



AGH AGH Akademia Górniczo - Hutnicza
im. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Prof. dr hab. inż. Agnieszka Kopia
Tel. +48 606215373; e-mail: kopia@agh.edu.pl



12.03.2025 r. Kraków

Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Rafała Psiuka

pod tytułem

„Wpływ parametrów osadzania oraz dodatków stopowych na właściwości powłok WB₂
wytwarzanych metodami magnetronowymi oraz magnetronowo-laserowymi”

przygotowanej pod kierunkiem:

dr hab. inż. Tomasz Mościcki
(imię i nazwisko promotora)

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Jednym z czynników determinujących postęp w przemyśle motoryzacyjnym, wojskowym, medycynie czy lotnictwie są nowoczesne narzędzia do obróbki skrawaniem. Dużą grupę takich narzędzi stanowią narzędzia z powłokami. Branża powłok zmieniła się drastycznie ze względu na nowe wyzwania związane z obróbką trudnoobrabialnych materiałów, w tym specjalistycznych stali i stopów metali nieżelaznych takich jak aluminium, magnez czy tytan. Powłoki stosowane na narzędzia nie mogą być także reaktywne w stosunku do materiału obrabianego. Ze względu na nagrzewanie się ostrza w trakcie procesu obrabiania ważne jest, aby zachowywały dobre właściwości również w podwyższonych temperaturach. Obecnie na

rynku dostępne są narzędzia bez powłok oraz z powłokami takimi jak DLC, TiN, TiAlN, TiC i TiB₂. Materiałami stosowanymi na narzędzia to stale narzędziowe, stopowe, szybko tnące HHS, węgliki spiekane, spieki ceramiczne na bazie Al₂O₃ czy inne materiały supertwarde. Powłoki stosowane na narzędzia z materiałów supertwardych zmniejszają zużycie narzędzi i poprawiają jakość obrabianych powierzchni, jednak w przypadku obróbki elementów ze stopów metali nieżelaznych i stali nierdzewnych, zwłaszcza podczas obróbki przy niskich prędkościach skrawania, głównym zjawiskiem dyktującym wydajność narzędzia jest intensywne tworzenie się built-up edge BUE. W takich przypadkach należy stosować powłoki wykazujące silne właściwości samosmarujące w strefie cięcia. W wyniku interakcji z otoczeniem na powierzchni narzędzi powstaje korzystny trybofilm. Zwiększa to smarowność powłok i minimalizuje tworzenie się BUE a także zapobiega odrywaniu się powłoki pod wpływem obciążenia. Tworzenie się narostów krawędziowych podczas obróbki, może spowodować uszkodzenie zarówno obrabianej części, jak i narzędzia. Dzięki zastosowaniu powłok wióry nie przywierają i są płynniej usuwane z rowków narzędzia.

Mając powyższe na uwadze przedstawiona do recenzji praca wpisuje się więc w nurt obecnie prowadzonych badań w zakresie nowych materiałów powłokowych na narzędzia.

Praca została napisana w tradycyjny sposób, tzn. Autor na początku pracy zamieszcza streszczenie w j. polskim i angielskim. W rozdziale 1 przedstawił część teoretyczną, dotyczącą borków wolframu, metod wytwarzania borków (W,M)By metodami spiekania iskrowego i PVD. Część tą kończy rozdział, w którym Autor przedstawił cel pracy. W rozdziałach 3-5 Autor zamieszcza metodykę i wyniki badań oraz wnioski. Na końcu pracy znajduje się bibliografia ze 133 pozycjami. Całość pracy to 112 stron.

Omówienie i ocena części teoretycznej

Część pierwsza pracy, tzw. teoretyczna, dotyczy przeglądu literatury i stanowi jedną czwartą pracy. Rozdział 1. „*Stan wiedzy na podstawie literatury*” rozpoczyna się od omówienia borków wolframu (Rozdział 1.1). Niestety w rozdziale tym nie omówiono materiałów WB_x oraz stopowanych borków wolframu, nie przedstawiono wykresu fazowego W-B, nie omówiono stabilności faz z tego układu, nie omówiono w jakich układach krystalograficznych może występować faza WB₂ i z czego to wynika. Nie rozumiem takiego podejścia do pisania pracy doktorskiej, tym bardziej, że w wynikach badań doktorant opisuje różne fazy z grupy W-B. Ten rozdział zajmuje tylko jedną stronę i nie przedstawia stanu wiedzy dotyczącego borków wolframu czystych i stopowanych. Ta część pracy powinna stanowić wstęp, z którego jasno będzie wynikał cel badań. Także doktorant nie wspomina nic o pierwiastkach, którymi stopuje WB₂. Należałoby opisać je w osobnym rozdziale podając między innymi wielkości atomów stopowanych pierwiastków oraz możliwości tworzenia faz z borem i wolframem.

