

dr hab. inż. Marzanna KSIĄŻEK, prof. nadzw.
Instytut Odlewnictwa
ul. Zakopiańska 73
30-418 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Zawadzkiej pt. „Powłoki ochronne na grafitowych krystalizatorach dla przemysłu metali nieżelaznych”

1. Uwagi ogólne

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy zagadnień inżynierii powierzchni związanych z wytworzeniem powłok o szczególnych właściwościach użytkowych, przedłużających żywotność grafitowych krystalizatorów, stosowanych do odlewania półciąglego stopów miedzi: brązów cynowych i mosiądzów wysokoniklowych, co w konsekwencji umożliwi ich lepsze dostosowanie do pracy w trudnych warunkach eksploatacyjnych.

Tematyka ta jest ważna i dobrze wpisuje się w nurt aktualnych badań w dziedzinie inżynierii powierzchni w zakresie wytwarzania nowych rozwiązań materiałowo-technologicznych, zwiększających trwałość narzędzi i części maszyn dla przemysłu. Aby przedłużyć żywotność narzędzi i czas ich pracy, a tym samym ograniczyć przestoje związane z ich wymianą w procesie odlewania stopów miedzi, Autor zaproponował zastosowanie powłoki ochronnej ceramicznej: Al_2O_3 i $Zr_2O_3-Y_2O_3$ oraz diamentopodobnej: DLC i Zr-DLC, wytworzonej technikami natrysku termicznego i cechującej się wysoką przewodnością cieplną, brakiem zwilżalności przez ciekły metal, minimalną chropowatością oraz niewielką grubością. Warto zaznaczyć, że spełnienie wymaganych oczekiwań w zakresie funkcjonalności aplikacyjnej powłoki diamentopodobnej DLC i Me-DLC nałożonej na podłoże grafitowe, wymagało połączenia metod odpowiednio CVD i PVD z technologią plazmową. Natomiast w przypadku powłok ceramicznych na bazie tlenków nanoszonych tylko natryskiem plazmowym - modyfikacji składu chemicznego powłok. Do charakterystyki struktury wytworzonych powłok zastosowano mikroskopię świetlną, skaningową i transmisyjną, badanie składu chemicznego metodą EDS oraz badania dyfrakcyjne. Weryfikację obecności powłoki DLC i Me-DLC dokonano metodą spektrometrii Ramana i rentgenowskiej analizy fazowej zarówno dla powłok nanoszonych bezpośrednio na podłoże grafitowe jak i z zastosowaniem międzywarstwy wolframowej. Ponadto przeprowadzono badania mikrotwardości powłok, zwilżalności powłok przez ciekłą miedź oraz laboratoryjne testy eksploatacyjne odlewania brązu cynowego w krystalizatorach z powłokami ochronnymi. Stosując nowoczesne, wysoko zaawansowane techniki badawcze, mgr inż. Paulina Zawadzka wykazała się umiejętnością ich praktycznego wykorzystania do charakteryzowania badanych układów powłokowych i uzyskania informacji umożliwiających osiągnięcie celu pracy.

Z tego względu zaprojektowane badania i cel pracy doskonale wpisują się w bieżące zadania krajowych trendów rozwoju technologicznego w obszarze inżynierii powierzchni, obejmującej nowe typy powłok oraz nowe technologie ich nanoszenia. Wyniki rozprawy oprócz istotnej wartości poznawczej posiadają aspekt praktyczny i umożliwiają wybór najkorzystniejszego rozwiązania materiałowo-technologicznego dla ochrony powierzchni roboczej przemysłowych krystalizatorów grafitowych w procesie odlewania stopów miedzi.

Rozprawa składa się z wprowadzenia, części przedstawiającej stan zagadnienia, części opisującej metodologię przeprowadzonych eksperymentów, wyników badań i wniosków.

