

Warszawa, 31.03.2025

dr hab. inż. Cezary Senderowski, prof. uczelni
Wydział Mechaniczny Techniczny
Politechnika Warszawska
ul. Narbutta 85
02-524 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pana mgr. inż. Rafała PSIUKA

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

Wykonano na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki
PAN, pismo nr RN-D-0002.5.2024 – z dn. 31.01.2024 r.

1. Informacje ogólne

Recenzowana praca realizowana była pod opieką naukową dr hab. inż. Tomasza MOŚCICKIEGO – z wykorzystaniem innowacyjnych **technologii fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD)** – powłok typu **borek wolframu** z udziałem pierwiastków stopowych (**Ti, Ta, Zr**) – wytwarzanych na **monokryształ Si**, **stali austenitycznej 304 (X5CrNi18-10)** oraz **azotowanej plazmowo wysokostopowej stali narzędziowej QPRO 90** o podwyższonej twardości – w zależności od metod osadzania, poprzez:

- **rozpylanie magnetronowe** z wyładowaniem o częstotliwości radiowej (**rfMS** – *radio frequency magnetron sputtering*): powłoki (**(W,Ti)B₂**, (**(W,Zr)B₂** i (**(W,Ta)B₂** – na monokryształ Si; powłoka (**(W,Ti)B₂** – na stali 304,

- syntezę metodą **hybrydową rfMS-PLD** (*pulsed laser deposition*) – powłoki (**(W,Zr)B₂** – na nie określonym w pracy materiale podłoża;

- oraz osadzanie metodą **impulsowego rozpylania magnetronowego wysokiej mocy (HiPIMS** – *high-power impulse magnetron sputtering*): powłoki (**(W,Ti)B₂**, (**(W,Ta)B₂** – monokryształ Si; powłoka (**(W,Ti)B₂** – stal QPRO 90.

Analiza naukowa rozprawy stanowi wpływ warunków wielowariantowego wytwarzania powłok typu **borek wolframu** z udziałem metali przejściowych (**Ti, Ta, Zr**) – w formie dodatków stopowych o ściśle określonych (opracowanych) składach chemicznych (**W_{1-x}M_xB₂**, gdzie **x=0÷0,24** oraz **M=Ti, Zr, Ta**), gdzie scharakteryzowano wpływ metody syntezy (**rfMS**, **rfMS-PLD** i **HiPIMS**) oraz parametrów (warunków) osadzania na formowanie struktury, właściwości technologiczne i użytkowe wytworzonych powłok – przy relatywnie niskim

oddziaływaniu temperatury procesu PVD metodami magnetronowymi na materiał podłoża, co jest istotne w aspekcie utylitarne go wykorzystania powłok.

Badania prowadzono z użyciem zaawansowanych metodyk badawczych, m.in. (SEM/EDS/FIB/nanoindentacja in-situ, TEM/SAED, XRD, scratch test, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS), gdzie część badań realizowano w ramach projektów badawczych finansowanych przez NCN (OPUS) i NCBiR (TECHMATSTRATEG) – z udziałem Doktoranta w roli wykonawcy.

Rozprawa zawiera **112 str.** maszynopisu **A4** z podziałem na część literaturową, gdzie przedstawiając wstępnie *materiały powłokowe na narzędzia skrawające (rozdz. 1)*, scharakteryzowano *właściwości borków wolframu i wpływ udziału w nich składników stopowych (Nb, Ti i Zr) na właściwości użytkowe powłok – w porównaniu do azotków, węglików, tlenków i diamentu (w formie powłok ochronnych)*. Następnie przedstawiono *technologie wytwarzania borków, z uwzględnieniem technologii SPS (spiekania iskrowo-plazmowego) do wytwarzania targetów (rozdz. 1.2.1) oraz szczególnie technologie magnetronowe (MS i HIPIMS) – podrozdz. 1.2.2 i 1.2.5, laserową (PLD) – podrozdz. 1.2.3 oraz hybrydową (MS-PLD) – podrozdz. 1.2.4 – zastosowane w pracy do wytwarzania powłok borkowych o zróżnicowanej wariantowo wielofazowej strukturze – charakteryzowanej w odniesieniu do określonych modeli wzrostu warstwy, prezentowanych na bazie literatury – z uwzględnieniem występujących zjawisk fizyko-chemicznych i ustalonych parametrów technologicznych syntezy mających wpływ na kształtowanie struktury determinującej właściwości mechaniczne i użytkowe powłok po określonych procesach wytwarzania.*

W części badawczej poprzedzonej określeniem celu i motywacji pracy z postawieniem niejednoznacznie (w formie pytań) hipotez badawczych (rozdz. 2), scharakteryzowano materiał powłokowy przedstawiając warunki procesów technologicznych wytwarzania określonego rodzaju powłok borkowych: $(W,Ti)B_2$, $(W,Zr)B_2$ i $(W,Ta)B_2$, zastosowanymi w pracy wielowariantowo metodami rfMS, rfMS-PLD i HiPIMS, gdzie określono też metodyki prowadzonych badań własnych (rozdz. 3.2), których wyniki wraz z analizą opisano w rozdz. 4 – z wyciągnięciem konstruktywnych wniosków i propozycji dalszych kierunków badań (rozdz. 5).

W rezultacie z uwzględnieniem Celu pracy i Wnioskami praca obejmuje **5 rozdziałów** (bez uwzględnienia Wprowadzenia i Bibliografii), gdzie zawarto **59** podrozdziałów z udziałem **67** rysunków oraz **13** tabel prezentujących dane literaturowe i wyniki analiz badań własnych wraz ze spisem **133** dobrze dobranych i aktualnych pozycji literaturowych (z udziałem **6 publikacji Doktoranta – w tym 3-ch jako pierwszego autora – popularyzujących Jego dorobek naukowy w czasopismach naukowych po krytycznej opinii recenzentów**).

Praca napisana jest poprawnym językiem technicznym z wykorzystaniem właściwej terminologii oraz cechuje się przejrzystym układem zagadnień analizowanych typowo dla rozpraw doktorskich, jednak bez wyraźnie postawionych tez badawczych – z wyartykułowaniem w zamian pytań w „dwuetapowym podziale badań” wieńczącym przedstawiony **Cel pracy** (str. 27).

Rozprawa poprzedzona jest *Wprowadzeniem* stanowiącym uzasadnienie podjętej tematyki badawczej w zakresie studiów literaturowych i badań właściwości technologicznych i użytkowych powłok borkowych $(W,Ti)B_2$, $(W,Zr)B_2$ i $(W,Ta)B_2$, syntetyzowanych magnetronowo (metodami *rfMS* i *HiPIMS*) oraz z udziałem ablacji laserowej metodą hybrydową (*rfMS-PLD*) – z analizą występujących zjawisk fizycznych i wpływu parametrów procesu na formowanie struktury wg określonych modeli wzrostu warstwy – w aspekcie potencjalnego wykorzystania wytworzonych powłok w szerokim spektrum zastosowania: na narzędziach skrawających, ciągadłach do wytwarzania drutu oraz matrycach do kucia.