Kolejny rozdział 1.2 dotyczy metod wytwarzania borków (W,M)By M=metale przejściowe. Opisanie metody spiekania iskrowo plazmowego w tym rozdziale nie wnosi żadnych ważnych informacji do pracy i powinien być pominięty. Samo spiekanie zastosowano do wytworzenia tarcz i nie miało wpływu na produkt jakim były powłoki. To był tylko etap przygotowania materiału do badań. W pozostałych podrozdziałach Autor opisał zastosowane do osadzania powłok metody PVD. Dużo miejsca poświęcił omówieniu 4 modeli wzrostu powłok. W większości są to informacje książkowe nic nie wnoszące do pracy. W pracy doktorant powinien skupić się tylko na omówieniu modelu Andersa jako ostatnim zmodyfikowanym, do którego odnosi się w opisach wyników badań. Jeżeli zasadne było omówienie szczegółowe modelu wzrostu powłok to powinno być to opisane w osobnym rozdziale poprzedzone opisem etapu wzrostu powłok wczesnego (nukleacji) a następnie późnego czyli modelu Andersa. Kilkanaście linijek opisu metody MS nic nie wnosi do pracy.

Nie ma odniesienia do powłok W-B osadzanych tą metodą, nie opisano metody RFMS stosowanej w pracy, nie omówiono wpływu parametrów osadzania na własności powłok typu W-B. Kolejny rozdział 1.2.3 to chaotyczna próba opisu metody PLD. Z opisu wynika, że Autor nie zna tej techniki i nie wie jakie mechanizmy zachodzą w procesie PLD. Nie rozumiem pominięcia pozycji literaturowej B. Major „Ablacja i osadzanie laserem impulsowym” Wydawnictwo Naukowe Akapit Kraków 2002. W tym rozdziale autor powinien odnieść się do osadzania tą metodą twardych powłok (cienkich warstw - thin films). Tymczasem opisuje wpływ długość fali lasera na absorpcję materiałów takich jak Al, Au, Cu, Fe czy stal. Nie ma to znaczenia, ponieważ w metodzie PLD stosowane są najkrótsze długości fali lasera np. dla Nd-YAG jest to 266 nm i niskie wartości fluencji, tak aby powłoki były wolne od wad między innymi kropel. Nie zgodzę się ze stwierdzeniem, że „W przypadku powłok osadzanych metodą PLD z powodu obecności kropel w obłoku plazmowym oraz na podłożu stosowanie modeli wzrostu warstw przedstawionych w poprzednim podrozdziale jest utrudnione”. Z tego zdania wynika, że w każdych powłokach występują kropelki. W powłokach osadzanych metodą PLD w łatwy sposób można uniknąć kropel. Należy dobrać odpowiednio parametry osadzania takie jak gęstość energii na powierzchni tarczy (fluencja), ciśnienie w komorze, odległość podłoża od tarczy, ilość impulsów czy temperaturę podłoża.

Rozdział 1.2.4 poświęcony jest metodzie hybrydowej MSPLD. Szkoda, że autor opisując możliwości osadzania powłok Ti/TiC/DLC, Ti/a-C WC/a-C czy WTi nie podał przy jakich parametrach je osadzano, biorąc pod uwagę, że powłoki (WZr)B₂ w pracy osadzone były z różną mocą lasera (fluencją) i tylko przy jednej mocy magnetronu. W tym rozdziale należało opisać metodę MS i PLD jej konfigurację, wady i zalety oraz dlaczego stosowane są razem do wytwarzania twardych powłok. Należało podać parametry procesów, z jakich tarcz osadzano oraz czy uzyskano pozytywne wyniki.