Po przedstawieniu we wprowadzeniu ogólnego zarysu problematyki i obszaru koncentracji badań, Autorka rozprawy dokonała przeglądu literatury, omawiając zagadnienia związane z technikami wytwarzania powłok opartych na technologiach plazmowych: konwencjonalny natrysk plazmowy, wspomaganie plazmowe metod fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz technologie hybrydowe inżynierii powierzchni, oraz przeprowadziła analizę materiałów powłokowych typu: powłoka diamentowa, powłoka diamentopodobna, powłoka TBC i węgiel szklisty pod kątem ich właściwości chemicznych, fizyko-mechanicznych i użytkowych. Warto podkreślić, że Doktorantka wnikliwie przedstawiła powłoki ochronne stosowane w przemyśle metali nieżelaznych zarówno na narzędzia i części maszyn do obróbki metali nieżelaznych jak i na elementy konstrukcyjne wytwarzane ze stopów tytanu, aluminium i magnezu. W następnej kolejności sformułowano cel i tezę pracy. Celem pracy był przede wszystkim dobór składu chemicznego powłok i wybór powłoki najkorzystniejszej pod względem dobrej przyczepności do grafitowego podłoża, szczelności i odporności na degradujące oddziaływanie temperatury oraz ingerencję ciekłego metalu. Tezą pracy było stwierdzenie, że wybrana na podstawie badań i testów eksploatacyjnych powłoka, wytworzona jedną z plazmowych metod inżynierii powierzchni, poprzez pokrycie roboczej powierzchni krystalizatora przedłuży jego żywotność i zapobiegnie wnikaniu ciekłego metalu do struktury powłoki. Cel i zakres opracowanej pracy w pełni spełniają wymagania stawiane badaniom, będących podstawą rozpraw. Dalsza część pracy zawiera wyniki uzyskane w toku realizacji badań poprzedzone precyzyjnie przedstawioną metodologią badań.

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa stanowi metodycznie zaplanowane opracowanie naukowe, poczynszyszy od zdefiniowania problemu naukowego, w ściśle określonym obszarze badawczym, poprzez właściwy dobór metodyki badawczej, następnie wykonanie zaplanowanych badań eksperymentalnych, ich chronologiczną prezentację kończącą się dyskusją i ostateczne przedstawienie wniosków.

Badania zostały przeprowadzone na układach typu: (1) *powłoka Al_2O_3 /podłoże grafitowe, powłoka $ZrO_2-Y_2O_3$ /podłoże grafitowe*, w których powłoki nakładano techniką natrysku plazmowego, stosując dodatek grafitu lub zewnętrzną warstwę węgla szklistego, (2) *powłoka $Me(Zr,W)$ -DLC/podłoże grafitowe i powłoka $Me(Zr,W)$ -DLC/W/podłoże grafitowe*, w których powłoki nakładano wspomaganymi plazmowo technologiami fizycznego osadzania z fazy gazowej i (3) *powłoka DLC/podłoże grafitowe i powłoka DLC/W/podłoże grafitowe*, w których powłoki nakładano wspomaganą plazmowo metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Na podstawie kompleksowych badań w/w układów powłokowych dokonana została weryfikacja eksploatacyjna wytworzonych powłok, która umożliwiła wybór konkretnego rozwiązania materiałowego w procesie odlewania stopów miedzi.

W części I rozprawy – Stan zagadnienia, Autorka po krótkim **Wprowadzeniu** dokonała przeglądu literatury związanego z charakterystyką metod nakładania powłok i ich właściwości. W tej części pracy zasługuje na uwagę trafnie dobrana i aktualnie powołana literatura. Natomiast występuje często błąd edytorski związany z umieszczeniem kropki przed /lub po podaniu odniesienia literaturowego na końcu zdania. Ponadto w rozdziale tym podano zależność pomiędzy zwilżalnością powierzchni materiału, a wartością granicznego kąta zwilżania z błędem. Z całkowitym zwilżaniem mamy do czynienia wówczas, gdy kąt zwilżania jest równy lub bliski zero, a nie jak podano w Tab. 2.2. dla $\Theta=0^\circ$ - układ o

całkowitym braku zwilżalności. Omówiono wnikliwie techniki nakładania powłok, w szczególności wspomaganym plazmowo metod fizycznego i chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz nowoczesne techniki badania ich składu fazowego oraz struktury wiązań na podstawie analizy intensywności widm Ramana. Ponadto zaprezentowano szczegółowo właściwości użytkowe powłok ochronnych stosowanych w przemyśle metali nieżelaznych, w szczególności dla stopów tytanu, aluminium, magnezu i mosiądzu.

