

dr hab. inż. Mieczysław Pancielejko
Katedra Fizyki Technicznej i Nanotechnologii
Wydział Mechaniczny
Politechnika Koszalińska

Koszalin, 7.11.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Szklarka zatytułowanej „*Badanie struktury i własności krzemkowych warstw wytworzonych na podłożach molibdenowych i niobowych*”.

Pracę zrealizowano na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Tomasza Tańskiego, prof. PŚ oraz promotora pomocniczego dr inż. Marcina Staszuka.

Recenzja została opracowana na podstawie pisma Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej w Gliwicach prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, RDMiA/RMT/512/14/2023 z dnia 21.09.2023 r.

Informacje wstępne

Rozprawa doktorska przedstawiona do recenzji zawiera 159 stron. Składa się z sześciu rozdziałów, spisu literatury oraz streszczeń. Dwa pierwsze rozdziały to wstęp i przegląd literatury - mają charakter wprowadzający w zagadnienie. Następny rozdział to badania własne, zaczynający się od opisanie celu i tezy pracy. W dalszej części tego rozdziału opisano materiał do badań oraz metodykę badawczą i aparaturę pomiarową. W rozdziale czwartym, na 54 stronach, Doktorant przedstawił własne wyniki badań. Dalej są dwa osobne rozdziały - podsumowanie i wnioski. Spis literatury zawiera 282 pozycje bibliograficzne. Na końcu pracy zamieszczone są streszczenia w języku polskim i angielskim.

Recenzowana rozprawa przedstawia **badania o charakterze eksperymentalnym**, dotyczy zagadnień związanych z **inżynierią materiałową**. Doktorant wytworzył powłoki krzemkowe w wysokotemperaturowym procesie Pack Cementation na podłożach molibdenowym i niobowym. Badał strukturę i własności tych powłok oraz określił ich wpływ na ochronę przed wysokotemperaturową korozją tlenową.

Problem badawczy teza i cele pracy

Doktorant po przeprowadzeniu wnikliwego przeglądu literatury oraz po wykonaniu badań własnych postawił tezę: „*Dyfuzyjne warstwy krzemkowe wytwarzane w procesie pack cementation na podłożu molibdenowym lub niobowym są skutecznym rozwiązaniem zabezpieczenia powierzchni stopów Mo i/lub Nb przed wysokotemperaturową korozją tlenową.*”.

Aby potwierdzić tak sformułowaną tezę Doktorant postawił sobie i zrealizował następujące cele:

Biuro Dziekana

wpłynęło dnia 8.11.2023
RDJMa, RMT/1431/2023

nr zał.

1. Wybór materiału do badań, który może być przeznaczony na budowę komory spalania silnika raketowego, który będzie charakteryzował się żarowytrzymałością i odpornością na wysokotemperaturowe utlenianie.
2. Wybór metody wytwarzania warstw, które będą barierami chemicznymi oraz będą zabezpieczały podłoża przed wysokotemperaturowym utlenianiem.
3. Zbadanie struktury i właściwości mechanicznych warstw krzemkowych o różnej grubości.
4. Zaprojektowanie i budowa stanowiska oraz przeprowadzenie badań wysokotemperaturowych.

Podjętą tematykę rozprawy uważam za nowatorską i ważną, w aspekcie poznawczym jak i użytkowym, dlatego wybór jej oceniam pozytywnie.

Wkład Autora

Poniżej przedstawiono wykaz najistotniejszych aspektów rozprawy wraz z moimi opiniami na ich temat, które obejmują również komentarze o charakterze krytycznym i polemicznym. Najważniejsze osiągnięcia Doktoranta, w poszczególnych częściach pracy, zostały wyróżnione w tekście.