Najwięcej miejsca autor poświęcił metodzie HiPIMS. W tym rozdziale doktorant także przytacza wyniki badań nie związanych z pracą np. TiO₂, Cu, ZnO. Dlaczego nawet jeżeli podaje przykłady powłok twardych nie odnosi się do parametrów ich wytwarzania lub otrzymanej struktury, co przekłada się na uzyskane własności.

W rozdziale tym i w całej pracy Autor dowolnie stosuje się dwa pojęcia powłoka i warstwa, a przecież definicja jasno określa co to jest powłoka a co to jest warstwa. Ponieważ w pracy wytwarzano powłoki tym pojęciem powinien posługiwać się Autor.

Podsumowując, część teoretyczną oceniam negatywnie. Doktorant nie wykazał się znajomością stanu wiedzy w zakresie twardych powłok w tym z układu W-B osadzanych metodami PVD. Podał informacje ogólnie znane i książkowe, nie odniósł się do obecnie prowadzonych badań i problemów jakie napotykają naukowcy w zakresie osadzania twardych powłok na narzędzia metodami PVD.

Dodatkowo lekturę pracy ułatwiłby wykaz skrótów, którego brak jest na wstępie pracy.

W rozdziale 2. doktorant przedstawił cel pracy.

„Celem pracy jest opracowanie składu chemicznego powłok (W,M)B₂ (gdzie M=Ta, Ti, Zr), dobór metody osadzania PVD, zbadanie kluczowych właściwości takich jak: twardość, odporność na kruche pękanie, stabilność termiczna oraz odporność na korozję. Przeanalizowana zostanie mikrostruktura, właściwości, wpływ dodatków stopowych oraz wpływ parametrów procesu.”

Przedstawiony cel nie wynika z rozdziału 1 i jest moim zdaniem źle postawiony. Do tak postawionego celu trudno odnieść wnioski przedstawione w rozdziale 5.

Moim zdaniem po analizie całej rozprawy doktorskiej można by było postawić inne cele np.:

Celem pracy jest określenie wpływu procesu osadzania i domieszkowania powłok (W,M)B₂ (gdzie M= Ta, Ti, Zr) na właściwości takie jak: twardość, odporność na kruche pękanie, stabilność termiczna oraz odporność na korozję. Realizacja niniejszego celu wymaga

przeprowadzenia badań mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych, termicznych i korozyjnych.

lub:

Celem pracy jest otrzymanie supertwardych powłok $(W,M)B_2$ (gdzie $M = Ta, Ti, Zr$) o strukturze strefy T przy zastosowaniu niższych temperatur osadzania. Realizacja niniejszego celu wymaga doboru parametrów osadzania oraz metody PVD a także przeprowadzenia badań mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych.

Źle postawiony cel pracy, na samym początku, rzutuje na całość dalszych wyników badań.

Omówienie i ocena części doświadczalnej.

Rozdział 3. dotyczy metodyki eksperymentalnej i badawczej. W części eksperymentalnej Autor podaje warunki osadzania powłok, ale nie opisuje w jaki sposób dobrał parametry osadzania. Bardzo trudno porównać własności powłok osadzonych różnymi metodami. W metodach tych zastosowane różne temperatury podłoża, inne tarcze (np. z mniejszą zawartością boru) oraz różny czas osadzania. Podając warunki osadzania powłok metodą rfMS-PLD Autor napisała „*Zmiany mocy lasera wykorzystano do zmiany zawartości Zr w powłokach $(W,Zr)B_2$.*”, Nie jest dla mnie zrozumiałe takie podejście, ponieważ w pracy zastosowano tarczą ZrB_2 . Jedną z cech charakterystycznych metody PLD jest przenoszenie składu fazowego z tarczy na podłoże, dlaczego więc nie zastosowano tarczy Zr? Zwiększając fluencję Autor powinien spodziewać się większej prędkości osadzania, ale też kropel w powłoce a na pewno nie większej zawartości Zr.

Nie zrozumiałym jest dla mnie wybiórczość badań poszczególnych powłok przedstawiona w Tabeli 4. Wykonane pomiary nanotwardości powinno być uzupełnione o odcisk przy większym obciążeniu w celu wyznaczenia odporności na kruche pękanie, czyli współczynnika K_{Ic} dla wszystkich próbek. Scratch-test w przypadku supertwardych powłok powinien być wykonany na wszystkich próbkach, tym bardziej, że Autor nie zastosował w pracy podwarstw poprawiających adhezję, a których zadaniem jest między innymi zmiana stanu naprężenia pomiędzy powłoką a podłożem. Dlaczego w pracy zastosowano podłoża Si (100), stal 304 i stal azotowaną QRO 90? Proszę o wyjaśnienie także dlaczego stabilność termiczną badano tylko powłok $(W,Ta)B_2$, a badania korozyjne tylko powłok $(W,Ti)B_2$ osadzanych metodą rfMS ?

