe A, B, itd., liczbowe 2, 4, 17, 18, 22, itd., czasami poprzedzone literami PN. Z kolei w tabelach z charakterystyką proszków wg normy mamy oznaczenie typu FC-0205, FC-0208. W rezultacie, chyba aby się nie pogubić, sama Autorka stosuje np. w podpisach pod zdjęciami złożony zapis typu „sample 22 FC-0208 Material Fe-C-Cu”. W kolejnych akapitach Doktorantka podaje parametry procesu prasowania i spiekania badanych proszków, przedstawia opis wszystkich technik i metod badawczych wykorzystanych w toku badań.

Część doświadczalna pracy obejmuje opis wyników badań proszków użytych do spiekania (skład chemiczny wg danych producenta, wielkość cząstek, morfologia) oraz opis wyników badań spieków. Opisywane wyniki badań uzyskane zostały za pomocą wielu metod i technik eksperymentalnych, takich jak próba rozciągania i ściskania, pomiary twardości, obserwacje mikroskopowe (mikroskopia świetlna, SEM i TEM), pomiary gęstości. Wymieniony zestaw narzędzi i technik badawczych jest

prawidłowo dobrany z punktu widzenia charakteryzowania badanych materiałów, jak i z punktu widzenia realizacji celów rozprawy.

Wybrane uwagi i komentarze szczegółowe

1. W Tabeli 5 na str. 63 (norma MPIF 35) podano, że zawartość miedzi w stopie FC-0208 powinna być na poziomie 1.5–3.9%, w karcie charakterystyki producenta pojawia się wartość 4.65% Cu (tabela 8, str. 64), natomiast wynik badania metodą EDS składu chemicznego spieków z tego materiału wynosi 0.32% Cu (str. 94). Proszek wyjściowy ze źródła nr 1 zawierał już więcej Cu niż norma MPIF, a po spiekaniu miedzi było znacznie mniej. Skąd te rozbieżności, co stało się z miedzią?
2. Na str. 78 Autorka stwierdza zdawkowo, że w przypadku spieków ze stopu FC-0208 (22) nie stwierdzono występowania na krzywej rozciągania granicy plastyczności. Czy jest to wynik spodziewany czy też nie?
3. Skoro proszki były prasowane i spiekane w tych samych warunkach (ciśnienie 400 MPa, temperatura 1120°C, czas 25 minut), skąd tak duże różnice w gęstości spieków (nie podano błędu pomiarowego) do badań wytrzymałościowych (od 5,9 do 6,9 gcm⁻³)? Czy może proszki były zagęszczane na różną gęstość?
4. Skąd tak olbrzymie różnice w wynikach pomiarów właściwości mechanicznych dla spieków z danego materiału, o identycznej gęstości i tak samo obrobionych. Np. dlaczego dla spieków badanych w temperaturze 120°C, wykazujących identyczną gęstość 6.9 gcm⁻³, wyniki pomiaru modułu Younga tak się różnią, od 109 do 309 GPa (tabela 12, str.80)?
5. Jak się mają uzyskane wartości gęstości spieków (na poziomie 5.9–6.9 gcm⁻³), do gęstości teoretycznej i do standardów stosowanych przy wytwarzaniu spieków dla przemysłu motoryzacyjnego?
6. Na stronie 86 czytelnik dowiadyuje się, że próby ściskania zostały powtórzone (the repeated compression tests), a tabele 14 i 15 zawierają zupełnie inne wartości wytrzymałości na ściskanie, granicy plastyczności czy modułu Younga niż wcześniej podano w tabeli 13. Jaki był powód powtarzania badań i skąd takie różnice w wynikach?
7. Na stronie 92 w opisie wyników uzyskanych dla materiału FC-0208 (22) jest stwierdzenie, że wraz ze wzrostem gęstości spieków ich twardość maleje, a

uzyskany wynik jest rezultatem błędu pomiarowego (measurement error). Jednakże wytrzymałość na rozciąganie, która skorelowana jest z twardością, wyraźnie wzrasta wraz ze wzrostem gęstości. Czym to może być spowodowane?