W przedstawionych uwarunkowaniach materiałowo-technologicznych uwzględniono dobór składu chemicznego materiału powłokowego (targetów syntetyzowanych metodą SPS) oraz parametrów procesu osadzania magnetronowego i impulsowej ablacji laserowej w zakresie ściśle określonych:

- składów chemicznych materiału powłokowego – *targetów SPS: $(WB_{2,5}; W_{0,92}X_{0,08}B_{2,5}; W_{0,84}X_{0,16}B_{2,5};$ i $W_{0,76}X_{0,24}B_{2,5}$), gdzie $X=(Zr, Ta)$ oraz $(WB_{4,5}; W_{0,92}Ti_{0,08}B_{4,5}; W_{0,84}X_{0,16}B_{2,5};$ i $W_{0,76}X_{0,24}B_{2,5}$) – bez podania rodzaju % (atomowo, czy wagowo) i nie bilansującym się w składzie wytworzonych targetów pierwiastków stopowych do 100%;*
- warunków osadzania magnetronowego *rfMS* i *HiPIMS* z uwzględnieniem przygotowania (podgrzania) materiału podłoża, czyszczenia targetów, zmiennych parametrów polaryzacji podłoża, zasilania magnetronów, długości impulsu i temperatury procesu oraz parametrów oddziaływania impulsowej wiązki laserowej w procesie **PLD** metody hybrydowej **rfMS-PLD**
- mających istotny wpływ na formowanie struktury i właściwości użytkowe wytworzonych powłok.

Przyjęte, wielowariantowe założenia materiałowo-technologiczne wytwarzania powłok borkowych w procesach PVD metodami magnetronowymi i z udziałem ablacji laserowej PLD (w oparciu o przegląd literatury i badania wstępne Doktoranta), stanowiły podstawę zakresu badań własnych z użyciem zaawansowanych metodyk badawczych (SEM/EDS/FIB/nanointendencja in-situ, TEM/SAED, XRD, scratch test, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS oraz badań odporności na kruche pękanie, ścieranie i stabilność cieplną) – w ujęciu określonego celu pracy, jakim jest „**opracowanie składu chemicznego powłok typu borek wolframu z udziałem (Ta, Ti i Zr) oraz dobór metody osadzania PVD i zbadanie kluczowych właściwości użytkowych wytworzonych powłok (twardości, odporności na kruche pękanie, stabilności termicznej oraz odporność na korozję).**”

W aspekcie edycyjnym rozprawy posiada ona właściwy poziom edytorski – z dobrą przejrzystością prezentowanej grafiki (zarówno w zakresie przeglądu literatury, jak i wyników badań własnych), niestety z dość dużą ilością błędów gramatycznych (*odmiany przez przypadki, gubienie liter oraz znaków interpunkcji*) – co zaznaczono w opiniowanym egzemplarzu rozprawy; jednak ich udział, generalnie nie wpływa negatywnie na całłościowy odbiór pracy o wysokim poziomie merytorycznym.

W składni zdań stosuje się prawidłowe zachowanie nawiasów i znaków tabulacji, jakkolwiek w nielicznych przypadkach zdania są z użyciem terminologii wymagającej dyskusji, na co zwrócono uwagę w dalszej części recenzji „*Ocena merytoryczna rozprawy*”.

W konkluzji „informacji ogólnych” **stwierdzam, że recenzowana praca doktorska Pana mgr. inż. Rafała PSIUKA stanowi obszerne i wartościowe studium naukowe w zakresie**

technologii wytwarzania oraz właściwości strukturalnych i użytkowych powłok borkowych: $(W,Ti)B_2$, $(W,Zr)B_2$ i $(W,Ta)B_2$ – formowanych wielowariantowo (przy zmiennych parametrach procesu wytwarzania) na różnego rodzaju materiałach podłoża (monokryształy Si, stali autenitycznej 304 oraz azotowanej plazmowo wysokostopowej stali narzędziowej QPRO 90) metodami magnetronowymi (rfMS i HiPIMS) oraz technologią hybrydową rozpylania magnetronowego z ablacją laserową (rfMS-PLD).

Studium to oparte jest na przeglądzie aktualnej literatury światowej oraz wielowariantowych wynikach badań technologiczno-materiałowych, realizowanych przy użyciu zaawansowanych metodyk badawczych, gdzie na podstawie analizy prezentowanych wyników badań własnych, wyciągnięto konstruktywne wnioski – ważne dla potencjalnego wykorzystania wytworzonych materiałów powłokowych w zastosowaniach przemysłowych – głównie w przemyśle maszynowym.

Recenzję opracowano z uwzględnieniem kryteriów określonych w: Ustawie z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami; Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Ustawie z dnia 20 stycznia 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 wraz z późniejszymi zmianami).

2. Ocena merytoryczna rozprawy

Omawiane w rozprawie zagadnienia materiałowo-technologiczne stanowią obszar ważnej dla zastosowań przemysłowych problematyki wytwarzania *powłok borkowych typu WB_2* o wyjątkowo korzystnych właściwościach użytkowych (*wysokiej twardości i stabilności termicznej oraz odporności na zużycie i korozję*) – szczególnie z udziałem borków metali przejściowych, jak **Ti**, **Zr** i **Ta** – stanowiących w tej pracy dodatki stopowe z możliwością tworzenia nowych faz strukturalnych o jeszcze lepszych właściwościach termicznych i elektrycznych, które potencjalnie mogą wpływać na poprawę właściwości mechanicznych oraz wzrost stabilności cieplnej i odporności na wysokotemperaturowe utlenianie.

Określony typ powłok, funkcjonalnie stanowi ochronę przed zużyciem ściernym z zachowaniem stabilnej struktury w wysokiej temperaturze (**do 700°C**), wykazując jednocześnie wysoką twardość i odporność na korozję i szoki termiczne – w szerokim zakresie zastosowań – szczególnie w warunkach pracy narzędzi skrawających, ale również na elementach silników spalinowych oraz obciążonych elementach w przemyśle maszynowym i elektrycznym jako warstwy dielektryczne lub przewodzące.

Z naukowego punktu widzenia istotną rolę poznawczą stanowią zjawiska i mechanizmy formowania się struktury w warunkach syntezy cienkich powłok o nanokrystalicznej budowie z udziałem faz amorficznych, stanowiącej swoistego rodzaju kompozyt formowany in-situ, przy ściśle określonych parametrach rozpylania magnetronowego (rfMS i HiPIMS) oraz technologią hybrydową rozpylania magnetronowego z ablacją laserową (rfMS-PLD) – wykazując w tej pracy, że zmiana

parametrów w procesach syntezy ma zasadniczy wpływ na formowanie struktury powłoki, którą można kontrolować w ściśle określonych warunkach procesu wytwarzania powłoki.

Powłoki borkowe o różnym składzie (w zależności od udziału zastosowanego pierwiastka stopowego) wytwarzano magnetronowo (rfMS i HiPIMS) oraz poprzez magnetronowe rozpylanie i ablację laserową w procesie (rfMS-PLD) wg opracowanych wielowariantowo warunków wytwarzania z uwzględnieniem kryteriów materiałowo-technologicznych {skład materiału powłokowego; sposób przygotowania materiału podłoża (trawienie jonowe, temperatura podgrzania); pre-sputtering WW targetu; moc, częstotliwość i długość impulsów oraz napięcie polaryzacji podłoża – w procesach magnetronowych; a także moc, wielkość plamki i fluencja lasera – w procesie MSPLD}, mających wpływ na właściwości użytkowe wytworzonych powłok (charakter struktury: wielkość i budowę ziaren, skład fazowy i stopień zdefektowania sieci krystalicznej, amorficzność ziaren, grubość powłoki, porowatość struktury, kohezja ziaren i wytrzymałość adhezyjna, chropowatość powierzchni, stabilność strukturalna, odporność na szoki termiczne, kruche pękanie i wysokotemperaturowe utlenianie, twardość oraz odporność na zużywanie ściernie i korozję elektrochemiczną) – co w znacznej większości było przedmiotem badań z zastosowaniem w tej pracy bardzo zaawansowanych metodyk badawczych – z analizą składu chemicznego i fazowego, mikrotwardości, prognozy stanu naprężeń własnych, rozmiaru krystalitów oraz tekstury, gdzie określono też odporność na kruche pękanie, moduł Younga, wytrzymałość adhezyjną w badaniach scratch testu, właściwości mechaniczne w próbie ściskania mikrokolumn (wypreparowanych FIB jonami galu), odporność korozyjną i na zużycie ściernie.

