

Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki  
Katedra Technologii Materiałowych  
Dr hab. inż. Agnieszka Kochmańska, Profesor Uczelni

Szczecin, dn. 27.11.2023 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Osadnik  
pt.: „Fizykochemiczne właściwości materiału stopowego na bazie molibdenu  
z dodatkiem renu wytwarzanego technikami metalurgii proszków”

Recenzję sporządzono na podstawie pisma Pani Profesor dr hab. inż. Marii Sozańskiej, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej, z dnia 25.09.2023 r., zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki.

### 1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Osadnik pt. „Fizykochemiczne właściwości materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu wytwarzanego technikami metalurgii proszków” dotyczy opracowania materiału stopowego w postaci proszku molibdenu z dodatkiem renu, metodami mechanicznymi i fizykochemicznymi, tak aby morfologia proszku umożliwiała wytwarzanie powłok ochronnych metodą natrysku plazmowego.

Rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Osadnik liczy 117 stron i została napisana w klasycznym układzie, tj. obejmuje część teoretyczną oraz część doświadczalną, zawierającą opis badań własnych oraz wyniki badań. W pierwszej

części, autorka skupiła się na opisie właściwości, zastosowań dwóch pierwiastków molibdenu i renu oraz charakterystyce stopów tych pierwiastków i analizie składników układu podwójnego molibden-ren. W części tej scharakteryzowane zostały również parametry wytwarzania metalurgią proszków, stopów molibden-ren w postaci zarówno materiałów litych jak i proszkowych. Autorka opisała również proces natryskiwania plazmowego APS, wskazując na potencjał tej metody w obszarze formowania powłok z wykorzystaniem materiału powłokowego w postaci proszku. Autorka szczegółowo opisuje wpływ kształtu, morfologii i wielkości użytych proszków na tworzącą się powłokę oraz wskazuje na rolę zastosowanych proszków w samym procesie natrysku cieplnego APS.

W podsumowaniu części teoretycznej rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzata Osadnik stwierdza, że istnieje niewystarczająca ilość dostępnych pozycji literaturowych dotyczących wytwarzania materiałów proszkowych ze stopów molibden-ren, szczególnie o morfologii umożliwiającej zastosowanie takiego materiału jako powłokotwórczego. Jednocześnie niewiele doniesień literaturowych jest na temat otrzymywania proszków stopowych metodą redukcji soli renu w obecności molibdenu. Autorka wskazuje więc tę tematykę badawczą jako nowość. Istotną nowością według mgr inż. Małgorzaty Osadnik jest również zastosowanie proszków molibdenowo-renowych w procesie natryskiwania cieplnego oraz charakterystyka struktury i właściwości tak otrzymanych powłok.

W drugiej części rozprawy związanej z wynikami badań, Autorka przedstawia cel pracy, którym jest wytworzenie proszku stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu o właściwościach technologicznych umożliwiających zastosowanie go jako materiału powłokotwórczego w procesie natrysku plazmowego. Proszek stopowy wytworzony ma być metodami mechanicznymi i fizykochemicznymi, wpisującymi się w technologie metalurgii proszków. Autorka stawia tezę, że możliwe jest otrzymanie materiału na osnowie molibdenu modyfikowanego renem w postaci proszku bez konieczności stosowania wysokotemperaturowych procesów topienia i spiekania, oraz zastosowanie go jako efektywnego materiału powłokotwórczego