8. Dlaczego spieki nasycane parą (steamed) w próbie rozciągania wykazują negatywny wpływ tej obróbki na wytrzymałość R_m , a w próbkach ściskanych – skutkuje to wzrostem wytrzymałości?
9. Na stronie 92 na rys. 100b, oprócz porów, widoczne są wyraźnie ciemniejsze obszary na obrzeżach ziaren, które świadczyć mogą o różnicach w składzie fazowym. Czy Doktorantka badała to zjawisko i z czym może być związane?
10. Na stronach 115 – 123 przedstawione są mikrografie SEM spieków z materiałów 4, 18 i 26 (aż 28 zdjęć), a ich opis sprowadza się do dwóch linijek tekstu na stronie 123, w których Autorka wzmiankuje jedynie pory i segregację miedzi (zresztą nie wiadomo na którym zdjęciu jest to widoczne). A co z opisem licznych widocznych szczegółów mikrostruktury?
11. Na stronie 77 jest stwierdzenie, że do wytworzenia spieków FC-0208 (22) wykorzystano proszek o rozmiarach cząstek 11-236 mikrometrów i powołano się na pozycje 95 ze spisu literatury. Jest to artykuł z 2011 roku z czasopisma Materials and Design. Czy Autorka używała tych samych proszków co autorzy w/w pracy? Czy sama zbadła wielkość cząstek proszków, czy też informacja ta była podana w karcie charakterystyki?
12. Na tej samej stronie 77 pisze Autorka, iż rys. 4 potwierdza sferyczną morfologię użytych proszków, co świadczy o tym, że były wytworzone metodą rozpylania i powołuje się na pracę [96]. Po pierwsze, rys. 4 to schemat lejka Gustavssona służącego do pomiaru sypkości, a po drugie – artykuł, na który Doktorantka się powołuje dotyczy nanoszenia metodą plazmową powłok ze szkła metalicznego. Jedyne co łączy proszek Autorki z wymienionym artykułem to sferyczna morfologia proszków.
13. Na stronie 98 w opisie materiału 22 znalazło się stwierdzenie, że w strukturze powinien być ferryt, perlit i ewentualnie wolna miedź. Natomiast w karcie charakterystyki podano, że stop ten zawiera 0.9% węgla, a więc zgodnie z układem równowagi fazowej powinniśmy obserwować perlit i cementyt (skład nadeutektoidalny, nie ma ferrytu). Równocześnie Doktorantka pisze o występowaniu wolnej miedzi. Gdzie ona została wykryta, jak rozmieszczona

(Cu nie rozpuszcza się w stanie stałym w żelazie i nie tworzy roztworu stałego Fe(Cu), a jej zawartość w tym stopie (22) wynosi aż 4,65%).

14. Dlaczego w próbce FC-0208 po nasycaniu parą zawartość węgla wzrosła aż do 3,31 %?
15. Czy obserwacje SEM i analiza zawartości tlenu jest wystarczającym dowodem na utworzenie się tlenków w próbkach poddanych obróbce w parze nasyconej? Czy powstał oczekiwany tlenek Fe₃O₄?
16. W rozdziale „Conclusions” Doktorantka wspomina o obserwacjach przełomów („fractography of fractures”), pozwalających na ocenę segregacji miedzi i występowania tlenków, jednak nie zamieszczono tych wyników.
17. Praca pozbawiona jest analizy uzyskanych wyników. Np. rozdział 3.8 zatytułowany „Description of the results of the testing of sintered elements from material Fe-C-Cu **with discussion**” zajmuje strony od 104 do 123, na których zamieszczono 5 tabel, 28 rysunków i 30 mikrografii SEM. Trudno za analizę wyników uznać stwierdzenia typu „wytrzymałość na rozciąganie zmienia się w zakresie od... do...”, czy też „im wyższa gęstość, tym większa wytrzymałość na rozciąganie”. Natomiast 30 zdjęć SEM skwitowanych jest **jedynie** następującym akapitem: „There were visible pores. The impurities coming from quality of the sintering proces. In some areas copper segregation appears”. Bogactwo uzyskanych informacji nie zostało kompletnie opisane (proszki były redukowane lub atomizowane, różniły się składem chemicznym, były lub nie nasycone parą). O jakie zanieczyszczenia chodzi (brak orzeczenia w zdaniu o zanieczyszczeniach)?
Podobne uwagi dotyczą także pozostałych dwóch rozdziałów zawierających wyniki badań kolejnych stopów.
18. We wnioskach Autorka zawarła pewne fragmenty, które uznać można za próbę analizy wyników i wynikających z niej wniosków, niemniej zdaniem recenzenta nie zmienia to diametralnie oceny pracy. Np. nie stwierdzono, stopy o jakim składzie chemicznym (patrz tytuł pracy) okazały się najlepsze, wspomniano jedynie o wyższości proszków redukowanych.