W części wstępnej (rozdział 1) Doktorant dokonał obszernego wprowadzenia do tematyki rozprawy. W przeglądzie literatury przedstawił metody oraz techniki wytwarzania metali wysokotopliwych i ich stopów. Opisał konwencjonalną metodę krystalizacji z fazy ciekłej oraz metody metalurgii proszków metali wysokotopliwych, przedstawił też specyfikę najnowszych technologii, takich jak spiekanie metodą plazmową oraz technologie druku 3D. Dokonał zestawienia wybranych stopów Mo i Nb podając ich oznaczenia i skład chemiczny. Opisał strukturę, wybrane własności molibdenu i niobu, a także innych metali i stopów żaroodpornych, pod kątem ich zastosowania w ekologicznych napędach raketowych wykorzystujących 98% nadlenek wodoru. Scharakteryzował odporność na utlenianie molibdenu i niobu. Opisał etapy oraz przedstawił charakterystyki utleniania w funkcji temperatury i czasu. Wymienił metody modyfikacji warstwy wierzchniej molibdenu i niobu. Opisał techniki obróbki cieplno-chemicznej stosowane do wytwarzania warstw krzemkowych. Swoją uwagę skupił przede wszystkim na technice kontaktowo-gazowej (Pack Cementation). Przeanalizował też problem utleniania tzw. pestingu wpływającego na rozwój pęknięć w warstwie wierzchniej połtek krzemkowych wytwarzanych na Mo i Nb. Określił jakie wymagania powinny spełniać powłoki krzemkowe aby stanowiły skuteczną ochronę przed utlenianiem wysokotemperaturowym. Omówił powłoki kompozytowe typu Thermal Barrier Coating (TBC) o budowie warstwowej. W zakończeniu części teoretycznej Doktorant podał przykłady możliwych aplikacji warstw krzemkowych w silnikach raketowych, przemysłowych układach spalania oraz wyposażeniu pieców przemysłowych, gdzie mogłaby być wykorzystana odporność na wysokotemperaturowe utlenianie tych warstw.

Przegląd literatury jest obszerny i wnikliwy, poparty dużą liczbą pozycji bibliograficznych, co świadczy o dobrym przygotowaniu merytorycznym Doktoranta do tematyki podjętej w pracy.

Uwagi:

- Przedstawione w tabeli 2 metody otrzymywania proszków w większości nie dotyczą metali wysokotopliwych, co tematycznie odbiega od tytułu podrozdziału 2.1.
- Informacja (str. 27), że metale krystalizujące w sieci A2 przestrzennie centrowanej charakteryzują się brakiem płaszczyzn poślizgu jest mylne. Wzdłuż płaszczyzn, należących do rodziny {110}, {112}, {123} występujących w sieci A2, możliwe są poślizgi. Trudność w odkształceniu na zimno Mo i Nb można tłumaczyć z wysoką wartością krytycznego naprężenia ścinającego (dla Mo 50-70 MPa, dla Nb ok. 18 MPa) oraz niską temperaturą progu kruchości.
- Przytoczony w części teoretycznej rys. 5 - jest to odniesienie do wyników badań własnych bez podania źródła gdzie te wyniki były publikowane. Tekst w części teoretycznej na str. 52 (wersy 1-6 od dołu) oraz rys. 24, to również odniesienia do wyników badań własnych.
- Na końcu tego rozdziału brakuje podsumowania z wnioskami wynikającymi z przeglądu literatury. Przemyslenia takie znajdują się w następnym rozdziale – przy opisie realizowanych celów.
- W pracy występuje niewielka liczba błędów redakcyjnych – zbiorcza ich lista znajduje się w dalszej części niniejszej recenzji.

Rozdział 3 badania własne, zaczyna się od opisu celu i tezy pracy. **W tekście doszukać się można kilku celów, które były realizowane. Są one poparte wnioskami z analizy literatury oraz opisany został sposób ich realizacji.** Zamierzenia Doktoranta byłyby czytelniejsze gdyby realizowane cele były uporządkowane np. w postaci punktów.

W dalszej części (rozdział 3.2) znajduje się **uzasadnienie wyboru czystego molibdenu i niobu, jako materiału do badań.** Zamieszczony opis struktury tych materiałów nie jest poparty obrazami metalograficznymi.