Dla żadnej z otrzymanych powłok nie podano grubości, dlaczego? Czas osadzania wpływa na grubość, ale także na strukturę i własności powłok. Znając grubość można interpretować wyniki badań i prawidłowo dobrać obciążenie w badaniach nanotwardości.

Proszę o wyjaśnienie, dlaczego zastosowano pomiary XRD w geometrii SKP przy kącie $\alpha = 8^\circ$? Jaka jest głębokość wnikania promieni rentgenowskich dla takiego kąta w przypadku poszczególnych powłok? Jakich metod profilometrycznych użyto do wyznaczenia parametru R_a ? Proszę także podać jak przygotowano próbki do badań TEM.

Wyniki badań i ich dyskusja przedstawiona została w rozdziale 4. Omówienie wyników rozpoczyna Autor od powłok $(W,Ti)B_2$ osadzanych rfMS. Na podstawie analizy EDS wykazano niestechiometryczną fazę $(W,Ti)B_x$, gdzie $x = 1.92-2.36$. Ponieważ analizowano zawartość B i O należało zastosować metodę WDS. Wykonano pomiary XRD, z których wynika, iż struktura powłok $W_{0.76}Ti_{0.24}B_{4.5}$ jest krystaliczna (Rys. 20), natomiast zaprzeczają temu wyniki TEM (Rys. 21 po prawej). Wyniki nie mogą się wykluczać. Na Rys. 21 widać cały przekrój powłoki a dyfrakcja SAED nie jest zrobiono z małego obszaru.

Badane własności twardości i moduł Younga zmieniają się wraz ze wzrostem zawartości domieszki. Wzrost twardości autor tłumaczy umocnieniem roztworowym. Czym swoją tezę zweryfikował? Powłoki te jako jedyne poddano badaniom korozyjnym. Jak wyniki tych

badan wpływają na realizację celu badań, skoro nie można ich porównać z innymi powłokami lub tymi samymi powłokami osadzonymi inną metodą? Podsumowanie tego rozdziału nie pokrywa się z wynikami tzn.

Cytuję: „*Jak widać na powyżej przedstawionych badaniach dodatek tytanu pozytywnie wpływa na właściwości powłok dwuborku wolframu (W,Ti)B₂. Zaobserwowano zwiększenie twardości oraz elastyczności w wyniku otrzymania mikrostruktury kompozytowej krystaliczno-amorficznej. Dodatek tytanu zmniejszył także szybkość zużycia ściernego oraz współczynnik tarcia osadzonych powłok. Co więcej, dodatek tytanu znacznie zwiększył odporność korozyjną już wysoce odpornych na korozję powłok WB₂*”. Nie zgadzam się z powyższym bowiem dodatek 8% at. Ti powoduje otrzymanie struktury amorficznej i zmniejszenie twardości H oraz modułu Younga E (Rys. 22). Autor nie wskazał także jak taka struktura wpływa na odporność na ścieranie, gdyż przeprowadzono badania trybologiczne tylko dla dwóch wybranych powłok.