W przypadku tej pracy materiałem powłokowym były targety o określonych składach chemicznych wytworzone metodą spiekania SPS (*spark plasma sintering*), gdzie rozważania skupiono głównie na **procesie technologicznym wytwarzania powłok borkowych, ich budowy strukturalnej i właściwościach użytkowych – bez szczegółowej charakterystyki materiału podłoża, co jest równie bardzo ważne w kontekście potencjalnego zastosowania wytworzonych powłok w określonych warunkach pracy.**

W następstwie przeprowadzonej analizy literatury, (w rozdz. 1) Doktorant scharakteryzował w bardzo ograniczonym zakresie materiał powłokowy „borki wolframu oraz stopowane borki wolframu” – w odniesieniu do powłok azotkowych (podrozdz. 1.1) z ogólną charakterystyką właściwości użytkowych i możliwości ich poprawy – z udziałem metali przejściowych (Ti, Zr i Ta) w roli dodatków stopowych zastosowanych w tej pracy.

W kontekście problematyki wytwarzania borków w formie powłok ochronnych (podrozdz. 1.2) na wstępie scharakteryzowano też sposób ich wytwarzania w formie litej – z proszków stopowych, metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS) (podrozdz. 1.3), gdzie opisano proces technologiczny SPS wykorzystany w tej pracy do wytworzenia targetów o ściśle określonym składzie chemicznym, jako materiał wsadowy w procesie syntezy powłok metodami PVD (*fizycznego osadzania z fazy gazowej poprzez rozpylanie magnetronowe*) i z udziałem ablacji laserowej (ALD), jako alternatywną technologię wytwarzania powłok borkowych o bardzo dobrych właściwościach użytkowych.

Przy analizie określonych technologii PVD wytwarzania powłok borkowych metodami zastosowanymi w tej pracy (*rfMS*, *HiPIMS* i hybrydową *rfMS-PLD* – podrozdz. 1.2.2 do 1.2.5) – określono elementarne zjawiska fizyczne towarzyszące formowaniu się struktury powłoki z warunkami technologicznymi procesu oraz wpływem określonych parametrów na formowanie struktury według analizowanych skrupulatnie w przeglądzie literatury modeli wzrostu warstwy o określonej budowie strukturalnej, mającej zasadniczy wpływ na właściwości użytkowe wytworzonych powłok (o określonym składzie chemicznym – fazowym).

W uzupełnieniu rozpatrywanych zagadnień materiałowo-technologicznych procesów PVD, istotne znaczenie w przeglądzie literatury (podrozdz. 1.2.3), stanowi szczegółowa analiza osadzania powłok impulsem lasera metodą PLD – zastosowaną w tej pracy w procesie hybrydowym *rfMS-PLD* (podrozdz. 1.2.4 i 3.1.3), gdzie określono elementarne zjawiska towarzyszące formowaniu powłok i wpływ określonych parametrów procesu PLD oraz udziału pierwiastków stopowych na właściwości strukturalne i użytkowe wytwarzanych powłok.

Kompleksowa analiza przeglądu literatury w przedstawionym powyżej zakresie kształtowania struktury z wyartykułowaniem jednocześnie opisywanych warunków procesów technologicznych, jest bardzo ważna w aspekcie osiągnięcia założonego celu pracy doktorskiej, jakim jest „*opracowanie składu chemicznego powłok WB_2 z udziałem (Ta, Ti, Zr), dobór metody osadzania PVD oraz zbadanie kluczowych właściwości, takich jak: twardość, odporność na kruche pękanie, stabilność termiczna oraz odporność na korozję*”.

W świetle dyskutowanych w tym zakresie wyników badań literaturowych, za szczególnie istotne uważam przedstawioną przez Doktoranta:

- analizę wpływu parametrów procesu rozpylania magnetronowego MS (*temperatury podłoża i ciśnienia procesu syntezy*) na kształtowanie struktury wg określonych modeli wzrostu warstwy o odmiennej strefowo strukturze – z określeniem jej optymalnej budowy gęsto upakowanych „V” kształtnych ziaren kolumnowych, co sprzyja korzystnym właściwościom mechanicznym powłoki (*wysokiej twardości i podwyższonej odporności na kruche pękanie przy ściskającym charakterze naprężeń własnych*) – **z konkluzją**, że taką budowę strukturalną osiąga się wskutek **zwiększenia energii cząstek z wykorzystaniem metod impulsowych** w zamian przyjętej powszechnie reguły wzrostu temperatury syntetyzowanego materiału podłoża (*co jest przedmiotem tej pracy w zakresie analizy porównawczej przeprowadzonych badań syntezy metodami magnetronowymi *rfMS* i *HiPIMS**);

- analizę wpływu zmiany **fluencji lasera** (tj. *energii impulsu*) **na interakcję z materiałem powłokowym** – (w pracy tej targetu ZrB_2) i **powstawanie obłoku plazmowego z udziałem procesu nagrzewania i zjawisk parowania, wrzenia „wybuchowego” i eksplozji fazy**, którymi można sterować poprzez zmianę energii impulsu (*co zastosowano w tej pracy poprzez zmianę fluencji lasera*); **procesy te i zjawiska mają zasadniczy wpływ na kształtowanie struktury osadzonej powłoki i wzrost szybkości wzrostu warstwy z bardzo istotną rolą stanu WW materiału podłoża** (*chropowatości powierzchni substratu*) – czego w tej pracy w ogóle nie analizowano skupiając się głównie na właściwościach powłoki osadzonej metodą hybrydową (*MS-PLD*); w analizie zagadnienia

wyraźnie podkreślono wpływ ablacji laserowej na wzrost stopnia jonizacji plazmy magnetronowej – z możliwością kontroli składu chemicznego i energii osadzanych cząstek, podając przy tym liczne przykłady powłok wielofazowych o gradientowej strukturze, np. typu **Ti/TiCx/DLC** – z udziałem diamentopodobnego węgla, ale również **powłok borkowych** typu **W_yTi_{1-y}B_x**.

W świetle zaplanowanych i przeprowadzonych prac badawczych, bardzo ważne znaczenie ma opracowana przez Doktoranta, szczegółowa analiza zjawisk procesu oraz uwarunkowań materiałowo-technologicznych z mechanizmem formowania struktury powłok rozpylanych magnetronowo impulsami wysokiej mocy metodą **HiPIMS** (podrozdz. 1.2.5) – z podaniem licznych przykładów jej zastosowania przy wytwarzaniu szerokiej gammy powłok ochronnych, między innymi (*TaN, CrN, YSZ, TiO₂, α-Al₂O₃, VN*) – o strukturze krystaliczno-amorficznej z udziałem faz o różnych odmianach alotropowych – wskazując jednocześnie na parametry procesu (*ciśnienie, moc, prąd wyładowania, częstotliwość i długość impulsów*) mające wpływ na gęstość i temperaturę elektronów, jako czynnika kształtowania struktury i właściwości użytkowych powłok. Uważam ten rozdział za najlepsze opracowanie literaturowe recenzowanej monografii.