W rozdziale 4 – Badania doświadczalne - zaczęto od szczegółowego schematu badań, znacząco ułatwiającego lekturę pracy. Przedstawiono metodologię zamierzonych do przeprowadzenia badań dla układów powłokowych typu: *powłoki ceramiczne* $ZrO_2-Y_2O_3$ i Al_2O_3 wzbogacone grafitem lub nałożeniem zewnętrznej warstwy węgla szklanego/*podłoże grafitowe* oraz powłoki DLC i Me-DLC osadzone bezpośrednio na podłożu grafitowym lub z zastosowaniem międzywarstwy wolframowej. Szczegółowo opisano i zilustrowano sposób wytworzenia powłok ceramicznych i diamentopodobnych. Zaprezentowano tok postępowania z podłożem grafitowym, poprzedzający proces nanoszenia powłok. Przedstawiono techniki badawcze zastosowane do oceny struktury, budowy fazowej i właściwości naniesionych powłok – mikroskopię świetlną, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, spektroskopię Ramana, badania rentgenograficzne, badania zwilżalności powłok przez ciekłą miedź, pomiary mikrotwardości oraz testy eksploatacyjne odlewania brązu cynowego w krystalizatorach z powłokami ochronnymi. Część badawcza pracy zyskałaby zapewne na wartości, gdyby Autorka zaplanowała badania zwilżalności grafitu z powłokami ochronnymi przez ciekły brąz B8. Takie dane byłyby w pełni uzasadnione zwłaszcza, że w pracy wykonano laboratoryjne testy eksploatacyjne odlewania brązu B8 w krystalizatorach grafitowych z powłokami ochronnymi.

W rozdziale 5 i 6 – Wyniki badań i Dyskusja wyników - przedstawiono wyniki badań prac doświadczalnych i ich interpretację, która obejmowała poszczególne rozdziały uwzględniające rodzaj i sposób nanoszenia powłok ochronnych.

W podrozdziale 5.1 - Doktorantka przeprowadziła weryfikację obecności powłoki DLC metodą spektroskopii Ramana i rentgenowskiej analizy fazowej w powłokach osadzanych zarówno bezpośrednio na podłożu grafitowym (metodą odparowania łukiem elektrycznym z zastosowaniem katody cyrkonowej i wolframowej oraz wspomaganą plazmowo metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej) jak i w powłokach osadzanych na podłożu grafitowym z użyciem międzywarstwy wolframowej. Warto zaznaczyć, że powłoki diamentopodobne zostały uznane na podstawie analizy literaturowej przedmiotu za mające najlepsze właściwości ochronne dla krystalizatorów grafitowych, z uwagi na ich wysoką przewodność cieplną, zwartość i niezwilżalność przez ciekłą miedź i jej stopy. Niestety próby naniesienia powłok DLC bezpośrednio na podłożu grafitowym pomimo stosowania różnych konfiguracji parametrów procesowych zakończyły się niepowodzeniem (nie zaobserwowano widma charakterystycznego dla powłoki DLC). Dopiero wytworzenie powłok Me-DLC i DLC odpowiednio techniką odparowania łukiem elektrycznym (AEPVD) i wspomaganym plazmowo chemicznym osadzaniem z fazy gazowej (PACVD) z zastosowaniem międzywarstwy naniesionej techniką odparowania wiązki elektronów, dało pozytywne wyniki w postaci wytworzenia powłoki DLC. Wyniki uzyskane metodą spektroskopii Ramana przedstawiono w sposób przejrzysty, chociaż Doktorantka nie ustrzegła się błędu, analizując dyfraktogram powłoki otrzymanej metodą AEPVD z zastosowaniem katody wolframowej zamiast podania fazy wolframowej / którą zidentyfikowała na podstawie badań/ podała fazę cyrkonową.