Następnie Autor omawia wyniki badań powłok stopowanych cyrkonem W_{1-x}Zr_xB_{2,5} osadzanych także metodą rfMS. Dochodzi do podobnych wniosków, że stopowanie Zr powoduje wzrost twardości i odporności na kruche pękanie. Ponownie wyniki XRD (Rys. 28) nie są zgodne z wynikami TEM - obrazami dyfrakcyjnymi SAED (Rys. 29d). Proszę o wyjaśnienie różnicy. Aby móc wysnuć wnioski o strukturze powłok należałoby przeprowadzić analizę TEM dla wszystkich powłok wraz z dyfrakcjami. Nie do końca wiadomo co przedstawia Rys. 29. Jeżeli można zaobserwować kolumny na Rys. 29a to co to są za szумы widoczne na Rys. 29b. Błędem jest twierdzenie: „*Obserwacje TEM przedstawione na Rysunek 29 pokazują, że warstwy bez dodatku cyrkonu mają strukturę kolumnową charakterystyczną dla strefy 1 modeli wzrostu warstw [17]. Niewielki dodatek cyrkonu powoduje powstawanie ziaren V-kształtnych charakterystycznych dla strefy T.*” ponieważ nie wynika to z Rys. 29b. Należałoby znać sposób przygotowania próbek do badań TEM i zaznaczyć na Rys. 29 podłoże oraz przeanalizować strukturę dla pozostałych powłok. Wyniki własności mechanicznych nie są spójne z wynikami TEM. Wielkim zaskoczeniem jest interpretacja przez Autora wyników odporności na kruche pękanie K_{IC}. Autor zaobserwował wzrost parametru K_{IC} wraz ze wzrostem zawartości Zr, ale nie potrafi przeprowadzić interpretacji:

„*Zaobserwowano pozytywny wpływ dodatku cyrkonu na odporność na kruche pękanie. Są to wyniki niepasujące do parametrów otrzymanych z testów nanoindentacji, które sugerowały, że wszystkie powłoki powinny mieć stosunkowo wysoką odporność na kruche pękanie K_{IC}, powłoka z największą zawartością cyrkonu powinna się odznaczać najniższą wartością.*”

Sugeruję, poprawę tego tekstu np. „Są to wyniki niepasujące do parametrów otrzymanych z testów nanoindentacji, które sugerowały, że wszystkie powłoki powinny mieć stosunkowo niską odporność na kruche pękanie K_{IC}.”

Do pełnej interpretacji brakuje obrazów SEM odcisków, aby móc określić rodzaj pęknięć czy są to pęknięcia promieniste czy koliste. Może należało powtórzyć badania przy niższym obciążeniu i sprawdzić czy na wyniki badań nie ma wpływu zastosowane podłoże.

Wyniki badań powłok (WZr)B₂ osadzanych metodą hybrydową MSPLD przedstawiono w rozdziale 4.3. Powłoki osadzano przy zmiennej fluencji lasera, co wpłynęło na zmianę składu chemicznego i fazowego powłok oraz wzrost chropowatości powłok. Zaobserwowane krople w powłoce są wynikiem zbyt dużej fluencji. Nie zgadzam się ze stwierdzeniem „*Powstawanie frakcji kropłowej jest związana z eksplozją fazy występującą zazwyczaj w procesach PLD*” Na powstawanie kropeł ma wpływ materiał tarczy, czas trwania impulsu, a przede wszystkim fluencja. W tym przypadku zastosowano zbyt dużą fluencję. Powstałe krople wbudowane są w powłokę. Nie uprawnionym jest stwierdzenie, że „*Krople są wyrzucane z tarczy od samego*

początku procesu, przez co będą cały czas przykrywane przez powstającą powłokę. Można uznać, że uzyskane powłoki mają strukturę kompozytową, gdzie ZrB_2 stanowią fazę zbrojącą.” To nie jest faza zbrojąca, a wada powłok. Takie powłoki nie mają praktycznego zastosowania, są niejednorodne. Krople przy źle dobranych parametrach będą rozmieszczone nierównomiernie i będą posiadały różną wielkość. W pracy Autor nie potrafił dobrać parametrów wytwarzania.

Na podstawie, których wyników badań Autor stwierdził „*Należy również zwrócić uwagę, że połączenie pomiędzy kroplą a powłoką może być częściowo dyfuzyjne*”? Czy przeprowadził analizę EDS liniową na granicy kropla powłoka? Na podstawie Rys. 32 nie można nawet stwierdzić, czy jest to połączenie mechaniczne.

Ponownie brak zgodności wyników TEM Rys. 34 z wynikami XRD Rys. 35. Proszę o komentarz.

