

Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. "Opracowanie zaawansowanych warstw ochronnych na formy do ciśnieniowego odlewania stopów aluminium" mgr inż. Anety Wilczek, wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie, zgodnie z pismem nr IMIM/DP/232/2021 z dnia 12 lipca 2021 r.

1. Dane ogólne

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska składa się z części kompilacyjnej (teoretycznej), obejmującej wstęp i przegląd literatury, opisanej w trzech rozdziałach na 24 stronach tekstu z 13 rysunkami oraz 1 tabelą. Czwarty rozdział pracy stanowi sformułowana teza badawcza oraz cele pracy. Druga część rozprawy nazwana „Częścią Badawczą” zawiera w czterech rozdziałach opis własnych dokonań Doktorantki z uwzględnieniem opisu stosowanych metod badawczych oraz wyników badań laboratoryjnych i przemysłowych implikowanych tematem rozprawy. Część Badawczą kończy szeroka dyskusja uzyskanych wyników, wniosków z niej wynikających oraz zacytowanych w pracy źródeł bibliograficznych. Ta część pracy obejmuje 122 strony tekstu wraz z 101 ilustracjami i rysunkami, 29 tabelami i wykazem 76 pozycji literaturowych.

2. Ocena istotności problemu naukowego i technologicznego oraz wyboru tematu rozprawy

Światowy rynek odlewów ciśnieniowych a szczególnie odlewów ze stopów Al odnotowuje stały wzrost produkcji, niezależnie od okresowych zawirowań światowej ekonomii i sytuacji na rynku paliw i surowców. Według danych za rok 2019 w Polsce wyprodukowano ponad 330 tys. ton odlewów ze stopów Al. Producenci odlewów są zmuszeni sprostać, a niekiedy wyprzedzać oczekiwania kluczowych dla tej branży odbiorców z przemysłu motoryzacyjnego, elektrycznego i elektronicznego, budownictwa, a także przemysłu maszynowego. W przypadku odlewów ciśnieniowych produkowanych na potrzeby przemysłu motoryzacyjnego, którego pośrednio dotyczy recenzowana rozprawa, należy zwrócić uwagę, że wobec wprowadzenia coraz bardziej rygorystycznych norm emisji spalin, współczesne samochody muszą cechować się coraz mniejszym spalaniem paliwa. Jedną z możliwości osiągnięcia tego celu jest zmniejszenie

całkowitej masy pojazdu, co może być uzyskane poprzez wykorzystanie odlewów strukturalnych wykonywanych metodą ciśnieniową ze stopów aluminium, stanowiących odpowiedzialne części zawieszenia, stref zgniotu czy też karoserii samochodów.

W ostatnich latach można zaobserwować coraz większy udział odlewów aluminiowych, w szczególności tych wytwarzanych w procesie odlewania ciśnieniowego w konstrukcji samochodów. Poza tradycyjnymi już elementami jakimi są bloki silnika czy łoża wału korbowego (ang. bedplate), aluminium zaczyna częściowo wypierać stal także w przypadku części strukturalnych auta (ang. body in white).

Trend ten spowodowany jest kilkoma czynnikami. Bez wątpienia głównym jest chęć zmniejszenia masy samochodu, co ma bezpośrednie przełożenie na spalanie oraz emisję spalin. Przykładowo szacuje się, że obniżenie całkowitej masy samochodu o 100 kg spowoduje zmniejszenie zużycia paliwa o około 0,5 l/km co z kolei przyczyni się do obniżenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery o około 8,5 g/km. Dodatkowo duże elementy aluminiowe pozwalają uzyskać spore uproszczenie konstrukcji, w miejsce kilku części stalowych łączonych ze sobą, można zastosować pojedynczy odlew.