W efekcie rozpatrywanych w części literaturowej przez Doktoranta zagadnień – w kolejnym etapie w części badawczej rozprawy **określono cel i zakres pracy, prezentując kierunki badań materiałowo-technologicznych dla potwierdzenia przedstawionych założeń – mogących pośrednio też (w formie pytań) stanowić tezy badawcze** (rozdz. 2):

- „sprawdzenie, czy wszystkie dodatki stopowe metali przejściowych **M=(Ti, Zr, Ta)** podniosą twardość dwuborków wolframu **(W,M)B₂** – pozwolą osiągnąć supertwardość wytwarzanych powłok”?

oraz

- „zbadać, czy: dodatek tytanu poprawi własności trybologiczne oraz odporność na korozję, dodatek tantalu zwiększy stabilność termiczną, a dodatek cyrkonu zwiększy odporność na kruche pękanie”?

Założenia te mają być potwierdzone „przy wykorzystaniu metod pozwalających uzyskać jonizację materiału tarczy w obłoku plazmowym w celu uzyskania specyficznej mikrostruktury przy jednoczesnym obniżeniu temperatury osadzania”.

Przy szerokim spektrum zaplanowanych **badan własnych** dokonano opisu **stosowanych materiałów powłokowych i warunków procesu wytwarzania powłok metodami (rfMS, HiPIMS i hybrydową rfMS-PLD)**, charakteryzując kolejno procesy technologiczne wytwarzania powłok (rozdz. 3.1):

- **(W,Ti)B₂** i **(W,Zr)B₂** osadzanych rozpylaniem magnetronowym o częstotliwości radiowej **rfMS** (podrozdz. 3.1.1 i 3.1.2);
- **(W,Zr)B₂** osadzanych metodą hybrydową **rfMS-PLD** (podrozdz. 3.1.3);
- **(W,Ta)B₂** metodą **rfMS** oraz rozpylaniem magnetronowym impulsami wysokiej mocy **HiPIMS** (podrozdz. 3.1.4);
- oraz powłok **(W,Ti)B₂** metodą **HiPIMS** (podrozdz. 3.1.5).

W kolejnym etapie w części badawczej pracy (*podrozdziały 3.2.1÷3.2.9*) scharakteryzowano zastosowane metodyki badawcze użyte do analizy właściwości strukturalnych powłok (z mikroanalizą składu chemicznego i analizą fazową) – wykorzystując w tym celu:

- SEM/EDS/FIB – *JSM6010PLUS/LV* (JEOL, Japonia), *SU-70* (Hitachi, Japonia) – z kalibracją względem powłoki komercyjnej o składzie $WB_{2,5}$ – jako wzorca,
- TEM/SAED – *HD-2700* (Hitachi, Japonia),
- XRD – *D8 Discover* (Bruker, Niemcy),

Ponadto, w zakresie oceny właściwości mechanicznych i użytkowych wytworzonych powłok przeprowadzono badania:

- nanointendencji do określenia *mikrotwardości, modułu Younga i K_{IC}* , przy użyciu wglębniaka Berkovicha i Vickersa (K_{IC}) – na urządzeniach: *UNHT* (CSM Instruments, USA), *NanoTest Vantage* (Micro Materials, GB) oraz testerze indentacji *in-situ* (Alemnis, Szwajcaria) umieszczonym w mikroskopie *Crossbeam 350 SEM* (Zeiss, Niemcy),
- *wytrzymałości mechanicznej (mikrokolumn powłok: $(WZr)B_2$ MS-PLD i $(WTi)B_2$ HiPIMS – wypreparowanych FIB)* – w próbie ściskania przy użyciu mikroskopu *SEM Crossbeam 350* (Zeiss, Niemcy) z testerem indentacji *in-situ* (Alemnis, Szwajcaria) – wyposażonym w diamentowy wglębniak typu *flat-punch*,
- *wytrzymałości adhezyjnej powłok metodą scratch-test z użyciem diamentowego wglębniaka Rockwella przy obciążeniu 1-20 N na długości 8mm i prędkości posuwu ostrza 8 mm/min – z analizą strukturalną uszkodzeń (mikroskop optyczny Eclipse LV150N – Nikon, Japonia) – sygnalizowanych akustycznie w badaniach scratch-testu powłoki $(WTi)B_2$ HiPIMS osadzonej na stali azotowanej plazmowo QPRO 90.*
- *odporności na ścieranie (metodą ball-on-disc oraz w ruchu posuwisto-zwrotnym) – z użyciem kulki Al_2O_3 o średnicy $\phi = 6mm$ i $6,35mm$ – jako przeciwpróbki.*
- *odporności na korozję metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) w roztworze 0,5M NaCl w temperaturze pokojowej – z analizą wyników badań w odniesieniu do stali austenitycznej 304,*
- *badania stabilności termicznej powłok w temperaturze od $300\div 1000^\circ C$ w zależności od środowiska (w powietrzu i próżni 10^{-4} Pa) – z analizą SEM/EDS i XRD po procesie wygrzewania.*

Stosując opisane metodyki badawcze, w rozdziale 4 przedstawiono wyniki uzyskanych badań określając na wstępie kolejność *przeprowadzonych procesów syntezy powłok WB_2 z udziałem dodatków stopowych (Ti, Zr i Ta) z wytworzonych targetów stanowiących materiał powłokowy do rozpylania magnetronowego (syntetyzowany wcześniej z czystych proszków metodą SPS)*. W tym kontekście niejednoznaczne i nieuprawnione jest stwierdzenie, że „przeprowadzono próby syntezy WB_2 stopowanego tytanem oraz cyrkonem przy pomocy rozpylania magnetronowego rfMS” (rozdz. 4).

W pierwszej kolejności (w podrozdziale 4.1), przeprowadzono analizę wyników badań powłoki $(W,Ti)B_2$ syntetyzowanej metodą rfMS. W badaniach strukturalnych SEM/EDS, TEM/SAED i XRD stwierdzono, że skład chemiczny syntetyzowanych powłok o różnej

zawartości Ti, jest różny w stosunku do wsadu materiału powłokowego (targetu SPS), ze zubożeniem Ti i B (*trudnego do wykrycia w badaniach SEM/EDS, których wyniki w przypadku boru (ale również i tlenu) nie powinny stanowić analizy ilościowej, gdzie nie odniesiono się też do jednorodności struktury bez podania strefy i charakteru analizy EDS „punktowa, czy powierzchniowa?; na przekroju poprzecznym zglądu metalograficznego?, czy na powierzchni powłoki? – tabela 5”*).