W rozdziale 3.3 metodyka badawcza i aparatura pomiarowa Doktorant opisuje po kolei realizowane zadania badawcze, z opisem czynności, użytych urządzeń oraz **nowoczesnej i zaawansowanej aparatury badawczo-pomiarowej.** Wyszczególnienie aparatury badawczej wraz z podaniem możliwych zakresów pomiarowych, jej przeznaczenia oraz szczegółów metodycznych byłoby wskazane. Zamieszczenie tylko fotografii stanowisk do wysokotemperaturowego utleniania (rys. 29 i 30) jest mało przydatne. Dodatkowe schematy z wyszczególnieniem i opisem poszczególnych elementów tych stanowisk byłyby bardziej czytelne. **Należy podkreślić, że stanowisko badawcze do wysokotemperaturowego utleniania (rys. 30) było zaprojektowane i wykonane przez Doktoranta.**

Uwagi:

- Brakuje szczegółów i parametrów technologicznych procesu krzemowania próbek Mo i Nb – w tabeli 7 zamieszczono jedynie informacje odnośnie spodziewanej grubości warstw wytworzonych w trzech wariantach.

W czwartym rozdziale Doktorant przedstawił wyniki badań i ich interpretację.

W rozdziale 4.1 na podstawie analizy **topografii powierzchni warstwy krzemkowej** z użyciem mikroskopu skaningowego Doktorant **wykrył pęknięcia na powierzchni warstw krzemkowych** wytworzonych na podłożach Mo i Nb. **W oparciu o analizę literatury wskazał możliwe przyczyny ich powstawania, a mianowicie naprężenia cieplne pomiędzy warstwą**

krzemkową i metalicznym podłożem w trakcie chłodzenia próbek po procesie Pack Cementation oraz duża różnica temperatury przejścia w stan kruchy pomiędzy warstwą krzemkową i podłożem. Dalej w dyskusji wyników (str. 68) Autor **podaje propozycję ograniczenia powstawania pęknięć w warstwie krzemkowej** poprzez modyfikację procesu Pack Cementation. W metodyce nie ma jednak podanych podstawowych parametrów tego procesu.

W rozdziale 4.2 na podstawie badań składu chemicznego z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej EDS Doktorant **potwierdził występowanie krzemu i metali podłoży w wytworzonych metodą Pack Cementation warstwach krzemkowych. Wykazał, że skład tych warstw jest niezależny od ich grubości.**

Uwagi:

- Dobrze by było w tabeli 8 zamieścić, dla porównania, również obrazy powierzchni próbek podłoży Mo i Nb bez warstw krzemkowych.
- Stwierdzenie (str. 68), że krzemek molibdenu MoSi_2 o sieci tetragonalnej A2 jest mniej podatny na odkształcenia od krzemku niobu NbSi_2 o strukturze sieci A3 nie jest uzasadnione. W sieci A3 występują tylko 3 systemy łatwych poślizgów, natomiast w sieci A2 takich systemów może być 12 i więcej, co świadczy o lepszej podatności na odkształcenia plastyczne.
- W dyskusji (str. 69) odnośnie składu warstwy krzemkowej na molibdenie (tab. 9), podanie proporcji Si:Mo - jako 2:1, jest przesadnie zgrubnym przybliżeniem. Proporcja ta w rzeczywistości wynosi 2,7:1. Proporcja składu Si:Nb w warstwie krzemkowej na niobie wynosi 2,4:1 i jest bliższa do podawanej proporcji 2:1.
- Prezentowanie wszystkich widm z analizy EDS (rys. 34, 37, 40, 43, 46 i 49) wraz ze składem chemicznym, gdy wcześniej podano zestawienie wyników tych badań w tabeli 9, wydaje się zbędnym powtórzeniem. Obrazy topografii warstw zamieszone w tabeli 8 powielone są również na rysunkach 33a, 36a, 39a, 42a, 45a, 48a – niepotrzebnie zwiększa to objętość pracy.

W rozdziałach 4.2 i 4.3 na podstawie obserwacji mikroskopowych przekrojów poprzecznych warstw krzemkowych wytworzonych na Mo i Nb Doktorant określił ich budowę jako kolumnową, charakterystyczną dla opisywanych w literaturze powłok TBC. Zauważył, że **wraz ze wzrostem grubości warstw krzemkowych następuje wzrost wielkości ich ziaren.** Podczas obserwacji SEM Doktorant zbadał budowę oraz grubość warstw przejściowych powłoka - podłoże. **Przeanalizował zaobserwowane w warstwach krzemkowych prostopadłe i równoległe do podłoży pęknięcia.** Zbadał, że niektóre pęknięcia prostopadłe sięgały do podłoży i mogą one wpływać na ograniczenie ochrony podłoża przed działaniem agresywnego środowiska utleniającego. **Ocecił, że pęknięcia równoległe nie występują na granicy warstwa - podłoże, więc nie wpływają na adhezję warstw do podłoży, mają charakter kohezyjny, pochodzą od naprężeń wewnątrz warstwy krzemkowej.**

Uwagi:

- Nie podano metodyki przygotowania przekrojów poprzecznych, których obrazy zaprezentowano na rys. 51÷57 oraz 60÷67. Nie ma też informacji, czy zglądy były trawione i jakim odczynnikiem.