Jednocześnie wyższe wymagania stawiane są własnościom mechanicznym odlewów o takich zastosowaniach, które muszą zapewnić bezpieczeństwo osób podróżujących samochodem. Wykorzystanie specyficznych technologii łączenia (nitowanie, spawanie), jak i sam ich rozmiar wymusza rozwój zarówno nowych tworzyw odlewniczych, jak i szereg zmian w samym procesie odlewania ciśnieniowego. W tym aspekcie niebagatelną rolę odgrywa forma ciśnieniowa. Szacuje się, że koszt wytworzenia formy trwałej do odlewania ciśnieniowego stopów aluminium, która jest dedykowana do wykonania od 100.000 do 200.000 cykli roboczych, wynosi do około 30% kosztów zakupu maszyny ciśnieniowej. Dla konstrukcji odlewu wykonanego metodą ciśnieniową niezwykle istotne są niektóre, charakterystyczne dla tej metody wytwarzania elementy, np. fakt włączania metalu do wnęki formy na skutek działania ciśnienia zewnętrznego, osiągnięcie bardzo dużych prędkości strumienia metalu w formie i kanałach doprowadzających, nieustalony (burzliwy) przepływ metalu w formie, niepodatność formy na działanie sił skurczowych odlewu, czy też niemożność zasilania odlewu w trakcie procesu krzepnięcia.

Wykonywanie odlewów cienkościennych i supercienkościennych nie jest jednak zadaniem łatwym, głównie ze względu na bardzo dużą złożoność konstrukcyjną form ciśnieniowych i konieczność zapewnienia maksymalnego wydłużenia ich żywotności, szczególnie rdzeni i matryc formujących. W warunkach intensywnej eksploatacji te elementy robocze form są

narażone na duże obciążenia mechaniczno-termochemiczne, które mogą powodować pęknięcia powierzchni form oraz wady typu naklejenia czy wypłukania.

Problematyka opiniowanej rozprawy mieści się zatem w ważnym i aktualnym obszarze zagadnień dotyczących wykonywania ciśnieniowych odlewów ze stopów Al, szczególnie wytwarzania warstw ochronnych na elementy robocze form metalowych. Z tego względu wybór tematu rozprawy uważam za ważny z naukowego i technologicznego punktu widzenia.

3. Ocena merytoryczna rozprawy. Oryginalność i kompletność tez naukowych

W części I rozprawy, noszącej ogólny tytuł „Część Teoretyczna”, która została podzielona na trzy rozdziały Doktorantka krótko scharakteryzowała stan badań dotyczących zagadnienia odlewnia wysokociśnieniowego, zarówno pod kątem stosowanych tworzyw odlewniczych, maszyn i urządzeń do tego procesu, metod oceny jakości odlewów jak i charakterystyki procesu degradacji narzędzi formujących ze szczególnym uwzględnieniem zmęczenia cyklicznym obciążeniem cieplno-mechanicznym, korozji chemicznej (prowadzącej do powstawania naklejeń) oraz erozji skutkującej ubytkami objętościowymi formy. Powołano się na kilkadziesiąt pozycji literatury krajowej i zagranicznej autorstwa naukowców z ważnych ośrodków naukowych krajowych i zagranicznych, zajmujących się tym zagadnieniem. Na podstawie analizy Autorka stwierdza, że czynnikami zdecydowanie najbardziej wpływającymi na zużycie formy są jej właściwości, temperatura powierzchni oraz prędkość metalu w szczelinie wlewowej oraz wewnątrz formy. Materiały stosowane na formy ciśnieniowe powinny więc charakteryzować się wysoką twardością oraz ciągliwością, tak by zapewnić możliwość zapewnienia wytwarzania w niej dużej liczby cykli odlewniczych. Elementem, który w znacznym stopniu wpływa na żywotność form ciśnieniowych jest pokrywanie elementów roboczych form (głównie matryc i rdzeni) twardymi, stałymi powłokami ochronnymi, które stanowią barierę izolacyjną przed reakcją formy z ciekłym stopem odlewniczym. Powłoki najczęściej osadza się warstwami z fazy gazowej w piecach próżniowych (proces PVD-Physical Vapour Deposition) Przeprowadzona w ramach pracy analiza literatury wykazała, że najbardziej odporne na działanie ciekłego aluminium powinny być powłoki zawierające takie pierwiastki jak tytan, chrom i mangan. W wyniku przeprowadzonej analizy literatury Doktorantka stwierdziła, że pomimo, iż monolityczne powłoki ceramiczne cechuje niski współczynnik tarcia, to wykazują one słabą adhezję do podłoża oraz są kruche. Pozytywne rezultaty stosowania powłok uzyskuje się dopiero po zastosowaniu technologii ulepszania powierzchni w procesie duplex, tj. przy nakładaniu powłok PVD na azotowane podłoże. Zwiększona twardość podłoża zapewnia lepszą sztywność układu podłoże-powłoka chroniąc w ten sposób powłokę PVD przed utratą

