AUTOREFERAT

Załącznik nr 3 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

dr inż. Marcin Winnicki

Politechnika Wrocławska Wydział Mechaniczny Katedra Obróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii ul. Łukasiewicza 7/9, 50-371 Wrocław

Wrocław, grudzień 2021 r.

Spis treści

1.	Dane osobowe
2.	Posiadane dyplomy, stopnie naukowe / artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej
3.	Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych4
4.	Omówienie osiągnięcia naukowego5
	4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego5
	4.2. Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego5
	4.3. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania7
	A) Wskazanie celu naukowego
	B) Omówienie stanu wiedzy z określeniem motywacji podjętych badań naukowych7
5.	Literatura49
6.	Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej
	6.1. Aktywność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora realizowana w instytucjach naukowych poza jednostką macierzystą
	6.2. Aktywność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora realizowana w instytucjach naukowych poza jednostką macierzystą
7.	Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę
	7.1. Opis osiągnięć przed uzyskaniem stopnia doktora58
	7.2. Opis osiągnięć po uzyskaniu stopnia doktora58
8.	Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej61
	8.1. Nagrody i stypendia za działalność naukową zdobyte przed uzyskaniem stopnia doktora 61
	8.2. Nagrody, stypendia i wyróżnienia za działalność naukową zdobyte po uzyskaniu stopnia doktora
	8.3. Inne osiągnięcia po uzyskaniu stopnia doktora62
	8.4. Sumaryczne zestawienie kryteriów osiągnięć wnioskodawcy wg Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 01.09.2011 r. w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Marcin Winnicki

Miejsce i adres zatrudnienia: Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny

Katedra Obróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii

ul. I. Łukasiewicza 7/9, 50-371 Wrocław

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe / artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej

08.07.2015 r.	Dyplom doktora nauk technicznych w dyscyplinie budowa i
	eksploatacja maszyn podczas Interdyscyplinarnych studiów
	doktoranckich realizowanych w zakresie nowoutworzonego kierunku:
	"Procesy, technologie i materiały przyjazne środowisku w budowie
	środków transportu", w ramach projektu finansowanego z Programu
	Operacyjnego Kapitał Ludzki pt. "Młoda Kadra 2015+", dla
	wyróżniających się młodych naukowców. Okres realizacji 10.2011-
	07.2015.
	Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny
	Tytuł rozprawy doktorskiej: "Wybrane właściwości powłok cynowych
	i miedzianych naniesionych na podłoże aluminiowe metodą
	niskociśnieniowego natryskiwania na zimno" – praca obroniona
	z wyróżnieniem.
31.01.2011 r.	Świadectwo studiów podyplomowych pt. "Zarządzanie projektami
	Unii Europejskiej"
	Politechnika Wrocławska, Wydział Informatyki i Zarządzania
30.09.2009 r.	Dyplom magistra inżyniera w ramach ukończenia jednolitych studiów
	magisterskich;
	Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, kierunek: Zarządzanie
	i Inżynieria Produkcji, specjalność: Organizacja produkcji,
	Tytuł pracy magisterskiej: "Analiza techniczno-ekonomiczna
	zastosowań zgrzewania tarciowego"

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- od 01.2019 r. obecnie Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Katedra Obróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii Stanowisko: adiunkt naukowo-dydaktyczny
- 10.2015 09.2019 r. Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa Stanowisko: adiunkt naukowo-dydaktyczny
- 10.2014 09.2015 r. Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Katedra Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa Stanowisko: asystent naukowo-dydaktyczny
- 12.2011 12.2013 r. Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Instytut Technologii Maszyn i Automatyzacji
 Stanowisko: asystent naukowy, w ramach przyznanego przez NCN grantu Preludium
- 01.2010 09.2011 r. Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Instytut Technologii Maszyn i Automatyzacji Stanowisko: starszy referent techniczny
- **09.2008 08.2009 r.** Firma ASPA Sp. z o.o. Stanowisko: technolog
- Pełnione funkcje:
- 01.2020 obecnie Członek Wydziałowej Komisji Wyborczej (Okręgowa Komisja wyborcza nr 10 Politechniki Wrocławskiej)
- 03.2017 obecnie Kierownik pracowni Natryskiwania Zimnym Gazem, najpierw w Katedrze Materiałoznawstwa, Wytrzymałości i Spawalnictwa, a obecnie w Katedrze Przeróbki Plastycznej, Spawalnictwa i Metrologii
- 06.2010 obecnie Administrator studiów podyplomowych "Procesy spajania, projektowanie i wytwarzanie struktur spawanych", realizowanych na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej

4. Omówienie osiągnięcia naukowego

Moje osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.), stanowi cykl **13 publikacji naukowych** powiązanych tematycznie, które ukazały się drukiem w czasopismach z listy JCR w latach 2016-2021. Mój wkład w powstanie każdej pracy dokładnie opisałem w wykazie przedstawionego poniżej dorobku. W 10 publikacjach z poniższego wykazu jestem pierwszym i jednocześnie korespondencyjnym autorem. Wszystkie artykuły naukowe powstały na bazie własnych pomysłów badawczych, przy czym pozycje [**A5,A7-A12**] są wynikiem zrealizowanego w latach 2017-2020 projektu **SONATA**, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki. W pracach skupiłem się na określeniu mechanizmu formowania powłok z materiałów ceramicznych oraz faz międzymetalicznych bazując na procesie natryskiwania zimnym gazem. Badania eksperymentalne ukierunkowane były na określenie właściwości fizyko-chemicznych oraz mechanicznych powłok.

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

"Technologia wytwarzania powłok z proszków ceramiczno-metalicznych oraz ceramicznych metodą niskociśnieniowego natryskiwania zimnym gazem"

w formie cyklu powiązanych tematycznie publikacji w obszarze nauk technicznych (dyscyplina: inżynieria mechaniczna).

4.2. Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

[A0] Winnicki, M.*, Advanced functional ceramic-based coatings deposited by lowpressure cold spraying: a review, Coatings, 2021, vol. 11, 1044. DOI: doi.org/10.3390/coatings11091044,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 2,881)

[A1] Winnicki, M.*, Małachowska, A., Piwowarczyk, T., Rutkowska-Gorczyca, M., Ambroziak, A., The bond strength of Al+Al₂O₃ cermet coatings deposited by low-pressure cold spraying, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2016, vol. 16 (4), pp. 743-752. DOI: 10.1016/j.acme.2016.04.014,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₆ = 30, IF₂₀₁₆ = 2,216)

[A2] Winnicki, M., Kozerski, S., Małachowska, A., Pawłowski, L., Rutkowska-Gorczyca, M., Optimization of ceramic content in nickel – alumina composite coatings obtained by low pressure cold spraying, Surface and Coatings Technology, 2021, vol. 405, 126732.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126732,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 4,158)

[A3] Winnicki, M.*, Małachowska, A., Korzeniowski, M., Jasiorski, M., Baszczuk, A., Aluminium to steel resistance spot welding with cold sprayed interlayer, Surface Engineering, 2018, vol. 34 (3), pp. 235-242. DOI: 10.1080/02670844.2016.1271579,

DOI: 10.1000/020/0044.2010.12/13/),

(Punktacja MNiSW₂₀₁₈ = 25, IF₂₀₁₈ = 2,229)

[A4] Winnicki, M.*, Jasiorski, M., Baszczuk, A., Korzeniowski, M., Heat-treatment of aluminium-nickel composite cold sprayed coating, Coatings, 2020, vol. 10 (6), pp. 1-15. DOI: 10.3390/coatings10060581,

(Punktacja MNiSW₂₀₂₀ = 100, IF_{2020} = 2,436)

[A5] Winnicki, M.*, Łapa, W., Znamirowski Z., Field electron emission experiments with cold-sprayed Cu-SiC composite coatings, Coatings, 2021, vol. 11, 134. DOI: 10.3390/coatings11020134,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF_{2021} = 2,881)

[A6] Winnicki, M.*, Baszczuk, A., Rutkowska-Gorczyca, M., Jasiorski, M., Małachowska, A., Posadowski, W., Znamirowski, Z., Ambroziak, A., Microscopic examination of cold spray cermet Sn+In₂O₃ coatings for sputtering target materials, Scanning, 2017, vol. 2017, 4058636.

DOI: 10.1155/2017/4058636,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₇ = 25, $IF_{2017} = 0,994$)

[A7] Winnicki, M.*, Wiatrowski, A., Mazur, M., High power impulse magnetron sputtering of In₂O₃/Sn cold sprayed composite targets, Materials, 2021, vol. 14, 1228. DOI: 10.3390/ma14051228,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 140, IF₂₀₂₁ = 3,623)

[A8] Winnicki, M.*, Baszczuk, A., Jasiorski, M., Borak, B., Małachowska, A., Preliminary studies of TiO₂ nanopowder deposition onto metallic substrate by low pressure cold spraying, Surface and Coatings Technology, 2019, vol. 371, pp. 194-202. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.057,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₉ = 100, IF₂₀₁₉ = 3,784)

[A9] Baszczuk, A., Jasiorski, M., **Winnicki, M.**, Low-temperature transformation of amorphous sol–gel TiO₂ powder to anatase during cold spray deposition, Journal of Thermal Spray Technology, 2018, vol. 27 (8), pp. 1551–1562. DOI: https://doi.org/10.1007/s11666-018-0769-0,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₈ = 35, IF₂₀₁₈ = 2,129)

[A10] Winnicki, M.*, Łatka, L., Baszczuk, B., Jasiorski, M., Mechanical properties of TiO₂ coatings deposited by low pressure cold spraying, Surface and Coatings Technology, 2021, vol. 405, 126516.

DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126516,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 4,158)

[A11] Winnicki, M.*, Gibas, A., Baszczuk, A., Jasiorski, M., Low pressure cold spraying of TiO₂ on acrylonitrile butadiene styrene (ABS), Surface and Coatings Technology, 2021, vol. 406, 126717.

DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126717,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 4,158)

[A12] Gibas, A., Baszczuk, A., Jasiorski, M., Winnicki, M., Prospects of low-pressure cold spray for superhydrophobic coatings, Coatings, 2019, vol. 9 (12), pp. 1-21. DOI: https://doi.org/10.3390/coatings9120829,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₉ = 100, IF₂₀₁₉ = 2,436)

Sumaryczny Impact Factor (IF) cyklu publikacji przedstawionych jako osiągnięcie naukowe wynosi **38,083**, natomiast sumaryczna liczba punktów ministerialnych równa jest **115** (artykułów wykazanych w cyklu i liczonych wg starej punktacji, do 2018 r.) oraz **940** (artykułów wykazanych w cyklu i liczonych wg nowej punktacji, od 2019 r.).

4.3. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

A) Wskazanie celu naukowego

Określenie mechanizmu formowania powłok o pożądanych właściwościach z proszków na bazie ceramiki naniesionych niskotemperaturowym procesem natryskiwania zimnym gazem.

B) Omówienie stanu wiedzy z określeniem motywacji podjętych badań naukowych

Materiały ceramiczne cechują silne wiązania jonowe i kowalencyjne, co przekłada się na charakterystyczną dla tej grupy wysoką wytrzymałość oraz twardość, niską przewodność cieplną czy obojętność chemiczną [1]. Dlatego też powłoki ceramiczne stosuje się zarówno jako warstwy aktywne, jak i mające na celu poprawę właściwości optoelektronicznych czy mechanicznych,

np. twardości, odporności na ścieranie, czy korozję. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się półprzewodnikowe tlenki metali, takie jak: dwutlenek tytanu, (zwłaszcza jego krystaliczna odmiana anatazu), tlenek indu, tlenek cyny, ale również węglik krzemu, a także wysokowytrzymały i twardy tlenek aluminium, czy tlenek krzemu. Znajdują one zastosowanie między innymi w implantach, sensorach gazu, czy też w procesach fotokatalitycznych (TiO₂) [2], w optoelektronice, jako np. wyświetlacze (In₂O₃, SnO₂) [3], w elektronicznych urządzeniach wysokiej mocy (SiC) [4], w katalizatorach i powłokach chroniących przed ścieraniem (Al₂O₃) [5] oraz jako powłoki hydrofobowe (SiO₂) [6].

Pewne pożądane cechy materiałów ceramicznych, takie jak wysoka twardość, wysoka temperatura topnienia, są również typowe dla całkowicie odmiennej grupy materiałów – dla tzw. faz międzymetalicznych. Jednocześnie te materiały oprócz zalet typowych dla materiałów ceramicznych oferują niewątpliwe zalety metali jakimi są przede wszystkim wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne oraz pewna podatność na odkształcenia plastyczne. Połączenie cech materiałów ceramicznych oraz metalicznych w tej grupie materiałów wynika bezpośrednio ze znacznego udziału wiązań kowalencyjnych i jonowych z zachowanym częściowym udziałem wiązań metalicznych w strukturach tych faz [7],[8]. Duże zainteresowanie budzą fazy międzymetaliczne z układu Al-Ni, ze względu na zachowanie właściwości mechanicznych i odporności na korozję w podwyższonej temperaturze, dzięki czemu coraz powszechniej są stosowane w aplikacjach wysokotemperaturowych zajmując miejsce superstopów na bazie niklu, np. w produkcji łopatek turbin, turbosprężarek samochodowych, czy podzespołów samolotów [9],[10].

Powłoki ceramiczne nanoszone są powszechnie różnymi technikami, które można podzielić ze względu na postać zastosowanego materiału: (i) z fazy ciekłej - metoda zanurzeniowa (z ang. dip coating) [11] i piroliza natryskowa (z ang. spray pyrolysis), (ii) z fazy gazowej - naparowywanie fizyczne i chemiczne (z ang. physical or chemical vapor deposition) [12], rozpylanie jonowe (z ang. ion sputtering) [13] czy nanoszenie warstw atomowych (z ang. atomic layer deposition) oraz (iii) z fazy stałej - metody natryskiwania cieplnego [14]. Z różnymi procesami wymienionymi powyżej związane są różne ograniczenia, do których należą przede wszystkim: (i) konieczność wygrzewania powłoki naniesionej z fazy ciekłej, co generuje defekty oraz problemy z uzyskaniem równomiernej grubości, (ii) ryzyko utraty stechiometryczności powłoki deponowanej z fazy gazowej, mały rozmiar komory, niewielka grubość deponowanych powłok liczona w nanometrach oraz wysoki koszt procesu, wynikający zarówno z kosztu urządzenia, jak i czasu deponowania warstw. Dlatego stale poszukiwane są nowe metody wytwarzania powłok ceramicznych [15]. Jedną z alternatyw stanowi grupa metod natryskiwania cieplnego (iii), pozwalająca na uzyskanie wysokich wydajności nakładania powłok przy stosunkowo niskim koszcie produkcji. Jednakże, w przypadku konwencjonalnych odmian procesu, np. natryskiwania plazmowego w atmosferze powietrza (z ang. atmospheric plasma spraying) czy też naddźwiękowego natryskiwania płomieniowego (z ang. high velocity oxygen fuel), wysoka temperatura procesu prowadzi do przetopienia nanoszonego materialu lub jego intensywnego wygrzewania źródłem ciepła. W efekcie generuje się zmianę kształtu cząstek, wzrost wielkości ziaren cząstek proszku, przemiany fazowe (np. anatazu w rutyl,

który jest mniej aktywny fotokatalitycznie), modyfikację struktury lub wady technologiczne, takie jak porowatość czy mikropęknięcia. Ostatecznie przetopione cząstki tracą charakterystykę oraz właściwości materiału nanostrukturalnego. Z tego powodu naukowo podjąłem się deponowania powłok poprzez niskotemperaturowy proces niskociśnieniowego natryskiwania zimnym gazem (z ang. low-pressure cold spraying - LPCS). W metodzie LPCS energia termiczna zastąpioną jest energią kinetyczną wynikającą z dużej prędkości cząstek w strumieniu gazu. W ten sposób zostaje ograniczony udział energii termicznej w procesie nanoszenia powłok do poziomu minimalizującego niepożądane przemiany oraz generowanie innych wad. Należy podkreślić jednocześnie, że większość związków chemicznych należących do grupy materiałów ceramicznych wykazuje zróżnicowanie właściwości fizycznych w zależności od odmiany polimorficznej. Co więcej, w przypadku tak zwanych funkcjonalnych materiałów ceramicznych, ich aktywność jest silnie zależna od wielkości ziaren. Dlatego też koncentrując się na kontroli wielkości ziaren materiału w powłoce oraz składu fazowego, wybrałem odpowiednią metody deponowania powłok, którą była LPCS.

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku natryskiwania stechiometrycznych faz międzymetalicznych. Najpowszechniejszymi technikami stosowanymi do nanoszenia powłok tej grupy materiałów są procesy natryskiwania cieplnego, takie jak natryskiwanie plazmowe (APS) [16], naddźwiękowe (HVOF) [17] oraz natryskiwanie płomieniowe [18]. Niemniej jednak ryzyko utlenienia czy porowatości ogranicza aplikację wymienionych metod [18],[19]. Dodatkowo natryskiwanie termiczne mieszanki dwóch metali tworzących fazy międzymetaliczne zazwyczaj prowadzi do reakcji chemicznej podczas procesu natryskiwania. Powoduje to trudności w końcowej obróbce mechanicznej w celu nadania odpowiedniego kształtu lub jakości powierzchni powłok, co wynika z ich dużej twardości.

Perspektywiczną metodą nanoszenia warstw ceramicznych, a także z faz międzymetalicznych jest natryskiwanie zimnym gazem (z ang. cold spraying - CS). Ze względu na niską temperaturę procesu istnieje możliwość zachowania pierwotnych właściwości materiału. Niemniej jednak CS powszechnie uważany jest za efektywną metodę deponowania powłok wyłącznie metalicznych. Wynika to bezpośrednio z mechanizmu formowania powłoki, który bazuje na odkształceniu plastycznym i potencjalnie wyklucza stosowanie proszków materiałów ceramicznych czy faz międzymetalicznych. Należy jednak przytoczyć korzyści wynikające ze specyfiki procesu, do których należą: kontrola wielkości ziaren oraz składu fazowego, ekonomiczność procesu, czy możliwość pokrywania powierzchni wielkogabarytowych. Z tego też powodu podjąłem się wyzwania naukowego polegającego na zdefiniowaniu mechanizmu formowania powłok ceramicznych oraz faz międzymetalicznych z proszku pozostającego w stanie stałym, wykorzystując potencjał metody CS i jednocześnie pokonując jej ograniczenia.

W metodzie CS cząstki proszku są rozpędzane w strumieniu podgrzanego i sprężonego gazu do prędkości naddźwiękowych w kierunku podłoża. W przypadku zastosowania proszków i podłoży metalicznych, mechanizm formowania powłoki jest znany i przebiega następująco: wysoka energia kinetyczna uderzenia cząstek w podłoże prowadzi do dużych prędkości odkształcenia plastycznego obu materiałów, czemu towarzyszy niestabilność ścinania adiabatycznego oraz lokalny wzrost temperatury. Przy odpowiedniej wartości prędkości odkształcenia materiał zaczyna plastycznie płynąć w strefie kontaktu tworząc wypływkę. W efekcie z miejsca łączenia zostają usunięte tlenki, co umożliwia powstanie połączenia pomiędzy cząstką proszku a podłożem. Dodatkowo występują inne mechanizmy wiązania, takie jak mechaniczne zakleszczanie się cząstek proszku [20] czy mieszanie się materiału proszku oraz podłoża [21]. W konsekwencji lokalnie materiał zbliża się na odległość działania siła atomowych, co wzmacnia połączenie.

Niemniej jednak dla materiałów kruchych, takich jak ceramika czy fazy międzymetaliczne, odkształcenie plastyczne praktycznie nie występuje. Wynika to z charakteru wiązań jonowokowalencyjnych w ceramicznych i kowalencyjno-metalicznych w fazach międzymetalicznych, które są znacznie silniejsze w porównaniu do wiązań metalicznych. Stąd w początkowej fazie rozwoju metody natryskiwania zimnym gazem uważano, że bezpośrednie nanoszenie warstw ceramicznych nie jest w ogóle możliwe [22]. Dużą popularnością cieszyły się natomiast warstwy kompozytowe ceramiczno-metaliczne, w których metal służył za osnowę/spoiwo wiążące cząstki ceramiki [23]. Warstwy takie były na ogół natryskiwane z mieszaniny proszków, wskutek czego obserwowano ograniczoną dyspersję materiału ceramicznego. Dodatkowo ilość cząstek ceramicznych w powłoce była znacznie mniejsza od ilości zawartej w wejściowym proszku [23], w wyniku: (i) odbijania się cząstek od podłoża lub powłoki oraz (ii) kruszenia, które stwierdzono poprzez zwiększoną ilość małych cząstek ceramiki o ostrych krawędziach w stosunku do wejściowego proszku. Wymienione zjawiska znacząco utrudniały uzyskiwanie pożądanych właściwości materiałów ceramicznych. Dlatego podjęto próby osadzania proszków ceramicznych z naniesioną cienką metaliczną otuliną na powierzchni. Warstwa ta absorbowała energię podczas uderzenia, odkształcała się plastycznie i w rezultacie umożliwiała łączenie się poszczególnych cząstek ceramiki. Podejście takie umożliwiło uzyskanie warstw o bardziej równomiernym rozłożeniu ceramiki, jak również utrzymanie założonej jej ilości w warstwie [A2],[24].