celem wytwarzania natryskiwanych plazmowo powłok ochronnych typu Mo-Re. Postawioną tezę zamierza zrealizować wykorzystując dwie różne technologie: proces mechanicznego mielenia czystych składników metalicznych molibdenu i renu oraz łączenie molibdenu z renem na drodze fizykochemicznej wykorzystując, jako źródło renu – renian (VII) amonu  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . W części dotyczącej metodyki badań, Doktorantka charakteryzowała proszki molibdenu, renu oraz renian (VII) amonu i opisała wykorzystane metody technologiczne, scharakteryzowała również wykorzystane w pracy metody badawcze. W części dotyczącej wyników badań znalazły się charakterystyka fazowa i mikrostrukturalna materiałów proszkowych wytworzonych zarówno metodą mechanicznej syntezy jak i metodą fizykochemiczną. W kolejnym rozdziale mgr inż. Małgorzata Osadnik przedstawiła wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy i mikrostrukturę wytworzonych materiałów proszkowych również z podziałem na dwie metody technologiczne. W ostatnim rozdziale dotyczącym wyników badań, Doktorantka przedstawia opis wytworzonych powłok Mo-Re natryskiwanych cieplnie metodą APS i ich charakterystykę pod względem fazowym i mikrostrukturalnym. W rozdziale tym przedstawia również wpływ krzemowania dyfuzyjnego zastosowanego w celu poprawy odporności na utlenienie na strukturę oraz ocenę odporności na utlenianie powłok po dodatkowym krzemowaniu. Każdy z trzech rozdziałów dotyczących wyników badań jest zwieńczony podsumowaniem, w którym mgr inż. Małgorzata Osadnik prezentuje najistotniejsze wyniki oraz wnioski. Wnioski końcowe znajdują się również na końcu rozprawy.

## 2. Ocena pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Osadnik została napisana w układzie klasycznym: zawiera wstęp teoretyczny, cel i tezę pracy oraz wyniki badań. Pomimo tradycyjnego układu pracy, zabrakło w niej krótkiego wstępu, który wprowadziłby w temat pracy. To krótkie wprowadzenie już na początku pracy pozwala na

naszkicowanie celowości pracy na tle rozwoju technicznego materiałów i ich zastosowań z jednoczesnym ustaleniem potrzeb przemysłu oraz wyodrębnieniem problemu naukowego. Gdyby nie zamieszczone na samym początku rozprawy streszczenie czytelnik nie wiedziałby w jakim celu zamieszczone są poszczególne rozdziały w części teoretycznej.

W rozdziale podsumowującym część teoretyczną, w której znalazła się analiza literatury, Autorka zwięźle przedstawia problemy badawcze, które stanowią element nowości. W drugiej części podsumowania przedstawione są możliwości aplikacyjne powłok molibdenowo-renowych wytworzonych metodą APS. Autorka wskazuje tu na przemysł szklarski oraz sygnalizuje w tym miejscu problem związany z erozją komponentów w zakładach przetwórstwa stopionego szkła. Te aspekty nie zostały wcześniej w ogóle opisane w części teoretycznej, a mogłyby się znaleźć w osobnym rozdziale lub zostać przedstawione we wstępie. Powstałaby wtedy spójna historia. Podsumowując, część teoretyczna – analiza literaturowa wystarczająco opisuje stan wiedzy istniejący obecnie.

W części doświadczalnej, Autorka przedstawia wyniki badań powiązane z postawioną tezą. Stosuje dwie drogi na etapie otrzymywania proszku Mo-Re. Dokonuje charakterystyki mieszanek proszkowych otrzymanych przy różnych parametrach procesu wytwarzania, uwzględniając przy tym analizę składu fazowego i chemicznego, wyznaczenie powierzchni właściwej, oraz wielkości krystalitów czy gęstość. Doktorantka wykazuje się znajomością nowoczesnych technik badawczych oraz zdolnością analizy i interpretacji wyników.

Analiza treści rozprawy mgr inż. Małgorzaty Osadnik pozwala stwierdzić, że spełnione zostały założone cele realizowanych zadań badawczych, zarówno w zakresie wytworzenia i charakterystyki mieszanek proszkowych, dalej w zakresie wpływu obróbki cieplnej na skład fazowy i mikrostrukturę wytworzonych materiałów proszkowych oraz w zakresie wytworzenia powłok metodą natrysku plazmowego. Przyjęty sposób dyskusji oraz jej prowadzenie przez Doktorantkę są na dobrym poziomie. Autorka prawidłowo wyodrębniała na danym, wykonywanym

etapie pracy główne wyniki badań, niezbędne do dalszej kontynuacji pracy i kolejnego jej etapu. Każdy z rozdziałów części doświadczalnej zakończony został podsumowaniem, w którym wykazano najistotniejsze wyniki, co pozwoliło na płynne przejście do kolejnych rozdziałów.

Rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Osadnik napisana jest językiem zrozumiałym i poprawnym. Opisy rysunków i tabel są w większości właściwe. Ilustracje i rysunki są w większości starannie przygotowane i dobrej jakości, choć jest kilka wyjątków np. rys. 1-1 lub 3-42. Rysunki przedstawiające dyfraktogramy są również przygotowane w różnej jakości i na cztery sposoby (porównaj np. rys. 2-2, 3-1, 3-30 i 3-51). Szkoda, że Doktorantka nie pokusiła się o ujednoczenie prezentowanych wyników analiz fazowych.

W spisie literatury zamieszczono 95 pozycji. Cytowana literatura jest właściwa. Natomiast sam spis mógłby być przygotowany w staranniejszy sposób, np.: przy odnoszeniu się do stron internetowych zabrakło podania daty dostępu do treści (pozycje [9], [18], [57], [73]); w pozycji literaturowej [37] zabrakło daty wydania i wydawnictwa. Autorka nie zastosowała również spójności edytorskiej w spisie literatury: niektóre pozycje zawierają pełne imiona i nazwiska autorów, niektóre skróty imienia wstawione bądź przed, bądź za nazwiskiem; niektóre pozycje literaturowe lub ich fragmenty są podkreślone; zastosowane formatowanie do pozycji [68] jest inne niż pozostała część.

Niestety Autorka nie uniknęła również błędów edytorskich oraz niewłaściwego zapisu wyników:

1. Na stronie 28, gęstość renu podana została z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku, natomiast gęstość molibdenu – z dokładnością do czterech miejsc.
2. Autorka stosuje różny zapis jednostek po wartościach numerycznych. Na przykład na stronie 34 (w ostatnim akapicie) jednostki godziny oraz stopni Celsjusza, raz zapisane są oddzielone spacją, innym razem bez spacji, lub na stronie 44 (również ostatni akapit) – „10  $\mu\text{m}$ ” zapisane jest ze spacją, a dalej

„1µm” bez spacji. Właściwy zapis to zapis jednostki oddzielonej odstępem (spacją) od wartości numerycznej.

3. Na stronie 37 znajduje się niezrozumiały zapis liczbowy, cytuję: „Dla zakresu pomiarowego: od 0,10 do 504;01µm stosuję się metodę obliczeniową Fraunhofera” – koniec cytatu.
4. Na stronie 38, cytuję „K stała, która przy założeniu prawie kulistego kształtu kryształitów i stosowaniu szerokości całkowych linii ma wartość 1.15.” koniec cytatu – Autorka stosuje zapis wartości ułamkowych po kropce, choć w większej części pracy stosuje właściwy zapis po przecinku.
5. Wielokrotnie Autorka nie podaje w podpisie tabel dotyczących ilościowego składu fazowego, czy jest to skład masowy, atomowy czy objętościowy.
6. Na stronie 86 znajduje się rysunek 3-47 z podpisem: Mikrostruktura warstwy MoRe15 na podłożu cermetalicznym b) rentgenowskie mapy rozkładu pierwiastków (pow. 600x). Niestety mapy są nie opisane, nie ma również podpunktu b.
7. W rozdziałach 3.3.2 oraz 3.3.3, pomyłona została numeracja rysunków w tekście, co utrudnia analizę wyników Dodatkowo na rysunku 3-63 podano skład chemiczny dla obszaru 1 i obszaru 2, a oznaczono na zdjęciu 3 obszary z oznaczeniem 2 i dwa obszary z oznaczeniem 1. Jeśli jest to wartość średnia, Doktorantka wykazała się tu pewną niekonsekwencją w prezentacji wyników.
8. Wielokrotnie, szczególnie w końcowej części rozprawy, brakuje kropek na końcu zdania, brakuje spacji lub jest ich w nadmiarze.

Błędy te nie wpływają na poziom merytoryczny pracy, a prawdopodobnie mogą wynikać z wielości wyników.

Analiza treści rozprawy wykazała również pewne niekonsekwencje i drobne niedociągnięcia w redakcji rozprawy, co pokazują następujące uwagi:

1. W całej pracy, Autorka używa czterdzieści cztery razy słowa „właściwości”, ale jednocześnie osiem razy słowa „własności”. Właściwe byłoby zastosowanie tylko jednej nomenklatury.