Tłumaczenie, że „*Powłoki osadzone z wysoką fluencją charakteryzują się wykrywaniem wyłącznie fazy ZrB_2 – sygnał ten prawdopodobnie pochodzi wyłącznie od kropeł widocznych na powierzchni powłok*” świadczy o całkowitym braku znajomości techniki badawczej jaką jest rentgenowska dyfrakcyjna analiza fazowa. Na str. 61 przedstawiono wyniki zawartości frakcji amorficznej na podstawie Rys. 35. Ponownie utwierdzam się w przekonaniu o braku podstawowych wiedzy dotyczącej metody XRD. W tym przypadku, aby móc określić ilość fazy amorficznej należało zrobić zapis rentgenowski w zakresie $2\Theta=5-120^\circ$. Główne widmo od fazy amorficznej (rozmycie linii) widoczne jest w okolicach $2\Theta=20^\circ$ oraz przy dużych kątach, na Rys. 35 jest ono niewidoczne. Metoda Rietvela ma dużo ograniczeń, a głównym problemem jest jakość otrzymanych dyfrakcji. Na jakość dyfrakcji wpływają parametry pomiaru między innymi takie jak czas zliczania i krok pomiaru, których Autor nie zamieścił w pracy. Interpretując wyniki z Rys. 36 wynikałoby, że w powłokach $(W,Zr)B_2$ osadzonych przy fluencji $0,7 \text{ J/cm}^2$ 70% to faza amorficzna. Jeżeli tak, to dlaczego w tych powłokach obserwowany jest wzrost twardości do ponad 40 GPa? Na str. 44 Autor tłumaczy spadek twardości właśnie wysoką zawartością fazy amorficznej. Dlaczego więc w tym przypadku, gdzie fazy amorficznej jest 70% twardość rośnie? W przypadku rozbieżności wyników badań należało wykonać badania TEM z analizą EDS (lub WDS) wraz z dyfrakcją elektronową na przekrojach wszystkich powłok. Wyniki przedstawione na Rys. 34 ze „wstawkami TEM” są nieczytelne i nie mogą być podstawą do określenia struktury powłok.

Otrzymane wyniki twardości i modułu Younga Autor tłumaczy: „*Takie wyniki można tłumaczyć uzyskaniem mikrostruktury ze strefy T modelu Andersa*”, przy czym nie przeprowadził badań, w których wskazałby otrzymanie takiej struktury.

W rozdziale tym Autor przedstawił także wyniki próby ściskania dla powłok. Są to badania trudne wymagające wycięcia kolumn i następnie ściskania. Jaki był cel tych badań, skoro odporność na kruche pękanie można wyznaczyć za pomocą testów nanoindentacji?

Podsumowując powyższe badania Autor dochodzi do bardzo ogólnych wniosków niemających potwierdzenia w wynikach.

„*Podsumowując powyższe badania dotyczące powłok $(W,Zr)B_2$ osadzonych metodą MSPLD można stwierdzić, że dzięki tej metodzie oraz dodatkowi cyrkonu można osadzać warstwy supertwarde o stosunkowo wysokiej elastyczności. Wynika to w dużej mierze ze struktury amorficzno-krystalicznej, gdzie obecne są „V-kształtne” ziarna.*” Dodatek Zr tylko przy fluencji $0,69 \text{ J/cm}^2$ spowodował wzrost twardości w pozostałych przypadkach jest niższa lub taka sama jak dla powłok bez Zr. Obecność V kształtnych ziaren nie została wykazana w żadnych badaniach.

Badania powłok stopowanych tantalum przedstawiono w rozdziale 4.4. Zastosowano dwie metody rfMs i HiPIMS. Obie metody pozwalają na otrzymanie powłok o założonej zawartości Ta. Przeprowadzono badania struktury, SEM, XRD oraz własności mechanicznych. Przy interpretacji wyników Autor także nie unikną pewnych błędów.

Co znaczy, że „W odróżnieniu od warstw wykonanych metodą rfMS, dodatek tantalu w przypadku powłok HiPIMS powoduje, że powierzchnia jest mniej ziarnista (Rysunek 45ab)” Na podstawie badań można stwierdzić jaką powierzchnia ma chropowatość, a nie czy jest ziarnista. Co znaczy: „Dodatkowo, morfologia powierzchni może być także zależna od grubości powłok – powłoki HiPIMS (Rysunek 45c,d) są zauważalnie cieńsze od powłok rfMS (Rysunek 44c,d).” Proszę wyznaczyć grubość powłok a nie posługiwać się uogólnieniami cieńsze czy gęstsze. Proszę o podanie jak wyznaczono gęstość powłok? Przedstawiając wyniki badań SEM Autor ograniczył się tylko do dwóch zawartości Ta, dlaczego nie przedstawiono pozostałych wyników, aby to recenzent mógł stwierdzić, czy są różnice w morfologii czy też nie. Przeprowadzone badania własności mechanicznych wskazują na wpływ domieszki Ta i metody osadzania. Brakuje jednak wyników badań K_{IC} , co potwierdziłoby stwierdzenie Autora „Oznacza to, że powłoki osadzone metodą HiPIMS oprócz wyższej twardości charakteryzują się również prawdopodobnie wyższą odpornością na kruche pękanie.”.