- W rozdziale 4.3 podano, że obserwacje SEM prowadzono przy zastosowaniu powiększeń „10 i 20kX” - domyśleć się można, że chodzi o powiększenia 10000× i 20000×. Na obrazach przekrojów poprzecznych (rys. 52-57) powiększenia 20000× jednak nie stosowano, a ponadto użyte były też inne powiększenia, co utrudnia porównywanie budowy warstwy krzemkowej dla różnych próbek.

Na przekrojach poprzecznych warstw krzemkowych Doktorant **zmierzył ich twardość** (rozdział 4.4). Zauważył, że **twardość warstw krzemkowych wytworzonych na molibdenie oraz krzemie jest zbliżona i znacznie przewyższa twardość podłoża**. Występuje bardzo cienka, lub brak jest strefy, z łagodnym spadkiem twardości Doktorant tłumaczy to, w oparciu o literaturę, mechanizmami zachodzącymi podczas wzrostu warstwy w procesie krzemowania.

Uwagi:

- Wykrycie zmian twardości w tak cienkiej strefie przejściowej warstwy – podłoże byłoby możliwe gdyby odległość pomiędzy sąsiednimi pomiarami była mniejsza od 12 μm - rys. 28 z metodyki badawczej
- W tabeli 12 nie podano, jaki był błąd pomiaru twardości.

Na podstawie pomiarów chropowatości powierzchni (rozdział 4.5), za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego Doktorant ustalił, że **wytworzenie warstw krzemkowych wpływa na pogorszenie gładkości powierzchni próbek niezależnie od rodzaju podłoża**. Na podstawie danych literaturowych Autor **wskazał, że istnieje możliwość obniżenia chropowatości** np. poprzez modyfikację cieplną powierzchni warstw krzemkowych.

Uwagi:

- Wątpliwość budzi przyjęty obszar powierzchni 125×125 μm, z której wyznaczano paramtr Ra. Według zaleceń norm PN-ISO 4288 oraz PN-ISO 3274, przy wartościach parametru Ra w zakresie 0,2-2 μm, powinno się stosować odcinek pomiarowy o długości 4 mm.
- Podłoża Mo i Nb przygotowywane były według tej samej procedury tj. szlifowane w ostatnim etapie na papierze ściernym o gradacji 1200. Skąd wynika ponad dwukrotnie wyższa chropowatość podłoża wykonanych z Nb w stosunku do Mo (tabela 13). Dlaczego podłoża nie były polerowane?

Po wstępnych testach wysokotemperaturowego utleniania próbek Mo i Nb bez powłok (rozdział 4.6) Doktorant wykazał, na podstawie obserwacji mikroskopowych i przeprowadzonych analiz składu metodą EDS, że **na powierzchni powstały równomierne warstwy tlenków tych metali o grubości 25 μm dla niobu i 5 μm dla molibdenu, co wskazuje na lepszą stabilność tlenków niobu względem tlenków molibdenu**. Na podstawie badań wstępnych Doktorant ustalił temperaturę 1500°C do prób utleniania warstw krzemkowych na stanowisku HVOF, co zostało opisane w rozdziale 4.7. Próbki Mo i Nb bez warstwy krzemkowej uległy znacznemu utlenieniu. **Próbki z warstwami krzemkowymi wykazały znaczną odporność na wysokotemperaturowe utlenianie w trakcie testu HVOF**. Na podstawie analizy dyfraktogramów z powierzchni utlenianych próbek i dokonaną identyfikację faz, a także wykrycie tlenu w analizach EDS, Doktorant **potwierdził powstanie warstewki SiO₂ na powierzchni warstw krzemkowych, która mogła wpłynąć na ich**

pasywację. Pomiar temperatury w czasie testów wysokotemperaturowego utleniania wskazuje, że powłoki krzemkowe stanowią też dodatkową izolację cieplną.