Cienka warstwa metalu, która otaczała cząstki ceramiki, powoduje jednak w wybranych aplikacjach znaczne pogorszenie właściwości powłoki, np. fotokatalitycznych. Dlatego w ostatnich latach podjęto próby osadzania warstw z czystych proszków ceramicznych oraz ustalenia mechanizmu ich formowania. Pierwsze próby wykazały, że osadzenie powłok było możliwe w wyniku plastycznego odkształcenia metalicznego podłoża i mechanicznego zakleszczenia się w nim proszku ceramicznego. Przyrost grubości następował poprzez wyrwanie drobin metalu na etapie uderzenia cząstek, które następnie działają jako spoiwo dla ceramiki. Taki mechanizm skutkował jednak ograniczoną grubością warstwy, gdyż osadzająca się ceramika odcinała dostęp do podłoża [25]. Brak możliwości uzyskania warstwy w pełni ceramicznej był prawdopodobnie spowodowany morfologią użytego proszku. W roku 2011 Salim i inni [26] wykazali, że kluczową kwestią deponowania powłok ceramicznych jest wykorzystanie zaglomerowanych cząstek. Wytworzony przez autorów proszek TiO₂ powstał w reakcji hydrolizy siarczanu (VI) tytanylu (TiOSO₄), po czym zmodyfikowano go za pomocą wygrzewania w temperaturze 600 °C lub obróbki hydrotermalnej. Próby nanoszenia nieobrobionych termicznie zaglomerowanych cząstek proszku pozwoliły jedynie na uzyskanie cienkiej warstwy powstałej poprzez wbijanie się cząstek w podłoże. Natomiast proszki po obróbce cieplnej lub hydrotermalnej formowały grubszą powłokę przy tych samych parametrach nanoszenia, niemniej z wadami w postaci mikropęknięć czy porowatości [26]. Z kolei Toibah i inni [27] w roku 2016 zbadali wpływa dodatku (NH4)2SO4 na stopień aglomeracji proszku ceramiki i sposób osadzania warstwy. Otrzymanie powłoki przypisali zagęszczeniu cząstek proszku wewnątrz aglomeratu podczas uderzenia z dużą prędkością. Stwierdzili jednocześnie, że deponowanie powłok ceramicznych wynika z aglomeracji nanocząstek [28]. Podczas dalszej analizy literatury przeanalizowałem wyniki Xu i innych [29], którzy doprowadzili do odkształcenia plastycznego amorficznego proszku ceramicznego Al₂O₃ - 40% mol ZrO₂ - 3% mol Y₂O₃ podczas ściskania w temperaturze 500 °C. Autorzy [29] wywnioskowali, że odkształcenie plastyczne jest efektem metastabilności materiału amorficznego. Na podstawie uzyskanych wyników określili amorficzny materiał ceramiczny mianem miękkiej ceramiki (z ang. soft ceramics). Bazując na przytoczonej pracy postanowilem zastosować wytworzony metodą zolżel amorficzny proszek ditlenku tytanu w procesie natryskiwania LPCS. Dzięki większej ruchliwości atomów wywołanej nieuporządkowaną strukturą i lokalnej objętości swobodnej materiału zainicjowałem odkształcenie plastyczne cząstek zawartych w aglomeratach, bazując na generowanych pasmach ścinania [A8-A10]. W rezultacie uzyskałem powłoki o grubości dochodzącej do 300 µm [A9]. Natomiast wysoka energia kinetyczna cząstek zainicjowała kontrolowaną przemianę fazową amorficznego TiO2 w krystaliczny anataz. Podkreślę dodatkowo, że konieczność stosowania aglomeratów wynika również z trudności wprowadzenia nanometrycznych cząstek do strumienia gazu oraz wyhamowywania ich na wyjściu z dyszy, w kontakcie z atmosfera. Stad też w alternatywnych metodach nanoszenie odbywa się w komorach próżniowych - procesy Nano Particle Deposition System (NPDS) czy Aerosol Deposition Method (ADM) [30].

Deponowanie warstw ceramicznych z możliwością kontrolowania zachodzących przemian fazowych otwiera zupełnie nowe możliwości ich aplikacji, jak również w sposób istotny poszerza wiedzę na temat odkształcania amorficznych proszków ceramicznych. Odpowiednie wytwarzanie proszków, stosując na przykład technologię zol-żel, a także ich dalsza modyfikacja poprzez mechaniczne mieszanie czy odpowiednią obróbkę cieplną, umożliwia uzyskanie pożądanych cech, takich jak określona morfologia, struktura, obecność grup funkcyjnych, elastyczność cząstek, itd.

W świetle istniejącej luki w zakresie deponowania powłok z materiałów ceramicznych oraz faz międzymetalicznych w stanie stałym w warunkach otoczenia metodą LPCS, podjąłem próbę określenia mechanizmu łączenia cząstek z podłożem oraz towarzyszących temu procesowi przemian. Wymagało to kilkuletniej pracy badawczej, podczas której kluczowym dla skutecznego osadzania metodą LPCS twardych faz ceramiczny i międzymetalicznych było odpowiednie sterowanie składem, morfologią, wielkością i stopniem agregacji cząstek proszku wyjściowego. Pierwszy etap moich badań zakładał uzyskanie w powłokach twardych faz poprzez bezpośrednie ich osadzanie z odpowiednio przygotowanych proszków wyjściowych. Badania rozpocząłem od deponowania powłok kompozytowych ceramiczno-metalicznych, gdzie ciągliwy metal spajał twardą fazę [**A1**]. W tym celu zastosowałem mieszaninę, w której przeważał proszek ceramiczny. Dążąc do dalszego zwiększenia ilości ceramiki w powłoce, w kolejnym kroku zaproponowałem

platerowanie cząstek twardych faz metalem w autoklawie [A2]. Pomimo fragmentacji cząstek wywołanego dużą energią kinetyczną uderzenia w podłoże, osiągnąłem założony cel. Wytworzona powłoka cechowała się zwiększoną zawartością tlenku aluminium.

W drugim etapie zaplanowałem wytworzenie wytraceń twardych faz w naniesionych powłokach, poprzez dodatkowy proces obróbki termicznej. Odpowiednio dobrany skład proszku, uwzględniający oprócz metalu również Al2O3, zapewnił zagęszczenie natryskiwanej powłoki. Podczas zgrzewania rezystancyjnego reaktywność aluminium doprowadziła do wydzielenia pożądanych faz międzymetalicznych z układu Al-Ni w miejscu kontaktu powierzchni powłoki i materialu łączonego. W efekcie doszło do połączenia różnorodnych materialów w procesie lutozgrzewania [A3]. Co więcej, wymieszanie i deponowanie proszków dwóch metali, aluminium i niklu, umożliwiło uzyskanie po dodatkowej obróbce cieplnej powłok składających się z faz międzymetalicznych [A3,A4]. Kolejne prace badawcze związane z cyklem habilitacyjnym dotyczyły opracowania mechanizmów odpowiedzialnych za osadzanie cząstek ceramicznych podczas procesu LPCS. Analizując intensywne rozdrobnienie i kruszenie ceramiki w pracy [A1,A2], przeprowadziłem testy mechanicznego zakleszczenia węglika krzemu na powierzchni powłoki kompozytowej [A5]. Dzięki fragmentacji cząstek, drobna frakcja SiC formowała cienką, ale spójną warstwę. Obserwując zależność między wielkością proszku ceramicznego a możliwością jego deponowania, w następnych testach zastosowałem ceramiczno-metaliczną mieszaninę kompozytową, w której proszek ceramiczny był wielkości submikronowej [A6,A7]. W efekcie znacznie zwiększyła się ilości materiału ceramicznego w powłoce, w porównaniu do opisanych powyżej rozwiązań. Przeprowadzone badania i opisane w pracach [A6,A7] wyniki uświadomiły mi, że możliwość sterowania własnościami proszków, takimi jak morfologią, wielkością i stopniem agregacji, powinna być potraktowana priorytetowo.

Z tego względu trzeci etap mojej pracy badawczej opisanej cyklem habilitacyjnym związany był z wykorzystaniem metody zol-żel do wytwarzania proszków ceramicznych optymalnych do osadzania metodą LPCS. Zastosowanie specjalnie projektowanych i wytwarzanych zol-żelowych proszków w połączeniu z odpowiednio dobranymi parametrami procesu osadzania umożliwiło otrzymanie powłok w pełni ceramicznych [**A8-A12**]. Poprzez optymalizację parametrów procesu natryskiwania otrzymałem powłoki z różnych odmian polimorficznych TiO₂, a także modyfikowanego fluorem SiO₂. Finalnie, dzięki zaplanowanym zabiegom, udało mi się uzyskać powłoki czysto ceramiczne.

Opisane poniżej zagadnienie naukowe wymagało modyfikacji materiału proszkowego, a także doboru odpowiednich parametrów procesu natryskiwania. Prowadzone przeze mnie prace badawcze obejmowały deponowanie funkcjonalnych powłok kompozytowych ceramicznometalicznych o wysokiej zawartości proszków ceramicznych (Al₂O₃, SiC oraz In₂O₃), mieszanek Al+Ni+Al₂O₃ w celu wytworzenia faz międzymetalicznych, a także stricte powłok ceramicznych (TiO₂ oraz SiO₂). Deponowane powłoki były dedykowane do różnych aplikacji. Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury stwierdzam, że jako pierwszy do formowania warstw w stanie stałym metodą LPCS zastosowałem proszek wytworzony metodą zol-żel. Przeprowadzenie syntezy w ściśle kontrolowanych warunkach pozwoliło na wytworzenie proszku o oczekiwanej morfologii oraz granulacji, a także umożliwiło pełną kontrolę uzyskanych właściwości danego materiału. Uwzględniając różnorodność zastosowanych materiałów, każdorazowo badania rozpoczynałem od optymalizacji parametrów natryskiwania pod względem pożądanych właściwości nanoszonej powłoki. Opracowana technologia nanoszenia powłok z proszków ceramiczno-metalicznych oraz ceramicznych metodą LPCS umożliwiła wyznaczenie nowych trendów rozwojowych procesu w budowie maszyn i urządzeń. Na podstawie zaprezentowanych wyników można jednoznacznie stwierdzić, że dotychczasowa główna aplikacja dotycząca regeneracji ubytków, została poszerzona między innymi o powłoki stosowane w przemyśle motoryzacyjnym (złącza elektryczne akumulatorów pokrywane powłoką Sn+In₂O₃), energetycznym (urządzenia wysokiej mocy bazujące na powłoce Cu+SiC), lotniczym i motoryzacyjnym (ochrona przed korozją, obciążenia wysokotemperaturowe, międzywarstwy do procesów zgrzewania aluminium ze stałą – Al+Al₂O₃, Ni+Al₂O₃, Al+Ni+Al₂O₃, czy superhydrofobowość powierzchni – SiO₂), a także urządzeniach do oczyszczania wody i powietrza (TiO₂). Ostatecznie realizacja postawionego celu wymagała ode mnie przeprowadzenia szczegółowych badań na deponowanych powłokach, zarówno fizyko-chemicznych, mechanicznych, jak i funkcjonalnych.

Poniżej przedstawiam bardziej szczegółowy opis osiągnięcia naukowego dokonując przeglądu poszczególnych publikacji naukowych.

[A0] Winnicki, M., Advanced functional ceramic-based coatings deposited by low-pressure cold spraying: a review, Coatings, 2021, vol. 11, 1044. DOI: doi.org/10.3390/coatings11091044,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 2,881)

W swojej pierwszej pracy, która stanowi podsumowanie efektów moich kilkuletnich badań, prezentuję dokładny opis mojego osiągnięcia naukowego, porównując uzyskane wyniki z wynikami innych naukowców. Opublikowany artykuł przeglądowy zawiera zestawienie wskazówek technologicznych dotyczących natryskiwania ceramiki procesem LPCS, a także przedstawia perspektywy rozwojowe tej metody.

Praca, ze względu na dużą ilość stron, a także zapewnienie dostępu "open access", została opublikowana w numerze specjalnym czasopisma Coatings, poświęconym technice natryskiwania zimnym gazem: "Advances in Cold Spraying for Thin Film Preparation". Dodatkowo podkreślę, że ze względu na wysoką jakość pracy otrzymałem propozycję opublikowania materiału w Scholarly Community Encyclopedia, która po modyfikacji uzyskała tytuł "LPCS for Metal-Ceramic/Ceramic Coatings":

https://encyclopedia.pub/15166

[A1] Winnicki, M.*, Małachowska. A., Piwowarczyk, T., Rutkowska-Gorczyca, M., Ambroziak, A., The bond strength of Al+Al₂O₃ cermet coatings deposited by low-pressure cold spraying, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2016, vol. 16 (4), pp. 743-752. DOI: 10.1016/j.acme.2016.04.014,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₆ = 30, IF₂₀₁₆ = 2,216)

Powłoki kompozytowe metaliczno-ceramiczne bazują na miękkiej osnowie metalicznej, w której zatopione jest twarde zbrojenie ceramiczne. Każdy z materiałów pełni określoną funkcję. W procesie natryskiwania zimnym gazem cząstki metaliczne poprzez odkształcenie plastyczne umożliwiają osadzenie określonej ilości ceramiki. Mechanizm połączenia cząstek proszku przypisany jest intensywnemu lokalnemu odkształceniu plastycznemu materiału metalicznego na granicy cząstka-podłoże, który wynika z dużej energii kinetycznej cząstek i prowadzi do powstania pasm ścinania adiabatycznego. W efekcie tworzy się wypływka uplastycznionego metalu, która prowadzi do mechanicznego osadzenia cząstki w podłożu [31]. Jeśli w strumieniu proszku znajdują się cząstki ceramiczne o wielkości mikrometrycznej, ich osadzanie odbywa się na zasadzie mechanicznego zakleszczeni w metalicznej osnowie. Dlatego też polepszenie właściwości mechanicznych powłoki, takich jak przyczepność, sztywność, twardość czy odporność na ścieranie, następuje nie tylko dzięki samej obecności cząstek ceramicznych, ale również ich oddziaływania na metaliczną osnowę. Poprzez uderzenie z prędkością naddźwiękową cząstki ceramiczne powodują umocnienie metalu przez zgniot, a także minimalizują porowatość powłoki [23]. Zgodnie literaturowymi najkorzystniejsze właściwości mechaniczne doniesieniami powłok Z kompozytowych uzyskuje się przy zawartości ceramiki powyżej 30% wag. [23]. W swoich badaniach zastosowałem mieszankę tlenku aluminium z aluminium w proporcji wagowej 3:2, co umożliwiło uzyskanie kompromisu pożądanych właściwości mechanicznych oraz grubości powłoki. Metoda natryskiwania zimnym gazem zaliczana jest w poczet technologii przyrostowych. Pragnąc podkreślić potencjał powłok kompozytowych, w ramach pracy skupiłem się na porównaniu właściwości mechanicznych, takich jak twardość, moduł Younga oraz przyczepność struktur o grubości od 250 µm do 3 mm. Jednocześnie analizie poddałem topografię powierzchni naniesionych powłok.

W metodzie LPCS, ze względu na zastosowanie dyszy de Lavala, nagrzany proszek jest głównym medium przekazującym energię cieplną do podłoża i powłoki. Wykorzystałem ten efekt i wraz ze zwiększeniem ilości proszku w strumieniu zwiększyłem uzysk proszku w powłoce, a przez to i grubość powłoki. Wzrost temperatury przyczynił się również do zmniejszenia porowatości powłoki. Jednak jak wykazały badania, negatywnym rezultatem okazał się znaczy wzrost chropowatości i falistości, które osiągnęły Ra = 24,8 µm i Wa = 74,8 µm dla powłoki zbudowanej z ośmiu warstw (średnia grubość 3000 µm). W strukturze powłok obok większych cząstek Al₂O₃ o rozmiarze 5-15 µm, zaobserwowalem również równomierne zbrojenie drobnymi cząstkami o wielkości submikronowej. Celowo zastosowana przeze mnie duża zawartość materiału ceramicznego w natryskiwanym proszku zwiększyła prawdopodobieństwo kolizji cząstek, co

skutkowało fragmentacją [23]. Dodatkowo warto zauważyć, że drobne zbrojenie równomiernie wzmacnia powłokę.

Otrzymana struktura przyczyniła się do wzrostu twardości materiału metalicznoceramicznego. Powłoka zbudowana z jednej warstwy o grubości 250 µm wykazała twardość 80,2 HV0,3. Wyniki pomiarów twardości próbek o grubości 1000 µm (3 warstw) i 3000 µm (8 warstw) wykonanych przy podłożu wynosiły odpowiednio 95,6 HV0,3 i 83,7 HV0,3. Spadek twardości najgrubszej próbki związany był bezpośrednio z przetrzymaniem materiału w temperaturze około 150 °C, co doprowadziło do aktywowanego termicznego zdrowienia osnowy aluminiowej. Udowodniłem to dokonując pomiaru twardości próbki na jej pełnym przekroju (rys. 1), gdzie w warstwie wierzchniej powłoki twardość sięgnęła 129,5 HV0,3. Wykonując kolejne badania zauważyłem, że moduł sprężystości podłużnej wzrósł z 71 GPa dla materiału rodzimego (aluminium) przez 76 GPa dla powłoki o grubości 250 µm, do 90 GPa dla powłoki o grubości 3000 µm. Tak duża zmiana wynika z intensywnego odkształcenia plastycznego osnowy aluminiowej, co doprowadziło do zagęszczenia granicy ziaren oraz dyslokacji w materiałe. Dodatkowe umocnienie zapewniły dyspersyjnie rozłożone submikronowe cząstki Al₂O₃.

W celu dopelnienia badań właściwości mechanicznych przeprowadziłem pomiary przyczepności powłok, skupiając się jednocześnie na ocenie wpływu przygotowania warstwy wierzchniej. Analizowalem próbki w stanie falistym – po natryskiwaniu, jak i płaskim – po toczeniu czołowym. Dodatkowo poddałem ocenie uzyskane przełomy. Przyczepność wszystkich powłok mieściła się w zakresie 57-61 MPa. Próbki o grubości do 1000 µm wykazywały przełom adhezyjny, natomiast o większej grubości przełom kohezyjny. Wraz ze wzrostem grubości powłok nastąpiło zdrowienie obszarów przy podłożu, przez co doszło do zaniku naprężeń szczątkowych w powłoce [32], w konsekwencji nieznacznie zmniejszając przyczepność i zmieniając rodzaj przełomu. W ramach pracy wykazałem możliwość osadzania kompozytowych powłok ceramicznometalicznych o zwiększonej zawartości ceramiki, cechujących się dużą grubością oraz wysokimi właściwościami mechanicznymi. Mechanizm formowania powłoki bazował na wbijaniu cząstek ceramicznych dzięki wysokiej energii kinetycznej w uplastycznioną metaliczną osnowę.

Ilość warstw	Mikrotwardość pionowa HV0.3	0,50 mm			
8	129.5				
7	110.4				
	105.4				
5	99.4				
4	90.6				
3	92.5				
2	96.1 Obszar zdrowi termicznego	ienia 🗸			
1 80	.8 83.6 86.4 86.9 83.4 85.9	81.9 82.3 84.9			
Mikrotwardość pozioma HV0.3					

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- deponowanie powłok ceramiczno-metalicznych o dużej zawartości fazy zbrojącej z opisaniem towarzyszących temu zjawisk,
- równomierne rozmieszczenie w postaci dyspersyjnej submikronowych cząstek Al₂O₃,
- otrzymanie grubych struktur o powtarzalnej przyczepności (od 250 μm do 3000 μm),
- uzyskanie gradientowej powłoki o zmiennych właściwościach w przekroju bardziej plastyczny obszar przy podłożu i twardszy przy powierzchni,
- niezmienność przyczepności powłoki w stanie nieobrobionym i obrobionym powierzchniowo.
- [A2] Winnicki, M., Kozerski, S., Małachowska, A., Pawłowski, L., Rutkowska-Gorczyca, M., Optimization of ceramic content in nickel – alumina composite coatings obtained by low pressure cold spraying, Surface and Coatings Technology, 2021, vol. 405, 126732. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126732,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 4,158)

Możliwość otrzymania powłok korundowo-aluminiowych o dużej zawartości ceramiki zachęciła mnie do formowania powłok korundowo-niklowych, które mogą znaleźć zastosowanie w procesie chemicznego wytwarzania wodoru, znanym jako reforming parowy. W procesie tym metan lub metanol reagują z wodą w wysokiej temperaturze. W wyniku syntezy jednym z powstałych produktów jest wodór. Niemniej jednak, reakcja ma miejsce w obecności katalizatora, którym mogą być metale szlachetne, np. Rh lub Pd, ale także nieszlachetne, jak Ni, Co lub Cu, osadzone na ceramicznym nośniku, np. ZnO, Al₂O₃ lub MgO [5]. Aktywność katalizatora na bazie niklu określana jest stopniem redukcji oraz interakcji niklu z ceramicznym nośnikiem. Szczególne zainteresowanie jako nośnik budzi tlenek aluminium ze względu na dużą powierzchnię właściwą, która zapewnia wysoką dyspersję fazy metalicznej [33]. W celu uniknięcia dezaktywacji wywołanej depozytami węglowymi poszukiwane są nowe metody wytwarzania wydajniejszych katalizatorów [34]. Z tego powodu do wytworzenia powłok katalitycznych Al₂O₃-Ni o dużej zawartości ceramiki zaproponowałem proces LPCS. Dzięki kontroli temperatury metoda ta pozwala uniknąć istotnych wad w powłoce, takich jak duża porowatość, zmiany mikrostruktury czy utlenienie fazy metalicznej, co znacznie ograniczałoby aktywność katalizatora.

Jak wskazałem w opisie poprzedniej pracy [A1], mechanizm osadzania cząstek ceramicznych w powłokach kompozytowych bazuje na ich mechanicznym zakleszczaniu w metalicznej osnowie. Jednakże ze względu na wyższą twardość niklu w porównaniu do aluminium, cząstki ceramiczne doznając fragmentacji są w znacznej części wyrzucane ze strumienia, nie osadzając się w warstwie. Dlatego też chcąc zwiększyć ilość ceramiki korundowej w powłoce zaproponowałem platerowanie cząstek ceramicznych niklem w autoklawie. Dysponując proszkiem ceramicznym z otuliną

metaliczną istnieje szansa na zwiększenie zawartości Al₂O₃ w powłoce, a jednocześnie na bardziej równomierne rozmieszczenie ceramiki. Stosując metodę redukcji wodorem w autoklawie przygotowano dwa proszki: (i) P1 - Al₂O₃ + 70% wag. Ni oraz (ii) P2 - Al₂O₃ + 80% wag. Ni. Grubość otuliny w przypadku proszku P1 wynosiła 2-4 µm, natomiast w przypadku proszku P2 około 4-12 µm. Przeprowadzone przeze mnie badania wstępne wykazały, że wytworzone proszki nie chciały się osadzać przy typowych dla metody LPCS parametrach, gdzie powietrze pełniło rolę gazu roboczego. Powodem była niewystarczająca ilość osnowy metalicznej. Sukces odniosłem dopiero stosując azot przy jednoczesnym podgrzewaniu podłoża nagrzewnicą do temperatury 500 °C. Nawet przy tak nietypowym układzie udało się osadzić jedynie proszek P2, który cechował się grubszą otuliną z niklu. Jednakże uzysk z proszku, jak i zawartość ceramiki w powłoce, były ciągle niezadowalające. Z tego powodu zdecydowałem się na przygotowanie łącznie 10 różnych mieszanek obu powlekanych proszków z proszkiem niklu. Celowo wybrałem elektrolityczny proszek Ni o dendrytycznym kształcie cząstek, aby ułatwić jego deformację i osadzanie w powłoce. Morfologia dendrytyczna czyni metal bardziej podatnym na odkształcenie plastyczne [35]. Co więcej, starając się uniknąć wzrostu udział fazy metalicznej w powłoce, zastosowałem mieszankę niklu z Al₂O₃ w proporcji wagowej 1:1. Ostatecznie proszek Ni+Al₂O₃ (oznaczony dalej jako NA) wymieszałem w różnych proporcjach z proszkami P1 i P2 wytworzonymi w autoklawie.

