



Otwock 03 marca 2024

Dr hab. inż. Katarzyna Nowakowska-Langier, prof. Narodowego Centrum Badań Jądrowych (NCBJ)

Departament Fizyki Materiałów
Zakład Technologii Plazmowych i Jonowych
Ul. Andrzeja Sołtana 7
05-400 Otwock

e-mail katarzyna.nowakowska-langier@ncbj.gov.pl tel.: +48 22 273 1446

Adres Prywatny: Ul. Kwatery Głównej 46A/22, 04-294 Warszawa

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Agnieszki Paradeckiej – Hrapkowicz

Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechnika Śląska w Gliwicach

pt.: ***"Charakterystyka struktury i własności powłok przeciwzużyciowych wytworzonych na podłożu ze stali austenitycznej"***

wykonanej pod kierunkiem

dr hab. inż. Krzysztofa Lukaszewicza prof. Politechniki Śląskiej

1. Podstawa formalna recenzji

Recenzja została przygotowana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa oraz pisma Przewodniczącej Rady, Pani prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej z dnia 19 grudnia 2023.

2. Podstawowe informacje o rozprawie

Rozprawa została skomponowana w klasycznym układzie charakterystycznym dla nauk technicznych, prezentując się w sposób przejrzysty i zrozumiały. Autorka poprzedziła prezentację swoich badań przeglądem stanu zagadnienia, w którym uzasadniła istotność podjętej tematyki naukowej, a jednocześnie wskazała na istniejące wątki dyskusyjne wynikające z poszczególnych pozycji literaturowych. Ten fragment stanowi jedną czwartą całości opracowania. Monografia liczy łącznie 158 stron w formacie A4 i jest napisana w języku polskim. Składa się z wprowadzenia, czterech rozdziałów zasadniczych, podsumowania oraz wniosków. Tytuły poszczególnych rozdziałów to: (1) Wprowadzenie, (2) Studium Literaturowe – obejmujące analizę stanu wiedzy w podrozdziałach: (2.1) Powłoki wytwarzane w procesach chemicznego i fizycznego osadzania z fazy gazowej, (2.2) Chemiczne osadzanie z fazy gazowej wspomaganie plazmą PACVD, (2.3) Metody wytwarzania powłok techniką PVD, (2.4) Powłoki przeciwzużyciowe na bazie chromu i aluminium oraz (2.5) Charakterystyka powłok niskotarciowych. Kolejny, (3) rozdział to Geneza, teza, cel i zakres pracy własnej. Następne działy obejmują: (4) Materiał i metodyka badań, (5) Omówienie wyników badań, (6) Podsumowanie i ostatni (7) Rozdział Wnioski. Ponadto, praca zawiera zestawienie ważniejszych skrótów, bibliografię oraz streszczenie w języku polskim i angielskim. Wyniki

Biuro Dziekana

08 MAR 2024

wpłynęło dnia
RD/Ma/Rm/31/51/2024
nr zał.

własnych badań zostały przedstawione w formie tabel, wykresów, rysunków oraz szczegółowego omówienia wraz z dyskusją. Bibliografia obejmuje 268 pozycji cytowanej literatury, z których 99% stanowi literatura anglojęzyczna. Praca zawiera 77 rysunków i 22 tabele. Można więc stwierdzić, że układ pracy jest prawidłowy i zgodny z przyjętymi zasadami redagowania rozpraw doktorskich.