2. W całej pracy, Autorka używa 166 razy słowa „powłoka” i 93 razy słowa „warstwa”. W przypadku słów „powłoka” i „warstwa” stosowanie zamiennie tych terminów jest niedopuszczalne, ponieważ każde z nich z definicji oznacza coś innego.
3. W rozdziale 2.3. Charakterystyka metod badawczych, Doktorantka opisała na czym polega mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii i długości fali i jaki sprzęt został użyty, niestety nie przedstawiła jakie parametry zostały zastosowane podczas analizy, np. napięcie przyspieszające czy prąd wiązki i którego rodzaju dyspersja (metoda EDS czy WDS) została zastosowana w poszczególnych badaniach. W tym samym rozdziale Autorka nie podaje informacji o rodzaju użytego mikroskopu elektronowego do obrazowania badanych materiałów i parametrów obrazowania. Zaznacza, tylko że obrazowanie wykonano wykorzystując elektrony wtórne, co jest częściowo zgodne z prawdą – większość zdjęć została tak wykonana. Natomiast na wszystkich mapach rozmieszczenia powierzchniowego pierwiastków zdjęcia wykonane są w kontraście kompozycyjnym z użyciem elektronów wstecznie rozproszonych. Podobnie zdjęcia mikrostruktur powłok również wykonane są w kontraście kompozycyjnym. I tej informacji niestety zabrakło w opisie metod badawczych, ale również zabrakło w podpisach większości rysunków.

Powyższe uwagi mają charakter informacyjny i mają zwrócić uwagę Doktorantki na większą precyzję w opisie procedury badawczej oraz stosowanej nomenklatury w swoich kolejnych pracach. Chciałabym prosić Autorkę o wyjaśnienie czy omówienie poniższych kwestii:

1. Pomimo tego, że mieszanki proszkowe wytworzone metodą mechanicznej syntezy zostały odrzucone w kolejnym etapie do stosowania ich jako materiał powłokowy, proszę o wyjaśnienie informacji znajdujących się w ostatnim akapicie na stronie 38. Jak Doktorantka tłumaczy zależność otrzymanych wartości wielkości krystalitów od zastosowanych czasów mielenia. Uwaga

dotatkowa: przedstawione tu w opisie wartości wielkości krystalitów nie korespondują z wartościami przywoływanej tabeli 3.1.

2. Proszę o wyjaśnienie treści zawartych w tabeli 3.3 dotyczącej składów mieszanek wyjściowych stosowanych w metodzie fizykochemicznej. Podane składy procentowe nie sumują się do 100%. Jeśli te udziały procentowe liczone są w stosunku do jakiegoś składnika mieszanki, nie zostało to w klarowny sposób przedstawione.
3. W rozdziale 3.2 Wpływ obróbki cieplnej na skład fazowy i mikrostrukturę wytworzonych materiałów proszkowych, Autorka zastosowała taką samą temperaturę wygrzewania 1150 °C dla obu wariantów mieszanek proszkowych, stosuje natomiast różne czasy wygrzewania. Jaka była geneza wytypowania takich czasów i dlaczego dla poszczególnych wariantów różnią się one od siebie.
4. W jaki sposób (czy na jakiej podstawie) dobrano parametry energetyczno-geometryczne stosowane do wytwarzania powłok zawarte w tabeli 3.25.

Wszystkie powyższe pytania wynikają z ciekawości recenzenta i nie wpływają na moją ocenę jakości rozprawy.

## **Wniosek końcowy**

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wnosi elementy nowości do dyscypliny inżynieria materiałowa.

Przedstawione przeze mnie uwagi oraz komentarze nie wpływają na jakość pracy badawczej Autorki. Uwagi te odnoszą się do wybranych sformułowań oraz sposobu przedstawienia niektórych wyników badań. Mają one charakter informacyjny, czy też dyskusyjny, z intencją zainspirowania Autorki do dalszego rozwoju naukowego oraz nie zmieniają pozytywnej oceny całości rozprawy.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Osadnik pt. „Fizykochemiczne właściwości materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu wytwarzanego technikami metalurgii proszków”



spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dalsze procedowanie i o dopuszczenie mgr inż. Małgorzaty Osadnik do publicznej obrony.

*Kochmeciński*