W podrozdziale 5.2 - Autorka zaprezentowała wyniki badań mikrostruktury powłok ceramicznych i diamentopodobnych technikami mikroskopii świetlnej, skaningowej i transmisyjnej. Zamieszczone wyniki badań mikrostrukturalnych powłok wskazują na dużą biegłość Doktorantki w dziedzinie badań strukturalnych. Wyniki tej części pracy wskazują jednoznacznie na duży potencjał zastosowanej metody PACVD oraz AEPVD do wytworzenia powłok typu DLC i Me-DLC o najlepszych właściwościach do ochrony krystalizatorów grafitowych. Analizując ten rezultat Autorka wskazała, że w układzie powłokowy typu *Zr-DLC/W/grafit*, powłoka Zr-DLC charakteryzuje się zwartą, krystaliczną i nonometryczną mikrostrukturą, co zapewnia skuteczną ochronę krystalizatorów. Natomiast w przypadku powłok ceramicznych nakładanych natryskiem plazmowym, Autorka wskazuje jedynie na korzystne cechy budowy strukturalnej i właściwości użytkowe w układzie typu *węgiel szklisty/Al₂O₃/podłoże grafitowe*.

W podrozdziale 5.3 i 5.4 - Autorka zaprezentowała wyniki badań dotyczące zwilżalności powłok ochronnych naniesionych na podłoże grafitowe przez ciekłą miedź oraz wyniki pomiarów mikrotwardości. Ciekła miedź nie zwilża podłoża grafitowego, ponieważ składniki nie reagują ze sobą i nie rozpuszczają się wzajemnie – wartość kąta zwilżania $>90^\circ$. Ustalono, że powłoki na bazie tlenków pokryte węglem szklistym na podłożu grafitowym wykazują wysoką wartość kąta zwilżania. Niską zwilżalność przez ciekłą miedź również wykazał układ typu *Zr-DLC/W/grafit*. Natomiast zaskakująca jest dobra zwilżalność przez ciekłą miedź podłoża grafitowego z naniesioną warstwą typu DLC. Autorka słusznie tłumaczy ten fakt niejednorodnym naniesieniem powłoki DLC na międzywarstwę wolframową i związaną z tym wysoką zwilżalnością przez ciekłą miedź powierzchni pokrytej warstwą wolframową. Niestety nie podjęto próby wyjaśnienia zwilżalności podłoża grafitowego z powłokami przez ciekły brąz. Dla rzeczywistych warunków zwilżania faz w procesach technologii materiałowych należy brać pod uwagę działanie składników fazy ciekłej, polegające na obniżeniu napięcia powierzchniowego na styku ciecz-gaz (σ_{LV}) przez jeden lub kilka pierwiastków, które gromadzą się w warstwie powierzchniowej, bądź też wystąpienie reakcji chemicznej pomiędzy fazą stałą i ciekłą, której skutkiem może być: zmiana składu chemicznego faz (szczególnie fazy ciekłej) w obszarze ich powierzchni styku, oraz zmiana charakteru powierzchni fazy stałej przez produkty reakcji, a w konsekwencji zmiana wartości napięć powierzchniowych na styku ciało stałe-gaz (σ_{SV}) oraz ciało stałe-ciecz (σ_{SL}).

Pomiary mikrotwardości powłok Al₂O₃ wykazały wyższy poziom w stosunku do powłok ZrO₂-Y₂O₃ nanoszonych natryskiem plazmowym. Również powłoka hybrydowa Zr-DLC/W charakteryzowała się wysoką mikrotwardością z uwagi na obecność twardych faz węgla cyrkonu. Wydaje się, że powłoki wyróżniające się wysoką twardością winny gwarantować dużą odporność na zużycie. Jednak znacząca jest również budowa i skład fazowy, sztywność układu *powłoka/podłoże* oraz właściwości ślizgowe powłoki.

