

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
Mgr inż. Oskara Moraczyńskiego
Absolwenta Politechniki Częstochowskiej z 2017r.

pt.

POWŁOKI AISI - ROLA TLENU JAKO GAZU REAKTYWNEGO
W KSZTAŁTOWANIU CECH POWŁOK
W PROCESIE PVD MAGNETRONOWEGO ROZPYLANIA

Recenzję opracowałem na zlecenie Prodziekana ds. nauki Wydziału Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej P. dr hab. inż. Rafała Prusaka z dnia 2 lutego 2025r.

Podstawę do formułowania opinii stanowił egzemplarz pracy doktorskiej Kandydata.

Kandydat uzyskał tytuł mgr inżyniera 20 lipca 2017 r. na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałowych Politechniki Częstochowskiej na kierunku Inżynieria Materiałowa ze specjalnością materiały metaliczne i ceramiczne. Wcześniej nie ubiegał się o nadanie stopnia doktora nauk technicznych. Studia doktoranckie rozpoczął w 2017r. i podczas studiów odbył 3 staże naukowe: w Politechnice Łódzkiej od 4 lutego do 1 marca 2019r., w Politechnice Rzeszowskiej od 21 listopada do 23 grudnia 2019r., a następnie w Instytucie Lotnictwa Sieci Badawczej Łukasiewicz w Warszawie od 17 sierpnia do 11 września 2020r. Od 1 stycznia w 2021r. do 31 października 2022r. był zatrudniony w Katedrze Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów jako samodzielny referent ds. inżynieryjno-technicznych, a od 1 lutego 2023 roku do dzisiaj w firmie Caterpillar Poland W Sosnowcu, będącej filią amerykańskiej firmy Caterpillar Corp. - światowego potentata w obszarze maszyn budowlanych. Na swoim stanowisku pracy inżyniera procesu ds. badań nieniszczących i dozoru technicznego zajmuje się samodzielnie kontrolą złącz spawanych z

wykorzystaniem wdrożonej przez siebie aplikacji Weld Sequencer, zapewniającej bezodpadową produkcję złączy spawanych, która już znalazła kolejnego odbiorcę w filii firmy Caterpillar w Anglii.

Rozprawa o objętości 136 stron składa się z 5 rozdziałów zawierających obszerną bibliografię obejmującą 172 pozycje literaturowe, z których blisko połowa dotyczy ostatnich 10 lat, 177 rysunków, 34 tabele oraz 2 załączniki o objętości 15 stron z opisem procesów próbnych i 7 kartami z wzorcowej bazy danych dyfraktometrycznych ICDD-PDF4.

Rozdział I dotyczy badań literaturowych na temat licznych metod i technik osadzania powłok oraz właściwości powłok AlSi osadzanych różnymi metodami PVD.

Rozdział II zawiera Cel pracy, tj. określenie wpływu obecności tlenu w atmosferze Ar podczas osadzania powłok AlSi metodą rozpylania magnetronowego targetów z siluminów podeutektycznych i okołoeutektycznych. Założeniem prowadzącym do postawionego celu, czyli TEZĄ pracy, było przyjęcie, że zwiększenie właściwości użytkowych powłok AlSi można osiągnąć poprzez dyspersyjne rozproszenie tlenków aluminium w powłoce w wyniku reaktywnego rozpylania magnetronowego w atmosferze Ar wzbogaconej w domieszkę tlenu.

Rozdział III zawiera zakres prac badawczych do wykonania w czasie 5 kolejnych etapów, tj.:

- przegląd literatury i przeprowadzenie badań wstępnych;
- wytworzenie targetów w postaci odlewów kokilowych z dwóch siluminów: podeutektycznego i okołoeutektycznego o zawartościach 7 i 11 %mas. Si o średnicy 100 mm i grubości 10 mm, oraz wytworzenie czterech różnych powłok o następujących składach: AlSi7, AlSi7/O, AlSi11 oraz AlSi11/O poprzez rozpylanie magnetronowe wytworzonych targetów;
- przeprowadzenie badań nieniszczących, w tym określenie morfologii powierzchni przy wykorzystaniu mikroskopii sił atomowych AFM oraz zbadanie cech mikrostruktury tych powłok metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej RAS;
- przeprowadzenie badań niszczących, w tym: zbadanie powłok z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM oraz mikroskopu świetlnego OM, a także adhezji powłok przy pomocy mikro-scratch testera; zbadanie twardości powłok metodą indentacyjną, właściwości użytkowych jak właściwości tribologiczne, odporność na

zmęczenie cieplne, trwałość powłok przy podwyższonych temperaturach (480°C i 600°C) oraz odporność na udary mechaniczne.

- podsumowanie wyników badań: znaczna część badań została wykonana przez kandydata w Politechnice Częstochowskiej na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałowych. Dwa rodzaje targetów (AlSi7 oraz AlSi11) a także 4 rodzaje powłok AlSi7, AlSi7/O, AlSi11 oraz AlSi11/O wytworzono w Instytucie Inżynierii Materiałowej na Wydziale Mechanicznym w Politechnice Łódzkiej; badanie powłok metodami RAS oraz wyznaczenie wartości naprężeń własnych w powłokach Kandydat wykonał podczas stażów naukowych na Politechnice Rzeszowskiej, w Instytucie Lotnictwa Sieci Badawczej Łukasiewicz w Warszawie oraz na Uniwersytecie Śląskim, a badania indentacyjne przy użyciu micro-scratch testera na Politechnice Wrocławskiej.