Uwaga:

- Wyjaśnienie (str. 96/97), że Mo będzie stwarzał lepszą izolację cieplną ponieważ posiada wyższą przewodność cieplną od Nb jest mylne (tab. 5). Polepszenie izolacji cieplnej próbek M3 względem N3 należałoby raczej odnieść do różnicy w przewodności cieplnej warstw krzemków molibdenu i krzemków niobu.

Na podstawie analizy dyfraktogramów (rozdział 4.8) Doktorant dokonał identyfikacji faz występujących w warstwach krzemkowych wytworzonych na podłożach Mo i Nb. W warstwie krzemkowej wytorzonej na podłożu Mo zidentyfikowane zostały fazy MoSi_2 i Mo_5Si_3 . W warstwie krzemkowej na podłożu Nb zidentyfikowano piki od fazy NbSi_2 . Występowanie tych faz świadczyć może o poprawnie przeprowadzonym procesie krzemowania.

Uwaga:

- Wyjaśnienie przyczyn powstania fazy Mo_5Si_3 oddziaływaniem podwyższonej temperatury i atmosfery tlenowej sugerować może, że badania te były przeprowadzone po testach wysokotemperaturowego utleniania. Dlatego rozdział ten powinien być zamieszczony przed wynikami testów wysokotemperaturowego utleniania.

Z użyciem elektronowej mikroskopii transmisyjnej (rozdział 4.9) Doktorant przeprowadził szczegółową analizę wytworzonych warstw krzemkowych. Zmierzył grubość warstw przejściowych, określił wielkość ziaren, strukturę, skład fazowy i chemiczny oraz przeprowadził analizę profilową stężenia pierwiastków. Autor wykazał, że warstwa przejściowa w próbce M3 wykazuje budowę kolumnową, a wielkość ziaren oszacował na 200-300 nm. Potwierdził również skład fazowy podłoża Mo, strefy przejściowej Mo_5Si_3 oraz wierzchniej warstwy krzemkowej MoSi_2 . Wykazał, że warstwa przejściowa w próbce N3 również posiada budowę kolumnową, a wielkość ziaren jest w zakresie 150-300 nm. Potwierdził również występowanie w strefie przejściowej fazy Nb_5Si_3 , a w wierzchniej warstwie krzemkowej fazy NbSi_2 .

Uwagi:

- Brak jest odniesień w tekście do rysunków 79, 87 przedstawiających widma promieniowania rentgenowskiego dla próbek M3 i N3. Na widmach tych widoczna jest znaczna liczba zliczeń dla miedzi. W tabelach 15 i 16 stężenia miedzi nie uwzględniono - wymaga to wyjaśnienia.
- Zmierzona podczas obserwacji TEM grubość 500-700 nm strefy (2) w próbce M3 znacznie odbiega od grubości 700-1050 nm zmierzonej wcześniej podczas obserwacji SEM (tab. 10).

W rozdziale 4.10 Doktorant poprawnie dobrał warunki pomiarów i wyznaczył naprężenia szcztkowe w warstwach krzemkowych na próbkach M3 i N3. Wyznaczone metodą $\sin^2\psi$ naprężenia są ściskające i wynoszą odpowiednio dla krzemków molibdenu MoSi_2 -61,3 MPa i -27,8 MPa dla krzemków niobu NbSi_2 . W oparciu o literaturę Doktorant wykazał, że obecność naprężeń ściskających w warstwach krzemkowych jest korzystna i może przeciwdziałać zjawisku ich pęknięcia. Ponadto Doktorant wykazał silną anizotropię

struktury warstw krzemkowych wynikającą z występującej w nich tekstury krystalitów MoSi_2 w próbce M3 i krystalitów NbSi_2 w próbce N3.

Uwagi:

- Nie podano metodyki pomiarów wartości modułu Younga oraz stałej Poissona, zawartych w tabeli 17. Nie podano też źródła tych danych, jeżeli pochodzą z literatury.
- Rozdział ten powinien być zamieszczony przed wynikami testów wysokotemperaturowego utleniania.

