

Wrocław, 31.08.2021 r.

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

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Anety Wilczek  
pt.: „Opracowanie zaawansowanych warstw ochronnych na formy do  
ciśnieniowego odlewania stopów aluminium”,

której promotorem jest prof. dr hab. inż. Jerzy Morgiel,  
promotorem pomocniczym dr hab. inż. Łukasz Rogal,  
a opiekunem pomocniczym mgr inż. Rafał Dudek.

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

Recenzja została opracowana na podstawie pisma IMIM/DP/233/2021, dr hab. inż. Macieja Szczerby Zastępcy Dyrektora ds. Naukowych Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie z dnia 12 lipca 2021 r. oraz uchwały podjętej przez Radę Naukową Instytutu w dniu 29 czerwca 2021 r.

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

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Anety Wilczek zawiera oryginalne wyniki badań wielowarstwowych powłok ochronnych na formy do ciśnieniowego odlewania stopów aluminium. Technologia ta jest stosowana na szeroką skalę w produkcji cienkościennych elementów dla przemysłu motoryzacyjnego oraz lotniczego. Na formę oddziałują intensywnie obciążenia mechaniczne i termiczne, uszkadzając jej powierzchnię i w efekcie pogarszając jakość odlewów. Obniżona trwałość formy wymaga cyklicznych prac serwisowych i zakłóca proces produkcyjny. Wprowadzany przy znacznej prędkości i pod wysokim ciśnieniem ciekły metal ma tendencje do przywierania do stalowej formy. Dlatego też, opracowywane są specjalistyczne powłoki ochronne o złożonej strukturze i określonym zespole właściwości. Nowe wielowarstwowe powłoki powinny dobrze przylegać do podłoża, charakteryzować się wysoką odpornością na propagację pęknięć, odpornością na ścieranie czy też zmęczenie cieplne.

Poprawę warunków eksploatacji formy, wydłużenie jej żywotności, można osiągnąć poprzez nanoszenie na powierzchnię formy powłok ochronnych PVD. Obecnie stosowane powłoki komercyjne bazują na odpornych na zmęczenie cieplne azotkach, które w wyniku obciążeń mechanicznych mogą pękać i tracić przyczepność do elastycznego podłoża. Zaproponowane w pracy rozwiązanie polega na azotowaniu powierzchni, jej utwardzeniu, a następnie nałożeniu powłoki ochronnej PVD. Dodatkowo w celu zwiększenia odporności erozyjnej oraz korozyjnej zostanie wykształcona struktura nano-wielowarstwowa z azotkiem wanadu przeciwdziałającym powstawaniu naklejeń. Doktorantka przeprowadziła niezbędne rozpoznanie literaturowe, i choć przedmiotem pracy są materiały złożone, wytypowała i położyła nacisk na analizę kluczowych zagadnień. Precyzyjnie dobrała skład powłok, sposób przygotowania podłoża, metodę ich osadzania, najważniejsze instrumenty badawcze, a także odpowiednie miejsce pobrania próbek z formy po testach eksploatacyjnych. Wykonała szereg badań właściwości materiałowych powłok w celu określenia cech użytkowych, trwałości czy też odporności na pękanie.

Na podstawie wykonanego przeglądu literatury w rozdziale 2 pt. „Procesy degradacji narzędzi formujących” Autorka przedstawiła najważniejsze zjawiska i czynniki przyczyniające się do uszkodzenia form. Trafnie sklasyfikowała je w 3 podgrupach: pęknięcia zmęczeniowe wywołane cyklicznymi obciążeniami cieplno-mechanicznymi, naklejenia w wyniku korozji chemicznej oraz ubytki objętościowe na skutek wypłukiwania przez ciekły metal. Tak rozpoznane i zdefiniowane czynniki niszczące stały się podstawą doboru i opracowania skutecznej powłoki ochronnej. Bazując na już stosowanych powłokach PVD do odlewania ciśnieniowego skupiła się na najbardziej efektywnych strukturach wielowarstwowych. Analizując dobrane pozycje literaturowe umiejętnie wskazywała istotne czynniki, w tym: skład chemiczny powłoki, jej budowę, adhezję do podłoża, powstawanie ubytków, stan naprężeń czy też korozję. Ostatecznie wykazała, że zagadnienie należy rozwiązywać kompleksowo, poczynając od przygotowania podłoża, nanoszenia warstw spełniających ściśle określone funkcje, aż po wykształcenie warstwy tlenkowej zmniejszającej współczynnik tarcia. Ponieważ, jak wykazano, korzystnym zabiegiem jest zastosowanie rozwiązania typu „duplex” tj. włączenia wstępnego przygotowania podłoża, w ostatnim podrozdziale omówiono najważniejsze technologie hybrydowe obróbki powierzchni. Opisano podstawowe parametry procesu, ich wpływ na formowanie się powłok wielowarstwowych oraz cechy funkcjonalne. Choć Doktorantka opiera się na kilku pozycjach literaturowych, opis jest przejrzysty, postawione problemy są umotywowane trafnymi argumentami, a tok rozważania prowadzi do jednoznacznych konkluzji. Ostatecznie definiuje najważniejsze zagadnienia, które należy uwzględnić przy wytwarzaniu powłok ochronnych na formy ciśnieniowe i które staną się tematem badawczym przedłożonej pracy. Między innymi słusznie wysuwa takie wnioski jak:

- zastosowanie powłok warstwowych na bazie azotków wielometalicznych odpornych na wysokie temperatury pozwoli zwiększyć odporność na ścieranie i korozję,
- zwiększenie twardości podłoża zapewni lepszą sztywność i wsparcie powłoki, chroniąc ją przed utratą wewnętrznej spójności i przyczepności,

-poznanie mechanizmu niszczenia powłok jest niezbędne dla opracowania ich nowej generacji i dalszego rozwoju odlewnictwa ciśnieniowego.

Uwzględniając powyższe konkluzje Doktorantka sformułowała tezę, zgodnie z którą: *powłoki wielowarstwowe osadzone na azotowanych podłożach ze stali do pracy na gorąco stanowią najbardziej perspektywiczne zabezpieczenie dla form odlewniczych pracujących przy wysokich prędkościach przepływu oraz cyklicznych obciążeniach cieplnych.*

Tak sformułowana teza o charakterze naukowym i użytkowym, jak również wytyczenie zadań oraz celu pracy, w moim przekonaniu zawiera pierwiastek nowości i będzie stanowić oryginalny wkład do inżynierii materiałowej powłok ochronnych na formy odlewnicze. Zakres badań obejmuje dwa zasadnicze obszary: badania materiałowe wytworzonych powłok z uwzględnieniem właściwości mechanicznych i przeciwzużyciowych oraz testy eksploatacyjne w warunkach produkcyjnych odlewni.

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

Przedłożona do oceny praca doktorska liczy 146 stron, z klasyczną sekwencją rozdziałów, obejmującą studium literaturowe oraz badania własne. Studium wraz ze spisem treści, wykazem oznaczeń i wprowadzeniem przedstawiono na 35 stronach. Zawiera ono 3 zasadnicze podrozdziały przedstawiające zarys odlewania ciśnieniowego, procesy degradacji narzędzi formujących oraz metodę fizycznego osadzania powłok z fazy PVD. Nadaje to pracy dużą przejrzystość, pozwala zrozumieć problem badawczy, a także poznać sposób jego rozwiązania. W zamykającym posumowaniu części teoretycznej zaakcentowano najważniejsze trudności w nanoszeniu powłok ochronnych PVD, ich znaczenie we właściwym przygotowaniu form ciśnieniowych i stąd niejako uzasadnienie podjęcia tematu pracy. Badania własne, które stanowią ok. 2/3 całości, są opisane w kilku rozdziałach, logicznie ze sobą powiązanych, z wiodącym wątkiem i celem badań. Czytelnik bez trudu może wyodrębnić kolejne etapy prac, zapoznać się z ich wynikami i interpretacją. Każdy etap prac jest częścią spójnej całości dającej pogląd na temat właściwości powłok, ich cech i różnic pod względem budowy i trwałości. Większość badań jest udokumentowanych graficznie, a ich wyniki uporządkowane w tabelach, dając możliwość szybkiego wglądu w uzyskane efekty. Całość dysertacji jest skrupulatnie opracowana i napisana z użyciem właściwej terminologii. Należy podkreślić, że doktorantka 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 bardzo dobra. Praca sprawia wrażenie rzetelnej dokumentacji badawczej, bez zbędnych ozdobników i nieprzydatnych odniesień. Niestety, przypuszczalnie przez zastosowanie automatycznej procedury spisu ilustracji, numeracja wielu rysunków jest przesunięta i niezgodna z odwołaniem w tekście.