Wybrane uwagi językowe i edytorskie

Praca została zredagowana na wystarczająco dobrym poziomie jeśli chodzi o prezentowane tabele i wykresy, strona graficzno-ilustracyjna jest wystarczająco

dobrej jakości. Natomiast strona językowa budzi wiele zastrzeżeń. Niektóre błędy, mankamenty czy braki zauważone w pracy przez recenzenta:

1. w całej rozprawie, powołując się na daną pozycję literaturową ze spisu literatury, Autorka stawia kropkę przed nawiasem kwadratowym z numerem odpowiedniej pozycji (.[12]), podczas gdy kropka powinna być na samym końcu ([12].);
2. w rozprawie bardzo często występują równoważniki zdań, brak w nich bowiem orzeczenia, np. „Powder characteristics (i.e. particle size, particle size distribution, particle shape, powder angle of repose, particle mechanical properties and particle aspect ratio)” na str. 21; do czego odnieść ten zapis?
3. tytuły tabel 1 i 2 są nielogiczne i nieodpowiednie. Autorka, np. powołuje się na Tabelę 1 w kontekście opisywanej żądanej twardości i wytrzymałości spieków, podczas gdy tabela zawiera skład chemiczny proszków F-0005;
4. Podpis pod rys. 15 na str. 21 jest niejasny;
5. Rysunek 23 na str. 33 nie jest w żaden sposób skomentowany w tekście (tworzenie się szyjki?, mechanizmy transportu masy podczas spiekania?);
6. Na str. 77 znalazły się dwukrotnie te same stwierdzenia („The carbon combined of the sintered part is $0.62\pm 0.03\%$ - for powder 22, steamed with density 6.3 g/cm^3 with a porosity range of 5-10%”);
7. W wszystkich tabelach prezentujących wyniki pomiarów przeprowadzonych przez Autorkę (pomiar gęstości, badania wytrzymałościowe, pomiar twardości, analiza składu chemicznego, itd.) brak podanej wielkości błędu pomiarowego/odchylenia standardowego;
8. Skomplikowany sposób oznaczeń danego stopu zarówno w tekście, jak i w podpisach pod rysunkami, nie ułatwia odbioru pracy (np. sample 22 FC-0208 Material Fe-C-Cu);
9. W jęz. angielskim stawia się kropkę na końcu podpisu pod rysunkiem i na końcu tytułu tabeli;
10. str. 92 rozdział 3.7.3 „In order to check the structure, a microscopic observation of the fractured samples. Figure 100-103 show the microstructure of the cross section of the compact, the microstructure of iron powders used”. W pierwszym zdaniu brak na końcu orzeczenia typu “...was performed”. Dalsza lektura nie rozwija wątpliwości czytelnika – to w końcu jest „fracture” czyli przełom (chyba nie?), czy „cross section”, czyli wypolerowany zgląd.

Poza tym oglądamy spieki, a nie mikrostrukturę proszku żelaza. Dodatkowo, powinna być użyta liczba mnoga „Figures”.

11. Praca zawiera wiele niezręcznych sformułowań anglojęzycznych, np. „For powder metallurgy the TEM has not shown anything more” (str. 98).

Praca pełna jest tego typu błędów, recenzent przywołał tylko niektóre.

Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pani mgr inż. Agnieszka Stanula otrzymała w swojej pracy pewien zestaw wyników badań, przeprowadzonych przy wykorzystaniu różnych technik badawczych, natomiast opis i analiza uzyskanych wyników są nie do zaakceptowania. Przedstawiona do oceny praca jest w swej części literaturowej zbiorem akapitów nie powiązanych w logiczną całość, a co najważniejsze – brak w niej całkowicie opisu literaturowego stanu zagadnienia. Natomiast w części badawczej praca jest bardziej raportem z badań laboratoryjnych, a nie rozprawą doktorską, w której oczekuje się przeprowadzenia dyskusji uzyskanych wyników i ich odniesienie do dotychczasowego stanu wiedzy. Przedstawiona w pracy dokumentacja przeprowadzonych badań jest niepełna, niestaranna lub niepoprawna metodycznie. Dodatkowo istotnym czynnikiem wpływającym na moją negatywną ocenę jest bardzo niski, wręcz nieakceptowalny jak dla pracy będącej podstawą awansu naukowego, poziom redakcji. Recenzowana rozprawa niewątpliwie zawiera nowe rezultaty, poszerzające wiedzę o spiekach ze stopów Fe-Cu-C i Fe-C, uzyskane wyniki badań zostały jednak pozbawione rzetelnej interpretacji, a dominującym odczuciem jest chaos wyłaniający się przy lekturze pracy.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Agnieszkę Stanulę w mojej opinii nie spełnia wymagań zawartych w odpowiednich przepisach prawa, stawianych kandydatom do stopnia naukowego doktora, zatem na tym etapie nie ma podstaw do pozytywnej oceny pracy. Jednocześnie, uwzględniając ważność i znaczenie tematyki oraz specyfikę pracy doktorskiej realizowanej w ramach programu *Doktorat Wdrożeniowy* uważam, że Doktorantka powinna dostać możliwość uzupełnienia dysertacji w odniesieniu do wskazanych w recenzji uwag krytycznych, dlatego też wnioskuję o odesłanie pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Stanuli do poprawy.

