

**dr hab. inż. Tomasz CZUJKO, prof. WAT**  
**Katedra Zaawansowanych Materiałów i Technologii**  
**Wydział Nowych Technologii i Chemii**  
**Wojskowa Akademia Techniczna**  
**ul. Kaliskiego 2**  
**00-908 Warszawa**  
**e-mail: [tomasz.czujko@wat.edu.pl](mailto:tomasz.czujko@wat.edu.pl); tel. 261839445**

Warszawa, dn. 31.08.2017r.

## **RECENZJA**

**rozprawy doktorskiej mgr. inż. Justyny Ilony Chrzanowskiej-Giżyńskiej**  
**pt. „Cienkie warstwy z borków wolframu osadzone impulsem laserowym i metodą**  
**rozpylania magnetronowego – wpływ parametrów procesu na osadzone warstwy”**

Rozwój techniki oraz nowoczesnych materiałów i technologii ich wytwarzania wskazuje na rosnące zapotrzebowanie na nowe materiały supertwarde, charakteryzujące się jednoczesną wysoką stabilnością termiczną i chemiczną oraz odpornością na zużycie ściernie. Wśród kandydatów na materiały supertwarde, które w zakresie twardości mogą konkurować nawet z diamentem, literatura naukowa w tym obszarze wymienia związki metali przejściowych z węglem, borem lub azotem oraz związki pierwiastków lekkich takich jak bor, węgiel, azot tlen, ze szczególnym uwzględnieniem powłok wytwarzanych z tych materiałów. Borki wolframu, badane już od lat 40-tych ubiegłego wieku, znajdują szczególne zainteresowanie wynikające z ich właściwości oraz różnorodności form występowania ( $W_2B$ ,  $WB$ ,  $WB_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $WB_3$  i  $WB_4$ ). Materiały te wytwarzane były przy pomocy różnych technik, pośród których za najbardziej popularne możemy uznać osadzanie impulsem wiązki laserowej PLD, osadzania z fazy pary PVD oraz rozpylania magnetronowego i jonowego. Jednakże dostępna literatura, dedykowana powyższej tematyce, nie zawsze zawiera pełną charakterystykę wytwarzanego materiału uwzględniającą opis mikrostruktury, struktury krystalicznej, właściwości mechanicznych oraz innych cech użytkowych. Z tego powodu, choć liczne doniesienia literaturowe o borkach wolframu pojawiają się już od lat 70-tych, to nadal brakuje systematycznej analizy ich właściwości. Ponadto, w przypadku materiałów objętościowych, o dużym udziale atomowych boru, trudno jest uzyskać materiał o jednorodnej strukturze fazowej, co powoduje także liczne niejednoznaczności w zakresie interpretacji wyników analizy składu chemicznego, fazowego oraz wynikających właściwości mechanicznych.

Dlatego podjęcie badań systematyzujących, weryfikujących i uzupełniających wiedzę w zakresie wpływu parametrów osadzania impulsem laserowym i rozpylania magnetronowego na właściwości powłok z borków wolframu takich jak: przenoszenie składu stechiometrycznego tarczy, mikrostrukturę oraz jakość powierzchni i twardość, uważam za w pełni uzasadnione.

Rozprawa doktorska Pani mgr. inż. Justyny Chrzanowskiej-Giżyńskiej pod wyżej wymienionym tytułem, o łącznej objętości 113 stron, składa się ze streszczenia, spisu treści, spisu nazewnictwa i wykazu skrótów, wprowadzenia, będącego jednocześnie **pierwszym** rozdziałem pracy oraz z czterech podstawowych rozdziałów, stanowiących jej rdzeń merytoryczny. Praca ta kończy się podsumowaniem wyników i wnioskami, spisem przeprowadzonych badań, wykazem publikacji autora, bibliografią oraz dodatkiem dotyczącym badania twardości cienkich warstw.

W rozdziale **drugim** Autorka przedstawia ogólne zasady projektowania materiałów supertwardych oraz dokonuje charakterystyki faz z układu W-B, z uwzględnieniem składu chemicznego, struktury krystalicznej oraz właściwości mechanicznych.

W obszernym rozdziale **trzecim**, obejmującym łącznie ok. 40% objętości rozprawy Doktoranta omawia w sposób zwięzły aspekty dotyczące procesu wytwarzania powłok impulsem laserowym (PLD), a także przechodzi do zasadniczej części rozprawy dotyczącej wyników badań własnych obejmujących: charakterystykę materiału tarcz, opis warunków procesu osadzania, charakterystykę morfologii powierzchni uzyskanych powłok z uwzględnieniem przyczyn powstawania kropli, wyniki analiz XRD oraz testu nanoindentacji. Należy zauważyć, iż analiza stanu zagadnienia obejmująca przegląd 133 publikacji naukowych wyliczonych w spisie literatury, stanowi efekt selekcji obszernej grupy artykułów naukowych poświęconych tej tematyce. Doktorantka umiejętnie dokonała analizy uzyskanych wyników badań i dyskusji na tle wyników badań innych autorów, zweryfikowanej poprzez publikacje własne w renomowanych czasopismach, o zasięgu międzynarodowym (4 pozycje literaturowe wg bazy Web of Science).