#### 4. Wyniki badań oraz wnioski

Wyniki badań własnych można podzielić na dwa kluczowe obszary: badania materiałowe wykonanych powłok o nazwie P1 typu „warstwa dyfuzyjna/(Cr-CrN/CrN-CrAlN)/(CrAlN-VN)” i P2 typu „warstwa dyfuzyjna/(Cr-CrN/CrN-TiAlN)/(CrTiN-VN)” oraz próby technologiczne wszystkich powłok, dodatkowo dwóch komercyjnych, o nazwie K1 typu CrN/(Cr,Al)N oraz K2 typu CrN/CrVAlN. Doktorantka 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, przedstawia szereg bardzo precyzyjnych i kompleksowych pomiarów. Rozpoczyna prace od przygotowania warstwy dyfuzyjnej za pomocą azotowania jarzeniowego, oceniając jej twardość oraz mikrostrukturę. Następnie przechodzi do badań materiałowych naniesionych powłok PVD. Badania topografii powierzchni wykazały obecność nielicznych zastygłych kropli katodowych tzw. „dropletów”, które, jak wykazano w dalszej części pracy, będą miały istotny wpływ na trwałość powłok. Pomiar twardości oraz modułu Younga pozwoliły wyznaczyć wskaźnik  $H^3/E^2$  i potwierdzić zdolność wytworzonych powłok P1 i P2 do powstrzymywania inicjacji i propagacji pęknięć. Potwierdziły to również badania adhezji powłok do podłoża wyznaczone w teście zarysowania. Ważną i oczekiwaną cechą powłok ochronnych powinna być ich trwałość, a zatem odporność na ścieranie i erozję. Testy tribologiczne Doktorantka przeprowadziła w różnych warunkach temperaturowych metodą kula-tarcza, zarówno na próbkach tylko azotowanych jak i z powłoką PVD. W stosunku do próbek bez pokrycia odporność na zużycie była wielokrotnie większa, co wynika z powstania tlenków wanadu posiadających płaszczyzny łatwego poślizgu. Również korzystna jest obecność tytanu w powłoce P2, która pomimo podobnej twardości i odporności na zużycie erozyjne, w testach ze ścierniwem  $Al_2O_3$ , cechowała się znacznie lepszą odpornością na zużycie ściernie. Ostatnim etapem badań materiałowych były obserwacje mikroskopowe powłok w stanie „po nanoszeniu”, czyli przed próbami eksploatacyjnymi w warunkach przemysłowych. Przeprowadziła dogłębną analizę za pomocą zaawansowanych metod skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Obserwacje potwierdziły warstwowy charakter powłok. Na azotowanym podłożu osadzony jest kompleks Cr/CrN zapewniający dobrą adhezję, następnie występuje wielowarstwowa strefa pośrednia, niejako wiążąca warstwę przypowierzchniową, na którą będzie oddziaływał stop aluminium. Cechą charakterystyczną wytworzonych powłok jest występowanie azotków metalicznych w całym przekroju powłoki oraz gradientowe zmiany zawartości pierwiastków metalicznych, które zapewniają dobrą spójność oraz niski stan naprężeń. Doktorantka, przeprowadziła również analizę mikrostruktury wokół kropli katodowych ustalając lokalne zaburzenia procesu wzrostu warstw, ich dekohezję, a w konsekwencji osłabienie odporności powłoki na pękanie. Umiejętność analizy wykonanych widm, map koncentracji pierwiastków oraz skojarzenie ich z pozostałymi wynikami badań świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki i gotowości do samodzielnej pracy badawczej.