Rozdział IV. Materiał badawczy i metodyka badań

Obiektem badań były powłoki AlSi7, AlSi7/O, AlSi11 oraz AlSi11/O o grubości 7 µm osadzone na płaskich podłożach próbki ze stali ferrytycznej X2CrTi12 o wymiarach 12 x 12 mm oraz 12 x 35 mm i grubości 1,5 mm. Próbki poddano następującym badaniom:

- morfologii i analizie stereologicznej obrazów powierzchni przy pomocy SEM i AFM oraz profilografometru stykowego Homel Tester;
- analizie strukturalnej RAS w celu zbadania składu fazowego, parametrów sieci krystalicznej, wielkości krystalitów oraz tekstury powłok;
- reflektometrycznym XRR w celu zmierzenia kąta granicznego dla wnikania promieniowanie rentgenowskiego;
- SEM z wykorzystaniem przystawki EDS oraz OM do badań powierzchni i przekrojów powłok, ich składu chemicznego oraz dyfuzji wzajemnej atomów powłoki i podłoża;
- twardości indentacyjnej, modułu Younga, adhezji powłok do podłoża oraz odporności na zarysowanie przy pomocy nanoindentera NHT2 wyposażonego we wgłębnik Olivera-Pfarra;
- odporności na ścieranie przy pomocy tribometru T-01M oraz kulotestera;
- odporności na zmęczenie cieplne w zakresie temperatur 20°C-480°C oraz 20°C-600°C;
- odporności na wygrzewanie przy stałej temperaturze 480°C i 600°C a następnie obserwacji zglądów poprzecznych i badaniu składu chemicznego punktowo obraz liniowo przy pomocy SEM i EDS;
- odporności powłok na udary mechaniczne metodą piaskowania, a następnie obserwacji przekrojów w obszarze centralnym strefy erozji.

Rozdział V. Wyniki badań i ich analiza

W wyniku badań powierzchni powłok przy pomocy profilografometru stykowego, a także metodami AFM, SEM i XRR Kandydat stwierdził wyraźny wpływ składu chemicznego na chropowatość powierzchni próbek a mianowicie: ze wzrostem zawartości Si oraz domieszki atomów tlenu wartość parametru chropowatości R_a maleje od 22 nm do 10 nm. Powierzchnia powłok ma strukturę ziarnistą globularną, odzwierciedlającą słupową (włóknistą) strukturę na przekrojach powłok. Średnie stężenia Si w osadzonych powłokach były niższe niż w rozpylanych targetach, a zawartości atomów tlenu podawane były tylko w celach porównawczych. Obszar zmiany stężeń na granicy między powłoką a podłożem był bardzo wąski (ok. 1,2 μm), co potwierdziło adhezyjny charakter połączenia powłok z podłożem. W obszarze przejściowym nie zaobserwowano żadnych faz z układu równowagi Al-Fe. Powłoki charakteryzowały się bardzo równomierną grubością w zakresie 7,2 do 7,7 μm . Metodami RAS kandydat wykazał, że powłoki są zbudowane z nanokrystalitów o średniej wielkości 9,7-10,5 nm, niezależnie od obecności tlenu w składzie powłok. Rentgenowską metodą $\sin^2\psi$ udowodnił, że w powłokach występują naprężenia własne ściskające w zakresie od -40 MPa do -107 MPa, których wartość bezwzględna wzrastała z koncentracją Si i domieszką tlenu. Powłoki charakteryzowały się wyraźną teksturą - najsilniejszą posiadały powłoki AlSi7 i AlSi7/O. Np. powłoka AlSi7 posiadała charakterystyczną teksturę kubiczną: płaszczyzny sieciowe (2 2 0) były w przybliżeniu prostopadłe do osi [100], [010] i [001]. Twardość wynosiła od 252 H_{VIT} do 452 H_{VIT} , tj. kilkakrotnie większa niż w siluminach platerowanych lub wytwarzanych przez zanurzenie o podobnych składach chemicznych i zależała przede wszystkim od składu targetu i warunków wytwarzania (tj. atmosfery z czystego Ar bądź z domieszką O_2). Przy pomocy wglębnikowania Kandydat stwierdził, że właściwości plastyczne powłok wyraźnie zależą od takich samych parametrów, ale w odwrotnym kierunku: malały przy większych zawartościach Si i tlenu. Podobnie badania adhezji metodą rysy wykazały spadek wartości adhezji powłok do podłoża ze wzrostem zawartości Si i stężenia tlenu w atmosferze osadzania powłok. Odporność na zarysowanie powłok była ściśle skorygowana z wynikami badań metodą indentacji. Wzrost zawartości atomów tlenu w powłoce powodował wzrost ich kruchości, ale z drugiej strony powodował wzrost ich odporności na ścieranie podczas tarcia suchego. Testy odporności na zmęczenie od temperatury 20°C do temperatury 480°C oraz 600°C wykazały, że większe stężenie Si w powłoce oraz udział tlenu w atmosferze osadzania zmniejsza tę odporność. Zmęczenie cieplne powoduje także wzrost chropowatości powłok, natomiast nie powoduje procesów dyfuzyjnych przy granicy między powłoką a podłożem –