Na podstawie badań TEM/SAED (*bez rozwiązanych dyfraktogramów*) oraz badań XRD przy stałym kącie 8° (w geometrii 2θ) promieniowania rentgenowskiego na określoną głębokość powłoki (bez wpływu na materiał podłoża) – dokonano szczegółowej analizy fazowej wytworzonych powłok $(W,Ti)B_2$ – wykazując amorficzno-krystaliczną budowę struktury na osnowie fazy WB_2 , gdzie na stopień krystaliczności i charakter rozdrobnionych, kolumnowych ziaren oraz ich tekstury krystalograficznej, istotny wpływ ma udział tytanu w roztworze stałym WB_2 . Pomimo, iż nie potwierdzono obecności fazy TiB_2 w strukturze osadzonej powłoki rfMS, to wykazano istotny wpływ udziału Ti na amorfizację struktury i morfologię ziaren, co ma bardzo ważną wartość poznawczą, odgrywając istotny wpływ na właściwości mechaniczne i użytkowe wytworzonych powłok.

Potwierdzają to *wyniki badań mikrotwardości i modułu Younga*, wykazujące wyraźny spadek ich wartości przy niewielkim udziale Ti, który wpływa też na formowanie się struktury amorficznej, ulegającej przebudowie na krystaliczno-amorficzną i umocnieniu roztworowemu wraz ze wzrostem udziału Ti przy stosunku $Ti/(W+Ti)=12\%$, gdzie przy najwyższym jego udziale w powłoce (rozpylanej z tarczy $W_{0,76}Ti_{0,24}B_{4,5}$) – uzyskuje ona już „supertwardą” strukturę o wartości ok. 40 GPa przy relatywnie niskim module Younga, co potencjalnie może świadczyć też o podatności powłoki do odkształcenia plastycznego bez jej delaminacji i kruchego pękania.

W konsekwencji wykazano, że **najbardziej twarde powłoki rfMS z największym udziałem Ti posiadają największą odporność na zużywanie ścierne** (*większą od powłoki WB_2 , której odporność jest 25^x większa od stali 304*) – jednocześnie przy stabilnym wycieraniu materiału powłokowego i najmniejszym współczynniku tarcia.

Jakkolwiek w badaniach EIS wykazano, że **największą odporność korozyjną w środowisku 0,5M NaCl** (z pośród wszystkich badanych powłok typu $(W,Ti)B_2$ i czystego WB_2), posiadają powłoki rfMS jednak z najmniejszym udziałem tytanu (ponad 25 krotnie większą od stali 304).

Uzyskane przez Doktoranta wyniki badań powłok typu $(W,Ti)B_2$ syntetyzowanych metodą rfMS są bardzo istotne w aspekcie projektowania składu chemicznego powłok w zależności ich użytkowego zastosowania.

W tym względzie, bardzo ważną wiedzę poznawczą stanowią też wyniki badań powłok typu $(W,Ti)B_2$ wytworzonych przy dużej mocy oddziaływania impulsów metodą HiPIMS (na stali QPRO 90 i monokryształ Si) **z użyciem targetów SPS o takich samych składach Ti (jak przy osadzaniu metodą rfMS) i bez mała dwukrotnie mniejszym udziale B (2,5%), gdzie wykazano widoczne zubożenie Ti w strukturze wytworzonej powłoki wraz ze zmianą czasu oddziaływania impulsu (t_p), którego wydłużenie do 200 μs powoduje największe względne zubożenie Ti, jednocześnie przy większym tempie wzrostu narastania warstw (tj. grubości powłoki) – co należy również uwzględnić – zarówno na etapie**

projektowania składu chemicznego materiału powłokowego (targetu SPS), jak i przy doborze parametrów procesu osadzania magnetronowego powłok metodą HiPIMS.

W zakresie powłok syntetyzowanych magnetronowo w temperaturze 400°C w procesie HiPIMS – w badaniach XRD analizowano skład fazowy wytworzonych powłok, wykazując strukturę amorficzną powłoki WB_2 , która w wyniku dodatku Ti (w tych samych warunkach syntezy), ulega przebudowie – w powłokach $(W,Ti)B_2$ – w dwufazową kolumnową strukturę krystaliczną (o drobnoziarnistej mikrostrukturze na podstawie fazy $\alpha-WB_2$ z udziałem $\alpha-TiB_2$), co w konsekwencji wpływa na wzrost twardości oraz modułu Younga i odporności na kruche pękanie K_{IC} (potwierdzonych w analizie wyników badań własnych Doktoranta – w odniesieniu do danych literaturowych dla powłok TiN oraz (Ti,Al)N).

W efekcie przeprowadzonych badań właściwości użytkowych (wytrzymałości mechanicznej w próbie ściskania mikrokolumn „FIB”, scratch testu i badań tribologicznych) powłok $(W,Ti)B_2$ wytworzonych metodą HiPIMS, na stalowym podłożu (azotowanej stali QPRO 90) – potwierdzono korzystny wpływ udziału Ti na wzrost wytrzymałości mechanicznej na ściskanie, wysoką kohezję ziaren i dobrą odporność powłok na zużywanie tribologiczne z niskim współczynnikiem tarcia – w porównaniu do powłoki WB_2 HiPIMS.

W drugim etapie (w podrozdziałach 4.2 i 4.3), przeprowadzono analizę porównawczą wyników badań powłok $(W,Zr)B_2$ syntetyzowanych metodami rfMS i hybrydową MS-PLD (magnetronową z udziałem ablacji laserowej). Podobnie, jak dla powłok rfMS z udziałem Ti, również w przypadku Zr stwierdzono zubożenie tego pierwiastka stopowego w powłoce $(W,Zr)B_2$ rozpylanej magnetronowo metodą rfMS – w stosunku do wsadu materiału powłokowego (targetu SPS) z mniejszym udziałem B (2,5 %at.). Analiza uzyskanych wyników badań XRD oraz TEM/SAED wykazała drobnoziarnistą kolumnową strukturę na podstawie fazy WB_2 o dwóch odmianach alotropowych (α i ω) i różnych parametrach sieci (w zależności od udziału Zr względem składu chemicznego targetu), co wpływa na bardzo wysoką mikrotwardość struktury (ok. 45 GPa) o krystaliczno-amorficznej budowie ziaren przesyconych wakansami boru, co dodatkowo powoduje 10% wzrost twardości struktury powłok syntetyzowanych z targetów o większej zawartości B (4,5%at.).

W konsekwencji przeprowadzonych badań nanointendencji, Doktorant wykazał, że już niewielki udział Zr w strukturze powłoki powoduje bardzo znaczący wzrost twardości i modułu Younga (w stosunku do powłoki WB_2 rfMS), których to wartości nieznacznie rosną wraz z udziałem Zr – jednocześnie przy ewidentnym wzroście K_{IC} , co świadczy o korzystnym wpływie Zr na odporność powłoki na kruche pękanie, która ulega jednak delaminacji wskutek oddziaływania piramidki Vickersa w powłoce osadzonej na twardym monokrystalicznym Si (stanowiącym materiał podłoża).