Powłoki otrzymane z samej mieszanki NA cechowały się gęstą i jednorodną strukturą, wolną od mikropęknięć oraz dużych porów (rys. 2a). Jednakże zawartość ceramiki była na bardzo niskim poziomie, zaledwie 7,3%. Powłoki naniesione z mieszanek proszku P1 z proszkiem NA znacznie zwiększyły zawartość ceramiki, nawet do ponad 30%, jednak większość wykazywała poprzeczne mikropęknięcia oraz małą grubość, poniżej 100 µm. Tylko dwie mieszanki, zawierające 33 i 50% obj. proszku P1 (rys. 2b i c), uzyskały większą grubość, przy niewielkiej ilości mikropęknięć i zawartości ceramiki odpowiednio 21,0% i 24,6%. Zastosowanie proszku P2 o grubszej otulinie niklowej, pozwoliło uzyskać większą gęstość z jednocześnie mniejszą ilością defektów, niezależnie od zastosowanej procentowej mieszanki. Wynika to z faktu odkształcania się warstwy niklu obecnej na cząstkach ceramicznych w chwili uderzenia. Największą grubość uzyskałem przy powłokach zawierających 33 i 50% wag. proszku P2 (rys. 2d i e), jednak zawartość ceramiki była na niskim poziomie, odpowiednio 9,9 i 9,3% obj. Dodatkowo podkreślę, że powłoki otrzymane z proszku P1 cechowały się znacznie większym rozbudowaniem powierzchni (rys. 2b i c), co wynika z morfologii proszku, który kształtem przypominał kalafior.



(a)





Rys. 2. Zdjęcia SEM (BSE) przekrojów oraz powierzchni powłok otrzymanych z proszków: NA (a), NA + 50% wag. P1 (b), NA + 33% wag. P1 (c), NA + 50% wag. P2 (d), NA + 33% wag. P2 (e)

Podczas prowadzenia testów mechanicznych zauważyłem, że mikrotwardość powłok naniesionych z mieszanek proszków NA i P1, wynosząca maksymalnie 164,6 HV0,1, mimo większej ilości fazy ceramicznej jest mniejsza od mikrotwardości powłok otrzymanych z mieszanki zawierającej proszek P2, sięgająca 221,1 HV0,1. Wynika to z jakości powłok i defektów, które występowały w powłokach otrzymanych z mieszanek proszku P1. Dokonując szczegółowej analizy mikrostruktury powłok stwierdziłem dodatkowo obecność pokruszonej ceramiki, która była uwięziona w otulinie niklowej. W wyniku uderzenia z dużą energią kinetyczną powlekanych cząstek korundowych ceramika pękała i kruszyła się wewnątrz otuliny. Niemniej jednak dowodzi to wytrzymałości otuliny, dzięki czemu ceramika nie odbijała się podczas procesu natryskiwania. Wysoka twardość powłok otrzymanych z mieszanki proszku P2 jest efektem znacznego zagęszczenia niklu w powłoce, a także umocnienia przez zgniot.

Reasumując, zastosowanie otuliny niklowej pozwoliło mi znacznie zwiększyć zawartość ceramiki w kompozytowej powłoce Ni-Al₂O₃. Niemniej grubość otuliny wpływała zarówno na jakość powłoki, rozumianą przez ilość defektów, jak i na ilość osadzonej ceramiki. Mechanizm osadzania cząstek ceramicznych z grubszą otuliną metaliczną bazował na odkształceniu plastycznym metalu, który tworzył wypływkę i mechanicznie kotwiczył cząstkę w powłoce. W przypadku cieńszej otuliny, kiedy metalu było za mało do utworzenia wypływki, cząstka jedynie wbija się w część metaliczną osnowy uformowaną z dendrytycznych cząstek Ni.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- znaczne zwiększenie udziału fazy ceramicznej w kompozytowych powłokach niklowokorundowych w porównaniu do komercyjnego proszku,
- zdefiniowanie sposobu zapobiegania wybijaniu cząstek ceramicznych z powłoki,
- otrzymanie powłok kompozytowych o wysokiej twardości.
- [A3] Winnicki, M.*, Małachowska, A., Korzeniowski, M., Jasiorski, M., Baszczuk, A., Aluminium to steel resistance spot welding with cold sprayed interlayer, Surface Engineering, 2018, vol. 34 (3), pp. 235-242.

DOI: 10.1080/02670844.2016.1271579,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₈ = 25, IF₂₀₁₈ = 2,229)

Analizując korzystne właściwości powłok aluminiowo-korundowych w pracy [A1], postanowilem zaprojektować materiał na międzywarstwy do łączenia materiałów o różnych właściwościach metodą zgrzewania rezystancyjnego. Podczas spajania materiałów reaktywnych, takich jak stopy aluminium ze stalą, powstawanie faz międzymetalicznych z układu Al-Fe w obszarze granicznym prowadzi do znacznego osłabienia wytrzymałości złącza ze względu na wysoką kruchość [36]. Dlatego też w procesie rezystancyjnego zgrzewania punktowego sugeruje się zastosowanie warstw pośrednich, które umożliwią zwiększenie wytrzymałości złącza poprzez równomierną zmianę struktury [37]. Warstwa powinna cechować się jak najwyższą czystością,

jednorodnością oraz jak najniższą porowatością, co zapewnia domieszka ceramiki, a przy tym powinna zostać naniesiona na powierzchnię co najmniej jednego z łączonych elementów. W przeprowadzonych badaniach oczekiwałem, że poprzez dobór odpowiednich materiałów na powłoki uzyskam w procesie zgrzewania połączenie metalurgiczne o wysokiej wytrzymałości.

W badaniach zastosowałem trzy rodzaje proszków: (i) aluminiowy, (ii) aluminiowo-niklowy (1:1 wag.) oraz (iii) niklowy. Zastosowanie mieszanki aluminium z niklem było motywowane wyższą plastycznością faz międzymetalicznych z układu Al-Ni w porównaniu do faz z układu Al-Fe [38]. Dodam, że wszystkie przygotowane proszki przed natryskiwaniem zostały wymieszane z proszkiem Al₂O₃ w proporcji wagowej 1:1 w celu zminimalizowania porowatości oraz zwiększenia powierzchni kontaktu pomiędzy cząstkami metalicznymi. Celowo międzywarstwę nanosiłem na podłoże stalowe DC01. W ten sposób powierzchnia powłoki stanowiła miejsce łączenia ze stopem aluminium gatunku AA5754. Dla każdego materiału analizowałem dwie grubości powłok: 250 µm oraz 500 µm.

Poprzez dobór odpowiednich parametrów procesu natryskiwania uzyskałem równomierne rozmieszczenie składników w powłoce, jak również małą porowatość mieszczącą się w zakresie 0,8-1,1%. Zageszczenie powłoki zapewniła ceramika poprzez bombardowanie i dodatkowe zagęszczanie metalu, jednocześnie osadzając się w powłoce. W wyniku oddziaływania ciepła generowanego podczas zgrzewania rezystancyjnego doszło do przetopienia materiałów w obszarze granicznym powierzchni powłoki i próbki aluminiowej. W efekcie uzyskałem metalurgiczne połączenie cząstek metalicznych wewnątrz międzywarstwy oraz formowanie równoosiowych ziaren. Jednakże zaobserwowałem lokalną koncentrację cząstek Al₂O₃ oraz porowatość. Dodatkowo w grubszej międzywarstwie odnotowałem lokalnie powstałe fazy międzymetaliczne z układu Al-Fe przy podłożu stalowym, a także mikropęknięć w ich obszarze. Zastosowanie międzywarstwy kompozytowej Al-Ni-Al2O3 w procesie zgrzewania doprowadziło do generowania faz międzymetalicznych z układu Al-Ni. W cieńszej powłoce wydzielenia były lokalne, natomiast w grubszej zaobserwowałem produkty reakcji w całym przekroju międzywarstwy. Przeprowadzona analiza składu chemicznego metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX) w postaci mappingu udowodniła regularne rozmieszczenie zarówno niklu, jak i aluminium w obszarze przemian. Najbardziej równomierną strukturę, wolną od porowatości, mikropęknięć oraz dyfuzji cząstek ceramicznych uzyskałem dla obu powłok niklowych. Niemniej jednak odnotowałem obecność faz międzymetalicznych z układu Al-Ni, pomiędzy powłoką niklową, a próbką aluminiową.

Mikrostruktura złączy zgrzewanych miała kluczowy wpływ na właściwości mechaniczne, zarówno twardość, jak i wytrzymałość na ścinanie. Najwyższą mikrotwardość wynoszącą 451 HV0,2 uzyskała zgrzeina bazująca na międzywarstwie aluminiowo-niklowej, co wynika z obecności faz międzymetalicznych. Przeprowadzone badania XRD wykazały potencjalnie obecność AlNi₃ i Al₃Ni₂, jednak ze względu na słabą intensywność refleksów dokładna interpretacja było utrudniona.

Wytrzymałość na ścianie złączy, jak i rodzaj przełomu, zależały ściśle od materiału międzywarstwy. Najniższą wartość siły ścinającej odnotowałem dla zgrzeiny z międzywarstwą aluminiową, co było skutkiem defektów obecnych w powłoce. Najwyższą wytrzymałość na ścinanie wykazało złącze z międzywarstwą niklową, a rodzaj przełomu był właściwy dla złączy zgrzewanych, czyli poza zgrzeiną, w obszarze materiału rodzimego próbki aluminiowej.

Wytworzenie faz międzymetalicznych w przedstawionej pracy odbyło się dwuetapowo: (1) w pierwszej kolejności osadziłem powłokę kompozytową, a następnie (2) aktywowałem reakcję poprzez generowanie wysokiej temperatury w obszarze złącza. Reakcja tworzenia nowych faz odbywała się pomiędzy cząstkami dwóch proszków (Al-Ni), jak również pomiędzy proszkiem a podłożem. Przedstawione wyniki udowadniają, że odpowiednie zaprojektowanie międzywarstwy może służyć do polepszenia właściwości złącza zgrzewanego.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- zaprojektowanie międzywarstwy do zgrzewania rezystancyjnego punktowego aluminium ze stalą,
- otrzymanie przełomu w materiale rodzimym, czyli poza obszarem złącza punktowego,
- określenie warunków wydzielenia twardych faz międzymetalicznych wewnątrz powłok natryskiwanych zimnym gazem,
- zastąpienie kruchych faz z układu Al-Fe fazami z układu Al-Ni o wyższej plastyczności, co przełożyło się na podwyższenie wytrzymałości na ścinanie złącza.

Bazując na otrzymanych ciekawych wynikach, przed ich publikacją w czasopiśmie opracowałem zgłoszenie patentowe pt. "Sposób łączenia różnorodnych metali metodą zgrzewania rezystancyjnego", na które została przydzielona ochrona patentowa - **patent PL 227090 B1**, opublikowany 31.10.2017 r. (mój udział wynosi 50%).

[A4] Winnicki, M.*, Jasiorski, M., Baszczuk, A., Korzeniowski, M. Heat-treatment of aluminiumnickel composite cold sprayed coating, Coatings, 2020, vol. 10 (6), pp. 1-15.

DOI: 10.3390/coatings10060581,

(Punktacja MNiSW₂₀₂₀ = 100, IF₂₀₂₀ = 2,436)

Bazując na wynikach otrzymanych w ramach poprzedniej pracy [A3] postanowiłem zoptymalizować proces obróbki cieplnej powłok aluminiowo-niklowych w celu generowania powłok o wysokiej zawartości faz międzymetalicznych. Poprzez zaprezentowane badania chciałem udowodnić możliwość otrzymywania twardych powłok procesem LPCS, który w literaturze ograniczany jest głównie do deponowania plastycznych metali. Fazy międzymetaliczne, dzięki wiązaniom kowalencyjnym oraz ściśle określonym położeniom atomów w sieci krystalicznej, wykazują właściwości na pograniczu metalu i ceramiki. Swoją uwagę skupilem na aluminkach niklu,

które zachowują uporządkowanie do tzw. temperatury krytycznej, przez co cechują się wysoką wytrzymałością zmęczeniową oraz wytrzymałością na pełzanie w podwyższonej temperaturze.

Planując eksperyment bazowałem na wykresie równowagi dwuskładnikowej Al-Ni i na jego podstawie wyznaczyłem trzy różne mieszanki aluminium, niklu i tlenku aluminium w następujących proporcjach wagowych Al-Ni-Al₂O₃: (i) 16-42-42 (oznaczenie 16%Al), (ii) 33-33-34 (oznaczenie 33%Al) oraz (iii) 49-26-25 (oznaczenie 49%Al). Domieszka ceramiki miała za zadania zagęścić powłokę oraz zwiększyć powierzchnię kontaktu cząstek, co w efekcie ułatwi dyfuzję i zainicjowanie reakcji. Zaproponowałem obróbkę: (i) statyczną w piecu w czasie 4 h i następujących temperaturach: 500, 560 i 620 °C oraz (ii) dynamiczną na zgrzewarce przy różnych zakresach wartości prądu oraz czasie wygrzewania.

Otrzymane powłoki posiadały grubość w przedziale 1,4-2,1 mm. Wraz ze wzrostem zawartości aluminium proszek osadzał się w większej ilości. Powłoki cechowały się równomiernym rozmieszczeniem składników oraz porowatością poniżej 1,5%, która zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości aluminium. Pomimo zmiennej ilości wagowej aluminium w mieszance proszkowej, metal ten osadzał się w największej ilości i dominował zawartością w każdej powłoce.

Zabieg obróbki cieplnej w piecu zainicjował pierwsze zmiany strukturalne dopiero przy wygrzewaniu w temperaturze 560 °C, które zostały zintensyfikowane po zwiększeniu temperatury do 620 °C. W mikrostrukturze materiału zaobserwowałem poza początkowymi fazami Al, Ni i Al2O3 również dodatkowe wydzielenia, które stanowiły nowopowstałe fazy międzymetaliczne. Dodatkowo podkreślę, że reakcji chemicznej tworzenia nowych faz towarzyszyło generowanie porowatości, co związane jest z efektem Kirkendalla [39]. Wzrost porowatości najbardziej widoczny był w próbce 16% Al, gdzie ilość porów wzrosła z 1,5% do 5% po obróbce w 560 °C i aż 20,8% po obróbce w 620 °C. Dlatego też zaproponowalem zastosowanie wygrzewania próbek na zgrzewarce rezystancyjnej przy jednoczesnym docisku, aby zagęścić powłokę podczas dyfuzji i reakcji formowania faz międzymetalicznych. Jedno-pulsowe zestawy parametrów nie spowodowały żadnych widocznych zmian w strukturze powłok. Dopiero zastosowanie zestawów dwu-pulsowych doprowadziło do modyfikacji struktury. Najintensywniejsze wydzielenia faz międzymetalicznych odnotowałem przy najwyższych parametrach obróbki, czemu towarzyszyło generowanie porów. Co więcej, porowatość w próbce 16% Al wyniosła tylko 4,6%. Wynika to ze ściskania powłoki przez elektrody i zagęszczenia materiału. Fazy międzymetaliczne formowały się w obszarze odpowiadającym średnicy elektrody. Nieznaczne zmiany zaobserwowałem również w bliskim obszarze granicy zgrzeiny, co wynika najprawdopodobniej ze współczynnika przewodności cieplnej. Oba rodzaje obróbki cieplnej doprowadziły do wydzielenia dwóch faz międzymetalicznych, Al₃Ni oraz Al₃Ni₂, które odróżniono za pomocą analizy EDX oraz dyfrakcji rentgenowskiej (z ang. X- ray diffraction - XRD) (rys. 3).



Rys. 3. Mikrostruktura powłoki 16%Al (SEM, EDX) po obróbce cieplnej w piecu w temperaturze 620 °C (a) oraz dyfraktogram XRD wszystkich próbek po obróbce w piecu (b)

Ostatni etap badań obejmował pomiary mikrotwardości wszystkich próbek. Pierwsza zmiana twardości została zaobserwowana dopiero po obróbce cieplnej w piecu przy temperaturze 620 °C, co jest zbieżne ze zmianami zaobserwowanymi w strukturze. W efekcie twardość wzrosła maksymalnie do 205,4 HV0,3 dla powłoki 16%Al. W przypadku próbek wygrzewanych na zgrzewarce zmiany twardości odnotowano po zastosowaniu zestawów dwu-pulsowych, przy których twardość sięgała nawet do 358,4 HV0,3 dla powłoki 16%Al.

Istnieją dwa możliwe mechanizmy wytwarzania faz międzymetalicznych: (i) dyfuzja długoterminowa atomów, które następnie inicjują reakcje chemiczne oraz (ii) samopropagująca synteza wysokotemperaturowa (z ang. selfpropagating high temperaturę synthesis - SHS), kiedy zostaje zainicjowana lokalnie reakcja egzotermiczna [40]. Proces obróbki cieplnej w piecu bazuje na dyfuzji. W efekcie dostarczonej energii termicznej i w pełni kontrolowanym parametrom dochodzi do intensywnej reakcji chemicznej, w wyniku której tworzą się odpowiednie fazy międzymetaliczne. Niemniej jednak w wyniku efektu Kirkendalla, dyfuzja inicjująca reakcje chemiczne powoduje generowanie dużej porowatości w materiale powłoki. Dlatego w ramach przedstawionych badań zaproponowalem zastosowanie wygrzewania na rezystancyjnej zgrzewarce punktowej, która zapewnia odpowiedni docisk elektrodami. Wnioskuje się, że synteza SHS została zainicjowana na zgrzewarce w wyniku lokalnego przetopienia aluminium. Proces umożliwił niemal czterokrotnie zmniejszyć porowatość. Zastosowanie docisku zapewniło dodatkowo zgniot nieprzereagowanych cząstek aluminium i niklu, co skutkowało znacznym wzrostem twardości powłoki o 75% w porównaniu do powłok obrobionych konwencjonalnie w piecu. Ostatecznie stwierdzam, że wytwarzanie twardych powłok bazujących na fazach międzymetalicznych jest możliwe, wymaga jednak zastosowania dodatkowego docisku, ale też odpowiedniej mieszanki proszków.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- określenie parametrów niezbędnych do zainicjowania reakcji chemicznej aluminium z niklem i tworzenia się faz międzymetalicznych w powłokach,
- zminimalizowanie efektu Kirkendalla dzięki zastosowanemu dociskowi podczas wygrzewania powłok,
- znaczna poprawa jakości, a przez to i twardości powłok obrobionych cieplnie na zgrzewarce.
- [A5] Winnicki, M.*, Łapa, W., Znamirowski Z., Field electron emission experiments with coldsprayed Cu-SiC composite coatings, Coatings, 2021, vol. 11, 134. DOI: 10.3390/coatings11020134,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 2,881)

Zdarzają się aplikacje, w których wymagane jest szczególne zagęszczenie fazy ceramicznej na powierzchni powłoki kompozytowej, gdzie pełni ona określone funkcje. Odpowiednim przykładem jest zjawisko emisji polowej elektronów (EPE). EPE wymaga pola elektrycznego o natężeniu rzędu 10⁹ V/m, co wiąże się z wysokim napięciem oraz bardzo małą odległością pomiędzy powierzchnią emitera a elektroda. Niemniej jednak istnieje możliwość zmniejszenia wartości pola elektrycznego stosując odpowiednio zaprojektowaną topografię powierzchni emitera. Wskazane jest, aby powierzchnia posiadała nieregularności o małym promieniu krzywizny [41]. Dostępne obecnie emitery bazują na technologii Spindta (szyk stożków molibdenowych), nanorurkach węglowych czy powłokach diamentowych, są skomplikowane i drogie w produkcji [42]. Dlatego też na emiter polowy zaproponowałem zastosowanie kompozytowych powłok Cu-SiC, ze względu na następujące właściwości węglika krzemu: szeroką przerwę energetyczną, wysokie przewodnictwo cieplne i stabilność chemiczną [43]. Co więcej, w materiałach kompozytowych SiC poprawia właściwości mechaniczne [44]. W zaproponowanym kompozycie osnowa miedziana była odpowiedzialna za odprowadzenie wytwarzanego ciepła, podczas gdy węglik krzemu, pracując jako emiter, był w stanie wytrzymać wysokie obciążenia termiczne bez utraty właściwości fizycznych. Należy zaznaczyć, że praca wyjścia elektronu dla SiC wynosi 4,56 eV i jest nieco niższa niż dla miedzi (4,7 eV), dzięki czemu emiterem będzie półprzewodnik ceramiczny. Studiując literaturę uznałem za kluczowe zachowanie pierwotnego nieregularnego i wielościennego kształtu cząstek SiC, które mogłyby ulec nadtopieniu w procesach konwencjonalnego natryskiwania termicznego, co w efekcie pogorszyłoby parametry emisji polowej. Podkreślę innowatorskie wyniki uzyskane w ramach zaprezentowanych badań. Co więcej, w literaturze nie odnalazłem żadnych doniesień dotyczących wytwarzania emiterów polowych techniką natryskiwania zimnym gazem.

Przygotowując plan badań przyjąłem dwa rodzaje proszków zawierających miedź o kształcie kulistym oraz dendrytycznym, i jednocześnie zbliżonej granulacji, aby ocenić wpływ morfologii proszku metalicznego na osadzanie ceramiki w powłoce. Węglik krzemu wymieszałem z metalem w proporcji wagowej 1:1. Mechanizm łączenia ceramiki okazał się tożsamy z opisanym we wcześniejszych pracach [A1,A2] i polega na mechanicznemu zakleszczaniu twardych cząstek w

miękkiej miedzianej osnowie. Niemniej jednak proszek SiC posiadał bardzo ostre krawędzie i naroża o bardzo małym promieniu krzywizny, co znacznie wpływało na jego możliwość osadzania. Co więcej, zamodelowałem trajektorię ruchu manipulatora, otrzymując dwa rodzaje powłok: (i) płaskie i (ii) faliste, w celu weryfikacji wpływu topografii powierzchni na wartość parametrów emisji polowej.