wewnętrznej spójności i przyczepności. Zastosowanie tak nałożonych powłok powinno, poprzez zwiększenie odporności na zużycie erozyjne oraz korozję w kontakcie z ciekłym stopem aluminium, doprowadzić do wzrostu trwałości narzędzi oraz wzrostu wydajności produkcji. Zagadnienie nakładania, a szczególnie niszczenia powłok PVD na ciśnieniowych formach odlewniczych jest zagadnieniem badawczym stosunkowo nowym i szczególnie ważnym z punktu widzenia trwałości form. Stąd uważam, że podjęcie tej tematyki w rozprawie doktorskiej przyczynia się do bardziej szczegółowego niż dotychczas poznania w celu uzyskania znacznego postępu w tym zakresie.

W rozdziale czwartym przedstawiono tezę, cel i zakres pracy.

Ocena stanu zagadnienia na podstawie analizy danych literaturowych oraz wyniki badań własnych pozwoliły Doktorantce na sformułowanie następującej tezy pracy:

„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”.

Sprecyzowano również cel pracy, który przybrał następujące brzmienie: *„Celem pracy było opracowanie zaawansowanych ceramicznych powłok wielowarstwowych, stosowanych w systemie duplex do ochrony form do odlewania ciśnieniowego”.*

Realizację celu pracy zaplanowano poprzez wykonanie następujących elementów składowych oraz badań:

- zaprojektowanie systemów ochronnych typu „warstwa azotowana/powłoka wielowarstwowa Cr/CrN/(Al,Cr,Ti,V)N zróżnicowanych pod względem składu chemicznego warstwy wieloskładnikowej (Al,Cr,Ti,V)N,
- przygotowanie na próbkach stali DIN 1.2344 systemów ochronnych z opracowanymi powłokami wielowarstwowymi,
- wykonanie badań właściwości fizyko-chemicznych i funkcjonalnych wytworzonych powłok,
- poddanie testom eksploatacyjnym opracowanych systemów ochronnych oraz powłok komercyjnych,
- charakterystykę mikrostruktury (SEM/TEM) i składu chemicznego (EDS) testowanych powłok po nałożeniu oraz po testach eksploatacyjnych.

Uważam, że cel oraz tezy pracy dobrze wytyczają i uzasadniają tok dalszych badań zmierzających do ich udowodnienia.

W rozdziale 5 (II część pracy – badawcza) przedstawiono aspekt materiałowy oraz technologiczny związany z przygotowaniem powłok PVD w warstwie typu „duplex” wraz

z programem przeprowadzenia badań własnych. Dla udowodnienia przyjętej tezy i celu pracy, zakres badań zasadniczych obejmował:

- wytworzenie warstw ochronnych P1 i P2 na próbkach badawczych ze stali DIN 1.2344,
- charakterystykę powłok P1 oraz P2 wytworzonych na próbkach testowych (badania metalograficzne oraz analiza zmian twardości w warstwie azotowanej w funkcji odległości od powierzchni próbki, badania chropowatości oraz topografii powierzchni, badania właściwości mechanicznych, badania adhezji powłok do azotowanego podłoża, badanie odporności na kruche pękanie, badanie wytrzymałości zmęczeniowej, badanie odporności na zużycie korozyjne, badanie odporności na zużycie ściernie, badania mikrostrukturalne z wykorzystaniem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej),
- wytworzenie warstw ochronnych P1 i P2 na wkładkach stałych formy do odlewania ciśnieniowego stopów aluminium (obróbka cieplna wkładek formujących, badania twardości, azotowanie jarzeniowe wkładek formujących oraz badania twardości, pokrycie azotowanych wkładek formujących powłokami P1 i P2,
- próby technologiczne powłok P1 i P2 oraz powłok komercyjnych K1 i K2,
- badania zużycia powłok P1 i P2 oraz powłok komercyjnych K1 i K2 po próbach technologicznych.