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Paradeckiej – Hrapkowicz jest zagłębienie się w problematykę oraz eksploracja dotycząca ważnego zagadnienia a mianowicie potencjału modyfikacji powierzchni materiałów inżynierskich, poprzez tworzenie na nich warstw ochronnych lub powłok za pomocą procesów fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej. Ten obszar zainteresowań obejmuje kluczowe dziedziny różnych branż, zwłaszcza przemysłu maszynowego, motoryzacyjnego, lotniczego, spożywczego i farmaceutycznego. Jak wiadomo właściwości użytkowe wielu produktów zależą nie tylko od rodzaju materiału rdzenia, ale również od struktury oraz cech warstwy wierzchniej lub nałożonej powłoki. W przypadku powłok o niskim współczynniku tarcia, które są tematem niniejszej pracy, uzyskujemy wzrost wydajności i trwałości pokrywanych elementów. Stosowanie innowacyjnych metod modyfikacji powierzchni materiałów, otwiera możliwość formowania struktury oraz właściwości użytkowych i eksploatacyjnych wielu części maszyn, co przyczynia się do ograniczenia ich zużycia. Konieczne jest poszukiwanie nowych rozwiązań umożliwiających redukcję procesów zużyciowych, obejmujących nie tylko tarcie, lecz także zjawiska zmęczeniowe materiału oraz korozję. Zaimplementowana tematyka pozwoliła Autorce na włączenie się do nurtu tak szeroko realizowanych na całym świecie badań naukowych z tego obszaru. Przeprowadzone, kompleksowe badania laboratoryjne nowo opracowanych materiałów są kluczowe dla kształtowania struktury i właściwości powłok przeciwzużyciowych, a także optymalizacji technologii ich wytwarzania. Proces wytwarzania obejmował zastosowanie technik PVD i CVD na podłożu wykonanym ze stali austenitycznej. Zaproponowano użycie stali austenitycznej, wykorzystywanej w przemyśle, ze względu na wysoką odporność na korozję oraz dobre własności plastyczne i wytrzymałościowe. Poprawa mechanicznych i użytkowych właściwości przeciwzużyciowych stali austenitycznej obejmowała modyfikację powierzchni poprzez nanoszenie dwuwarstwowych powłok. Wewnętrzna, twarda warstwa azotkowa w celu zapewnienia odpowiedniej twardości i wytrzymałości, natomiast zewnętrzna warstwa niskotarciowa miała na celu poprawę właściwości tribologicznych. Badania i analizy przeprowadzone w ramach opracowanych zestawów powłok, potwierdziły trafność przyjętej tezy, jednocześnie dostarczając podstaw do dalszych rozważań w dziedzinie inżynierii powierzchni.

Cel i Teza pracy

W trzecim rozdziale rozprawy doktorskiej, zatytułowanym 'Geneza, teza, cel i zakres pracy własnej', autorka omawia genezę swojej pracy naukowej. Następnie formułuje tezę pracy, która opiera się zarówno na przeglądzie dostępnej literatury, jak i wstępnych wynikach własnych badań.

„Wymagane cechy użytkowe elementów wytworzonych ze stali austenitycznej są efektem prawidłowego ukształtowania struktury, własności mechanicznych i trybologicznych

dwuwarstwowych powłok, składających się z twardej warstwy azotkowej oraz warstwy niskotarciowej z uwzględnieniem optymalizacji parametrów procesu ich wytwarzania techniką fizycznego i/lub chemicznego osadzania z fazy gazowej.” W tym kontekście autorka wyznacza główny cel swojej pracy oraz przedstawia plan działania, którym zamierza osiągnąć odpowiedzi na istotne pytania badawcze w interesującej ją dziedzinie. „*Celem pracy było opracowanie metodologii wytwarzania dwuwarstwowych powłok, składających się z twardej warstwy azotkowej AlCrN oraz cienkiej warstwy niskotarciowej (CrCN, MoS₂, DLC:Ti, DLC:Si, TiC) z wykorzystaniem zmodyfikowanych technik fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej na podłożu ze stali austenitycznej, jak również zbadanie ich struktury, własności mechanicznych i trybologicznych oraz ocena wpływu zastosowanej warstwy niskotarciowej na cechy użytkowe dwuwarstwowego systemu powłok.*”

Aby potwierdzić postawioną tezę oraz ustalić zależności między strukturą a właściwościami mechanicznymi wytworzonych powłok, a także ich odpornością na zużycie trybologiczne, zaplanowano ciąg badań. Zakładał on (-) przygotowanie dwuwarstwowych powłok, składających się z warstwy twardej azotkowej AlCrN oraz cienkiej warstwy niskotarciowej (CrCN, MoS₂, DLC:Ti, DLC:Si, TiC), a następnie (-) przeprowadzenie dogłębnej charakteryzacji, obejmującej badania strukturalne i właściwości materiału. Zakres podjętych działań w ramach pracy doktorskiej jest przejrzysto przedstawiony w formie schematu, precyzyjnie ukazującego zarówno aspekty teoretyczne, jak i rozbudowaną praktyczną część badań.