Uzyskane przez Doktoranta kolejno (w podrozdziale 4.3) wyniki badań powłok $(W,Zr)B_2$ syntetyzowanych metodą magnetronową z udziałem ablacji laserowej (MS-PLD), ujawniły:

- wpływ oddziaływania energii wiązki laserowej „fluencji” (podczas ablacji targetu ZrB_2) – na kształtowanie struktury z efektem formowania się frakcji kropłowej ZrB_2 na powierzchni i w objętości powłoki o amorficzno-krystalicznej strukturze ziaren kolumnowych na podstawie fazy $\alpha-WB_2$ formowanej w warunkach rozpylania magnetronowego, przy problematycznej do wyjaśnienia (bo niemiarodajnej w badaniach

SEM/EDS) analizie zubożenia boru w stosunku do wsadu materiału powłokowego (targetu SPS) i ewidentnym względnym wzroście zawartości Zr wraz ze wzrostem „fluencji” (rys. 31);

- wpływ amorficznych ziaren struktury (*o udziale zależnym od energii wiązki laserowej*) na zróżnicowaną wartość modułu Younga oraz stopień twardości powłoki i jej wytrzymałość mechaniczną w próbie ściskania mikrokolumn „FIB”; w efekcie stwierdzono spadek twardości powłoki i jej wytrzymałości mechanicznej w próbie ściskania – wraz ze wzrostem udziału fazy amorficznej, która wpływa też niekorzystnie na stopień odkształcenia i właściwości elastyczne powłoki (*w zakresie odkształceń sprężystych*), obniżając też jej odporność na kruche pękanie (*współczynnik K_{IC}*) – z wyraźnym podkreśleniem, że dla powłoki osadzonej tylko przy użyciu samego magnetronu bez ablacji laserowej (*fluencja = 0 J/cm²*), wykazuje ona totalny brak odporności na kruche pękanie charakteryzując się krzywą ściskania typową dla materiałów kruchych (rys. 40a);

Przedstawione powyżej, **wszystkie właściwości użytkowe powłok (W,Zr)B₂** syntetyzowanych metodą hybrydową: magnetronowo PVD z udziałem ablacji laserowej (MS-PLD) korelowane były ze zmianą energii wiązki laserowej – tzw. „fluencji”, której wzrost sprzyja formowaniu się fazy amorficznej (*analizowanej w ujęciu ilościowym*) i ma ona wpływ na kształtowanie się struktury powłoki. **W rzeczywistości to właśnie struktura determinuje wszystkie właściwości użytkowe wytworzonych powłok, a energia wiązki laserowej jest tylko jednym z parametrów procesu technologicznego osadzania powłok i to metoda hybrydową: magnetronową PVD stanowiącą o formowaniu osnowy powłoki (WB₂), z udziałem ablacji laserowej formującej fazę ZrB₂ o frakcji kropeł w warunkach „eksplozji fazy” występujących w procesie PLD – co ma na pewno wpływ na wskazaną w pracy wysoką chropowatość powierzchni (*bez przedstawienia warunków badań chropowatości*) oraz dwufazową strukturę (*potwierdzoną w badaniach XRD*).**

Należy o tym bezwzględnie pamiętać przy interpretowaniu wyników badań: **właściwości mechanicznych i użytkowych powłok, które powinny być przedstawiane w korelacji z analizą strukturalną (*składem chemicznym/ fazowym, wielkością i morfologią ziaren, wielkością kryształitów, udziałem dyslokacji, wakansów, teksturą krystalograficzną, stanem naprężeń własnych, inne*), wskazując przy tym warunki procesu technologicznego wytwarzania i wpływ zmiany określonych parametrów procesu na formowanie struktury (a pośrednio i właściwości użytkowe materiału).**

W rezultacie można stwierdzić, że Doktorant wykazał wpływ uwarunkowań materiałowo-technologicznych (*dodatku Zr i oddziaływania energii impulsu laserowego „fluencji”*) na kształtowanie struktury powłok (W,Ti)B₂ o amorficzno-nanokrystalicznej dwufazowej budowie ziaren syntetyzowanych metodą hybrydową (MS-PLD), która to struktura determinuje twardość i właściwości mechaniczne powłok z istotnym wpływem ablacji laserowej w procesie technologicznym wytwarzania – **co stanowi pionierskie osiągnięcie przedstawione też w publikacjach Doktoranta poddanych krytycznej opinii recenzentów.**

W końcowym etapie części badawczej **przedstawiono analizę porównawczą wyników badań powłok (W,Ta)B₂ syntetyzowanych metodami magnetronowymi rfMS i HiPIMS (*przy dużej mocy oddziaływania impulsów*).**

Na wstępie dokonano analizy szybkości osadzania powłoki z użyciem obu metod, przy różnych mocach zasilacza, wykazując znacznie większą wydajność osadzania metodą **rfMS** przy takiej samej mocy średniej użytej do rozpylania targetu (rys. 42), co związane jest z wysoką jonizacją par metalu w procesie **HiPIMS** i towarzyszącemu temu zjawisku powrotnego przyciągania wybitych jonów do tarczy (*back-attraction*), jednak przy znacznie mniejszym impulsowym obciążeniu termicznym i stopniu nagrzewania się targetu, co ma istotne znaczenie przy formowaniu się struktury powłoki.

W dalszej części oceny właściwości powłok **(W,Ta)B₂** wytworzonych metodą **rfMS** i **HiPIMS**, dokonano analizy z podziałem na:

1. wpływ udziału pierwiastka stopowego (**Ta**) w strukturze materiału powłokowego (*targetu SPS*) z uwzględnieniem metod syntezy **rfMS** i **HiPIMS**,
2. wpływ temperatury osadzania – różnej w zależności od metody syntezy (**rfMS** czy **HiPIMS**), przy tym samym składzie chemicznym materiału powłokowego (*targetu W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}*).

W następstwie przeprowadzonych badań strukturalnych SEM/EDS i XRD, oraz badań nanointendencji – w pierwszym (1) kryterium oceny stwierdzono:

- względne zubożenie boru w wytworzonych powłokach w stosunku do wsadu materiału powłokowego (*targetów SPS o różnym udziale Ta*) – zdecydowanie większe w przypadku syntezy metodą **HiPIMS**, jednocześnie przy zachowaniu składu Ta (*niezależnie od metody syntezy*) – rys. 43, wyjaśnione zbliżoną energią jonizacji W i Ta, co pozwala na dziedziczenie w strukturze powłoki – tantalu, z rozpylanego magnetronowo wsadu materiału powłokowego (*targetu SPS*);

- zróżnicowaną morfologię ziaren o różnym stopniu rozdrobnienia mikrostruktury (w zależności od udziału Ta i metody syntezy) mającą wpływ na gęstość powłok (większą w przypadku syntezy metodą **HiPIMS**) i różny poziom chropowatości powierzchni (większej dla powłok **rfMS**, pomimo formowania w procesie **HiPIMS** na powierzchni kropel w wyniku wyładowań łukowych);

- dwufazową budowę struktury (powłok **rfMS** i **HiPIMS**) na osnowie fazy α -WB₂ z udziałem α -TaB₂ – i mniejszą teksturą krystalograficzną powłok **HiPIMS** o większym rozmiarze krystalitów, motywowanym wzmożonym procesem dyfuzji i rozrostu ziaren kształtowanych w procesie **HiPIMS**;

- wzrost mikrotwardości powłok **rfMS** i **HiPIMS** o większym udziale Ta, przy generalnie większej twardości powłok **HiPIMS** uzyskujących super twardą strukturę o twardości powyżej 41 GPa, przy niewielkich zmianach modułu Younga.