W tym rozdziale omówiono również w skrócie maszynę ciśnieniową Buhler Evolution 90 na której w odlewni Limatherm wykonano próby technologiczne.

Do tej części pracy Recenzent ma następujące uwagi i zapytania, mające na celu uszczegółowienie dyskusji dotyczącej procesu realizowanego z wykorzystaniem tej maszyny :

- 1) Jaka jest średnica komory prasowania opisywanej maszyny ciśnieniowej oraz jakie stosuje się jej wypełnienie?
- 2) Jakie są parametry (głównie prędkość) I i II fazy odlewania ciśnieniowego?
- 3) Czy prędkość tłoka w I fazie procesu jest stała, czy też sterowana (jest to aspekt ważny z punktu widzenia niebezpieczeństwa zaistnienia niekorzystnego zjawiska okluzji pęcherzy powietrza przez ciekły stop odlewniczy)?
- 4) Jaka jest wartość ciśnienia doprasowania w III fazie procesu odlewania wysokociśnieniowego?
- 5) Podane w pracy prędkość zalewania w szczelinie wlewowej, wynosząca 12,5 m/s (pierwsza próba) oraz 40 m/s (druga próba) są bardzo różne – szczególnie prędkość stosowana przy pierwszej próbie wydaje się zaniżona – czy jest ona podana prawidłowo? Na jakiej podstawie oceniono ww. prędkości?

Innymi elementami część rozdziału 5 są szczegółowo przedstawione stosowane metodyki badawczej oraz charakterystyka aparatury. Zarówno warunki przeprowadzonych prób, jak ich dokumentacja zostały zaprezentowane w pracy na bardzo wysokim poziomie.

W rozdziałach 6-8, które stanowią najobszerniejszą część pracy (str. 62÷131), przedstawiono wyniki badań własnych. Wydaje się, że rozdział ten, wspólnie z dyskusją oraz wnioskami końcowymi pracy jest również najważniejszy z punktu widzenia jej oceny. Doktorantka wykazała się w nim znakomitą znajomością analizowanych zagadnień, wnikliwością oceny oraz dojrzałością spostrzeżeń i wniosków.

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych oraz analizy literatury przedmiotu Doktorantka stwierdziła, że nanoszenie na formę ciśnieniową powłok ochronnych za pomocą metody łukowej ARC pozwoliło na wytworzenie powłok wielowarstwowych P1 i P2 o założonych parametrach geometrycznych. W wyniku zastosowania tej metody uzyskano zadowalający (50%) poziom wymieszania składników w środku każdej z nano-warstw. Przeprowadzone testy eksploatacyjne powłok wykazały, że dominującym czynnikiem powodującym zniszczenie powierzchni formy jest szybkość przepływu strugi ciekłego metalu podczas procesu wypełniania formy. Przeprowadzone badania mikrostruktury pozwoliły na stwierdzenie, że w miejscach formy gdzie występuje turbulentny przepływ metalu o dużej prędkości powłoka traci ciągłość znacznie szybciej niż w miejscach nie narażonych na tak intensywny przepływ. Innymi elementami wpływającymi na trwałości formy są: temperatura metalu, temperatura formy, czas kontaktu ciekłego metalu z powłoką oraz grubość warstwy nanoszonego metodą spryskiwania pokrycia oddzielającego.

W wyniku badań stwierdzono, że najwolniejsze zużycie opracowanych powłok następuje w obszarach formy w których następuje przepływ metalu z niskimi prędkościami (do 10m/s). Występuje wtedy mechanizm zużycia warstwowego warstwa po warstwie, przy czym warstwa najbliższa odlewu zbudowana jest z udziałem tlenu wanadu. W konsekwencji kontaktu tej warstwy z tlenem pochodzącym z powietrza następuje proces przyspieszonego utleniania, który prowadzi do powstania na powierzchni formy fazy Magneli'ego. W rezultacie działania tego mechanizmu uzyskuje się zmniejszenie efektu nalepiania materiału, co przyczynia się do zwiększenia żywotności formy ciśnieniowej. W miejscach formy, gdzie prędkości metalu są wyższe (do 40 m/s) dominującym, zidentyfikowanym przez Doktorantkę, mechanizmem zużycia jest pocienianie powłoki, powodujące lokalne jej wyluszczenia prowadzące do odsłaniania podłoża.