Część badawcza rozprawy prezentuje się jako solidna praca naukowa. Przyjęty plan badań ukazuje staranność doktorantki zarówno w planowaniu eksperymentów, doborze metodyki badawczej, jak i w ostrożnej oraz krytycznej analizie otrzymanych wyników badań.

Wstępne etapy badań obejmowały przygotowanie zestawu próbek ze stali austenitycznej X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571), w postaci cylindrów, pokrytych systemem powłok składającym się z warstwy azotkowej AlCrN oraz jednej z wybranych powłok niskotarciowych (CrCN, MoS₂, DLC:Ti, DLC:Si, TiC). W celu poprawy przyczepności powłok do materiału podłoża, naniesiono też cienką warstwę pośrednią na bazie chromu przed pokryciem warstwą właściwą. Do syntezy warstw zastosowano metody PVD takie jak rozpylanie magnetronowe oraz metodę łukową z wykorzystaniem technologii LARC oraz metodę CVD wspomagana plazmą.

Część doświadczalna rozprawy doktorskiej obejmuje:

- Badania właściwości mechanicznych i trybologicznych powłok, gdzie zaprezentowane są wyniki twardości, przyczepności i odporności na zużycie ścierne
- Badania strukturalne, skład chemiczny i fazowy powłok.

W tej części pracy wyniki otrzymanych badań przeszły przez szereg dogłębnych analiz, które zostały szczegółowo omówione przez autorkę. Decydując się na wykorzystanie zaawansowanych technik charakteryzacji materiału, autorka poddała wszystkie próbki badaniom topografii i chropowatości powierzchni przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM). Elektronowy mikroskop skaningowy wykorzystany został do badania struktury przekrojów poprzecznych warstw oraz topografii powierzchni. W celu dokładnego określenia składu chemicznego zastosowano metodę mikroanalizy rentgenowskiej z wykorzystaniem detektora z dyspersją energii EDS. Do składu chemicznego powłok oraz określenia rodzaju wiązań chemicznych wykorzystana została spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim. Dodatkowo, przeprowadzono badania składu fazowego za

pomocą dyfrakcji rentgenowskiej w geometrii stałego kąta padania oraz spektroskopii Ramana. Bardziej precyzyjne i szczegółowe analizy strukturalne zostały przeprowadzone przy użyciu wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu transmisyjnego. Metoda zarysowania została zastosowana do wyznaczenia adhezji powłok do podłoża. W zakresie badań mechanicznych wykonano badania pomiaru twardości oraz odporności na zużycie przez ścieranie. Wszystkie uzyskane wyniki zostały przedstawione w formie tabel, wykresów oraz rysunków. Analiza wyników badań jest konsekwentna, klarowna i oparta na świadomej ocenie właściwości materiału w świetle zastosowanych technik badawczych. W swoim podsumowaniu Pani Agnieszka Paradecka-Hrapkowicz ponownie przywołuje cel pracy, a także syntetycznie podkreśla kluczowe wnioski z badań, przedstawione poniżej:

1. *„Udowodniono postawioną tezę pracy doktorskiej wykazując, że wymagane cechy użytkowe elementów wytworzonych ze stali austenitycznej są efektem prawidłowego ukształtowania struktury, własności mechanicznych i trybologicznych dwuwarstwowych powłok, składających się z twardej warstwy azotkowej oraz warstwy niskotarciowej z uwzględnieniem optymalizacji parametrów procesu ich wytwarzania techniką fizycznego i/lub chemicznego osadzania z fazy gazowej.*
2. *Badane powłoki wykazują dobrą przyczepność do podłoża ze stali austenitycznej X6CrNiMoTi17-12-2, o której decyduje między innymi odpowiednie ukształtowanie strefy przejściowej pomiędzy powłoką a materiałem podłoża. Wartość siły obciążenia krytycznego LC2 charakterystyczna dla pierwszych uszkodzeń adhezyjnych zawiera się w przedziale 12,5÷19,3 N, natomiast wartość siły obciążenia krytycznego LC3 reprezentatywna dla całkowitej delaminacji powłoki występuje się w przedziale 32,7 – 39,8 N w zależności od rodzaju powłoki.*
3. *Najwyższą odporność na zużycie ścierne wykazują powłoki AlCrN/DLC:Si oraz AlCrN/Ti|C, dla których wartość współczynnika tarcia μ wynosi odpowiednio 0,14 i 0,18. Wykonana, po przeprowadzonym teście odporności na zużycie ścierne metodą ball – on – disc, analiza ubytku masy, jak również pomiary szerokości śladu wytarcia potwierdziły ich wysokie własności trybologiczne wśród badanych pokryć. W przypadku żadnej z nich nie nastąpiło całkowite ich przetarcie po osiągnięciu założonego podczas testu dystansu.*
4. *Wytworzone powłoki wykazują warstwową budowę, składającą się z warstwy adhezyjnej CrN, twardej warstwy AlCrN, warstwy adhezyjnej CrN lub TiN oraz odpowiedniej warstwy niskotarciowej (CrCN, MoS₂, DLC:Ti, DLC:Si, TiC). Cechują się zwartą budową, a kolejne warstwy ściśle przylegają zarówno do podłoża jak i wzajemnie do siebie. Warstwy adhezyjne, jak również twarda warstwa azotkowa AlCrN wykazują strukturę nanokrystaliczną o budowie kolumnowej. Natomiast w przypadku warstw niskotarciowych – CrCN i TiC charakteryzują się strukturą nanokrystaliczną, z kolei – DLC:Si, DLC:Ti oraz MoS₂ strukturą amorficzną.*
5. *Otrzymane wyniki badań własności mechanicznych i trybologicznych powłok wytworzonych na relatywnie miękkim podłożu ze stali austenitycznej wskazują na zasadność prób poszukiwań nowych rozwiązań w obszarze inżynierii powierzchni dotyczących powłok przeciwzużyciowych wytwarzanych metodami próżniowymi. „*

Reasumując podjęte zagadnienie uznaje za ciekawe, szczegółowo opisane i w wysokim stopniu udokumentowane zarówno teoretycznie jak i praktycznie

4. Uwagi końcowe

Doceniając wysiłek badawczy Doktorantki oraz szerokie spektrum jego własnych wyników badawczych oczekiwałabym jednak odniesienia się do następujących kwestii:

- Zbyt mało informacji dotyczących parametrów procesów syntezy warstw, (-) Jakie były materiały użyte do wykonania katod w realizowanych procesach PVD, (-) Jaka była geometria montażu podłoża w odniesieniu do źródła, (-) Proszę doprecyzować określenie terminu "temperatura procesu" – informacja ta znajduje się w tabeli 4 na stronie 38, w jaki sposób została wyznaczona. (-) Jaka metoda została zastosowana do osadzenia warstw adhezyjnych (TiN, CrN)?
- W jakim celu zostały zamieszczone rysunki od 26-30. Przekroje poprzeczne powłok przy takim powiększeniu i ostrości w moim przekonaniu mało wnoszą do pracy.
- „Badane powłoki AlCrN/warstwa niskotarciowa wykazują zróżnicowaną, lecz typową morfologię charakterystyczną dla powierzchni pokryć wytwarzanych metodami próżniowymi, na których zaobserwowano pojedyncze sferyczne cząstki...” – o jakie typowe sferyczne cząstki chodzi ?
- Rysunki 31-37 zawierające topografie (AFM) i histogramy są nieczytelne. Zbyt mała czcionka uniemożliwia jakąkolwiek interpretację własną. Poza tym otrzymane histogramy rozkładu różnic wysokości oraz w tym samym pomiarze zmierzona chropowatość chyba ze sobą średnio korelują. Uważam, że należałoby się jeszcze raz przyjrzeć tym wynikom i trochę inaczej je opracować.
Dołączona topografia SEM Rys 34d- należałoby się lepiej zapoznać z tą strukturą czy faktycznie odpowiada strukturze kalafiorowej.
- powłoka AlCrN – jest strukturą wielowarstwową. Tak wynika z badań strukturalnych zaprezentowanych w końcowej części pracy (np. rys 43,44, 53...). Brakowało mi tej informacji na początku części eksperymentalnej.
- Analiza warstwy adhezyjnej (CrN i TiN) - zwracam uwagę na ich zróżnicowane i znaczne grubości. Z opisu wynika, że jest to warstwa, której głównym celem jest poprawa adhezji pomiędzy warstwami głównymi a podłożem. Niemniej jednak, jak pokazują wyniki, jest ona dwukrotnie grubsza od warstwy przeciwzuzyciowej. Czy nie powinna być ona traktowana jako jeden z głównych składników konstrukcji? Grubość wynosząca 600 nm zdaje się być istotna, a jej ewentualne właściwości mogą mieć istotny wpływ na ogólną funkcjonalność powłoki. Warto rozważyć jej rolę jako potencjalnie kluczowego elementu w kontekście właściwości ostatecznej konstrukcji.
- Omówienie wyników rozpoczyna się od analizy twardości, a pierwsze pytanie, które się nasuwa, dotyczy relacji między twardością a grubościami poszczególnych warstw. Mimo podanej informacji o zastosowaniu zasady głębokości wniknięcia penetratora nie przekraczającej 10%, brakuje szczegółów dotyczących samego procesu pomiarowego. Warto więc precyzyjnie opisać, jak dokładnie zostały uzyskane te wyniki, a zwłaszcza jakie były zagłębienia dla każdego z badanych zestawów. Dodatkowo, istotne jest umieszczenie informacji o grubości poszczególnych warstw na wstępie rozprawy, aby czytelnik miał od razu pełny kontekst analizy. Chociaż te informacje znajdują się w pracy, to dopiero w rozdziale z badaniami strukturalnymi, co może wprowadzać pewne utrudnienia w zrozumieniu wyników. Również warto uwzględnić porównanie uzyskanych twardości z danymi literaturowymi, co pozwoliłoby lepiej ocenić ich istotność w kontekście dziedziny naukowej.