W kolejnej części pracy prowadzono obserwacje powierzchni formy po próbach eksploatacyjnych wraz z badaniami mikrostruktury pobranych próbek, które umożliwiły

poznanie procesu zużywania się wielowarstwowych powłok. Obserwacje prowadzono cyklicznie po wykonaniu określonej liczby odlewów, co umożliwiło w sposób chronologiczny opisać proces degradacji powierzchni formy powlekaną powłoką PVD. Symetryczna forma posiadała cztery wkładki, po dwie ruchome i stałe, pokryte powłokami P1 i P2, oraz dwa rdzenie pokryte powłokami komercyjnymi K1 i K2. Pierwsze trwałe naklejenia aluminium zaobserwowano po 2500 cykli, natomiast degradację powłoki w miejscach o najwyższej temperaturze i największej prędkości przepływu strugi metalu po 7000 cykli. Całkowite zniszczenie powłoki wraz z wykruszeniem powierzchni formy nastąpiło po 9000 cykli, również w miejscach najbardziej obciążonych. Badania mikrostruktury pokazały, że proces zużywania zaczyna się od powstawania pęknięć zarodkujących na mikro-defektach, które propagując tworzą gęstą siatkę, aby następnie doprowadzić do lokalnych wykruszeń i całkowitego odsłonięcia podłoża. Do uszkodzeń najszybciej dochodzi w miejscach, które są obmywane przez szybko przepływający metal, często w sposób turbulentny. Doktorantka przeprowadziła trudną i złożoną analizę mechanizmów zużycia, wykorzystując wyniki badań materiałowych oraz eksploatacyjnych. Potwierdza to właściwe zrozumienie złożoności procesu i praktyczną umiejętność Doktorantki poruszania w trudnym warsztacie metalurgicznym i odlewniczym. Należy podkreślić, że przeprowadzone badania oraz opracowane powłoki posiadają bardzo duży potencjał użytkowy. Próby eksploatacyjne przeprowadzone z użyciem formy przemysłowej, w rzeczywistych warunkach pracy, oraz udane porównanie trwałości opracowanych powłok z powłokami komercyjnymi potwierdza właściwie przyjęty program badań i osiągnięcie założonego celu pracy.

Podsumowując, na podstawie analizy przedłożonej rozprawy doktorskiej, do najważniejszych osiągnięć naukowych Doktorantki zaliczam:

- opracowanie nano- warstwowych powłok z gradientowo zmieniającym się składem chemicznym oraz wykazanie, że jest ona zbudowana z naprzemiennie ułożonych warstw CrN(Cr,Al)N, w których występują dyslokacje zmniejszające naprężenia w granicach międzyfazowych,
- wyjaśnienie roli kropel katodowych, które powodując lokalne zaburzenia wzrostu ziarn kolumnowych, dekohezję granic i powstawanie karbu, osłabiają odporność powłoki na pękanie,
- dojrzałą i wnikliwą interpretację różnic pomiędzy wskaźnikami zużycia podłoża oraz powłok P1, P2 podkreślając korzystną rolę tlenków wanadu posiadających płaszczyzny łatwego poślizgu,
- wyjaśnienie czynników decydujących o zużyciu erozyjnym i wskazanie znaczenia plastyczności powłok opisanej parametrem  $H^3/E^2$ , która skutecznie pochłania energię kinetyczną cząstek ścierniwa  $Al_2O_3$ ,
- podkreślenie znaczenia procesu przygotowania podłoża, szczególnie roli zadziórów, które przyczyniają się do powstawania lokalnych pustek i w konsekwencji sieci pęknięć,
- położenie nacisku na właściwe utwardzenie podłoża, na przykład poprzez azotowanie jarzeniowe. Wskazanie, że jeżeli grubość powłoki jest niewystarczająca do zabezpieczenia

podłoża przed odpuszczającym działaniem wysokiej temperatury, nastąpi odkształcenie prowadzące do zniszczenia kruchej i cienkiej powłoki.

Należy podkreślić, że wymienione osiągnięcia naukowe są wynikiem trafnie dobranej ścieżki badawczej, dogłębnych obserwacji i pomiarów. Doktoranta wykorzystała zaawansowane metody badawcze, w tym skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową. Wykonała kompleksowe testy właściwości mechanicznych i tribologicznych. Użycie tych wszystkich narzędzi jest dowodem bogatego warsztatu badawczego jaki zdobyła Doktorantka, a umiejętność kompleksowej analizy otrzymanych wyników badań świadczy o jego dużej wiedzy i dojrzałości naukowej.