Projektując materiał dążyłem do kumulacji ceramiki w warstwie wierzchniej powłoki. W tym celu wszystkie próbki poddałem dodatkowemu natryskowi czystego proszku ceramicznego. Zabieg ten miał na celu wbijanie cząstek w powłokę. Obszar przypowierzchniowy warstwy, w porównaniu do wewnętrznego, cechuje się większą porowatością, co wynika z braku efektu dociskania i zgniotu wywołanego kolejnymi uderzającymi cząstkami. Dzięki temu możliwym stało się mechaniczne zakleszczanie cząstek SiC w materiale, który doznawał samo-zagęszczenia. Uwzględniłem ten aspekt podczas projektowania materiału powłoki.

Mikrostruktura wszystkich naniesionych powłok cechowała się dużą gęstością. Zauważyłem jednak pewne różnice. Powłoka naniesiona z proszku zawierającego cząstki o kształcie kulistym była bardziej zagęszczona, a także wykazywała w przekroju powłoki większą zawartość ceramiki -24,1%, w porównaniu do 11,6% uzyskanych dla powłoki z proszku zawierającego cząstki o kształcie dendrytycznym. Dlatego też natrysk dodatkowej warstwy SiC doprowadził do erozji lub powstania licznych mikropęknięć przy powierzchni powłok otrzymanych z proszku o kształcie dendrytycznym. Nie zauważyłem podobnego zjawiska w powłokach z proszku o kształcie kulistym, co wynikało z dużej zawartości SiC. Zwiększona zawartość ceramiki w powłoce umacnia materiał poprzez zwiększenie twardości, odporności na ścieranie oraz erozję [44]. Natrysk dodatkowej warstwy SiC znacznie zwiększył zawartość ceramiki na powierzchni powłoki we wszystkich próbkach, maksymalnie do 58%. Cząstki twardej ceramiki kruszyły się w chwili uderzenia z dużą energią, pozostawiając na powierzchni liczne drobne fragmenty. Dzięki temu zjawisko emisji polowej zostanie wzmocnione, ponieważ zależy ściśle od promienia wierzchołka emiterów. Do dwóch najważniejszych parametrów emisji polowej należą: (i) współczynnik wzmocnienia pola elektrycznego, β (im wyższy, tym lepiej); oraz (ii) progowe pole elektryczne, Eth (im niższe, tym lepiej), które zostały wyznaczone na podstawie zarejestrowanych krzywych Fowlera-Nordheima. Dokładny opis sposobu wyznaczania, łącznie z wykresami oraz wynikami, zawarty jest w artykule. Jakość powłok została oceniona na podstawie otrzymanych wyników, gdzie: (i) dobre i bardzo dobre emitery posiadały współczynnik $\beta > 160$; i (ii) słabe i bardzo słabe emitery posiadały współczynnik β < 160. Najlepszym emiterem okazały się powłoki płaskie z dodatkową warstwą SiC, naniesione z domieszką zarówno proszku o kształcie kulistym, jak i dendrytycznym. Natomiast najgorszymi były próbki otrzymane z proszku o morfologii dendrytycznej bez dodatkowej warstwy SiC. Współczynnik wzmocnienia pola elektrycznego dla dwóch najlepszych powłok wyniósł odpowiednio $\beta = 410$ and 340. Podobne wyniki uzyskiwano dla nanorurek węglowych, $\beta \sim 500$ [45]. Z drugiej strony nanorurki węglowe uzyskują progowe pole elektryczne, $E_{th} = 5-16 \text{ V/}\mu\text{m}$ [46], natomiast najlepsza badana przeze mnie powłoka wykazała nieco wyższą wartość Eth = 20 V/µm. Niemniej, na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że powłoki mogą znaleźć zastosowanie w mikroskopach elektronowych, respiratorach, czy w innych urządzeniach wysokiej mocy. Reasumując, planując badania trafnie założyłem konieczność deponowania dodatkowej warstwy SiC, wykorzystując zwiększoną porowatość warstwy wierzchniej powłoki, w której osadzałem kolejne cząstki ceramiki.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- otrzymanie materiału kompozytowego o wysokim udziale fazy ceramicznej w warstwie wierzchniej,
- naniesienie powłok bez przetopienia materiału, co umożliwiło zachowanie między innymi fizycznych właściwości materiałowych,
- innowatorskie zastosowanie ekonomicznej techniki natryskiwania zimnym gazem do wytwarzania emiterów polowych,
- uzyskanie wysokiej wartości głównych parametrów emisji polowej elektronów, zbliżonej do nanorurek węglowych.
- [A6] Winnicki, M.*, Baszczuk, A., Rutkowska-Gorczyca, M., Jasiorski, M., Małachowska, A., Posadowski, W., Znamirowski, Z., Ambroziak, A., Microscopic examination of cold spray cermet Sn+In₂O₃ coatings for sputtering target materials, Scanning, 2017, vol. 2017, 4058636. DOI: 10.1155/2017/4058636,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₇ = 25, $IF_{2017} = 0,994$)

Obserwując pozytywny wpływ rozdrobnienia fazy ceramicznej na właściwości funkcjonalne powłok, w dalszej pracy skupiłem się na aplikacji ceramiki w postaci submikronowej. Kolejnym podjętym przeze mnie zagadnieniem było opracowanie nowego rodzaju hybrydowych metalicznoceramicznych targetów dedykowanych do rozpylania magnetronowego powłok tlenku indu domieszkowanego cyną - ITO (z ang. indium-tin oxide). Podkreślę, że w literaturze nie znalazłem żadnych doniesień na temat wytwarzania targetów metodą natryskiwania zimnym gazem, co uznaję za swój innowatorski pomysł. ITO należy do grupy materiałów transparentnych i przewodzących - TCO (z ang. tansparent conductive oxide) i wyróżnia się najniższą rezystywnością oraz najwyższą transmitancja, a przy tym cechuje je duża stabilność i powtarzalność [3]. Spośród dostępnych technik deponowania ITO największą popularnością ze względu na dokładność kontroli procesu, a także najwyższą wydajność, cieszy się jonowe rozpylanie magnetronowe [47]. Kluczowe znaczenie w tym procesie ma target, czyli wymienny element, który w wyniku bombardowania jonami emituje materiał tworzący cienką powłokę na podłożu szklanym. Zwykle stosuje się targety ceramiczne In₂O₃-SnO₂ lub metaliczne In-Sn [47]. Targety metaliczne rozpyla się stosując mieszankę argonu z tlenem, aby utlenić metal. Wymaga to jednak znacznej kontroli procesu, w celu utrzymania stałej stechiometrii, co jest problematyczne. Z tego powodu powłoki otrzymane z targetów ceramicznych cechują się lepszą jakością, a dokładnie niższą rezystywnością [47]. Proces wytwarzania targetów ceramicznych polega na prasowaniu na gorąco, a następnie lutowaniu wypraski do miedzianego nośnika. Stwarza to zagrożenie pękania targetu w wyniku powstałych

podczas rozpylania naprężeń [48], co przekłada się na zanieczyszczenie powłoki. Innym niepożądanym zjawiskiem są wyładowania lukowe, które wynikają ze złej jakości powierzchni, zanieczyszczeń oraz powstawania czarnych osadów – głównie In₂O. W efekcie target wymaga przerywania procesu i czyszczenia powierzchni. W celu wyeliminowania opisanych powyżej problemów zaproponowałem zastosowanie procesu LPCS. Formowanie powłoki bazuje się na zadanej energii kinetycznej i przypomina prasowanie cząstek w skali mikrometrycznej. W efekcie uzyskuje się równomierne rozłożenie składników, a także dokładne zagęszczenie targetu. Co więcej, powłoka jest osadzana bezpośrednio na podłożu miedzianym, co eliminuje proces lutowania.

W ramach przedstawionych badań przygotowałem różnego rodzaju mieszanki proszku cyny z proszkiem tlenku indu, o średniej granulacji D₅₀ równej odpowiednio 8,7 µm oraz 0,78 µm. Podczas optymalizacji parametrów procesu natryskiwania celowo dobrałem wysoką temperaturę procesu sięgającą 300 °C (temperatura podgrzania gazu roboczego – powietrza), aby utlenić cząstki cyny. Podkreślę jednak, że nie doprowadzałem do przetopienia cyny. Proszki mieszałem w proporcji objętościowej 1:1 na trzy sposoby: (i) w mieszadle bębnowym obracającym się z prędkością 120 obr/min – proszek 1, (ii) w młynie wibracyjnym jednokulowym (kula o średnicy 52 mm), stosując amplitudę 10 mm – proszek 2 oraz (iii) w młynie kulowym wysokoenergetycznym, stosując kule z tlenku cyrkonu o średnicy 3 mm w proporcji do proszku 1:1 wag i prędkość obrotową 300 obr/min – proszek 3. Czas każdej obróbki wynosił 30 min. Najmniej równomierny rozkład fazy ceramicznej względem fazy metalicznej wykazał proszek 1, w którym cząstki ceramiczne tworzyły oddzielne aglomeraty. Z tego powodu otrzymane powłoki cechowały się nierównomierną i niejednorodna strukturą, z losowo rozmieszczonymi obszarami o większej i mniejszej zawartości In2O3. Proszek 2 wykazał się największą równomiernością. Cząstki ceramiki tworzyły satelity na powierzchni cząstek metalu, otulając je w postaci warstwy. Naniesione powłoki wykazywały jednorodne rozmieszczenie obszarów bogatych w tlenek indu, tlenek cyny, wraz z występującymi małymi cząstkami cyny. W przypadku proszku 3 doszło do powstania połączonych multi-aglomeratów ceramiczno-metalicznych, wynikających z oddziaływania wysokiej energii młyna i rozgniatania cząstek cyny. Przełożyło się to na deponowanie powłok i rozkład składników w strukturze, która lokalnie zmieniała się od dużej zawartości metalu do dużej zawartości tlenków, zarówno indu, jak i cyny. Dodatkowo w powłoce odnotowałem największą ilość defektów w postaci porowatości czy mikropęknięć. Porównując trzy rodzaje proszków, najlepsze rezultaty wykazał proszek 2. Pozwolił uzyskać powłoki wolne od defektów przy jednoczesnym najbardziej równomiernym rozmieszczeniu składników.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, że zarówno wielkość cząstek proszku, jak i sposób jego przygotowania wpłynął na mechanizm osadzania cząstek ceramicznych. Jedynie zastosowanie młyna niskoenergetycznego pozwoliło utworzyć ceramiczne satelity rozłożone równomiernie w postaci warstw na powierzchni cząstek metalicznych. Drobna frakcja submikrometryczna ochoczo tworzyła aglomeraty w wyniku oddziaływania sił van der Waalsa. Mechanizm osadzania różnił się nieznacznie od opisanych w poprzednich pracach. Cząstki tlenku indu były zbyt małe i w efekcie uzyskiwały za niską energię kinetyczną, aby wbijać się w metal,

nawet o tak niskiej twardości jak cyna. Dlatego też osadzanie In₂O₃ związane było z fragmentacją aglomeratów, zagęszczeniem i zabudowaniem ceramiki pomiędzy cząstkami metalicznymi. Sprzyjała temu drobna frakcja cząstek cyny, zwiększając powierzchnię zewnętrzną, a tym samym obecność zarówno tlenku cyny, jak i osadzonego tlenku indu. Dodatkowo podkreślę, że ceramika w postaci submikronowych zaglomerowanych cząstek bardziej równomiernie wypełniała powłokę. Duże cząstki rzędu kilkunastu mikrometrów w wyniku uderzenia i oddziałującej energii kinetycznej kruszą sią na drobne frakcje, z czego znaczna część wyrzucana jest z obszaru powłoki. W przypadku cząstek submikronowych aglomeraty są rozbijane w młynie podczas mieszania proszków, dzięki czemu równomiernie pokrywają powierzchnię cyny, z którą są następnie osadzane. Natomiast nadlatujące kolejne cząstki ostatecznie zakleszczają ceramikę w powłoce.

Dalsze badania ukierunkowałem na utlenienie proszku cyny, które wymagane było pod względem aplikacji powłoki w rozpylaniu magnetronowym. Zgodnie z przeprowadzonymi pomiarami przy użyciu kamery termowizyjnej temperatura strumienia przy podłożu osiągnęła wartość około 120 °C, pomimo zadanego podgrzania powietrza do 300 °C. Znaczny spadek temperatury w procesie natryskiwania zimnym gazem jest zjawiskiem normalnym i wynika z przemian termodynamicznych w dyszy de Lavala [22]. Badania XRD nie wykazały jednak refleksów tlenku cyny ani w proszku 2, ani w powłoce. Dlatego też zdecydowałem się na dodatkową modyfikację proszku 2. Przeprowadziłem obróbkę cieplną proszku cyny w temperaturze 220 °C przez 6 h w atmosferze powietrza w celu utlenienia. W rezultacie podczas badań XRD proszku 2 z dodatkową obróbką cieplną (proszek 2 + OC) stwierdzono już refleksy SnO.

W celach porównawczych przeprowadzono testy targetów wykonanych z obu proszków w procesie rozpylania magnetronowego. Zastosowano atmosferę argonu z domieszką tlenu w proporcji 1:1 obj. Uzyskane powłoki ITO miały grubość około 200 nm. Satysfakcjonujące wyniki wykazała jedynie powłoka ITO naniesiona z proszku 2 + OC. Powłoki były transparentne, ale słabo przewodzące (rezystancja 1 MΩ, rezystancja na kwadrat $1\cdot10^5 \Omega/sq$). Dlatego też zmieniono parametry rozpylania i w efekcie znacznie poprawiono właściwości elektryczne, rezystancję do 200 kΩ, a rezystancję na kwadrat do $2\cdot10^4 \Omega/sq$. Jednakże powłoka przestała być transparentna. Postanowiono zatem podjąć dalsze testy optymalizacji opisane w kolejnej pracy. Należy jednak podkreślić fakt uzyskania targetów o wysokiej odporności na szoki termiczne. Komercyjnie dostępne targety podczas rozpylania magnetronowego ulegają często degradacji w wyniku naprężeń wewnętrznych (rys. 4a). Natomiast zaproponowane przeze mnie hybrydowe targety nie wykazały utraty spójności (rys. 4b).



Rys. 4. Porównanie targetów po procesie rozpylania magnetronowego jednakową liczbą cykli: komercyjnie dostępny spiek lutowany do nośnika (a) oraz target wytworzony procesem natryskiwania zimnym gazem (b)

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- opracowanie i wytworzenie nowego rodzaju hybrydowych targetów metalicznoceramicznych do procesu rozpylania magnetronowego,
- zoptymalizowanie parametrów procesu natryskiwania przy jednoczesnym utlenieniu proszku metalicznego celem wytworzenia ceramiki SnO,
- uzyskanie równomiernego rozmieszczenia submikronowych cząstek ceramiki w powłoce kompozytowej.
- [A7] Winnicki, M.*, Wiatrowski, A., Mazur, M., High power impulse magnetron sputtering of In₂O₃/Sn cold sprayed composite targets, Materials, 2021, vol. 14, 1228.
 DOI: 10.3390/ma14051228,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 140, IF₂₀₂₁ = 3,623)

W celu poprawienia parametrów powłok ITO nanoszonych z hybrydowych targetów metaliczno-ceramicznych zaproponowalem zastosowanie rozpylania magnetronowego impulsami dużej mocy (z ang. High power impulse magnetron sputtering - HiPIMS). HiPIMS cechuje się wysoką szczytową gęstością mocy >1 kW/cm² przy jednocześnie krótkim czasie impulsu (50-200 μ m). Skutkuje to wysokim stopniem jonizacji (do 90%) przy niższej temperaturze procesu. Dzięki temu metoda umożliwia deponowanie cieńszych filmów o gęstszej strukturze i mniejszych ziarnach w porównaniu do konwencjonalnego rozpylania magnetronowego.

Bazując na wynikach opisanych w poprzedniej pracy, badania rozpocząłem od zaplanowanych modyfikacji materiału. Proszek cyny poddałem obróbce cieplnej w atmosferze powietrza i temperaturze 220 °C przez 6 h, co doprowadziło do kontrolowanego utlenienia. Następnie proszki In₂O₃ i Sn wymieszałem w proporcji objętościowej 3:1 stosując wibracyjny młyn jednokulowy. Otrzymana mieszanka proszków została przedstawiona na rys. 5a. Rozpylanie magnetronowe przeprowadzono przy zastosowaniu różnych mieszanek gazowych argonu

z tlenem: (i) 100:0% obj. – 100Ar, (ii) 90:10% obj. – 90 Ar, (iii) 75:25% obj.– 50 Ar, (iv) 50:50% obj. – 75 Ar, (v) 0:100% obj. – 0 Ar, w celu utlenienia cyny obecnej w targecie podczas rozpylania.

Pomimo zwiększonej zawartości tlenku indu w mieszance proszkowej, ceramika wydajnie osadzała się w powłoce. Cząstki metalu stanowiły nośnik, który transportował ceramikę do powłoki. In₂O₃ znajdując się na powierzchni cząstek cyny w postaci satelitów tworzyły większe lub mniejsze aglomeraty. W takim układzie cząstki Sn o dużej masie przekazywały energię kinetyczną cząstkom ceramiki, które doznawały zagęszczenia w warstwie, co w rezultacie skutkowało dużą gęstością struktury. Naniesione powłoki posiadały średnią grubość 900 µm i cechowały się niską porowatością wynoszącą 1,36%, a także równomierny rozmieszczeniem cząstek tlenku indu. Jedynie lokalnie odnotowałem większe cząstki cyny o rozmiarze 20-30 µm (rys. 5 b). Pomimo tego powłoka wykazała jednorodną strukturą. Przeprowadzona przeze mnie analiza EDX udowodniła zbliżoną zawartość cyny, tlenu i indu. Jedynie w obszarze występowania większych cząstek cyny udział tego pierwiastka był dominujący. Przyjmuje się, że optymalna wielkość cząstek do efektywnego osadzania proszku metodą natryskiwania zimnym gazem mieści się w przedziałe 5-50 µm [49]. Dlatego też odpowiednio dobrany przeze mnie proszek cyny zapewnił równomierność i jednorodność uzyskanej mikrostruktury. Warto podkreślić, że pod względem dalszej aplikacji powłok w rozpylaniu magnetronowym jednorodność była kluczowa.



Rys. 5. Mieszanka proszków In₂O₃/Sn (a) oraz mikrostruktura otrzymanego targetu (b)

Powłoki ITO, nazywane filmami, naniesione w procesie rozpylania magnetronowego cechowały się wysoką jakością, nie odnotowano mikropęknięć na powierzchni ani w przekroju. Grubość filmów mieściła się w zakresie 32,8-38,1 nm. Zgodnie z literaturą największy wpływ na grubość ultra cienkich filmów (poniżej 50 nm) ma atmosfera gazowa [50], co jest zgodne z uzyskanymi wynikami. Dlatego też najcieńsze filmy otrzymano przy atmosferze 0Ar. Niewielka grubość przekładała się również na właściwości powłok, takie jak współczynnik załamania światła czy rezystancję [51].

Analizując wyniki badań strukturalnych dyfrakcji rentgenowskiej pod kątami ślizgowymi stwierdziłem jedynie refleksy amorficznego ITO (rys. 6). Powstanie struktury amorficznej ITO wynika z zastosowania rozpylania niskotemperaturowego, a także z bardzo malej grubości filmów i jest typowe dla podłoża szklanego [52]. Co więcej, filmy naniesione w atmosferze argonu (100Ar i 50Ar) wykazały obecność nanokrystalitów metalicznej cyny o wielkości 20-22 nm i strukturze tetragonalnej. Wynika to z zanieczyszczeń filmu cząstkami cyny, które były deponowane bez utlenienia. Dodatkowo atmosfera czystego argonu generowała najwyższą wartość prądu wyładowczego, potęgując zanieczyszczenia metalicznymi mikrocząstkami, co wprawdzie zwiększyło właściwości elektryczne powłoki, ale znacznie ograniczyło transmitancję. Niemniej zastosowanie domieszki tlenu do atmosfery zminimalizowało występowanie zanieczyszczeń, a przy atmosferze 0Ar niemal zupełnie je wyeliminowało. Współczynnik transmitancji przy długości fali świetlnej $\lambda = 550$ nm dla podłoża szklanego wyniósł 89%, natomiast dla próbki naniesionej w atmosferze 100Ar spadł do zaledwie 42%. Niewielka domieszka tlenu zwiększyła transmitancję do 86% (próbka 90Ar), natomiast najwyższy wynik 88% uzyskano dla powłoki deponowanej w atmosferze 0Ar.