Autorka nie ustrzegła się również pewnych drobnych usterek o charakterze redakcyjnym. Nie mają one jednak istotnego wpływu na jakość rozprawy i ocenę końcową. Przykładowo:

- Zbyt mała czcionka na rysunkach uniemożliwiająca odczytanie potrzebnych do własnych przemyśleń danych – mowa tu głównie o rysunkach z wyników AFM, niektórych STEM oraz wykresów XPS; xrd .
- Błędne podpisanie tabeli 13
- Powtórki wyrazowe (np. s 48 linijka 9)

Przedstawione uwagi należy rozumieć nie jako zarzuty do pracy, ale wskazanie kierunków dla dalszego udoskonalania warsztatu pisarskiego i edytorskiego.

5. Podsumowanie

Konkludując moja ocenę stwierdzam że Doktorantka w sposób wzbudzający zainteresowanie z teoretycznego jak również z utylitarne punktu widzenia rozwiązała postawiony problem i osiągnęła założony cel. Sformułowała szereg wniosków o znaczeniu zarówno fundamentalnym jak i aplikacyjnym. Zweryfikowała także pozytywnie tezę badań w uzasadnieniu dowodząc że w określonych warunkach zwiększenie odporności na zużycie ściernie elementów wykonanych ze stali austenitycznej można uzyskać stosując odpowiednie modyfikacje prowadzące do kształtowania własności fizykochemicznych jej powierzchni. Wykorzystanie metod fizycznego i/lub chemicznego osadzania z fazy gazowej pozwala na wytwarzanie wielowarstwowych powłok o pożądanej strukturze, zwiększających trwałość pokrytych nimi elementów oraz umożliwiających pracę w warunkach tarcia suchego.

Przedstawiona rozprawa napisana jest w sposób przejrzysty i zrozumiały, charakteryzując się swobodną wypowiedzią oraz skupieniem na istocie problemu badawczego. W mojej ocenie, zakres przeprowadzonych badań jest obszerny, co świadczy o znaczącym wysiłku włożonym w ich realizację. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi przekonujący dowód na kompetencje naukowe, oczekiwanych od doktora nauk technicznych

Stwierdzam zatem że praca doktorska mgr inż. Agnieszki Paradeckiej – Hrapkowicz pt.: "Charakterystyka struktury i własności powłok przeciwwzrostowych wytworzonych na podłożu ze stali austenitycznej" jednoznacznie spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuje o jej dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowej Politechniki Śląskiej.

Katarzyna Kowalska-Lanyer