W podrozdziale 5.5 – przedstawiono wyniki testów eksploatacyjnych, polegających na przelewaniu brązu cynowego przez krystalizator bez i z powłokami ochronnymi: ceramicznymi i diamentopodobnymi. Ta część pracy związana jest z potencjalnym obszarem zastosowań badanych w ramach pracy powłok. W przypadku powłok ceramicznych nieznacznej degradacji uległy po procesie odlewania powłoki z zewnętrzną warstwą węgla szklistego. Natomiast bardzo pozytywne wyniki uzyskano dla powłoki typu Zr-DLC/W naniesionej na krystalizator grafitowy, proponując zastosowanie tej powłoki do konkretnych aplikacji przemysłowych.

Rozdział 7 – Wnioski - przedstawia końcowe wnioski pracy wysunięte na podstawie przeprowadzonych badań oraz dyskusji wyników. Ustalono, że powłoki Zr-DLC/W

natryskiwane technologia hybrydową EB-AE PVD oraz powłoki ceramiczne Al_2O_3 i $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ z zewnętrzną warstwą węgla szklanego nakładane natryskiem plazmowym, są najbardziej przydatne do ochrony krystalizatorów przemysłowych z uwagi na słabą zwilżalność przez ciekłą miedź, brak porowatości, wysoką mikrotwardość i przewodność cieplną. Dowiedziono, że wytworzenie powłok Me-DLC i DLC odpowiednio metodami AEPVD i PACVD na podłożu grafitowym jest możliwe po wcześniejszym osadzeniu na powierzchni grafitu pośredniej warstwy wolframowej.

3. Forma rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera 118 strony, łącznie z wykazem literatury obejmującym 141 pozycji. Rozprawa została napisana pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Marii Richert. Warto zaznaczyć, że praca była realizowana w ramach projektu INNOTECH-K2/IN2/9/188851/NCBiR. Nowe rozwiązania materiałowo-technologiczne zaproponowane w pracy mogą ograniczyć stopień degradacji przemysłowych krystalizatorów grafitowych w przemyśle metali nieżelaznych.

Struktura rozprawy jest przejrzysta i jest podzielona na 7 rozdziałów oraz bibliografię. Treść poszczególnych rozdziałów i podrozdziałów w pełni odpowiada ich tytułom. Podział rozprawy, zaproponowany przez Doktorantkę, należy uznać za prawidłowy. Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana poprawnym językiem z użyciem prawidłowej terminologii i została wydana na dobrym poziomie edycyjnym. Zamieszczone rysunki, tabele i wykresy dobrze ilustrują treść i opis wyników badań.

4. Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Zawadzkiej pt. „Powłoki ochronne na grafitowych krystalizatorach dla przemysłu metali nieżelaznych” przygotowanej pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Marii Richert, stwierdzam, że rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego o aktualnej tematyce z obszaru dziedziny nauki inżynierii materiałowej.

Autor rozprawy udowodnił, że posiada umiejętność zaprojektowania badań i wykonania zawansowanych eksperymentów z użyciem nowoczesnej aparatury oraz przeprowadzenia dojrzałej dyskusji otrzymanych wyników i sformułowania prawidłowych wniosków. W moim przekonaniu mgr inż. Paulina Zawadzka osiągnęła zamierzony cel badań i przedstawiła nowe interesujące dane na temat procesów projektowania powłok oraz technologii ich wytwarzania, a także technik badania ich właściwości, wzbogacając wiedzę naukową w zakresie obejmującym tematykę rozprawy.

W mojej opinii wymieniona rozprawa doktorska w pełni spełnia wymaganiom zawartym w ustawie o stopniach i tytule naukowym (Dz. U. Nr 65 z dnia 14 marca 2003 roku, art. 13.1 z późniejszymi zmianami) i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Zawadzkiej do obrony przedłożonej rozprawy doktorskiej przed Radą Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej. Ponadto biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy pracy doktorskiej oraz jej istotny wkład dla rozwoju inżynierii powierzchni wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Zawadzkiej.