Rys. 6. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej (GIXRD) pod kątami ślizgowymi filmów ITO

Pomiary elektryczne wykazały, że film 100Ar zanieczyszczony cyną cechował się niską rezystancją rzędy 0,5 MΩ (rezystywność około 2 Ω ·cm, a rezystancja na kwadrat 5x10⁴ Ω /sq). Jednakże dodatek tlenu do atmosfery w próbkach 90Ar i 75Ar znacznie zwiększył rezystancję do ponad 300 MΩ. Dopiero spadek do 10 MΩ odnotowano w próbce 50Ar. Natomiast najlepsze wyniki uzyskano dla powłoki 0Ar, gdzie zmierzona rezystancja wyniosła 0,1 MΩ (rezystywność około 0,03 Ω ·cm, a rezystancja na kwadrat 1x10⁴ Ω /sq). Mimo uzyskania korzystnych wartości należy podkreślić, że właściwości elektryczne zależą nie tylko od grubości, ale także od struktury filmu. Dlatego też zwiększenie grubości filmu do 200 nm przy jednoczesnym zapewnieniu krystalizacji powinno dalej zmniejszyć rezystancję powłok.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- uzyskanie w pełni jednorodnej struktury w targetach,

- określenie parametrów procesu deponowania powłok ITO o wysokiej jakości i kontrolowanej grubości,
- otrzymanie powłok ITO cechujących się niską rezystancją oraz wysokim współczynnikiem transmitancji.
- [A8] Winnicki, M.*, Baszczuk, A., Jasiorski, M., Borak, B., Małachowska, A., Preliminary studies of TiO₂ nanopowder deposition onto metallic substrate by low pressure cold spraying, Surface and Coatings Technology, 2019, vol. 371, pp. 194-202. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.057,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₉ = 100, IF₂₀₁₉ = 3,784)

Przeprowadzone badania z zastosowaniem tlenku indu uświadomiły mi korzyści płynące z aplikacji proszku ceramicznego o wielkości submikronowej. Bazując na doświadczeniach poprzednich prac uznałem, że w przypadku trudnych do osadzenia bez przetopienia materiałów ceramicznych, możliwość sterowania morfologią i właściwościami proszków powinna być potraktowana priorytetowo. Dlatego też podjąłem interdyscyplinarną współpracę z zespołem chemików specjalizujących się w metodzie zol-żel. Wybór tej metody syntezy podyktowany był jej ogromnym potencjałem kontrolowania właściwości wytwarzanych materiałów, zarówno morfologicznych (kształt, wielkość, stopień aglomeracji) jak i fizykochemicznych (np. odmiana polimorficzna, właściwości funkcyjne, reaktywność i wiele innych). Celowo do testów wybrałem dwutlenek tytanu, ze względu na mnogość odmian polimorficznych, które posłużyły mi do przeprowadzenia szerszej analizy mechanizmu formowania czystych powłok ceramicznych bez dodatkowej osnowy metalicznej. Ze względu na różne odmiany polimorficzne TiO₂: amorficzny, anataz, brukit i rutyl, istnieje możliwość kontroli powstającej fazy. Zarówno anataz, jak i brukit, są fazami metastabilnymi, które w odpowiednich warunkach przemieniają się w rutyl. Szczególne zainteresowanie budzi jednak rutyl i anataz, ze względu na właściwości fotoelektrochemiczne oraz fotokatalityczne [53]. Należy jednak podkreślić, że proszek anatazu o drobnych cząstkach i małych granicach ziaren jest bardziej pożądany, gdyż wykazuje większą fotoaktywność ze względu na wyższą przerwę energetyczną wynoszącą 3,2 eV w porównaniu do 3 eV rutylu [53]. W celu uniknięcia przemiany fazowej podczas nanoszenia powłok TiO2 zaproponowałem zastosowanie nietypowej techniki dla materiałów ceramicznych, jaką jest metoda LPCS. W chwili publikowania wyników badań w literaturze znajdowały się jedynie wstępne próby deponowania powłok stricte ceramicznych wspomnianą metodą.

W ramach badań przeprowadziłem testy natryskiwania powłok dwutlenku tytanu w postaci: (i) amorficznej, (ii) anatazu oraz (iii) rutylu. Wszystkie wytworzone procesem zol-żel proszki posiadały morfologię kulistą i granulację w przedziale 400-500 nm, jednakże tworzyły aglomeraty o wielkości 10-70 µm. Suszenie proszku amorficznego odbyło się w temperaturze otoczenia, natomiast anatazu i rutylu w piecu w temperaturze odpowiednio 500 i 800 °C przez 2 h. Proszek amorficzny cechował się wyższą porowatością, co wynikało z pozostałości lepiszcza organicznego. W przypadku anatazu i rutylu obróbka cieplna doprowadziła do wstępnego spiekania submikronowych cząstek, dzięki czemu aglomeraty cechowały się większą gęstością.

Natryskiwanie powłok rozpocząłem od doboru parametrów. Stosując wyższe ciśnienia gazu roboczego, który stanowiło powietrze, zaobserwowałem tendencję do łuszczenia powłoki podczas procesu. Strumień zdmuchiwał warstwy wcześniej osadzonej powłoki, szczególnie w przypadku anatazu i rutylu. Z tego też powodu podczas dalszej optymalizacji parametrów zastosowałem stałe ciśnienie 0,5 MPa oraz różne wartości temperatury strumienia gazu: (i) 200 °C, (ii) 400 °C oraz (iii) 600 °C. Powłoki porównywałem pod względem grubości, jakości (obecności mikropęknięć, rozwarstwień, delaminacji lub porowatości), a także efektywności osadzania proszku, którą określiłem poprzez stosunek masy zastosowanego proszku do masy otrzymanej powłoki.

Temperatura gazu roboczego miała istotny wpływ na deponowanie powłok. W najniższej temperaturze 200 °C udało się osadzić tylko proszek amorficzny, który uformował powłokę o grubości 50 µm. Niemniej jednak cechowała się ona licznymi mikropęknięciami, porowatością, chropowatością, a nawet lokalną delaminacją. W przypadku proszku anatazu i rutylu nie udało się uzyskać przyrostu grubości. Aglomeraty obu proszków zakleszczyły się jedynie w nierównościach chropowatego podłoża. Zwiększenie temperatury do 400 °C poprawiło znacznie jakość powłok. Proszek amorficzny formował ciągłą powłokę, wolną od delaminacji o grubości do 70 µm. W przekroju powłoki zaobserwowałem jednak liczne mikropęknięcia oraz pory. Zaskakujące okazały się wyniki badań spektroskopii ramanowskiej które wykazały zainicjowanie wstępnej krystalizacji proszku do postaci anatazu. Jednak badanie XRD nie potwierdziło tego wyniku. Powłoka naniesiona z proszku anatazu wykazała przyrost grubości do około 25 µm, jednakże struktura cechowała się licznymi pęknięciami, porami, a także miejscową delaminacją powłoki. W przypadku rutylu odnotowałem tylko miejscowe osadzenie proszku, przede wszystkim w nierównościach podłoża. Dalszy wzrost temperatury procesu do 600 °C poprawił jakość wszystkich powłok (rys. 7). Powłoki otrzymane z proszku anatazu jak i rutylu wykazały przyrost grubości, odpowiednio do 40 µm i 15 µm. Jednakże defekty w postaci delaminacji i pęknięć pozostały w przypadku powłoki anatazu (rys. 7a), a także nierównomierna grubość w przypadku powłoki rutylu (rys. 7b). Proszek amorficzny formował powłokę o największej grubości, ponad 100 µm, w której poza porowatością nie stwierdziłem żadnych defektów (rys. 7c). Co więcej proszek amorficzny transformowała podczas natryskiwania do anatazu. Potwierdziły to zarówno badania XRD, jak i spektroskopia Ramana (rys. 8). Początkowo przemianę fazową przypisywałem wyłącznie energii cieplnej procesu. Jednak pomiary temperatury strumienia na wyjściu z dyszy, a także przy podłożu, wykazały wartości odpowiednio 401 °C oraz 253 °C. Podkreślę, że przemieszczając się z prędkością naddźwiękową cząstki proszku przebywają w strumieniu gazu poniżej 1 µs [54]. Dlatego też stwierdziłem, że za krystalizację proszku nie mogła odpowiadać tylko temperatura, ale sumaryczna wartość energii cieplnej oraz kinetycznej. Bliższym rozważaniom na ten temat poświęciłem kolejną publikację [A9].

Największą efektywność osadzania odnotowalem przy zastosowaniu podgrzania gazu do temperatury 600 °C, która wyniosła dla proszku amorficznego, anatazu i rutylu odpowiednio 25%, 17% i 3%.



(a)

(b)



Rys. 7. Mikrostruktura (SEM) powłok naniesionych w temperaturze gazu roboczego 600 °C z proszku amorficznego (a), anatazu (b) i rutylu (c)



Rys. 8. Widma XRD (a) i Ramana (b) powłoki otrzymanej z natrysku proszku amorficznego w temperaturze 600 °C

Zastosowanie różnych odmian polimorficznych ditlenku tytanu pozwoliło dogłębnie przeanalizować mechanizm formowania powłok ceramicznych metodą LPCS. Zjawiska występujące podczas osadzania cząstek uzależnione były ściśle od sposobu przygotowania proszku. Proszki krystaliczne anatazu i rutylu były wygrzewane w piecu, co prowadziło do spiekanych agregatów, w których trwałe wiązania między cząstkami powstawały w wyniku dyfuzji chemicznej.

W przypadku proszku amorficznego, który był suszony w temperaturze pokojowej, wytworzone aglomeraty były połączone słabymi siłami dzięki pozostałości ciekłego filmu obecnego na powierzchni cząstek. Stad też siła wiązań międzycząsteczkowych odgrywała kluczową rolę podczas osadzania krystalicznych spiekanych agregatów oraz amorficznych aglomeratów. W procesie natryskiwania zaglomerowane czastki ciskane strumieniem gazu w kierunku podłoża w chwili uderzenia doznawały fragmentacji, słabe wiązania między cząstkami były rozrywane, po czym fragmenty aglomeratu formowały powłokę. Nadlatujące kolejne aglomeraty wywoływały zagęszczenie uderzeniowe wcześniej osadzonych submikronowych cząstek, po czym również następowała ich fragmentacji. Poszczególne małe cząstki doznawały poślizgu względem innych cząstek [27]. Stąd mechanizm osadzania związany był z konsolidacją wywołaną wysoką energią cieplną i kinetyczną [55]. Dodatkowo deponowanie proszku amorficznego było wzmocnione pozostałością organicznego lepiszcza, który łączył cząstki dzięki wysokiej lepkości. Takie aglomeraty wymagały mniejszych nakładów energii do fragmentacji i zagęszczenia w chwili uderzenia. W efekcie przyrost grubości powłoki postępował szybciej. W przypadku krystalicznych agregatów, które posiadały silne wiązania międzycząsteczkowe, możliwość fragmentacji i osadzenia sią na powierzchni podłoża była ograniczona. Dlatego też znaczna część proszku anatazu i rutylu była wyrzucona ze strumienia, formując w rezultacie cienką powłokę. Należy również podkreślić, że wiązania pomiędzy cząstkami rutylu powstały w wyższej temperaturze, więc były znacznie silniejsze od wiązań anatazu. Z tego powodu najcieńsze powłoki uzyskałem właśnie dla rutylu. Z drugiej strony agregaty anatazu i rutylu były bardziej zagęszczone, dzięki czemu zapewniały mniejszą porowatość deponowanej warstwy. Reasumując, formowanie powłok wymagało zastosowania materiałów submikronowych, jednak w postaci zaglomerowanej. Pojedyncze małe cząstki posiadały zbyt małą energię kinetyczną, co wynika z małej prędkości w strumieniu gazu, i w efekcie nie były w stanie mechanicznie osadzić się w powłoce.

Wyniki zawarte w niniejszej pracy zostały przedstawione przeze mnie podczas konferencji Les Rencontres Internationales sur la Projection Themique – RIPT 8, która miała miejsce w dniach 6-8.12.2017 r. w Limoges, Francja. Niespotykane dotąd połączenie metod zol-żel oraz LPCS wzbudziło ogromne zainteresowanie słuchaczy oraz ciekawą dyskusję.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- zastosowanie proszków wytworzonych metodą zol-żel, co umożliwiło pełną kontrolę nad morfologią cząstek,
- formowanie grubych i gestych powłok ceramicznych bez osnowy metalicznej,
- określenie mechanizmu osadzania dla różnych odmian polimorficznych ditlenku tytanu,
- otrzymanie kontrolowanej fazy anatazu w powłoce,
- zainicjowanie przemiany fazowej proszku amorficznego TiO₂ w krystaliczny anataz podczas natryskiwania.

[A9] Baszczuk, A., Jasiorski, M., Winnicki, M., Low-temperature transformation of amorphous Sol–Gel TiO2 powder to anatase during cold spray deposition, Journal of Thermal Spray Technology, 2018, vol. 27 (8), pp. 1551–1562. DOI: 10.1007/s11666-018-0769-0,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₈ = 35, IF₂₀₁₈ = 2,129)

Na podstawie przeprowadzonych wcześniej badań [**A8**] stwierdziłem, że ograniczeniem do osadzenia proszków konwencjonalnych polikrystalicznych materiałów ceramicznych w procesie LPCS jest ich kruchość wynikająca z silnych wiązań jonowych i kowalencyjnych. W celu rozwiązania tego problemu prześledziłem literaturę, gdzie znalazłem informacje na temat ceramicznych materiałów amorficznych, zwanych miękką ceramiką, które cechują się nietypowym odkształceniem plastycznym w temperaturze 500 °C [29]. Te nietypowe właściwości wynikają z metastabilności materiału amorficznego, co w połączeniu z większą ruchliwością atomów i lokalną objętością swobodną ułatwia formowanie pasm ścinania [29]. Dlatego też w ramach niniejszej pracy postanowiłem szerzej przeanalizować zjawiska występujące podczas osadzania powłok z amorficznego proszku TiO₂, czemu towarzyszył proces krystalizacji.

W ramach badań zastosowałem proszek amorficznego TiO₂ wytworzony w procesie zol-żel. Granulacja proszku mieściła się w przedziale 400-500 nm, niemniej cząstki tworzyły aglomeraty o wielkości 10-50 µm i kształcie sferoidalnym. Proszek został poddany analizie termograwimetrycznej (z ang. thermogravimetric analysis – TG) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (z ang. differentia scanning calorimetry – DSC) w zakresie temperatur od pokojowej do 750 °C. Zgodnie z analizą TG łączna utrata masy postępująca do około 400 °C wyniosła ponad 25%. Krzywa DSC wykazała piki egzotermiczne w temperaturach 434 i 620 °C odpowiadające za krystalizację proszku w anataz oraz przemianę w rutyl.

Podczas procesu natryskiwania zastosowalem różne wartości temperatury gazu roboczego w celu porównania topografii i struktury naniesionych warstw. Powierzchnia wszystkich powłok cechowała się znaczną chropowatością spowodowaną obecnością garbów, które powstały w wyniku osadzania indywidualnych aglomeratów, złożonych z submikronowych cząstek TiO₂ (rys. 9a). Wraz ze wzrostem temperatury gazu roboczego od 200 do 600 °C doszło do zagęszczenia struktury powłoki, ale również przyrostu grubości. Niemniej jednak w temperaturze 400 °C odnotowano wyraźny podział na dwie strefy w powłoce (rys. 9b). Górna część składała się z luźno osadzonych cząstek o małym stopniu upakowania, co przekłada się na małą gęstość. Natomiast w dolnej części przy podłożu stopień zagęszczenia był bardzo wysoki. Wynika to z dociskania cząstek znajdujących się w dolnej części powłoki. Powstałe struktury przypominały ziarna krystalitów. Przeprowadzona analiza przy zastosowaniu spektroskopii ramanowskiej wykazała częściową przemianę materiału amorficznego w krystaliczny anataz (rys. 10a).



Rys. 9. Topografia powierzchni (a) oraz przekrój powłoki (b) (SEM) naniesionej przy podgrzaniu gazu roboczego do 400 °C



Rys. 10. Widma Ramana otrzymane dla powłok naniesionych powietrzem pogrzanym do: 400 °C (a) oraz 600 °C (b)

Powłoka naniesiona przy podgrzaniu gazu do najwyższej temperatury 600 °C cechowała się jednolitą strukturą, w której dominowała budowa ziarnista. Upakowane cząstki pierwotnego proszku były słabo widoczne. Spektroskopia Ramana ujawniła pełną przemianę proszku amorficznego w krystaliczny anataz (rys. 10b). Powłoka posiadała największą grubość, dochodzącą do 100 µm. Podkreślę jednak, że po nałożeniu większej ilości warstw byłem w stanie uzyskać powłokę o finalnej grubości przekraczającej 300 µm, przy niezmiennej strukturze. W dalszej części badań powłoki zostały mechanicznie odseparowane od podłoża, zmielone, a powstały proszek został poddany badaniom TG oraz DSC. Zgodnie z uzyskanymi wynikami TG całkowita utrata masy w temperaturze do 400 °C wyniosła 8%. Natomiast na krzywej DSC, w temperaturze 360 °C, pojawił się pik egzotermiczny i dotyczył krystalizacji pozostałości materiału amorficznego obecnego obok anataz w powłoce. Energia kinetyczna procesu natryskiwania znacznie obniżyła temperaturę krystalizacji amorficznego ditlenku tytanu.

Bazując na wynikach zawartych w przedstawionej pracy oraz w zaledwie kilku dostępnych pracach w literaturze [26],[27],[56],[57] wnioskuję, że formowanie grubych powłok ditlenku tytanu poprzez natryskiwanie zimnym gazem możliwe jest dzięki submikronowym lub nanometrycznym cząstkom, które tworzą aglomeraty o dużej porowatości, co ułatwia ich fragmentację w chwili uderzenia w podłoże. Cząstki przemieszczają się wzajemnie zagęszczając strukturę. W przypadku proszku amorficznego kluczowe znaczenie mają jednak dwa dodatkowe aspekty: (i) organiczne lepiszcze – w tym wypadku izopropanol, który dodatkowo łączy cząstki dzięki wysokiej lepkości, oraz (ii) struktura amorficzna, która bazując na teorii objętości swobodnej umożliwia ruchliwość atomów, a przez to formowanie i propagację pasm ścinania podczas odkształcenia plastycznego. Co więcej, w wyniku konwersji wysokiej energii kinetycznej w termiczną w chwili uderzenia aglomeratów, lokalnie wzrasta temperatura inicjując krystalizację amorficznego ditlenku tytanu. Należy jednak podkreślić, że temperatura gazu roboczego podgrzanego do 400 °C wynosiła na wyjściu z dyszy 277 °C. Zgodnie z DSC krystalizacja powinna nastąpić przy temperaturze 434 °C. Dlatego też twierdzę, że krystalizacja podczas natryskiwania została zainicjowana poprzez odkształcenie plastyczne cząstek amorficznych w wyniku uderzenia z dużą energią kinetyczną w podłoże.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- określenie parametrów niezbędnych do zainicjowania przemiany fazowej amorficznego ditlenku tytanu w krystaliczny anataz,
- opisanie mechanizmu formowania powłok anatazowych,
- w pełni kontrolowane otrzymanie powłok TiO₂ o grubości dochodzącej do 300 μm.

[A10] Winnicki, M.*, Łatka, L., Baszczuk, B., Jasiorski, M., Mechanical properties of TiO₂ coatings deposited by low pressure cold spraying, Surface and Coatings Technology, 2021, vol. 405, 126516.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126516,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 4,158)

Kolejnym krokiem w prowadzonych przeze mnie badaniach było określenie właściwości mechanicznych powłok ceramicznych TiO₂ poprzez pomiary przyczepności, modułu Younga oraz twardości. Ze względu na mała grubość powłok różnych odmian polimorficznych ditlenku tytanu, wynoszącą 10-55 µm, w przeprowadzonych badaniach przyczepności zastosowałem test zarysowań [58]. Podkreślę, że w literaturze brakuje doniesień dotyczących testów mechanicznych warstw ceramicznych deponowanych metodą LPCS. W swoich badaniach wykazałem, że poprzez zainicjowanie kontrolowanej krystalizacji proszku amorficznego podczas natrysku można znacznie zwiększyć zarówno kohezję, jak i adhezję powłoki.

W badaniach zastosowalem dwa różne materiały podłoża: aluminium stop AW1350 (jako odpowiednik czystego Al) oraz stal konstrukcyjną S235GJ, które były przygotowane poprzez szlifowanie papierem ściernym o gradacji 600, poddane obróbce strumieniowo-ściernej stosując

elektrokorund szlachetny o granulacji 30 µm lub 800 µm, podany pod ciśnieniem 0,6 MPa. Celowo na podłoże zastosowałem materiały o różnej twardości, co w połączeniu ze zróżnicowaną chropowatością powierzchni zasadniczo wpłynęło na jakość i właściwości mechaniczne powłok.

Powłoki deponowane na podłożach szlifowanych posiadały mniejszą grubość w porównaniu do powłok otrzymanych na podłożach piaskowanych. Dzięki nadanej chropowatości powierzchni cząstki proszku osadzały się w nierównościach, co zwiększyło efektywność procesu. Jakość struktury powłok zależała ściśle zarówno od materiału proszku, ale również od materiału podłoża i jego chropowatości. Najlepszą jakość zapewnił proszek amorficzny, który zarówno latwo podlegal fragmentacji i zagęszczeniu, ale również transformował w anataz. Materiał amorficzny zawierał pozostałości organicznego lepiszcza, co niwelowało powstawanie rozwarstwień, jednak generowało lokalną porowatość. Powłoki otrzymane z proszku anatazu i rutylu wykazały dużą ilość defektów w postaci mikropęknięć i delaminacji. Wynika to ze znacznej różnicy we współczynniku rozszerzalności cieplnej krystalicznej powłoki ceramicznej oraz metalicznego podłoża. Z drugiej strony agregaty anatazu i rutylu, dzięki połączonym cząstkom i zadanej energii kinetycznej, zagłębiały się w metalu powodując efekt piaskowania podczas natrysku i zagęszczały strukturę. W efekcie jakość powłok naniesionych na podłoże aluminiowe była znacznie wyższa aniżeli na podłoże stalowe, które cechuje się wyższą twardością.