najprawdopodobniej wskutek skokowo szybkich zmian temperatury, natomiast statyczne wygrzewanie próbek przy temperaturze 480°C i 600°C powodowało wystąpienie takich procesów. Z kolei badania odporności na udary mechaniczne wykazały jej wzrost ze wzrostem zawartości Si w powłoce.

Uwagi polemiczne

1. Zakres wykonanych badań jest bardzo szeroki - bez uszczerbku dla celu rozprawy można było pominąć niektóre z badań.
2. Brak oszacowania błędów otrzymanych wyników.
3. Str. 68 wiersz nr 3 od góry strony:
Jest: XRD / GIXRD
Powinno być: badania RAS wykonano dwiema metodami: Bragga-Brentano i GIXRD.
4. Str. 10 wiersz nr 11 od dołu strony
Jest: „ulega szybkiemu wypaleniu”
Powinno być: „przy ciśnieniu niższym niż 10^{-3} Pa stanowi stabilne źródło elektronów”
5. Str. 35 wiersz nr 15 od dołu:
Jest: wytworzenie powłok PVD
Komentarz Recenzenta; powłoki PVD mogą być wytwarzane bardzo wieloma metodami. W przedłożonej do oceny rozprawie powłoki były wytworzone wyłącznie jedną metodą: rozpylania magnetronowego.
6. Str. 58 wiersz nr 3 od dołu:
Jest: ...480°C trwał 11s, natomiast 600°C 12s.
Komentarz Recenzenta: błąd przy pomiarze czasu jednego cyklu.
7. Strona 76 wiersze nr 6 i 7 od góry:
Jest: ...”techniką GIXRD..... przy stałym kącie padania 30^0 ”.
Komentarz Recenzenta: badanie tekstury przy stałym kącie padania 30^0 nie należy do zakresu technik GIXRD. Poza tym, przy wykorzystaniu promieniowania rentgenowskiego o długości fali $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 0,154$ nm głębokość wnikania takiego promieniowania wynosi około 86 μm dla fazy α -Al(Si) oraz około 4,7 μm dla fazy α -Fe w podłożu ferrytowym. Zatem informacja dotyczy zarówno powłoki, jak i podłoża. Dodatkowo refleksy od płaszczyzn (1 0 0) i (2 0 0) fazy α -Fe w podłożu nakładają się na refleksy od płaszczyzn (2 0 0) i (2 2 0) fazy α -Al(Si) w powłoce. Dlatego tylko figury biegunowe pochodzące od płaszczyzn (111) fazy α -Al(Si) informują na pewno o teksturze czterech osadzonych powłok AlSi.
8. Str. 115 Rys. 5.64 i 5.65

Komentarz Recenzenta: zdjęcia na wyżej wymienionych rysunkach nie są wystarczającym dowodem wydzielania się kryształów Si pod wpływem zmęczenia cieplnego. Dowodem mógłby być np. mapping powierzchni bądź liniowa analiza składu chemicznego na przekroju powłoki metodą EDS.

9. Istotne informacje o właściwościach plastycznych powłok mogły być uzyskane z ich przełomów.

Inne uwagi, głównie o charakterze edytorskim, Recenzent przekazał bezpośrednio Kandydatowi.

Wymienione uwagi i inne usterki nie podważają mojej pozytywnej oceny wartości naukowej i eksperymentalnej rozprawy doktorskiej mgr inż. Oskara Moraczyńskiego. Kandydat umiejętnie przeprowadził bardzo szeroko zakrojone badania z wykorzystaniem najnowocześniejszych metod i technik badań materiałów i powłok i osiągnął postawiony cel, tj. wykazał, że możliwe jest zwiększenie właściwości użytkowych powłok AlSi przez dyspersyjne rozproszenie tlenków glinu w powłokach wytwarzanych przez magnetronowe rozpylanie targetów z siluminów o składzie podeutektycznym i okołoeutektycznym.

Wniosek końcowy

Wykonane badania i wyniki wskazują, że możliwe jest osadzenie na stalach twardych powłok z siluminów o składach podeutektycznych i okołoeutektycznych o zwiększonych właściwościach użytkowych metodą rozpylania magnetronowego targetów AlSi, co oznacza osiągnięcie przez Kandydata celu rozprawy oraz potwierdzenie jej tezy. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Oskara Moraczyńskiego pt. „Powłoki AlSi - rola tlenu jako gazu reaktywnego w kształtowaniu cech powłok w procesie PVD magnetronowego rozpylania” spełnia wymagania podane w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2020 roku poz. 85, z późn. zm.) i stawiam wniosek o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