Kolejnym rozdziale (4.11) Doktorant opisuje wyniki badań **odporności erozyjnej warstw krzemkowych**. Z pomiarów ubytku masy metodą wagową wynika, że **warstwa krzemkowa na molibdenie wykazuje wyższą trwałość od warstwy krzemkowej na niobie**. Jednak odporność erozyjna powierzchni podłoży bez warstw krzemkowych jest prawie trzykrotnie wyższa niż dla próbek z warstwą krzemkową. Intensywny proces zużycia erozyjnego powierzchni próbek M3 i N3 Doktorant przypisuje znacznej kruchości warstw krzemkowych w temperaturze pokojowej wynikającej z ich niskiej temperatury przejścia w stan kruchy.

Uwagi:

- Nie przedstawiono celowości badań erozyjnych z punktu widzenia potencjalnego zastosowania warstw krzemkowych oraz mechanizmów ich zużycia podczas eksploatacji.
- W tabeli 19 nie podano jaki był rozrzut wyników w pomiarach ubytku masy. Obserwacje śladów zużycia erozyjnego przy większych powiększeniach (SEM) mogłyby pomóc w wyjaśnieniu mechanizmów niszczenia powłok krzemkowych.
- Porównując zużycie próbek pokrytych i niepokrytych warstwami krzemkowymi po badaniu odporności erozyjnej warto pokazać również profile wytarcia podłoży Mo i Nb bez warstw.

W podsumowaniu (rozdział 5) znajduje się skrócony opis wyników badań wraz z dodatkową dyskusją Doktoranta i odniesieniami do literatury. **W celu potwierdzenia zjawiska pasywacji krzemkowej warstwy wierzchniej** Doktorant przeprowadził uzupełniające badanie SEM i EDS próbki niobowej z warstwą krzemkową, która poddana była dodatkowym testom utleniania w temperaturze 1500 °C. W badaniach tych **Autor potwierdza, że tworząca się warstewka SiO_2 jest szczelna nawet w obszarach pęknięć, dowodząc przez to, że warstwy krzemkowe stanowią skuteczną ochronę przeciw wysokotemperaturowej korozji tlenowej**. Doktorant przeprowadził też dodatkową analizę uzyskanych wyników badań oraz w oparciu o dane materiałowe zaczerpnięte z literatury (tab. 20 i 21) **podaje potencjalne przyczyny powstawania pęknięć w wytworzonych warstwach krzemkowych oraz proponuje możliwe sposoby przeciwdziałania ich powstawaniu**.

Za podsumowaniem Doktorant zamieścił 4 **zwięźle sformułowane wnioski końcowe**.

Uwagi:

- Przeprowadzono badania uzupełniające na urządzeniu Gleeble Hydrawedge 3800II, którego przeznaczenia i parametrów nie opisano w rozdziale metodyka badań.
- Poruszany i tłumaczony kilkakrotnie przez Doktoranta problem powstawania pęknięć w warstwach krzemkowych można spróbować wyjaśnić z użyciem narzędzi MES, poprzez symulację naprężeń występujących we wszystkich strefach od powierzchni warstwy aż do

podłoża, przy zmianach i gradientach temperatury. Pomocna może być praca [64] ujęta w wykazie bibliografii, w której prowadzono min. analizę MES odnośnie rozwoju lokalnych naprężeń i odkształceń w warstwie wiążącej powłokę. Większość danych materiałowych wejściowych dotyczących podłoża i warstw krzemkowych, przydatnych do takiej symulacji, zawarta jest już w pracy oraz cytowanych w wykazie literatury publikacjach.

Obszerny spis literatury obejmuje łącznie 282 pozycje, głównie artykuły, materiały konferencyjne, książki oraz materiały ze stron internetowych. Do większości publikacji **podane są adresy doi**, co ułatwia wgląd do nich. **Dobór literatury uważam za właściwy i aktualny.** Część rezultatów przedstawionych w niniejszej rozprawie opublikowana była w pracy [209] Doktoranta. Publikacja ta jest indeksowana oraz 2-krotnie cytowana w bazach Web of Science oraz Scopus, **co świadczy o aktualności podjętej w pracy tematyki badawczej.**

Uwaga:

- Pozycje 77 i 225 w spisie literatury to ta sama publikacja.