Opisane powyżej defekty mają zasadniczy wpływ na właściwości mechaniczne materiału. Dlatego przyczepność powłok różnych odmian polimorficznych TiO₂ różniła się zasadniczo. W przeprowadzonym teście zarysowań określiłem adhezję wyznaczając obciążenie krytyczne Lc3 (rys. 11), przy którym dochodziło do zdarcia powłoki, a wglębnik odsłaniał podłoże. W przypadku natryskiwania proszku amorficznego na szlifowane podłoża stalowe i aluminiowe otrzymano powłoki o parametrze Lc3 wynoszącym odpowiednio 7,8 N i 5,5 N. Wywnioskowałem, że różnica wartości wynika ze stopnia upakowania, a przez to zagęszczenia proszku wewnątrz powłoki. Potwierdziły to badania twardości zarysowania (z ang. scratch hardness), która wyniosła dla powłok naniesionych na oba podłoża w stanie szlifowanym około 0,75 GPa, natomiast po piaskowaniu otrzymano średnio 0,53 GPa. Stal jest twardszym metalem, więc uderzające aglomeraty doznawały intensywniejszego zagęszczenia, co skutkowało wyższą kohezją i adhezją. W przypadku powłok rutylu naniesionych na szlifowane podłoża obciążenie krytyczne Lc₃ wyniosło około 6,5 N, niezależnie od materiału. Ze względu na obecne nieciągłości, liczne rozwarstwienia i dużą ilość innych defektów, powłoki z anatazu nie poddałem testom (powierzchnię powłoki uwidoczniłem na rys. 11a). Obróbka strumieniowo ścierna umożliwiła znacznie podwyższyć adhezję większości powłok. Największą wartość obciążenia krytycznego Lc3 równą 15,8 N wykazała powłoka z proszku amorficznego naniesiona na podłoże aluminiowe. W przypadku anatazu wyższy parametr Lc3 równy 6,9 N otrzymałem również dla powłoki na podłożu aluminiowym. Jednakże pomimo ciągłości powłoka anatazu cechowała się niską kohezją, o czym świadczą oderwane fragmenty powłoki po obu stronach rysy (zdjęcie przedstawione na rys. 11b). Zasadniczy wzrost adhezji wykazała również powłoka rutylu, dla której obciążenie krytyczne na aluminium wyniosło 10,1 N. Należy również podkreślić, że delaminację adhezyjną powłok naniesionych z proszku amorficznego, anatazu i rutylu na piaskowane podłoże aluminiowe osiągnięto odpowiednio w odległości 8,3 mm; 3,6 mm i 5,3 mm od miejsca rozpoczęcia testu. Dowodzi to najwyższej wytrzymałości powłoki otrzymanej z proszku amorficznego.



Rys. 11. Parametr obciążenia krytycznego Lc₃ dla powlok naniesionych na podłoże szlifowane (a) oraz piaskowane elektrokorundem o granulacji 30 μm (b)

Najwyższą twardość wykazały powłoki naniesione z rutylu. W przypadku twardości zarysowania wartość sięgnęła 1,5 GPa, natomiast mikrotwardość Vickersa dochodziła do 628 HV0,01. Twardość powłok otrzymanych z anatazu i proszku amorficznego zasadniczo była mniejsza i wyniosła w teście zarysowania odpowiednio 1,25 GPa oraz 0,53 GPa (wartość średnia dla obu materiałów podłoża w stanie piaskowanym). Mikrotwardość Vickersa natomiast dla obu rodzaju materiału powłoki była bardzo zbliżona i wyniosła średnio 75 HV0,1 (rys. 12a). Należy jednak podkreślić, że twardość powłoki otrzymanej z proszku amorficznego była zróżnicowana na przekroju (rys. 12b). Mikrotwardość przy podłożu wyniosła 101 HV0,01; w części środkowej 68,5 HV0,01 oraz w strefie przypowierzchniowej 38,1 HV0,01. Zmiana twardości wynika ze stopnia zageszczenia submikronowych cząstek amorficznego ditlenku tytanu, w wyniku bombardowania aglomeratami (co nie wystąpiło w warstwie wierzchniej), ale również z krystalizacji zainicjowanej w strefie przy podłożu. Nanotwardość instrumentalna wszystkich powłok była zależna przede wszystkim od materiału podłoża. Twardsze podłoże stalowe, które najprawdopodobniej powodowało zageszczenie uderzających aglomeratów oraz agregatów, pozwoliło uzyskać powłoki o twardości wyższej średnio o 70% w porównaniu do powłok otrzymanych na podłożu aluminiowym. Potwierdziło to moje wcześniejsze wnioski, że powłoki deponowane na aluminium są mniej upakowane, co obniża ich gestość, a przez to i twardość. Co więcej, niezależnie od metody przygotowania podłoża, wyniki określonego instrumentalnie modułu Younga wszystkich powłok mieściły się w zakresie 23,2-27 GPa oraz 28,1-29,8 GPa odpowiednio dla powłoka naniesionych na aluminium oraz stal. Dlatego też stwierdziłem, że podłoże stalowe pozwala zwiększyć moduł sprężystości podłużnej powłok poprzez zagęszczenie czastek.



Rys. 12. Wyniki pomiarów mikrotwardości powłok (a) oraz regiony o różnej twardości wewnątrz powłoki otrzymanej z proszku amorficznego na piaskowanym elektrokorundem 30 µm podłożu aluminiowym (b)

Wyniki dostępne w literaturze dowodzą, że zastosowanie konwencjonalnego natryskiwania cieplnego umożliwia uzyskanie nieznacznie wyższej adhezji powłoki. Poprzez zastosowanie natryskiwania plazmowego z zawiesin otrzymano obciążenie krytyczne Lc₃ o wartości 16,56 N i 30 N odpowiednio dla rutylu i anatazu [59]. Formowanie powłoki opierało się jednak na przetopieniu submikronowego materiału proszkowego, co spowodowało przemianę anatazu w rutyl, a także rozrost ziaren. Proces LPCS pozwalał precyzyjnie regulować temperaturę, dzięki czemu przemiany fazowe były kontrolowane. Co więcej, aktywowanie przemiany fazowej prowadziło do wiązania submikronowych cząstek w krystality, które znacznie zwiększały właściwości mechaniczne powłoki. Proces formowania powłoki przypominał spiekanie niskotemperaturowe proszku amorficznego przy stałym zagęszczaniu materiału wywołanym uderzeniami kolejnych cząstek. Niemniej warstwa wierzchnia powłoki pozostała w stanie nieprzemienionym ze względu na mniejszy nakład energii wynikający z braku uderzających cząstek. Przełożyło się to na niskie właściwości mechaniczne tego obszaru.

Porównując uzyskane wyniki zauważylem, że przygotowanie powierzchni podłoża poprzez piaskowanie pozwala zwiększyć adhezję powłok. Natomiast największy wpływ na twardość powłok ma materiał podłoża. W chwili uderzenia aglomeratów oraz agregatów w twardszy metal, większa ilość energii kinetycznej jest przeznaczona na deformację i zagęszczenie cząstek, kosztem mniejszego odkształcenia plastycznego podłoża.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- określenie wpływu materiału podłoża oraz metody przygotowania jego powierzchni na właściwości mechaniczne powłok ceramicznych,
- uzyskanie właściwości mechanicznych powłok TiO₂ na poziomie porównywalnym do metody natryskiwania plazmowego z zawiesin,
- wykazanie aspektów wpływających korzystnie na zwiększenie właściwości mechanicznych powłok deponowanych w stanie stałym (np. zagęszczenie cząstek submikronowych, krystalizacja anatazu, minimalizacja defektów).

[A11] Winnicki, M.*, Gibas, A., Baszczuk, A., Jasiorski, M., Low pressure cold spraying of TiO₂ on acrylonitrile butadiene styrene (ABS), Surface and Coatings Technology, 2021, vol. 406, 126717.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126717,

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 4,158)

Korzystając z wcześniejszych doświadczeń podjąłem się wyzwania naniesienia powłok ceramicznych na wrażliwe termicznie polimery. Tworzywa sztuczne budzą coraz większe zainteresowanie ze względu na niską gęstość. Niemniej jednak stosunkowo niskie właściwości mechaniczne oraz wrażliwość na promieniowanie UV ograniczają ich aplikację. Połączenie podłoża polimerowego z odpowiednią powłoką może znacznie poszerzyć obszary zastosować tych materiałów. Nanoszenie powłok ceramicznych wiąże się zwykle z określonymi funkcjami. Dlatego też w ramach badań skupiłem się na deponowaniu powłok dwutlenku tytanu, które potencjalnie umożliwią wywołanie aktywności fotokatalitycznej na powierzchni elementu, zabezpieczając go jednocześnie przed degradującym polimery promieniowaniem UV. Do testów wybrałem popularne tworzywo sztuczne cechujący się wysoką udarnością – ABS (akrylonitrylo-butadienowo-styren). Materiał został dobrany celowo ze względu na niską temperaturą przemiany szklistej $T_{gABS} = 112,2$ °C [60], co wymaga zastosowania procesów niskoenergetycznych. Planując eksperyment uwzględniłem zarówno kontrolę temperatury gazu, jak również prędkości cząstek. W ten sposób chciałem uniknąć przekroczenia temperatury zeszkliwienia, a także erozji podłoża bombardującymi cząstkami.

Uwzględniając przedstawione powyżej ograniczenia przystąpiłem do wyznaczania parametrów procesu natryskiwania. W badaniach zastosowałem proszek anatazu, ditlenku tytanu w postaci amorficznej oraz ich mieszankę w proporcji objętościowe 1:1. Podłoże polimerowe poddałem natryskiwaniu bez przygotowania powierzchni (Ra = 0,33 µm) lub stosując wcześniej obróbkę strumieniowo-ścierną korundem o granulacji 350 µm przy ciśnienie 0,6 MPa (Ra = 10,5 µm). W badaniach zastosowałem dwa różne podajniki proszku: (i) grawitacyjny, znajdujący się na wyposażeniu urządzenia do natryskiwania zimnym gazem oraz (ii) aerozolowy, który zasilany był azotem o ciśnieniu 0,1 MPa. Gazem roboczym było powietrze podgrzane do 200 °C lub 300 °C odpowiednio dla podajnika grawitacyjnego oraz aerozolowego. Zastosowanie aerozolu pozwoliło zwiększyć temperaturę procesu natryskiwania bez degradacji podłoża polimerowego. Odpowiedni dobór wszystkich parametrów procesu pozwolił mi ograniczyć degradację termiczną powierzchni ABS oraz utraty geometrii próbki o grubości 2 mm.

Użycie wyłącznie proszku anatazu podczas natrysku powodowało silną erozję podłoża, co przekładało się na nieciągłość warstwy wywołanej intensywną wypływką ABS. Poprzez zastosowanie proszku amorficznego znacznie poprawilem jakość, ciągłość i grubość powłok, która mieściła się w przedziale 50-300 µm. W strukturze zaobserwowałem dwa różne obszary zawierające: a) słabo zagęszczone drobne cząstki w górnej części powłoki odpowiadające zastosowanemu proszkowi (oznaczone jako A na rys. 13) oraz b) upakowane aglomeraty, zbliżone morfologią do agregatów anatazu (oznaczone jako B na rys. 13), wynikające z efektu dociskania

materiału przez nadlatujące cząstki proszku. Można zatem stwierdzić, że pomimo zmiękczonego termicznie polimeru, nadal występowało intensywne zagęszczanie deponowanego proszku, podobnie jak na podłożu metalicznym. Niemniej jednak formowanie grubszej powłoki w wyższej temperaturze doprowadziło do przegrzania podłoża, co skutkowało lokalnym rozwarstwieniem. Przeprowadzona analiza fazowa metodami XRD oraz spektroskopii Ramana nie wykazała przemiany proszku amorficznego w krystaliczny anataz. Dlatego przystąpiłem do natryskiwania mieszanki proszku amorficznego z anatazem. Wymieszanie tych dwóch materiałów miało za zadania połączyć korzyści obu faz. Oczekiwałem formowania powłoki o gęstej strukturze, dzięki domieszce proszku amorficznego pełniącego funkcję osnowy, jak również osadzenia w powłoce dużej ilości anatazu, który będzie pełnił rolę materiału aktywnego fotokatalitycznie. W efekcie otrzymałem powłoki o grubość około 25 µm, które w porównaniu do powłok anatazu cechowały się strukturą o większej gęstości, ciągłości i jednorodności, ale też i grubości.



Rys. 13. Mikrostruktura powłok (SEM/BSE) otrzymanych z natryskiwania proszku amorficznego w temperaturze 200 °C (a) i 300 °C (b) na podłoże piaskowane

Osadzanie powłok ceramicznych na podłożu polimerowym polegało z jednej strony na typowym dla procesu mechanicznym zakleszczaniu i zagęszczaniu cząstek. Z drugiej jednak strony wskazać należy intensywne zmiękczenie termiczne polimeru, które powodowało formowanie wypływki. W chwili uderzenia agregatów ceramicznych z dużą prędkością w podłoże energia kinetyczna przemieniana była na energię termiczną oraz energię fragmentacji (E_{kin} = E_{term} + E_{fragm}) [61]. W przypadku spiekanych agregatów anatazu ilość energii przeznaczona na fragmentację była znacznie większa aniżeli w przypadku luźno połączonych lepiszczem organicznym aglomeratów amorficznych. Podczas obróbki cieplnej proszku amorficznego, na etapie wytwarzania anatazu, dochodziło do krystalizacji, ale również dyfuzji sprzyjającej powstaniu silnych wiązań w postaci mostków sczepnych. Mechanizm osadzania anatazu bazował zatem na zagłębianiu agregatu w polimerze i jego fragmentacji, czemu towarzyszyło wydzielenie energii termicznej, nagrzanie materiału, ścinanie i powstanie wypływki [62]. Przekroczenie temperatury zeszklenia polimeru umożliwiło głębszą penetrację podłoża przez proszek anatazu. Niemniej jednak spiekane agregaty

zamiast zagęszczać osadzone cząstki, powodowały ich wybijanie z powłoki. Dlatego niemożliwe było uzyskanie przyrostu grubości. W przypadku aglomeratów proszku amorficznego, cechujących się słabymi wiązaniami cząstek, fragmentacja wymagała mniejszej energii. Dodatkowo proszek zawierał pozostałość lepiszcza. W rezultacie możliwe było deponowanie grubych powłok, jednak z obszarami o zmiennym stopniu zagęszczenia. Co więcej, materiał pozostał w pełni amorficzny. Dlatego też ostatecznie zastosowałem mieszankę obu proszków, co pozwoliło połączyć cechy obu form materiałów.

Uzyskane wyniki wskazuję, że otrzymanie jednorodnych powłok o większej grubości możliwe jest jedynie przy zastosowaniu proszku amorficznego. Niestety ze względu na zastosowanie niskiej temperatury procesy, co było wymuszone charakterystyką podłoża polimerowego, struktura powłoki pozostała amorficzna. Niemniej jednak według wyników najnowszych badań dostępnych w literaturze materiał amorficzny również wykazuje właściwości fotokatalityczne, pod warunkiem odpowiedniej morfologii powierzchni [63]. Ponadto duża liczba miejsc reakcji powierzchniowych fazy amorficznej zwiększa powierzchnię aktywną w porównaniu do anatazu [64]. Natomiast wymieszanie fazy amorficznej z anatazem znacznie zwiększa wydajność procesu fotokatalizy [65]. Dlatego też uzyskane powłoki wykazują potencjał jako fotokatalizatory.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- otrzymanie powłok amorficzno-anatazowych wykazujących cechy obu odmian materiałów,
- określenie kluczowych parametrów decydujących o jakości powłok ceramicznych deponowanych na podłoże polimerowe.
- [A12] Gibas, A., Baszczuk, A., Jasiorski, M., Winnicki, M., Prospects of low-pressure cold spray for superhydrophobic coatings, Coatings, 2019, vol. 9 (12), pp. 1-21. DOI: 10.3390/coatings9120829,

(Punktacja MNiSW₂₀₁₉ = 100, IF₂₀₁₉ = 2,436)

Przeprowadzone badania z zastosowaniem proszku amorficznego ditlenku tytanu wytworzonego metodą zol-żel [**A8-A11**] uświadomiły mi jego główną zaletę, mianowicie mniejsze zapotrzebowanie na energię do fragmentacji aglomeratów, co sprzyja formowaniu powłoki. Dlatego w kolejnym kroku podjąłem się testów z zastosowaniem amorficznego ditlenku krzemu. Postanowilem potraktować SiO₂ jako matrycę do modyfikacji materiałowych, co pozwoliło mi uzyskać powłoki o wysokich właściwościach hydrofobowych. Zastosowanie powłok superhydrofobowych generuje różne korzyści: (i) znacznie zmniejsza zwilżalności i rozpływności cieczy na powierzchni metalu, zapewniając odporność korozyjną w środowisku wodnym [66], (ii) zwiększa potencjał samooczyszczenia powierzchni [66], a także (iii) w medycynie zmniejsza całkowitą powierzchnię dostępną dla wiązania białek, dzięki czemu ogranicza kolonizację mikroorganizamów, np. bakterii [67]. W celu zapewnienia hydrofobowości projektowana

powierzchnia musi cechować się dwoma kluczowymi parametrami: niską swobodną energią powierzchniową oraz odpowiednią chropowatością [68].

Na podstawie analizy literatury oraz konsultacji z zespołem chemików zapewniłem niską energię powierzchniową materiału stosując funkcjonalizację proszku SiO₂ organicznymi grupami zawierającymi atomy fluoru. Zastosowanie metody zol-żel umożliwiło wytworzenie proszku o zdefiniowanej morfologii, wielkości cząstek, a także funkcjonalności, który dzięki obecności pozostałości organicznego lepiszcza tworzył regularne aglomeraty. Rozpoczynając badaniach w pierwszej kolejności przystąpiłem do nanoszenia proszków o różnej zawartości grup funkcyjnych i testowania ich wpływu na właściwości hydrofobowe. Zastosowałem proszki o średniej granulacji $D_{50} = 670$ nm. Niska temperatura procesu LPCS wykluczyła dekompozycję organicznych grup zawierających atomy fluoru, wprowadzonych do materiału na etapie syntezy zol-żelowej. Największy kąt zwilżana 153,7° stwierdzono przy powłokach otrzymanych z proszku o zawartości 0,15 ml FOTS i ten materiał wybrano do dalszych badań.

Odpowiednią chropowatość osiągnąłem poprzez zaplanowanie hierarchicznej powierzchni budowanej poprzez: (i) odpowiednią obróbkę strumieniowo-ścierną, powodując chropowatość w skali mikro, (ii) bombardowanie kulami SiO₂ o rozmiarze submikronowym oraz (iii) odpowiednie ułożenie nanometrycznych grup funkcjonalizujących. W rezultacie otrzymałem funkcjonalną powłokę o bardzo małej grubości.

Powłoki naniesione na powierzchnię chropowatego aluminiowego podłoża cechowały się niejednorodnością. Podczas analizy topografii powierzchni stwierdziłem obecność dwóch różnych obszarów: (i) odsłoniętych nierówności podłoża oraz (ii) wypełnionych warstwą różnej grubości zagłębień. Bombardujące aglomeraty nie osadzały się na wystających nierównościach podłoża. W momencie uderzenia doznawały fragmentacji, odciskały ślad, po czym były wyrzucane przez strumień poza obszar próbki. Jedynie cząstki trafiające na zagłębienia były w stanie osadzić się w podłożu.

Niemniej jednak przeprowadzona analiza EDX wykazała obecność fluoru na całej powierzchni podłoża, w przeciwieństwie do krzemu i tlenu, który koncentruje się tylko lokalnie w zagłębieniach (rys. 14). Na tej podstawie stwierdzam, że uderzające z dużą energią kinetyczną cząstki ditlenku krzemu podczas uderzenia w podłoże traciły przyłączoną podczas syntezy powłokę fluorową, pozostawiały odcisk wciskając ją w podłoże, a następnie zostawały wyrzucone przez strumień poza próbkę. Pomimo zastosowania w procesie natryskiwania temperatury 600 °C nie doszło do rozpadu węglowodorowych łańcuchów zawierających fluor, który zgodnie z analizą DSC/TG powinien rozpocząć się w temperaturze około 450 °C. Wynika to z przemian termodynamicznych w dyszy de Lavala, które doprowadziły do obniżenia temperatury strumienia gazu do 401 °C [**A9**]. Dlatego też temperatura proszku powinna oscylować na zbliżonym poziomie.



Rys. 14. Analiza składu chemicznego EDX powłoki SiO $_2$ – F

Podczas pomiarów zwilżalności po natryskiwaniu powłoka wykazała wysoki kąt zwilżania o wartości 153,1°. Tak wysoki wynik jest rezultatem hierarchiczności chropowatości powierzchni i obecności fluoru na powierzchni podłoża. Dlatego też w trakcie badań zasymulowano czynniki powodujące utratę hydrofobowości, stosując różne próby: (i) ścieranie powierzchni papierem ściernym o gradacji 800, do którego próbka była dociśnięta odważnikiem o masie 100 g, (ii) 2godzinne wygrzewanie w piecu w różnej temperaturze , (iii) zanurzanie w różnych cieczach (woda i alkohol bezwodny) oraz (iv) poddanie działaniu ultradźwięków w alkoholu bezwodnym. Widoczny spadek kąta zwilżania nastąpił w przypadku dwóch pierwszych wskazanych testów i był efektem utraty zarówno chropowatości, jak i fluoru (próba ścierania) lub rozkładu węglowodorowych łańcuchów zawierających fluor (próba wygrzewania). Pokreślę jednak, że po zakończeniu pomiaru na odcinku 5,55 m próbka nadal wykazywała zaskakujące właściwości hydrofobowe z kątem zwilżania 125,7°, co wynika z obecności powłoki w zaglębieniach podłoża.

Przedstawione badania ujawniły nowy trend w natryskiwaniu powłok metodą LPCS, jakim jest możliwość formowania powłoki poprzez przekazywanie cech materiału znajdującego się na powierzchni cząstek proszku w postaci otuliny. Wytworzony procesem zol-żel proszek amorficznego ditlenku krzemu z fluorem na powierzchni tworzył luźno upakowane aglomeraty. Energia wiązań aglomeratów wynikała jedynie z odziaływań fizycznych zapewnionych przez lepiszcze [69]. Sumaryczna energia procesu natryskiwania była na tyle duża, że w chwili uderzenia w podłoże prowadziła do fragmentacji aglomeratu na mniejsze części. Większość cząstek odbijała się pozostawiając na powierzchni podłoża niewielką ilość materiału otuliny. Ditlenek krzemu osadzał się jedynie w zagłębieniach wytworzonych poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną. Pomimo braku ciągłości głównego materiału, jakim był nośnik SiO₂, uzyskano ciągłość materiału funkcyjnego, czyli fluoru. Zatem mechanizm formowania powłoki można zdefiniować jako odspojenie nanometrycznej otuliny od cząstki i wciskanie materiału w plastyczne podłoże w wyniku wysokiej energii kinetycznej.

Do najważniejszych osiągnięć tej pracy można zaliczyć:

- nietypowy sposób formowania funkcjonalnej powłoki,
- zapewnienie ciągłości funkcjonalności pomimo niejednorodności struktury,
- zdefiniowanie mechanizmu deponowania organicznych grup funkcyjnych metodą LPCS,
- otrzymanie superhydrofobowych właściwości powłok.