W dalszych badaniach wykorzystano tarczę z 24% at. Ta. Powłoki osadzono przy różnej temperaturze, a wyniki SEM przedstawiono na Rys.50 i 51. Przy omawianiu wyników nie powinno się używać stwierdzeń, że powierzchnia „...wygląda na bardziej chropowata..” Można na podstawie pomiarów stwierdzić, że powłoka ma określoną chropowatość. W kolejnych badaniach analizowano wpływ parametrów HiPIMS na mikrostrukturę i własności powłok $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$. Dlaczego zastosowano dwie atmosfery wygrzewania? Błędnie zinterpretowano wyniki XRD Rys. 58. Główne piki powłoki wygrzewanej przy $T=700^{\circ}C$ przesunięte są w kierunku wyższych kątów, dlaczego? Autor opisuje jakie fazy zidentyfikował w powłokach nie nanosząc wzorca od nich na Rys. 58. Krótkie podsumowanie tego rozdziału na str. 89 jest bardzo nie precyzyjne np. „Stwierdzono również, że twardość badanych powłok jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości boru.” Należało tu podjąć się wytłumaczenia tego efektu np. zmianami struktury.

Kolejna nieścisłość dotyczy badań termicznych „Badania termiczne wykazały, że powłoki osadzone z tarczy $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ charakteryzują się również wysoką stabilnością termiczną – co najmniej $1000^{\circ}C$ oraz odpornością na utlenianie – co najmniej $500^{\circ}C$.” czy nie należało napisać do $500^{\circ}C$, ponieważ powyżej tej temperatury obserwuje się inne fazy.

Rozdział 4.5 poprzedzający wnioski dotyczy badań powłok $(WTi)B_2$ osadzanych metodą HiPIMS. Przeprowadzono badania składu chemicznego, struktury i własności. Dlaczego powłoki osadzono na azotowanej stali QRO 90? Przedstawione wyniki w tym rozdziale podobnie jak w poprzednich są niewłaściwie interpretowane np. obserwacje pęknięć po próbie zarysowania służą do określenia adhezji powłok a nie jak napisano „Brak obserwowanych pęknięć kohezyjnych potwierdza stosunkowo wysoką odporność na kruche pękanie”. Porównano także propagację pęknięć przy zastosowaniu różnego obciążenia, czego nie wolno robić.

Z przeprowadzonych badań wysnuto 12 wniosków. Niestety żaden z wniosków nie odnosi się do celu pracy jakim było opracowanie składu chemicznego powłok i dobór metody osadzania. Przy tak postawionym celu należało się spodziewać wniosków, z których jednoznacznie wynikałoby jaki jest najwłaściwszy skład chemiczny powłok WMB_2 i jaka metoda osadzania jest najwłaściwsza pod względem oczekiwanych własności.

Bardzo trudno jest uogólnić wnioski do tak rozległego zakresu badań.

Już pierwszy wniosek budzi kontrowersję: „Wszystkie pierwiastki stopowe wykorzystane w powyższych badaniach powodują wzrost twardości materiałów, w poszczególnych przypadkach udało się osiągnąć supertwardość.” Spadek twardości obserwowano na Rys. 22, Rys. 37, Rys. 48 HiPIMS, Rys. 53, Rys. 57.