Uwagi redakcyjne i inne

Rozprawa jest napisana **poprawnym językiem i z dużą starannością o szatę graficzną.** Zwykle w tak obszernych opracowaniach znajdują się jakieś błędy. Również i w tym przypadku pojawiły się drobne potknięcia, których wybrane przykłady podano poniżej:

- Znaczna liczba skrótów i objaśnień do nich oraz nazw w języku angielskim, z tłumaczeniem wielokrotnie powtarzającym, utrudnia czytanie. Zamieszczenie na początku pracy spisu skrótów i oznaczeń byłoby ułatwieniem w czytaniu oraz pozwoliłoby na ograniczenie liczby powtórzeń.
- W tekście pracy do opisu tego samego zjawiska stosowane są różne określenia: „wysokotemperaturowa korozja tlenowa”, „wysokotemperaturowa oksydacja”, „wysokotemperaturowe utlenianie” - warto ujednoczyć nazewnictwo.
- W spisie treści pominięto rozdziały 3.2 i 3.3.
- Brakuje kilku odniesień do literatury lub informacji, że jest to opracowanie własne, przykładowo: rys. 1, rys. 9, rys. 10, rys. 21, rys. 23, rys. 25. Również w przedostatnim akapicie (str. 53), zaczynającym się od „Pierwszą warstwą ...”, brak jest powołania na materiały źródłowe dotyczące opisu składowych warstwy TBC.
- Brak jest konsekwencji przy podawaniu miana przy wartościach liczbowych – stosowane są nawiasy kwadratowe, okrągłe lub ich brakuje.
- Str. 12, tab. 1: Błędnie zapisany wyraz „zgubne” – zamiast „zgrubne”.
- Str. 21, przedostatni wers: Błędnie zapisany wyraz „naobróbce” – zamiast „na obróbce”.
- Str. 36, wers 3: Sformułowanie „... następuje rozwój stopów niobu i molibdenu..” jest mało precyzyjne.
- Str. 49, wersy 3-6 od dołu: Zdanie zaczynające się od „Ze względu... „ wymaga korekty stylistycznej poprzez dodanie znaków interpunkcyjnych.
- Str. 55: Sformułowanie „... kompatybilność chemiczna powłoki/warstwy ...”, jest mało precyzyjne i wymagałoby wyjaśnienia.

- Str. 60, ostatni wers: Obciążenie przy pomiarach twardości powinno być podane w jednostkach 50 G, a zgodnie z układem SI 0,49 N. W tabeli 12 podano wartość stosowanego obciążenia z jednostką (gf) – należy to ujednolicić.
- Str. 61: Brak wyjaśnienia do oznaczeń „d1”, „d2” oraz „L”.
- Str. 66: Sformułowanie „... chropowatą strukturą ...” lepiej byłoby zastąpić „... wysoką chropowatością powierzchni ...”.
- Str. 68, pierwszy wiersz: Sformułowanie „... strukturę powierzchniową ...” lepiej byłoby zastąpić na „... topografię powierzchni ...”.

Wymienione uwagi, głównie redakcyjne, nie wpływają na obniżenie ogólnie pozytywnej oceny opiniowanej rozprawy doktorskiej.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Rozprawa cechuje się odpowiednim poziomem merytorycznym, wymaganym w tego typu pracach. Autor wykazał się biegłością w praktycznym stosowaniu urządzeń technologicznych oraz urządzeń do testów wysokotemperaturowych, a także złożonej metodyki z wykorzystaniem nowoczesnej aparatury badawczej. Uzyskane wyniki badań własnych są oryginalne, wartościowe poznawczo i mogą mieć także znaczenie aplikacyjne, co zostało również dowiedzione. W mojej opinii przedstawiona praca doktorska zasługuje na pozytywną ocenę merytoryczną i formalną.

Na podstawie dokonanej analizy i sformułowanych ocen stwierdzam, że rozprawa mgr inż. Radosława Szklarka zatytułowana „*Badanie struktury i własności krzemkowych warstw wytworzonych na podłożach molibdenowych i niobowych*” w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące w tym zakresie przepisy (art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. z dnia 21.06.2016 r., poz. 882) i może stanowić podstawę do nadania Autorowi stopnia naukowego doktora nauk technicznych w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa. Może być, zatem dopuszczona do publicznej obrony.

Radosław Szklarka