Opis najważniejszego osiągnięcia naukowego:

Moim największym osiągnięciem naukowym jest zdefiniowanie opisanego w powyższych pracach mechanizmu deponowania metodą LPCS powłok ceramicznych z materiału proszkowego w stanie stałym. Wiązało się to z koniecznością skorelowania fizykochemicznych właściwości proszków (stopnia aglomeracji, wielkości aglomeratów, składu fazowego), a także parametrów natryskiwania z jakością uzyskanych powłok. W literaturze znajduje się bardzo mało doniesień na temat nanoszenia powłok ceramicznych metodą natryskiwania zimnym gazem. Nikt do tej pory nie podjął się określenia właściwości mechanicznych tych powłok, ze względu na uzyskane słabe wiązania cząstek. Wyniki moich badań wskazują jednoznacznie, że adhezja powłok ditlenku tytanu naniesionych metodą niskociśnieniowego natryskiwania zimnym gazem jest zbliżona do adhezji tych samych powłok naniesionych metodą natryskiwania plazmowego z zawiesin. Co więcej, dokładnie opisałem wpływ poszczególnych parametrów na jakość deponowanej powłoki, precyzyjnie określając parametry odpowiedzialne za przeprowadzenie kontrolowanej krystalizacji amorficznego proszku TiO2 w anataz podczas procesu natryskiwania. Mogę zatem stwierdzić, że mechanizm formowania powłok stricte ceramicznych w stanie stałym niskotemperaturowym procesem natryskiwania zimnym gazem bazuje na następujących aspektach: (i) metastabilności materiału amorficznego, która umożliwia odkształcenie plastyczne, (ii) aglomeracji nanocząstek, dzięki czemu uzyskuje się wyższą zagęszczenie proszku i (iii) energii kinetycznej, która zapewnia kontrolowaną przemianę fazową.

Na rysunku 15 przedstawiłem funkcję wydajności osadzania natryskiwanego materiału proszkowego w zależności od prędkości cząstek. Schemat opiera się na modyfikacji pierwotnej wersji wykresu [22] opisującej materiały plastyczne (krzywa niebieska) oraz materiały kruche (krzywa szara). Na jego podstawie można stwierdzić, że jedynie proszek metaliczny formuje powłokę (obszar C), a ceramika prowadzi do erozji podłoża (obszar E). Bazując na uzyskanych wyników wykazałem, że ceramika może być deponowana procesem LPCS (krzywa zielona). Co więcej określiłem parametr prędkości krytycznej oraz prędkości erozji, definiując tzw. "okno osadzania", w którym materiał ceramiczny formuje powłokę. Przy doborze określonych parametrów procesu natryskiwania cząstki ceramiczne uzyskując prędkość krytyczną zaczynają osadzać się na podłożu (przekrój 1). Zwiększenie prędkość prowadzi do zagęszczenia powłoki i dalszego przyrostu jej grubości (przekrój 2). Zbyt duża prędkość prowadzi jednak do spadku ilości

osadzonych cząstek w wyniku pojawiających się defektów (przekrój 3). Po przekroczeniu prędkości erozji dochodzi do erodowania podłoża przez uderzające cząstki, czemu towarzyszy tylko lokalne osadzenie niewielkiej ilości materiału w nierównościach podłoża (przekrój 4). Można zatem jednoznacznie stwierdzić, że w przeciwieństwie do doniesień zawartych w literaturze nie jest wymagane stosowanie próżni do deponowania powłok ceramicznych metodą LPCS, dlatego obszar oznaczony jako AD (z ang. Aerosol Deposition, znane jako metoda natryskiwania zimnym gazem w próżni) został przekreślony. Ponadto warto zwrócić uwagę, że wydajność natryskiwanych opracowaną przeze mnie technologią powłok przekracza 30% w najwyższym punkcie krzywej oznaczonym kolorem zielonym, co czyni ją ponad 3-krotnie lepszą w porównaniu do metody AD (krzywa pomarańczowa).



Prędkość cząstek [m/s]

Rys. 15. "Okno osadzania" dla różnych materiałów proszkowych deponowanych procesem LPCS (opracowanie własne bazując na [22])

W wyniku moich prac badawczych opracowałem technologię umożliwiajacą deponowanie wysokiej jakości powłoki ceramiczne, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych procesach. Przykładowe rezultaty badań fotokatalitycznych rozkładu modelowych substancji organicznych (błękitu metylowego) przeprowadzonych na uzyskanych powłokach zostały opisane w pracy "Photocatalytic activity enhancement of low-pressure cold sprayed TiO₂ coatings induced by long-term water vapor exposure", która nie została ujęta na cyklu habilitacyjnym, a obecnie znajduje się na etapie druku w czasopiśmie Journal of Thermal Spray Technology (Punktacja MEN = 140, IF₂₀₁₉ = 2,522).

5. Literatura

- [1] J. Shackelford, R.H. Doremus, eds., Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing, Springer US, 2008. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3.
- [2] M. Gardon, C. Fernández-Rodríguez, D. Garzón Sousa, J.M. Doña-Rodríguez, S. Dosta, I.G. Cano, J.M. Guilemany, Photocatalytic Activity of Nanostructured Anatase Coatings Obtained by Cold Gas Spray, J Therm Spray Tech. 23 (2014) 1135–1141. https://doi.org/10.1007/s11666-014-0087-0.
- [3] A. Stadler, Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date Overview, Materials (Basel). 5 (2012) 661–683. https://doi.org/10.3390/ma5040661.
- [4] H. Wang, W. Jiang, L. Kang, Z. Li, Photoluminescence and electron field-emission properties of SiC–SiO2 core–shell fibers and 3C–SiC nanowires on silicon nanoporous pillar array, Journal of Alloys and Compounds. 553 (2013) 125–128. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.148.
- [5] J.L. Contreras, J. Salmones, J.A. Colín-Luna, L. Nuño, B. Quintana, I. Córdova, B. Zeifert, C. Tapia, G.A. Fuentes, Catalysts for H2 production using the ethanol steam reforming (a review), International Journal of Hydrogen Energy. 39 (2014) 18835–18853. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.072.
- [6] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, X. Li, Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions, J Coat Technol Res. 13 (2016) 11–29. https://doi.org/10.1007/s11998-015-9744-6.
- [7] V.A. Korotkov, Wear resistance of carbon steel with different types of hardening, J. Frict. Wear. 36 (2015) 149–152. https://doi.org/10.3103/S1068366615020105.
- [8] P. Jozwik, W. Polkowski, Z. Bojar, Applications of Ni3Al Based Intermetallic Alloys—Current Stage and Potential Perceptivities, Materials. 8 (2015) 2537–2568. https://doi.org/10.3390/ma8052537.
- K. Bochenek, M. Basista, Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications, Progress in Aerospace Sciences. 79 (2015) 136– 146. https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.09.003.
- [10] High-temperature structural intermetallics, Acta Materialia. 48 (2000) 307–322. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00301-8.
- [11] N.T. Salim, M. Yamada, H. Nakano, K. Shima, H. Isago, M. Fukumoto, The effect of posttreatments on the powder morphology of titanium dioxide (TiO2) powders synthesized for cold spray, Surface and Coatings Technology. 206 (2011) 366–371. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.030.
- [12] Y. Jiang, P. Zhang, Z. Liu, F. Xu, The preparation of porous nano-TiO2 with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism, Materials Chemistry and Physics. 99 (2006) 498–504. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.11.036.
- [13] X. Xu, Y. Wang, A. Guo, H. Geng, S. Ren, X. Tao, J. Liu, Enhanced plasticity by nanocrystallite in bulk amorphous Al2O3–ZrO2–Y2O3, International Journal of Plasticity. 79 (2016) 314– 327. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.09.004.
- [14] M. Gardon, J.M. Guilemany, Milestones in Functional Titanium Dioxide Thermal Spray Coatings: A Review, J Therm Spray Tech. 23 (2014) 577–595. https://doi.org/10.1007/s11666-014-0066-5.
- [15] M. Gardon, J.M. Guilemany, A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors, J Mater Sci: Mater Electron. 24 (2013) 1410–1421. https://doi.org/10.1007/s10854-012-0974-4.
- [16] L. Zhang, X.-J. Liao, S.-L. Zhang, X.-T. Luo, C.-J. Li, Effect of Powder Particle Size and Spray Parameters on the Ni/Al Reaction During Plasma Spraying of Ni-Al Composite Powders, J Therm Spray Tech. 30 (2021) 181–195. https://doi.org/10.1007/s11666-020-01150-2.

- [17] J.M. Guilemany, N. Cinca, S. Dosta, I.G. Cano, FeAl and NbAl3 Intermetallic-HVOF Coatings: Structure and Properties, J Therm Spray Tech. 18 (2009) 536. https://doi.org/10.1007/s11666-009-9339-9.
- [18] S. Deshpande, S. Sampath, H. Zhang, Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings—Case study for Ni–Al, Surface and Coatings Technology. 200 (2006) 5395–5406. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.072.
- [19] S.W. Dean, J.K. Potter, R.A. Yetter, T.J. Eden, V. Champagne, M. Trexler, Energetic intermetallic materials formed by cold spray, Intermetallics. 43 (2013) 121–130. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.019.
- [20] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang, Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, J Therm Spray Tech. 18 (2009) 364–379. https://doi.org/10.1007/s11666-009-9298-1.
- [21] K.H. Ko, J.O. Choi, H. Lee, The interfacial restructuring to amorphous: A new adhesion mechanism of cold-sprayed coatings, Materials Letters. 175 (2016) 13–15. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.132.
- [22] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen, From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, J Therm Spray Tech. 18 (2009) 794–808. https://doi.org/10.1007/s11666-009-9357-7.
- [23] E. Irissou, J.-G. Legoux, B. Arsenault, C. Moreau, Investigation of Al-Al2O3 Cold Spray Coating Formation and Properties, J Therm Spray Tech. 16 (2007) 661–668. https://doi.org/10.1007/s11666-007-9086-8.
- [24] B. Aldwell, S. Yin, K.A. McDonnell, D. Trimble, T. Hussain, R. Lupoi, A novel method for metal-diamond composite coating deposition with cold spray and formation mechanism, Scripta Materialia. 115 (2016) 10–13. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.12.028.
- [25] J.-O. Kliemann, H. Gutzmann, F. Gärtner, H. Hübner, C. Borchers, T. Klassen, Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces, J Therm Spray Tech. 20 (2011) 292–298. https://doi.org/10.1007/s11666-010-9563-3.
- [26] N.T. Salim, M. Yamada, H. Nakano, K. Shima, H. Isago, M. Fukumoto, The effect of posttreatments on the powder morphology of titanium dioxide (TiO2) powders synthesized for cold spray, Surface and Coatings Technology. 206 (2011) 366–371. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.030.
- [27] A.R. Toibah, M. Sato, M. Yamada, M. Fukumoto, Cold-Sprayed TiO2 Coatings from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders, Materials and Manufacturing Processes. 31 (2016) 1527–1534. https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090587.
- [28] S.-Q. Fan, C.-J. Li, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang, J.-C. Gao, Y.-X. Xi, Fabrication of Nano-TiO2 Coating for Dye-Sensitized Solar Cell by Vacuum Cold Spraying at Room Temperature, J Therm Spray Tech. 16 (2007) 893–897. https://doi.org/10.1007/s11666-007-9090-z.
- [29] X. Xu, A. Guo, Z. Gong, H. Du, F. Hou, J. Liu, Evaluation of metastable degree in amorphous Al2O3-ZrO2-Y2O3 and its effect on plastic deformation, Journal of Alloys and Compounds. 701 (2017) 645–651. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.170.
- [30] H. Kim, S. Yang, R.C. Pawar, S.-H. Ahn, C.S. Lee, Role of TiO2 nanoparticles in the dry deposition of NiO micro-sized particles at room temperature, Ceramics International. 41 (2015) 5937–5944. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.028.
- [31] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Materialia. 51 (2003) 4379–4394. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X.
- [32] A. Moridi, S.M.H. Gangaraj, S. Vezzu, M. Guagliano, Number of Passes and Thickness Effect on Mechanical Characteristics of Cold Spray Coating, Procedia Engineering. 74 (2014) 449– 459. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.06.296.
- [33] J.P. da S.Q. Menezes, A.P. dos S. Dias, M.A.P. da Silva, M.M.V.M. Souza, Effect of alkaline earth oxides on nickel catalysts supported over γ-alumina for butanol steam reforming: Coke

formation and deactivation process, International Journal of Hydrogen Energy. 45 (2020) 22906–22920. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.187.

- [34] L. Li, Z. Shang, Z. Xiao, L. Wang, X. Liang, G. Liu, Steam reforming of n-dodecane over mesoporous alumina supported nickel catalysts: Effects of metal-support interaction on nickel catalysts, International Journal of Hydrogen Energy. 44 (2019) 6965–6977. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.137.
- [35] H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Effect of Powder Type and Composition on Structure and Mechanical Properties of Cu + Al2O3 Coatings Prepared by using Low-Pressure Cold Spray Process, J Therm Spray Tech. 19 (2010) 1081–1092. https://doi.org/10.1007/s11666-010-9491-2.
- [36] I. Ibrahim, R. Ito, T. Kakiuchi, Y. Uematsu, K. Yun, C. Matsuda, Fatigue behaviour of Al/steel dissimilar resistance spot welds fabricated using Al–Mg interlayer, Science and Technology of Welding and Joining. 21 (2016) 223–233. https://doi.org/10.1179/1362171815Y.0000000086.
- [37] Y. Feng, Y. Li, Z. Luo, Z. Ling, Z. Wang, Resistance spot welding of Mg to electro-galvanized steel with hot-dip galvanized steel interlayer, Journal of Materials Processing Technology. 236 (2016) 114–122. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.05.015.
- [38] G. Rosas, R. Esparza, A. Bedolla, R. Pérez, Tensile Strength and Ductility of Al-MT (MT = Fe, Ni) Intermetallic Alloys, Materials and Manufacturing Processes. 22 (2007) 305–309. https://doi.org/10.1080/10426910701190204.
- [39] A.R. Yost, D. Erdeniz, A.E. Paz y Puente, D.C. Dunand, Effect of diffusion distance on evolution of Kirkendall pores in titanium-coated nickel wires, Intermetallics. 104 (2019) 124– 132. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.10.020.
- [40] K. Morsi, Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials, Materials Science and Engineering: A. 299 (2001) 1–15. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01407-6.
- [41] W. Czarczyński, Z. Znamirowski, Field electron emission experiments with plasma sprayed layers, Surface and Coatings Technology. 202 (2008) 4422–4427. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.020.
- [42] J. Luo, L. Liu, F. Sun, X. Tang, R. Zheng, X. Wu, G. Cheng, Effect of purification methods on the cross-sectional field emission properties of carbon nanotube and graphene composite films, Diamond and Related Materials. 106 (2020) 107848. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107848.
- [43] P. Masri, Silicon carbide and silicon carbide-based structures: The physics of epitaxy, Surface Science Reports. 48 (2002) 1–51. https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00099-7.
- [44] M. Winnicki, A. Małachowska, A. Baszczuk, M. Rutkowska-Gorczyca, D. Kukla, M. Lachowicz, A. Ambroziak, Corrosion protection and electrical conductivity of copper coatings deposited by low-pressure cold spraying, Surface and Coatings Technology. 318 (2017) 90–98. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.101.
- [45] K.B.K. Teo, S.-B. Lee, M. Chhowalla, V. Semet, V.T. Binh, O. Groening, M. Castignolles, A. Loiseau, G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat, D.G. Hasko, H. Ahmed, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, Plasma enhanced chemical vapour deposition carbon nanotubes/nanofibres how uniform do they grow?, Nanotechnology. 14 (2003) 204–211. https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/2/321.
- [46] X.D. Hong, H.R. Zheng, D. Liang, Stable electron field emission from graphene/hexagonal boron nitride hybrid structure, Materials Letters. 277 (2020) 128356. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128356.
- [47] C. May, J. Strümpfel, ITO coating by reactive magnetron sputtering–comparison of properties from DC and MF processing, Thin Solid Films. 351 (1999) 48–52. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00206-0.

- [48] S.Y. Chang, L.C. Tsao, M.J. Chiang, T.H. Chuang, C.N. Tung, G.H. Pan, Active soldering of indium tin oxide (ITO) with Cu in air using an Sn3.5Ag4Ti(Ce, Ga) filler, J. of Materi Eng and Perform. 12 (2003) 383–389. https://doi.org/10.1361/105994903770342890.
- [49] R.N. Raoelison, Y. Xie, T. Sapanathan, M.P. Planche, R. Kromer, S. Costil, C. Langlade, Cold gas dynamic spray technology: A comprehensive review of processing conditions for various technological developments till to date, Additive Manufacturing. 19 (2018) 134–159. https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.07.001.
- [50] J. Rezek, P. Novák, J. Houška, A.D. Pajdarová, T. Kozák, High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of transparent conductive Al-doped ZnO thin films prepared at ambient temperature, Thin Solid Films. 679 (2019) 35–41. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.04.009.
- [51] X. Zhao, J. Jin, J.-C. Cheng, J.-W. Lee, K.-H. Wu, K.-C. Lin, J.-R. Tsai, K.-C. Liu, Structural and optical properties of zirconia thin films deposited by reactive high-power impulse magnetron sputtering, Thin Solid Films. 570 (2014) 404–411. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.060.
- [52] S.-M. Wie, C.-H. Hong, S.K. Oh, W.-S. Cheong, Y.J. Yoon, J.S. Kwak, Fully crystallized ultrathin ITO films deposited by sputtering with in-situ electron beam irradiation for touchsensitive screens, Ceramics International. 40 (2014) 11163–11169. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.145.
- [53] Z.S. Khalifa, S.A. Mahmoud, Photocatalytic and optical properties of titanium dioxide thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. 91 (2017) 60–64. https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.03.010.
- [54] M. Winnicki, A. Małachowska, G. Dudzik, M. Rutkowska-Gorczyca, M. Marciniak, K. Abramski, A. Ambroziak, L. Pawłowski, Numerical and experimental analysis of copper particles velocity in low-pressure cold spraying process, Surface and Coatings Technology. 268 (2015) 230–240. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.059.
- [55] D.-M. Chun, S.-H. Ahn, Deposition mechanism of dry sprayed ceramic particles at room temperature using a nano-particle deposition system, Acta Materialia. 59 (2011) 2693–2703. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.007.
- [56] G.-J. Yang, C.-J. Li, F. Han, W.-Y. Li, A. Ohmori, Low temperature deposition and characterization of TiO2 photocatalytic film through cold spray, Applied Surface Science. 254 (2008) 3979–3982. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.12.016.
- [57] T.A. Rahim, K. Takahashi, M. Yamada, M. Fukumoto, Effect of Powder Calcination on the Cold Spray Titanium Dioxide Coating, Materials Transactions. 57 (2016) 1345–1350. https://doi.org/10.2320/matertrans.T-M2016817.
- [58] L. Pawlowski, Suspension and solution thermal spray coatings, Surface and Coatings Technology. 203 (2009) 2807–2829. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.005.
- [59] R. Jaworski, L. Pawlowski, F. Roudet, S. Kozerski, F. Petit, Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO2 coatings using scratch test, Surface and Coatings Technology. 202 (2008) 2644–2653. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.044.
- [60] H. Blom, R. Yeh, R. Wojnarowski, M. Ling, Detection of degradation of ABS materials via DSC, J Therm Anal Calorim. 83 (2006) 113–115. https://doi.org/10.1007/s10973-005-6977-0.
- [61] A.M. Vilardell, N. Cinca, I.G. Cano, A. Concustell, S. Dosta, J.M. Guilemany, S. Estradé, A. Ruiz-Caridad, F. Peiró, Dense nanostructured calcium phosphate coating on titanium by cold spray, Journal of the European Ceramic Society. 37 (2017) 1747–1755. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.040.
- [62] I. Burlacov, J. Jirkovský, L. Kavan, R. Ballhorn, R.B. Heimann, Cold gas dynamic spraying (CGDS) of TiO2 (anatase) powders onto poly(sulfone) substrates: Microstructural characterisation and photocatalytic efficiency, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 187 (2007) 285–292. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.10.023.

- [63] S. Sun, P. Song, J. Cui, S. Liang, Amorphous TiO2 nanostructures: synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications, Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 4198–4215. https://doi.org/10.1039/C9CY01020C.
- [64] K. Kasinathan, J. Kennedy, M. Elayaperumal, M. Henini, M. Malik, Photodegradation of organic pollutants RhB dye using UV simulated sunlight on ceria based TiO 2 nanomaterials for antibacterial applications, Scientific Reports. 6 (2016) 38064. https://doi.org/10.1038/srep38064.
- [65] K. Al-Attafi, A. Nattestad, Q. Wu, Y. Ide, Y. Yamauchi, S.X. Dou, J.H. Kim, The effect of amorphous TiO2 in P25 on dye-sensitized solar cell performance, Chem. Commun. 54 (2018) 381–384. https://doi.org/10.1039/C7CC07559F.
- [66] S. Zheng, C. Li, Q. Fu, T. Xiang, W. Hu, J. Wang, S. Ding, P. Liu, Z. Chen, Fabrication of a micro-nanostructured superhydrophobic aluminum surface with excellent corrosion resistance and anti-icing performance, RSC Adv. 6 (2016) 79389–79400. https://doi.org/10.1039/C6RA13447E.
- [67] E.J. Falde, S.T. Yohe, Y.L. Colson, M.W. Grinstaff, Superhydrophobic materials for biomedical applications, Biomaterials. 104 (2016) 87–103. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.06.050.
- [68] R. Nikbakht, S.H. Seyedein, S. Kheirandish, H. Assadi, B. Jodoin, The role of deposition sequence in cold spraying of dissimilar materials, Surface and Coatings Technology. 367 (2019) 75–85. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.065.
- [69] X. Zou, C. Tao, K. Yang, F. Yang, H. Lv, L. Yan, H. Yan, Y. Li, Y. Xie, X. Yuan, L. Zhang, Rational design and fabrication of highly transparent, flexible, and thermally stable superhydrophobic coatings from raspberry-like hollow silica nanoparticles, Applied Surface Science. 440 (2018) 700–711. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.159.