Zapoznając się z przedłożoną pracą, która jest bardzo wartościowym studium nad fundamentalnymi zjawiskami towarzyszącymi nanoszeniu wielowarstwowych powłok, zauważyłem pewne zagadnienia, które moim zdaniem powinny być poszerzone lub doprecyzowane. Uwagi te nie podważają merytorycznej wartości pracy, mam nadzieję przysłużą się dalszemu pogłębianiu prowadzonych analiz, a zostały sformułowane następująco:

-we wprowadzeniu Doktorantka słusznie podkreśla, że odlewnictwo ciśnieniowe jest aktywnie rozwijane, a głównym celem tych działań jest „optymalizacja kosztów produkcji”. Wskazane byłoby przedstawienie chociaż prostej kalkulacji nakładów finansowych niezbędnych do wdrożenia opracowanej technologii, czy też porównanie kosztów wytworzenia opracowanych powłok z powłokami komercyjnymi,

- opis niektórych zjawisk zachodzących podczas odlewania jest nieprecyzyjny i może być mylący. Przykładowo stwierdzenie, że „Jeśli temperatura jest zbyt niska, metal zakrzepnie zbyt szybko, powodując wady na powierzchni odlewu [10].” jest ogólnikowe i nie wnosi istotnych informacji. Niestety brak jest w bibliografii pozycji [10] i trudno uściślić to stwierdzenie,

- choć Doktorantka przestawiła w sposób wyczerpujący wady odlewów w rozdziale „1.2 Ocena jakości odlewów ciśnieniowych” to przy szczegółowym omawianiu powstających uszkodzeń powłok na formach ciśnieniowych brakuje wskazania jakie konkretnie wady będą one powodować,

- w rozdziale 1.1 Doktorantka scharakteryzowała stopy oraz odlewy ciśnieniowe wskazując na prognozę znacznego wzrostu udziału tych odlewów w produkcji samochodów. Życzyłbym sobie spełnienia tych prognoz, jednakże fakt istnienia konkurencyjnych technologii, przykładowo coraz szerszego wykorzystywania kompozytów CRP czy też polimerów odpornych na wysoką temperaturę w motoryzacji, powinien zostać uwzględniony w planowaniu prac badawczych. Równie ważne i interesujące mogłoby być, wspomniane w pracy, użycie stopów magnezu czy też odlewanie w stanie półciekłym, które ogranicza tak szkodliwy dla powłok przepływ turbulentny,

- Doktorantka stwierdza, że obszarem wzmożonego zużycia są miejsca trudne do dokładnego nałożenia środka oddzielającego ze względu na geometrię. Czy w podobnym kontekście oceniano i porównywano jednorodność, grubość etc. opracowanych powłok w różnych miejscach

elementów formy przed rozpoczęciem prób technologicznych?, czy tylko pobrano próbki z obszaru nie roboczego ?,

- w próbach technologicznych, w różnych odstępach czasowych, usuwano papierem ściernym naklejenia stopem aluminium. Czy analizowano jaki wpływ ma ten zabieg na stan powłoki, czy nie dochodzi do ich uszkodzenia?. Ponadto, czy zastosowanie opracowanych powłok pozwoliło zmniejszyć częstotliwość serwisowania form, ich czyszczenia ?,

- zastanawiające są różnice zużycia po próbach technologicznych powłok P1 i P2 w miejscach przy największej prędkości przepływu metalu, P1.1-1 i P2.1-1 udokumentowane na rysunkach 89 i 81. Niestety nastąpiło przesunięcie numeracji rysunków umieszczonych w tekście dyskusji i trudno ocenić te różnice.

## 5. Wniosek końcowy

W oparciu o analizę przedłożonej pracy należy stwierdzić, że Pani mgr inż. Aneta Wilczek po przedstawieniu tezy i celu pracy konsekwentnie realizowała nakreślony program badań materiałowych oraz prób technologicznych. Posługując się zaawansowanym aparatem badawczym przeprowadziła wnikliwą i obszerną analizę wytworzonych powłok stawiając zrozumiałe i jednoznaczne wnioski. Doktoranta osiągnęła postawione cele i potwierdziła słuszność sformułowanej tezy pracy. Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pt. „Opracowanie zaawansowanych warstw ochronnych na formy do ciśnieniowego odlewania stopów aluminium” spełnia wymagania określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (dz.U. 2003 nr 65 poz. 595). Praca stanowi nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego i potwierdza gruntowną wiedzę teoretyczną Doktorantki w zakresie metalurgii i inżynierii materiałowej. Wnioskuje zatem o dopuszczenie Pani mgr inż. Anety Wilczek do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.



Krzysztof Naplocha