W dalszej części badań – w drugim (2) kryterium oceny, dokonując analizy wpływu temperatury osadzania **rfMS** i **HiPIMS** na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne powłok wytworzonych z targetu o określonym składzie chemicznym (W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}), wykazano:

- znikomy wpływ temperatury osadzania (*niezależnie od metody syntezy* – rys. 49) na zmianę składu chemicznego powłoki w stosunku do wcześniej przedstawionych w badaniach SEM/EDS uwarunkowań;

- istotne różnice morfologii ziaren na zglądach metalograficznych przekrojów poprzecznych powłok i na ich powierzchni – udokumentowane na obrazach SEM (rys. 50

i 51) – jednak z bardzo słabą analizą uzyskanych wyników badań charakteryzowanych jedynie w kategorii przypuszczeń, jako: „powierzchnia wygląda na bardziej chropowatą”, „struktura kolumnowa o stosunkowo prostych ziarnach”, czy „mikrostruktura o mniejszej ilości porów” – bez przedstawienia w opisie jakichkolwiek wyników pomiaru porowatości struktury (bitmap), analizy współczynnika kształtu ziaren, czy wyników pomiaru chropowatości powierzchni (brak też opisu tych metodyk badawczych);

Na podstawie wyników badań XRD (rys. 52), wykazano natomiast wpływ temperatury procesów rfMS i HiPIMS na amorficzność struktury z krystalizacją ziaren na osnowie fazy α -WB₂ w temperaturze powyżej 300°C (w metodzie rfMS), gdzie przy 300°C (podczas syntezy metodą HiPIMS), stwierdzono już krystaliczną strukturę ziaren z udziałem też drugiej fazy α -TaB₂ – formowanej w metodzie rfMS dopiero w znacznie wyższej temperaturze (powyżej 400°C).

W konsekwencji, przedstawionych w badaniach XRD uwarunkowań struktury fazowej (w zależności od temperatury syntezy powłoki domieszkowanej tantalumem), w kolejnym etapie badań nanointendencji, stwierdzono istotnie wyższą twardość powłoki syntetyzowanej metodą HiPIMS (w niższej temperaturze procesu), przy jednocześnie niższej wartości modułu Younga i wyższej odporności powłoki na kruche pękanie, co wyróżnia technologię HiPIMS.

Dlatego, dla jej pełnego zobrazowania, poza temperaturą procesu określono też znaczenie pozostałych parametrów technologicznych (czas oddziaływania impulsu oraz wielkość napięcia polaryzacji podłoża) – ustalając ich wpływ na kształtowanie mikrostruktury i właściwości użytkowe powłoki (W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}) – o tym samym składzie, jak przy analizie wpływu temperatury w procesie osadzania.

W świetle diskutowanych wyników badań strukturalnych SEM/EDS oraz analizy fazowej XRD i nanointendencji stwierdzono:

- względne zubożenie atomów boru w stosunku do wsadu materiału powłokowego (targetu W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}) – zmieniające się oscylując z wyraźną tendencją spadkową wraz z czasem oddziaływania impulsu, którego wzrost powyżej 100 μ s skutkuje spadkiem intensywności jonizacji B \rightarrow B⁺ ze skokowym wzrostem strumienia jonów argonu, wskutek zmiany charakteru plazmy z borowej na argonową (rys. 54a); z kolei wzrost polaryzacji napięcia podłoża sprzyja przyciąganiu jonów boru do podłoża przy określonej intensywności jonizacji B \rightarrow B⁺ z tendencją rosnącą atomów boru w strukturze powłoki, jakkolwiek znacznie poniżej składu materiału wsadu powłokowego (targetu W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}) – rys. 54b (przy dyskusyjnej wciąż analizie ilościowej boru metodą EDS, gdzie można wskazać jedynie trendy niedoboru B (szczególnie przy tak nieznacznych różnicach uzyskanych wyników – rys. 54a,b);

- brak wpływu czasu oddziaływania impulsu na skład fazowy i krystaliczność struktury formowanej powłoki W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}, przy udziale tych samych faz strukturalnych zidentyfikowanych wcześniej w przeprowadzonej analizie wpływu temperatury syntezy HiPIMS na formowanie struktury powłoki;

- w prezentowanych wynikach badań XRD stwierdzono natomiast wpływ polaryzacji podłoża na krystaliczność struktury wykazując formowanie się struktury amorficznej wraz ze wzrostem napięcia polaryzacji podłoża, wiążąc ten efekt z przebiegiem silnego „bombardowania jonami” podłoża o wysokim potencjale polaryzacji.

Udział struktury amorficznej, jak i niedobór atomów boru wpłynął z kolei na zmianę twardości i modułu Younga, skorelowane w pracy bezpośrednio z wpływem czasu oddziaływania impulsu i napięciem polaryzacji (rys. 37), gdzie w analizie wyników badań nanointendencji Doktorant przedstawił już słusznie zmiany twardości i modułu Younga w zależności od niedoboru boru i wynikającego stąd efektu przesycania wakansami boru struktury powłoki – określając ich wpływ na wzrost twardości struktury wywołany blokowaniem ruchu dyslokacji na defektach punktowych (efekt umocnienia wakansami – oparty na danych literaturowych). W pracy określono jedynie, że „zależność twardości oraz modułu Younga są wysoce skorelowane ze stosunkiem atomowym $B/(W+Ta)$ ” – bez korelacji graficznej tych dwóch parametrów (twardości struktury w stosunku do względnego udziału boru), co idealnie uzupełniłoby tę analizę z wyciągnięciem wniosku, że przesycanie wakansami boru struktury osadzonej powłoki ogranicza jej podatność na kruche pękanie.

W zamian za to, w pracy przedstawiono jedynie bezkrytycznie (na podstawie porównania parametrów H/E i W_e – Tabela 10), że „wszystkie powłoki” syntetyzowane metodą HiPIMS z udziałem wsadu powłokowego o składzie $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$ (niezależnie od czasu oddziaływania impulsu i napięcia polaryzacji) – „można ocenić jako odporne na kruche pękanie”.

W dalszej, ostatniej już części oceny właściwości użytkowych powłoki syntetyzowanej metodą HiPIMS (przy jednych ściśle określonych już parametrach bez polaryzacji materiału podłoża z użyciem materiału wsadowego – targetu SPS o składzie $W_{0,76}Ta_{0,24}B_{2,5}$) – określono stabilność cieplną i odporność na utlenianie wytworzonej powłoki, odpowiednio w próżni (w $1000^{\circ}C$) i środowisku powietrza (w $700^{\circ}C$).

W następstwie przeprowadzonych badań metalograficznych, niezależnie od przedstawionych powyżej warunków wygrzewania stwierdzono destrukcję powłoki wskutek rozlicznych pęknięć struktury i delaminacji powłoki od materiału podłoża, co stanowi ją bezużyteczną w określonych warunkach pracy i recenzowanie prezentowanych w tym względzie dalej wyników jest bezzasadne, gdzie poza identyfikacją fazową struktury w badaniach XRD, Doktorant na bazie danych literaturowych wykazuje też stabilność termiczną do $1000^{\circ}C$ materiałów powłokowych z udziałem zidentyfikowanych w powłoce faz oraz odporność na utlenianie w powietrzu w temperaturze co najmniej $500^{\circ}C$, a także bardzo niski współczynnik tarcia o wartości 0,1 podczas badań tribologicznych z komentarzem, że „można sądzić, że przedstawione powłoki mogą potencjalnie się charakteryzować niskim stopniem zużycia, nawet w podwyższonych temperaturach”, przy wykazaniu też „braku znaczących zmian topografii powierzchni w porównaniu do powłok niepoddanych wygrzewaniu.

Tymczasem nie jest czystym truizmem twierdzenie, że powłoka nawet o jak najlepszych właściwościach użytkowych będzie bezużyteczna, jeżeli jej wytrzymałość adhezyjna z materiałem podłoża jest niewystarczająca, a taka sytuacja występuje w prezentowanych wynikach badań stabilności cieplnej powłok i ich odporności na wysokotemperaturowe utlenianie.