W rozdziale **czwartym**, stanowiącym kolejną istotną część dla rozprawy, Autorka przybliżyła podstawowe założenia procesu osadzania magnetronowego i przedstawia warunki procesowe stosowane podczas eksperymentu oraz wyniki badań strukturalnych, składu chemicznego i fazowego. Istotnym elementem jest analiza wpływu parametrów procesu (ciśnienia gazu, mocy rozpylania magnetronu oraz temperatury podłoża) na strukturę uzyskiwanych powłok. Ponadto Doktorantka zaprezentowała wyniki badań uzyskanych w testach nanoindentacji.

Należy podkreślić, że sposób prowadzenia analizy i dyskusji uzyskanych wyników badań świadczy o dużej dojrzałości i wiedzy Autorki rozprawy w obszarze rozważanych zagadnień.

Rozdział **piąty** obejmuje podsumowanie zrealizowanych wyników badań. Autorka wykazuje głęboką znajomość zagadnienia, przedstawia charakterystykę powstających powłok wraz z mechanizmami ich powstawania, w ścisłym połączeniu z warunkami procesu.

Krytyczna ocena pracy dotyczy zasadniczo jej struktury, a dokładnie braku pewnych jej elementów oraz interpretacji uzyskanych wyników badań i obejmuje następujące uwagi:

1. Przyjęta przez Doktorantkę konwencja prezentacji pracy, poprzez podział tematyczno-problemowy jest jak najbardziej akceptowalna, aczkolwiek brak jednoznacznie postawionej tezy rozprawy doktorskiej, będącej wynikiem studiów literaturowych jest pewnym mankamentem. Być może brak ten stał się też przyczyną nie sformułowania w podsumowaniu (rozdział piąty) jednoznacznie uwypuklonych wniosków płynących z wyników badań.
2. W rozdziale 2.2 *Struktury chemiczne i fazowe* Doktorantka przedstawia charakterystykę faz międzymetalicznych borku wolframu, podając między innymi opis komórki elementarnej i teoretyczne widmo dyfrakcyjne. Niemniej, na widmach tych nie wskazano, dla jakiego rodzaju promieniowania (długość fali) prowadzono symulacje, co nieco utrudnia ich wykorzystanie w dalszej analizie wyników.
3. W rozdziale 3.6.1 *Tarcza WB<sub>2,5</sub>*, na Rys. 19 przedstawiono jedynie jakościowe wyniki analizy składu chemicznego tarczy, nie komentując obecności silnego piku od węgla. Poza tym brak wyników ilościowych nie pozwala na weryfikację wyników uzyskanych techniką XRD, zarówno w mikro obszarach jak i co do składu objętościowego tarczy.
4. W rozdziale 3.8 *Morfologia powierzchni* Doktorantka stwierdza, iż na podstawie obserwacji SEM, udokumentowanej Rys. 23 i 24, zaobserwowano nanometrycznej wielkości regularne niejednorodności powierzchni w kształcie kropli. Niemniej, fotografie przedstawione na tych rysunkach, wykonano przy powiększeniach niepozwalających na identyfikację tak małych obiektów strukturalnych.
5. W rozdziale 3.10 *Analiza XRD*, na Rys. 38, nie określono precyzyjnie jednostek wyników analizy punktowej składu chemicznego (%wag. czy %at.).

Przytoczone uwagi wyznaczają nieznaczące obszary dyskusyjne, wymagające dodatkowych, nielicznych wyjaśnień i uszczegółowień, niemających w istocie znaczącego wpływu na ocenę recenzowanej pracy.

Do oryginalnych osiągnięć Doktorantki o charakterze technologicznym i poznawczym zaliczam:

1. Usystematyzowanie wiedzy w zakresie zjawisk zachodzących podczas procesu wytwarzania powłok z borków wolframu impulsem laserowym (PLD).
2. Wyznaczenie zależności pomiędzy parametrami procesu PLD (długość fali promieniowania laserowego, fluencja i temperatura podłoża), a strukturą i właściwościami wytwarzanych powłok.
3. Wykazanie braku wrażliwości mikrostruktury oraz składu chemicznego i fazowego powłok wytwarzanych techniką PLD na skład chemiczny i fazowy tarcz.
4. Wyznaczenie zależności pomiędzy parametrami procesu rozpylania magnetronem (moc rozpylania, ciśnienie robocze gazu i temperatura podłoża), a strukturą i właściwościami wytwarzanych powłok.

Treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, w zwarty i przejrzysty sposób przybliżającą problematykę wytwarzania cienkich warstw z borków wolframu, techniką osadzania impulsem laserowym i metodą rozpylania magnetronowego. Rozprawa jest napisana, z uwzględnieniem wcześniejszych uwag, poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację z badań własnych.

Uważam, że przedłożona do recenzji praca, w pełni odpowiada wymaganiom ustawowym stawianym rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