6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

6.1. Aktywność naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora realizowana w instytucjach naukowych poza jednostką macierzystą

Przed uzyskaniem stopnia doktora podjąłem współprace z prof. Lechem Pawłowskim, pracownikiem Uniwersytetu w Limoges, Francja. Na podstawie kilku wizyt Profesora w Polsce ustaliliśmy plan i realizowaliśmy wspólnie badania dotyczące określenia właściwości mechanicznych powłok metalicznych oraz metaliczno-ceramicznych nanoszonych metodą LPCS. Podkreślę, że zastosowanie ceramiki miało na celu deformację cząstek metalicznych, a przez to zagęszczenie powłoki oraz zwiększenie jej twardości i przyczepności do podłoża. Mieszanki projektowane były w taki sposób, aby osadzić jak najmniejszą ilość cząstek ceramiki w podłożu. Średnia ich zawartość nie przekraczała 10%.

W ramach współpracy powstały następujące artykuły:

 Winnicki, M., Małachowska, A., Rutkowska-Gorczyca, M., Sokołowski, P., Ambroziak, A., Pawłowski, L., Characterization of cermet coatings deposited by low-pressure cold spraying. Surface & Coatings Technology, 2015, vol. 268, pp. 108-114. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.070

(Punktacja MNiSW₂₀₁₅ = 35, IF_{2015} = 2,139)

 Winnicki, M., Małachowska, A., Dudzik, G., Rutkowska-Gorczyca, M., Marciniak, M., Abramski, K., Ambroziak, A., Pawłowski, L., Numerical and experimental analysis of copper particles velocity in low-pressure cold spraying process. Surface & Coatings Technology, 2015, vol. 268, s. 230-240.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.11.059

(Punktacja MNiSW₂₀₁₅ = 35, IF₂₀₁₅ = 2,139)

6.2. Aktywność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora realizowana w instytucjach naukowych poza jednostką macierzystą

W ramach badań naukowych kontynuowalem współpracę z Panem prof. Lechem Pawłowskim, pracownikiem Uniwersytetu Limoges, Francja. Korzystając ze spotkań na konferencjach:

- International Therma Spray Conference 2017 ITSC, Dusseldorf, Niemcy, 2017.06.07-09
- 2. 8th Rencontres Internationales sur la Projection Termique RIPT,

Limoges, Francja, 2017.12.06-08

- 5th International Thermal Spray and Hardfacing Conference, Wrocław, Polska, 2018.09.26-28
- 9th Rencontres Internationales sur la Projection Termique RIPT, Jülich, Niemcy, 2019.12.11-13

ustaliliśmy plan współpracy i dzięki wspólnie prowadzonym badaniom powstały następujące artykuły:

 Małachowska, A., Winnicki, M., Konat, Ł., Piwowarczyk, T., Pawłowski, L., Ambroziak, A., Stachowicz, M., Possibility of spraying of copper coatings on polyamide 6 with low pressure cold spray method, Surface & Coatings Technology, 2017, vol. 318, pp. 82-89. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.001

(Punktacja MNiSW₂₀₁₇ = 35, IF_{2017} = 2,906)

 Łatka, L., Pawłowski, L., Winnicki, M., Sokołowski, P., Małachowska, A., Kozerski, S., Review of functionally graded thermal sprayed coatings, Applied Sciences, 2020, vol. 10, nr 15, 5153

DOI: 10.3390/app10155153

(Punktacja MNiSW₂₀₂₀ = 70, IF₂₀₂₀ = 2,679)

 Winnicki, M., Kozerski, S., Małachowska, A., Pawłowski, L., Rutkowska-Gorczyca, M., Optimization of ceramic content in nickel-alumina composite coatings obtained by low pressure cold spraying, Surface & Coatings Technology, 2021, vol. 405, 126732 DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126732

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 100, IF₂₀₂₁ = 4,158)

Podkreślę, że ze względu na pandemię nie podejmowałem się wyjazdów służbowych w 2020 i 2021 r.

W lipcu 2019 r. odbyłem tygodniowy staż w Uniwersytecie w Limoges, Francja, gdzie przy uprzejmości Pana prof. Alaina Denoirjeana prowadziłem badania dotyczące testu zarysowań powłok ceramicznych naniesionych na podłoża metaliczne metodą niskociśnieniowego natryskiwania zimnym gazem. Koszt wyjazdu został pokryty z projektu Sonata finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, projekt nr 2016/23/D/ST8/00675, pt. "Mechanizm łączenia submikronowych cząstek ceramicznych w procesie natryskiwania zimnym gazem". Wyniki badań pozyskane podczas stażu zostały opisane w artykule [**A10**].

Co więcej w ramach stażu zapoznałem się ze stanowiskiem do przeprowadzenia testów fotokatalitycznych rozkładu barwnika organicznego. Na podstawie uzyskanej wiedzy zbudowałem podobne stanowisko w laboratorium macierzystej jednostki, które już funkcjonuje. Dowodem jest świeżo opublikowana praca:

Seremak, W., Baszczuk, A., Jasiorski, M., Gibas, A., **Winnicki, M**., Photocatalytic activity enhancement of low-pressure cold sprayed TiO₂ coatings induced by long-term water vapour exposure, Journal of Thermal Spray Technology, 2021, w druku

DOI: doi.org/10.1007/s11666-021-01244-5

(Punktacja MEN₂₀₂₁ = 140, IF₂₀₂₁ = 2,757)

Podjąłem również współpracę badawczą z:

1. dr Dominikiem Kuklą z Politechniki Warszawskiej (rok 2016), w ramach której powstała następująca praca:

Winnicki, M., Małachowska, A., Baszczuk, A., Rutkowska-Gorczyca, M., Kukla, D., Lachowicz, M., Ambroziak, A., Corrosion protection and electrical conductivity of copper coatings deposited by low-pressure cold spraying, Surface & Coatings Technology, 2017, vol. 318, s. 90-98.

DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.101

(Punktacja MNiSW₂₀₁₇ = 35, IF_{2017} = 2,906)

2. dr inż. Mirosławem Szalą z Politechniki Lubelskiej (rok 2020), w ramach której powstały następujące prace:

Szala, M., Łatka, L., Walczak, M., **Winnicki, M.,** Comparative study on the cavitation erosion and sliding wear of cold-sprayed Al/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ coatings, and stainless steel, aluminium alloy, copper and brass, Metals, 2020, vol. 10, nr 7, art. 856. DOI: 10.3390/met10070856 (Punktacja MNiSW₂₀₂₀ = 70, IF₂₀₂₀ = 2,351)

Szala, M., Łatka, L., Antwiuk, M., **Winnicki, M.**, Michalak, M., Neural modelling of APS thermal spray process parameters for optimizing the hardness, porosity and cavitation erosion resistance of Al₂O₃-13 wt% TiO₂ coatings, Processes, 2020, vol. 8, nr 12, art. 1544. DOI: 10.3390/pr8121544

(Punktacja MNiSW₂₀₂₀ = 70, IF₂₀₂₀ = 2,847)

W roku 2020 nawiązałem kontakt z prof. Valdasem Sablinskasem z Uniwersytetu w Wilnie, Litwa oraz z dr hab. Pawłem Rodziewiczem z Uniwersytetu w Kielcach. Podpisaliśmy umowę konsorcjum i przygotowaliśmy wniosek projektowy w ramach konkursu Daina, ogłoszonego przez Narodowe Centrum Nauki, pt.: "Formation of virus and bacteria repellent surfaces with cold spray technique and investigation of their antimicrobial properties". Ze względu na małą ilość zakwalifikowanych wniosków (tylko 4 z panelu Nauk Ścisłych i Technicznych), projekt nie został przeznaczony do finansowania. Planujemy jednak złożyć wniosek w innym konkursie międzynarodowym.

Odbyłem również 3 staże w przemyśle, gdzie byłem kierownikiem projektu badawczego w ramach programu Mozart organizowanego przez Urząd Miasta Wrocław:

- 1. PIT-Radwar, Oddział Wrocław (2017-2018), tytuł projektu: "Optymalizacja technologii nanoszenia powłok z wolframu na styki kontaktronów próżniowych".
- 2. Wabco Polska (2018-2019), tytuł projektu: "Opracowanie technologii regeneracji elementów sprężarki tłokowej, układu hamulcowego oraz skrzyni biegów".
- 3. Advanced Robotic Engineering Sp. z o.o. (2019-2020), tytuł projektu: "Opracowanie innowacyjnego zrobotyzowanego stanowiska do wytwarzania robotów budowlanych".

7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

7.1. Opis osiągnięć przed uzyskaniem stopnia doktora

a) osiągnięcia dydaktyczne:

 opracowałem materiały i prowadziłem zajęcia w ramach kursów: Specjalne metody łączenia, Technologia materiałów inżynierskich, Zintegrowane systemy zarządzania. Co więcej praktykowałem jako promotor pomocniczy 3 prac magisterskich realizowanych pod promotorstwem Pana prof. Andrzeja Ambroziaka.

b) osiągnięcia organizacyjne:

- administrowałem studia podyplomowych "Procesy spajania, projektowanie i wytwarzanie struktur spawanych", realizowane na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej przez Zakład Spawalnictwa Instytutu Technologii Maszyn i Automatyzacji. Do moich obowiązków należało: (i) aktualizowanie strony internetowej, (ii) podejmowanie kontaktu z kandydatami, (iii) przyjmowanie zgłoszeń, (iv) przygotowywanie stosownych dokumentów, (v) nadzorowanie wymogów formalnych stawianych słuchaczom studiów, zgodnie z Regulaminem studiów podyplomowych Politechniki Wrocławskiej,
- pełniłem funkcję sekretarza w Zakładzie Spawalnictwa Instytutu Technologii Maszyn i Automatyzacji.

c) osiągnięcia popularyzujące naukę:

 współuczestniczyłem w obsłudze kilku konferencji, do których należały: 3. i 4. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pt. "Postęp w Technologiach Lutowania" (2010, 2013), I Międzynarodowa Konferencja pt. "Napawania – postęp i zastosowania" (2011), Dolnośląskie Sympozja Spawalnicze (2012,2013,2014).

7.2. Opis osiągnięć po uzyskaniu stopnia doktora

a) osiągnięcia dydaktyczne:

 opracowałem materiały do pracy stacjonarnej oraz zdalnej i prowadziłem zajęcia w ramach kursów: Specjalne metody łączenia, Procesy i techniki wytwarzania, Techniki wytwarzania – spawalnictwo, Technologia materiałów inżynierskich, Zintegrowane systemy zarządzania, Maszyny technologiczne CNC, Systemy mechatroniczne w technikach wytwórczych, Systemy informatyczne w zarządzaniu przedsiębiorstwem, Materiałoznawstwo I, Materiałoznawstwo II oraz w j. angielskim Manufacturing systems CNC,

- opracowałem materiały i prowadziłem zajęcia z tematyki natryskiwania cieplnego podczas programu TECHSummer, realizowanego w Politechnice Wrocławskiej w ramach szkoły letniej dla studentów z partnerskiej uczelni Parul University, Vadodara, Indie – lipiec 2015 i 2016 r.,
- od 2015 r. bylem promotorem 14 prac magisterskich oraz 22 prac inżynierskich realizowanych w j. polskim oraz w j. angielskim,
- w 2015 r. przystąpilem do pracy w komisji egzaminów dyplomowych w funkcji sekretarza.
 Do 07.2021 r. uczestniczyłem w 26 komisjach,
- aktualnie jestem promotorem pomocniczym dwóch przewodów doktorskich realizowanych w Szkole Doktorskiej Politechniki Wrocławskiej: Pani mgr inż. Wioletty Seremak oraz mgr. inż. Wojciecha Łapy.

b) osiągnięcia organizacyjne:

- stale administruję studia podyplomowe pt. "Procesy spajania, projektowanie i wytwarzanie struktur spawanych", realizowanych na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej, w ramach których poza opisanymi powyżej czynności:
 (i) przygotowuję egzaminy elektroniczne dla słuchaczy; (ii) utrzymuję kontakt z Ośrodkiem Certyfikacji Instytutu Spawalnictwa Sieci Łukasiewicz w Gliwicach w ramach weryfikacji kandydatów oraz ich egzaminowania (Studia podyplomowe są akredytowane przez Instytut Spawalnictwa i stanowią jednocześnie kurs przygotowawczy do egzaminu Międzynarodowego Inżyniera Spawalnika International Welding Engineer IWE); (iii) odpowiadam za nadzór nad dokumentami w ramach cyklicznej akredytacji Instytutu Spawalnictwa Sieci Łukasiewicz. Co więcej, w 2017 r. wraz z kierownikiem studiów Panem prof. Andrzejem Ambroziakiem zgłosiliśmy studia podyplomowe do otwartego konkursu i otrzymaliśmy certyfikat "Studia z przyszłością",
- od 01.2020 r. jestem członkiem Wydziałowej Komisji Wyborczej,
- od 12.2021 r. jestem członkiem Rady Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej.

c) osiągnięcia popularyzujące naukę:

- byłem członkiem komitetu naukowego VIII Wrocławskiego Sympozjum Spawalniczego, a także jestem obecnie w komitecie naukowym IX Wrocławskiego Sympozjum Spawalniczego, które zostało przełożone z 2020 na 2022 r.
- jestem członkiem komitetu naukowego: (i) międzynarodowej konferencji 10 RIPT (Les Rencontres Internationales de la Projection Thermique) 8-10.12.2021 r., Jülich, Niemcy. Zaproszenie do komitetu stanowi wyróżnienie w uznaniu mojego dorobku i działalności na rzecz rozwoju technologii natryskiwania cieplnego. Konferencja RIPT wraz z ITSC (Intenational Thermal Spray Conference) stanowią największe międzynarodowe cykliczne

wydarzenia z tej tematyki; oraz (ii) międzynarodowej konferencji organizowanej przez Politechnikę Wrocławską we Wrocławiu pt. 6th International Thermal Spray and Hardfacing Conference, która odbędzie się w dniach 26-28.09.2022 r.

8. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej

8.1. Nagrody i stypendia za działalność naukową zdobyte przed uzyskaniem stopnia doktora

- stypendium projakościowe Politechniki Wrocławskiej przyznawane doktorantom z wyróżniającym się dorobkiem naukowym, okres pobierania 2011-2015,
- stypendium dla najlepszych doktorantów Politechniki Wrocławskiej, okres pobierania 2011-2015,
- Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za wybitne osiągnięcia naukowe, 2014 r.,
- stypendium Grant Plus przyznane przez Urząd Marszałkowski Województwa Dolnośląskiego, okres pobierania 10.2013-09.2014 r.

8.2. Nagrody, stypendia i wyróżnienia za działalność naukową zdobyte po uzyskaniu stopnia doktora

- wyróżnienie rozprawy doktorskiej przez Radę Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej, 08.07.2015 r.,
- stypendium START przyznane przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej dla wybitnych młodych uczonych na początku kariery naukowej posiadających udokumentowane osiągnięcia w swojej dziedzinie badań, okres pobierania 07.2016-06.2017 r.,
- Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za wybitne osiągnięcia naukowe, 2017 r.,
- Stypendium dla Wybitnych Młodych Naukowców przyznane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, okres pobierania 11.2018-10.2021 r.,
- Laureat konkursów Primus oraz Secundus realizowanych przez Politechnikę Wrocławską, w ramach których wyłoniono osoby o najwyższym dorobku publikacyjnym z dyscypliny inżynieria mechaniczna, 11.2020 r.,
- Laureat konkursu "Boost your Research Impact 2020" realizowanego przez Politechnikę Wrocławską, w ramach którego wyłoniono 20 osób z dyscypliny inżynieria mechaniczna, które najbardziej powiększyły swój dorobek w stosunku do roku poprzedniego, 12.2020 r.,
- wyróżniony recenzent w czasopiśmie Journal of Thermal Spray Technology za jakość i terminowość recenzji przeprowadzonych w 2019 r.,

- wyróżniony recenzent przez wydawnictwo Elsevier za jakość i ilość (62) recenzji przygotowanych w okresie od 2014 do 2020 r. na rzecz czasopisma Surface and Coatings Technology,
- list nominacyjny do Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju pod patronatem
 Prezes Urzędu Patentowego RP, dr Alicji Adamczyk, w kategorii Naukowiec
 Przyszłości otrzymany w 2019 r. za realizację projektu Sonata,
- nominacja przez prof. Lecha Pawłowskiego oraz dr inż. Stefana Kozerskiego do konkursu Young Investigator Award 2021, ogłoszonego przez czasopismo Coatings (MDPI).

8.3. Inne osiągnięcia po uzyskaniu stopnia doktora

- członek edytorów tematycznych w czasopismach Materials (IF₂₀₂₁: 3.623, 140 pkt. MEN), wydawca: MDPI oraz Processes (IF₂₀₂₁: 2.847, 70 pkt. MEN), wydawca: MDPI,
- edytor główny numeru specjalnego czasopisma Processes pt. "Thermal Spray Processes: Characterization of Materials, Microstructure and Functional Properties of Coatings",
- kierownik projektu Sonata (Narodowe Centrum Nauki) pt. "Mechanizm łączenia submikronowych cząstek ceramicznych w procesie natryskiwania zimnym gazem", realizowanego w latach 07.2017-07.2020, nr 2016/23/D/ST8/00675, w ramach którego wykonałem większość badań przedstawionych w opisanym osiągnięciu naukowym,
- kierownik renomowanego projektu Lider dla młodych naukowców (Narodowe Centrum Badań i Rozwoju) pt. "Sonic Jet precyzyjna drukarka do wytwarzania elastycznej elektroniki", realizowane w latach 03.2021-03.2024, nr 0142/L-11/2019,
- recenzent w następujących czasopismach międzynarodowych: (i) Surface and Coatings Technology (62 recenzje), Journal of Thermal Spray Technology (12 recenzji), Archives of Civil and Mechanical Engineering (8 recenzji), Materials (1 recenzja), Coatings (1 recenzja), Metals (1 recenzja), Materials Science Poland (1 recenzja),
- Ekspert Narodowego Centrum Badań i Rozwoju od 01.2021 r.

8.4. Sumaryczne zestawienie kryteriów osiągnięć wnioskodawcy wg Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 01.09.2011 r. w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego

l.p.	Kryterium według §3 p.4, §4 i §5	Przed uzyskaniem	Po uzyskaniu	Łącznie
		stopnia doktora	stopnia doktora	
1.	Publikacje naukowe w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR)	7	28	35
2.	Zrealizowane oryginalne osiągnięcia projektowe, konstrukcyjne i technologiczne	1	5	6
3.	Udzielone patenty: a) międzynarodowe b) krajowe	0 1	0 5 + 2 zgłoszenia patentowe	0 6 + 2 zgłoszenia patentowe
4.	Wynalazki oraz wzory użytkowe i przemysłowe, które zostały wystawione na międzynarodowych lub krajowych wystawach lub targach	0	Wzory użytkowe (2), jednak bez wystawiania na targach lub wystawach	2
5.	Monografie, publikacje naukowe w czasopismach innych niż znajdujące się w bazie JCR	17	5	22
6.	Opracowania zbiorowe, katalogi zbiorów, dokumentacja prac badawczych, ekspertyz	3	3	6
7.	Sumaryczny <i>impact factor</i> według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania:	10,085	70,465	80,550
8.	Liczba cytowań publikacji według baz Web of Science (WoS) Google Scholar Scopus	7 (6) 11 (11) 9 (8)	277 (225) 440 (370) 323 (249)	284 (231) 451 (381) 332 (257)
	(dane bez autocytowań) – na dzień 30.11.21			
9.	Indeks Hirscha według baz Web of Science (WoS) Google Scholar Scopus	1 (1) 2 (2) 2 (2)	11 (11) 13 (13) 12 (12)	11 (11) 13 (13) 12 (12)
10.A	(dane bez autocytowań) – na dzień 30.11.21 Kierowanie projektami badawczymi: a) międzynarodowymi b) krajowymi	0	0 2	03
10. B	Udział w projektach badawczych: a) międzynarodowych b) krajowych	0 4	1 6	2 10
11.	Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową	1	4	5
12.	Wygloszenie referatów na tematycznych konferencjach a) międzynarodowych b) krajowych	0 3	2 2	2 5
13.	Uczestnictwo w programach europejskich oraz innych programach międzynarodowych i krajowych	1	2	3
14.	Aktywny udział w konferencjach naukowych: a) międzynarodowych b) krajowych	0 6	4 2	4 8
15.	Udział w komitetach organizacyjnych konferencji naukowych: a) międzynarodowych b) krajowych	0 0	0 2	0 2

l.p.	Kryterium według §3 p.4, §4 i §5	Przed uzyskaniem	Po uzyskaniu	Łącznie
		stopnia doktora	stopnia doktora	
16.	Otrzymane nagrody i wyróżnienia inne niż wymienione wyżej	3	6	9
17.	Udział w konsorcjach i sieciach badawczych	0	1	1
18.	Kierowanie projektami realizowanymi we			
	a) naukowcami z innych ośrodków polskich	0	0	0
	b) naukowcami z ośrodków zagranicznych.	0	0	0
	c) przedsiębiorcami, innymi niż wymienione wyżej	0	3	3
19.	Udział w komitetach redakcyjnych i radach naukowych czasopism	0	2	2
20.A	Członkostwo w międzynarodowych organizacjach oraz towarzystwach			
	a) ogólem	0	1 (European Thermal Spray Association)	1
	b) w tym z wyboru	0	0	0
20.B	Członkostwo w krajowych organizacjach			
	a) ogólem	0	1 (Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich -	1
			SIMP)	
	b) w tym z wyboru Ocioppiocia dwdalytyczna i w zalyzosia	0	0	0
21.	popularyzacji nauki	2	4	0
22.	Opieka naukowa nad studentami	3	36	39
23.	Opieka naukowa nad doktorantami w charakterze:			
	a) opiekuna naukowego	0	0	0
	b) promotora pomocniczego Staże w ośrodkach naukowych lub	0	2	2
24.	akademickich			
	a) zagranicznych	0	1	1
	b) krajowych Wykonane ekspertyzy lub inne	1	3	4
25.	opracowania na zamówienie	-	~	
26.	Udział w zespołach eksperckich i konkursowych	0	2	2
27	Recenzowanie projektów:			
21.	a) międzynarodowych b) kraiowych	0	0	0 0 (niemniej jestem
	b) Klajowych	0	0	zarejestrowany w bazie
				ekspertów NCBiR)
28.	Recenzowanie publikacji w czasopismach:	2	87	80
	b) krajowych	2	2	4
29.	Inne osiągnięcia: wyróżniony recenzent	0	2	2
	Łącznie liczba spełnionych kryteriów:		I	28

.....

(podpis wnioskodawcy)