W efekcie przedstawionych wyników badań własnych, szczególnie wysoko oceniam umiejętność praktycznego wykorzystania przez Doktoranta nowoczesnych i wysoko zaawansowanych technologii magnetronowych do wytwarzania powłok ochronnych oraz opanowanie metodyk badawczych charakteryzujących właściwości użytkowe powłok, które zastosowano dla potwierdzenia określonego celu pracy.

Opisywane w rozprawie uwarunkowania materiałowo-technologiczne oraz metodyki badawcze i uzyskany ogrom wyników badań własnych, stanowią bez wątpienia bardzo ważną wartość poznawczą w aspekcie zjawisk fizycznych i mechanizmów towarzyszących procesom PVD w kształtowaniu struktury powłok borkowych z udziałem dodatków stopowych (Ti, Zr i Ta) zastosowanych do wytworzenia targetów o różnym składzie chemicznym.

W świetle prezentowanych wyników badań, ujawniono jednak też pewne nieścisłości wymagające dyskusji.

Poza wymienionymi już wcześniej uwagami, dotyczy to następujących kwestii (wspomnianych już też po części w ocenie merytorycznej rozprawy):

- **nieuprawnionej analizy ilościowej B i O** w badaniach mikroanalizy składu chemicznego **metodą SEM/EDS**, przy pełnej świadomości Doktoranta o ograniczeniach metody EDS w stosunku do pierwiastków lekkich (*szczególnie w obecności W czy Zr o dużej masie atomowej*) – co wielokrotnie podkreślano w pracy, dokonując jednak analizy ilościowej z jednoznacznym formowaniem konkretnych wniosków, które mogą stanowić jedynie hipotezy do sprawdzenia z użyciem innych metodyk badawczych (*np. ICP-OS / ICP-MS – plazmowa spektrometria emisyjna / masowa*). **Ograniczenia identyfikacji B metodą SEM/EDS wynikają** z bardzo niskiej energii promieniowania rentgenowskiego poniżej 1 keV (*K α dla boru $\sim 0,185$ keV*), która to energia dodatkowo jest absorbowana przez okno detektora (berylu) i rozpraszana przez promieniowanie energii pierwiastków o dużej masie atomowej (jak W czy Zr), przez co **w badaniach SEM/EDS można jedynie stwierdzić, że bor jest obecny, ale bez analizy ilościowej – gdyż jest ona niewiarygodna;**
- brak jest opisu metodyki wyznaczania wielkości kryształitów metodą Debye’a-Sherrera, tym bardziej, że prezentując metodyki badawcze w **podrozdziale 3.2.2.** przedstawiono, że stosując dyfrakcję rentgenowską XRD, poza składem fazowym i stałymi sieciowymi, wyznaczono również **wielkość ziaren**, gdzie należy wyraźnie podkreślić, że podstawą rentgenowskiej analizy strukturalnej (w tym oceny wielkości kryształitów) jest koherentne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego od określonej rodziny płaszczyzn sieciowych w kryształach, przy stałym jednakowym przesunięciu fazowym fal odbitych od sąsiednich płaszczyzn, gdzie na podstawie szerokości połówkowej refleksu dyfrakcyjnego można określić grubość (wielkość) kryształu – z tendencją zwiększania jego rozmiaru wraz ze zmniejszeniem szerokości połówkowej refleksu dyfrakcyjnego, co było przedmiotem analizy przedstawionych przez Doktoranta wyników badań XRD; Rozpatrywana w ten sposób w badaniach XRD analiza fazowa jest niespójna i wymaga wyjaśnienia przez Doktoranta, **co należy rozumieć przez pojęcie, ziarno, kryształ i kryształit** i jaka jest różnica między tymi elementami struktury? – tym bardziej, że na

podstawie obrazów przełomu i powierzchni powłoki $WB_{2,5}$ (rys. 62.a,e) – Doktorant stwierdza, że ma ona bezpostaciową strukturę;

- prezentując wyniki badań własnych, nie przedstawiono w pracy też warunków pomiaru chropowatości powierzchni, określając ją często jako „gładkość powierzchni” z określonym parametrem Ra (str. 51, 57, 81, 92);
- czas oddziaływania impulsu t_p [μs] w metodzie *HiPIMS* – określa się w pracy, jako „długość impulsu”, co jest mylące i należy uwzględnić na przyszłość w prezentowaniu wyników badań z analizą tego parametru;

Należy podkreślić, że przedstawione w recenzji uwagi do dyskusji są w dużej mierze wynikiem ogromnej skali problemów podjętych przez Doktoranta i w żaden sposób nie zmieniają one mojej pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej.

We wnioskach z oceny uzyskanych wyników badań własnych (rozdz. 5), Doktorant przedstawił szereg istotnych uwarunkowań materiałowo-technologicznych w procesie wytwarzania powłok typu borek wolframu z udziałem wskazanych powyżej metali przejściowych (Ti, Ta, Zr), metodami rfMS, HiPIMS i hybrydową rfMS-PLD wykazując wpływ ich zastosowania i zmiany parametrów technologicznych na właściwości użytkowe powłok.

Wnioski końcowe

Dokonując oceny osiągnięć wynikających z badań własnych **Doktoranta**, stwierdzam, że zaprezentowane wyniki badań są na wysokim poziomie merytorycznym, z ogólną konkluzją, że uzyskane właściwości strukturalne i użytkowe powłok typu borek wolframu z udziałem pierwiastków stopowych (**Ti, Ta, Zr**) – wytworzonych wielowariantowo w procesie **PVD**, metodami rozpylania magnetronowego **rfMS** i **HiPIMS** oraz metodą hybrydową (magnetronową **rfSM** z udziałem ablacji laserowej **PLD**) – w zupełności potwierdzają określony cel pracy z wyciągnięciem konstruktywnych wniosków.

W podsumowaniu oceny merytorycznej rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Rafała PSIUKA można stwierdzić, że prezentując wyniki badań własnych z użyciem zaawansowanych metodyk badawczych, w zupełności zrealizował On założony cel pracy, a przeprowadzona analiza wyników badań stanowi oryginalne i wartościowe opracowanie z dużym potencjałem wiedzy materiałowo-technologicznej w zakresie wytwarzania metodami PVD z udziałem ablacji laserowej – powłok typu WB₂ z udziałem dodatków stopowych metali przejściowych (Ti, Zr i Ta).

Pomimo z reguły zawsze nieuniknionych uwag o charakterze merytorycznym w pracach doktorskich, należy mieć na uwadze, że w opiniowanej monografii – mają one charakter dyskusyjny i stanowią sugestię dla dalszego kształtowania warsztatu naukowo-badawczego **Doktoranta**, który w mojej opinii wykazał się dobrą umiejętnością planowania eksperymentu w oparciu o znajomość zaawansowanych metodyk badawczych, których wyniki poddane zostały obszernej dyskusji merytorycznej z poprawnym wyciągnięciem wniosków końcowych.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą (*Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce / Dz. U. 2018 r. poz. 1689 wraz z późniejszymi zmianami w zakresie nadawania stopni naukowych*), wnioskując tym samym o dopuszczenie Pana mgr. inż. Rafała PSIUKA do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN.

dr hab. inż. Cezary Senderowski, prof. uczelni