Istotnym elementem prowadzonych badań były również badania mechanizmu tworzenia się naklejen na powierzchni form i rdzeni. W wyniku testów potwierdzono mechanizm tworzenia

się tych wad opracowany przez naukowców z Chin (Yan M, Fan Z.), którzy proces tworzenia się naklejen podzielili na pięć etapów (I) - lokalne utworzenie powłoki, (II) – tworzenie się wżeru, (III) – pogłębianie się wżeru, (IV) – łączenie się wżerów i tworzenie się naklejenia na powierzchni, (V) – wykruszenie powierzchni powłoki. Ponadto Autorka, na podstawie przytoczonych badań własnych, stwierdza, że główną przyczyną zużycia narzędzi zabezpieczonych powłokami jest technologia powlekania, która nie gwarantuje jednolitego połączenia pomiędzy powłoką i formą. W miejscu połączenia występują niejednorodności, mikropęknięcia i nieciągłości, które w połączeniu z faktem, że właściwości fizyczne powłoki ceramicznej i stali narzędziowej są znacząco różne powodują w wyniku procesu odlewania propagację mikropęknięć i uszkodzenie powłok.

Podsumowując bardzo dobrze przeprowadzoną i udokumentowaną część badawczą pracy Doktorantka stwierdziła, że zaproponowane wielowarstwowe powłoki z udziałem azotków wanadu są dobrym rozwiązaniem dla wydłużenia eksploatacji form ciśnieniowych głównie ze względu na występowanie (tworzenie się) warstwy Magnelliego, stanowiącej dodatkową warstwę smarującą zabezpieczającą powierzchnię form ciśnieniowych. Kontynuacja przedstawionych w doktoracie badań powinna w przekonaniu Recenzenta skupić się na polepszeniu siły adhezji nano-warstw do podłoża, gdyż to najprawdopodobniej w najwyższym stopniu wpływa na destrukcję warstw następującą w wyniku turbulentnego przepływu ciekłego metalu.

Całość pracy Autorka kończy 7 wnioskami, które w precyzyjny i klarowny sposób podsumowują badania przeprowadzone w ramach pracy wraz z odniesieniem się do tezy głównej, która została udowodniona.

4. Uwagi ogólne

Praca jest dobrze napisana pod względem językowym, a zastosowane w niej słownictwo odpowiada terminologii stosowanej w rozprawach naukowych. Recenzent zauważył nieliczne usterki, z których najważniejszymi są odniesienia w tekście do zamieszczonych rysunków. Nie każdy rysunek znajduje odniesienie opisowe w tekście rozprawy, a od pewnego momentu pracy zauważono przesunięcie numerowania rysunków (o +2) w tekście w stosunku do rzeczywistych.

5. Wniosek końcowy

Pod względem naukowym praca nie budzi zastrzeżeń. Dokonując podsumowania rozprawy można stwierdzić, że wnosi ona wiele elementów poznawczych i użytecznych. Praca jest bardzo szeroka i zawiera w sobie istotną wiedzę dotyczącą procesów związanych z tworzeniem,

aplikacją oraz badaniami procesu zniszczenia zaawansowanych warstw ochronnych na formy ciśnieniowe. Praca dotyczy bardzo szerokiego obszaru badawczego zarówno w części teoretycznej jak i dotyczącej badań laboratoryjnych. Jest dobrze napisana pod względem językowym, a zastosowane w niej słownictwo odpowiada terminologii stosowanej w rozprawach naukowych. Sformułowana teza została udowodniona przy zastosowaniu metodyki badań, sposobów ich opracowania oraz interpretacji, które odpowiadają standardom rozpraw naukowych.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Anety Wilczek pt. „Opracowanie zaawansowanych warstw ochronnych na formy do ciśnieniowego odlewania stopów aluminium” spełnia wymagania stawiane przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003 nr 65 poz 595), wobec czego wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rafał Dąbko', is positioned in the lower right quadrant of the page.