Uwagi o charakterze dyskusyjnym:

1. Str. 13 proszę o wyjaśnienie co doktorant rozumie pod pojęciem warstwa netto?
2. Proszę o wyjaśnienie zjawiska amorfizacji powłok $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{4,5}$ osadzanych metodą rfMS, dlaczego tego efektu nie obserwuje się w powłokach osadzanych HiPIMS? Jak to możliwe, że powłoki $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{4,5}$ w badaniach XRD są krystaliczne a w badaniach TEM (dyfrakcja SAED) amorficzne?
3. Proszę o wyjaśnienie mechanizmu wzrostu odporności korozyjnej powłok $W_{0,92}Ti_{0,08}B_{4,5}$ osadzanych rfMS
4. Proszę o wytłumaczenie zmian wartości K_{IC} w funkcji zawartości Zr dla powłok $WZrB_2$ osadzonych metodą rfMS także w odniesieniu do zmian twardości.
5. Proszę o wytłumaczenie w jaki sposób zawartość Zr powoduje zmiany struktur, tak że można ją skategoryzować do strefy 2 lub do strefy 1 modelu wzrostu powłok.
6. Proszę o podanie wielkości obszaru badanego z którego otrzymano wyniki XRD dla wartości kąta $2\theta=25^\circ$ dla powłok $WZrB_2$ osadzanych metodą MSPLD.
7. Dlaczego twardość H jest największa w powłokach $WZrB_2$ osadzanych metodą MSPLD z 70% zawartością fazy amorficznej (Rys. 36)?
8. Dlaczego zastosowano niskie temperatury osadzania takie jak $T=200, 300^\circ C$ dla powłok $(W-Ta)_B_2$?
9. Jaki był cel badań stabilności termicznej i odporności na utlenianie tylko powłoki $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ metodą HiPIMS (250 W, 700 Hz, 20 μs , $400^\circ C$, bez polaryzacji)?
10. Dlaczego wygrzewano powłoki $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ w temperaturze bliskiej temperaturom osadzania $T=300$ i $500^\circ C$?
11. Proszę o wytłumaczenie, dlaczego domieszka 7% at. Ti powoduje krystalizację powłok WB_2 osadzanych metodą HiPIMS Rys. 61? Dlaczego temperatura osadzania $T=400^\circ C$ w metodzie HiPIMS jest niewystarczająca dla otrzymania krystalicznych powłok WB_2 ?
12. Co to jest struktura bezpostaciowa str. 92?
13. Proszę o podanie jaki skład chemiczny powłok $(W,M)B_2$ (gdzie $M= Ta, Ti, Zr$) opracował Autor w pracy i jaką metodę osadzania Autor dobrał pod względem oczekiwanych własności?

Błędy edytorskie:

Str. 7 we wprowadzeniu Autor używa sformułowania "materiałów żelaznych," powinno być materiałów stalowych lub stopów żelaza.

Str. 42 źle opisany Rys. 20 powinno być c) $W_{0,84}Ti_{0,16}B_{4,5}$; d) $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{4,5}$

Str. 44 punkty na Rys. 22 nie odpowiadają stosunkowi $Ti/(W+Ti)$ wyznaczonemu z pomiarów EDS oraz zawartości w tarczy.

Str. 45 punkty na Rys. 23 nie odpowiadają stosunkowi $Ti/(W+Ti)$ wyznaczonemu z pomiarów EDS oraz zawartości w tarczy.

Str. 46 i str. 47 w opisie Rys. 24 i Rys. 25 brak wyszczególnienia której powłoki W-Ti-B dotyczą wyniki.

Str. 63. Nieprecyzyjny podpis pod rysunkiem 38. Dla jakiej fluencji osadzania przedstawiono kolumny?

Str. 82, 85 Brak opisów faz na dyfraktogramach, brak wzorców

3. Wniosek końcowy

Przedstawiona rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Nie jest jednak celem pracy doktorskiej przedstawienie wszystkiego czym doktorant zajmował się podczas studiów w szkole doktorskiej, a celem jest wykazanie się umiejętnościami zaplanowania, poprowadzenia badań i umiejętnej interpretacji wyników tak aby osiągnąć zamierzony cel. Chaos w badaniach i wynikach świadczy o umiejętności doktoranta w przeprowadzeniu badań, ale nie w jego zaplanowaniu i konsekwentnej realizacji a także interpretacji. Analizując całą pracę doktorską stwierdzam, że stanowi ona oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Niemniej jednak częste podkreślanie, że badania są nowatorskie jest nie na miejscu. Każde prowadzone badania są nowatorskie, bo poszerzają wiedzę na temat danych materiałów czy zjawisk. Jeżeli w pracy nie byłoby nowych badań, to niespełniony byłby warunek ustawowy o oryginalnym rozwiązaniu problemu naukowego.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa w minimalnym stopniu spełnia wymagania art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa przed Radą Naukową Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN.



(podpis recenzenta)