



**Wydział Inżynierii Materiałowej**

Politechnika Warszawska

Warszawa, 21 listopada 2023 r.

Dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof. PW

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

### RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Małgorzaty OSADNIK**

pt. „**Fizykochemiczne właściwości materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu wytwarzanego technikami metalurgii proszków**”

*Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, w związku z uchwałą nr 109/2023 Rady Dyscypliny z dnia 19 września 2023 roku (pismo z dnia 25 września 2023 roku)*

#### **Ogólna charakterystyka pracy**

Praca doktorska Pani mgr. inż. Małgorzaty Osadnik, napisana pod opieką dra hab. inż. Grzegorza Moskala, prof. PŚI., dotyczy wytwarzania stopów Mo-Re metodami metalurgii proszków, badań struktury i właściwości wytworzonych materiałów, wpływu zastosowanej obróbki cieplnej na zachodzące przemiany fazowe oraz charakterystyki powłok wytworzonych metoda natryskiwania cieplnego. Praca ma układ klasyczny i składa się z 2 zasadniczych części (przeglądu literatury, część badawcza). Praca wydana jest w formie monografii, liczy 117 stron, składa się z 4 rozdziałów, spisu literatury oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. W przeglądzie literaturowym Autorka scharakteryzowała metody wytwarzania, strukturę, właściwości oraz zastosowania stopów molibden – ren, a także opisała technikę natryskiwania plazmowego. Po przeglądzie literaturowym Autorka przedstawiła cel i

POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
Rada Dyscypliny  
Inżynieria Materiałowa

wpłynęło dnia 21.11.2023



tezę pracy oraz materiał i zakres badań, następnie wyniki badań wraz z podsumowaniem. Doktorantka przedstawiła charakterystykę fazową i strukturalną materiałów proszkowych wytworzonych metodą mechanicznej syntezy i metodą fizykochemiczną, zaprojektowała i wykonała obróbkę cieplną wytworzonych stopów i określiła jej wpływ na skład fazowy i mikrostrukturę materiału oraz wytworzyła i przebadła powłoki wykonane metodą natryskiwania plazmowego (APS), dodatkowo poddane krzemowaniu i utlenianiu wysokotemperaturowemu. Wyniki badań syntetycznie zebrano w rozdziale podsumowanie i wnioski. Autorka odnosi się do 95 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują głównie specjalistyczne czasopisma naukowe, podręczniki akademickie oraz kilka stron internetowych. Przegląd literatury jest właściwy i świadczy o dobrej orientacji Doktorantki w temacie, niemniej jednak, w szczególności w odniesieniu do bardzo ubogiej dyskusji rezultatów, należało umiejscowić osiągnięte wyniki na tle osiągnięć innych autorów. Generalnie praca napisana jest poprawnym językiem technicznym. Oceniając cały układ pracy uważam, że jest on właściwy i odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskich.

### **Ocena doboru tematyki, zakresu i celu pracy**

Stopy molibdenu są coraz częściej stosowane w różnych gałęziach techniki i przemysłu (przemysł elektroniczny, lotniczy, jądrowy) dzięki swoim dobrym właściwościom mechanicznym i odporności korozyjnej, a dzięki spełnieniu wymagań związanych z biokompatybilnością także w medycynie. Dlatego też są to materiały intensywnie badane i rozwijane.

Do swoich badań Doktorantka wybrała stopy z układu molibden-ren. Dla tej grupy stopów brak jest systematycznych badań w wielu obszarach dotyczących technologii ich wytwarzania, składu chemicznego, charakterystyki mikrostruktury, obróbki cieplnej czy też charakterystyki ich właściwości użytkowych (powłoki). Dlatego też cel i zakres badań obejmował wytworzenie dwiema metodami (mechaniczna synteza i redukcja nadrenianu amonu) stopów na bazie molibdenu zawierających 15 i 44 % wag. renu, ich scharakteryzowanie pod kątem składu fazowego i mikrostruktury w stanie po wytworzeniu i po przeprowadzonej obróbce cieplnej, a także zweryfikowanie możliwości wykorzystania uzyskanych proszków do nanoszenia powłok metodą natryskiwania plazmowego. Zastosowany przez



Doktorantkę kompleksowy zestaw technik i narzędzi badawczych pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały.

Dobrze sformułowany cel pracy skutkowało postawieniem następującej tezy: *„Możliwe jest otrzymanie materiału na osnowie molibdenu modyfikowanego rene w postaci proszku bez konieczności stosowania wysokotemperaturowych procesów topienia i spiekania, oraz zastosowanie go jako efektywnego materiału powłokotwórczego celem wytworzenia natryskiwanych plazmowo powłok ochronnych typu Mo-Re”.*

Reasumując, tematyka pracy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Osadnik pt. „Fizykochemiczne właściwości materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu wytwarzanego technikami metalurgii proszków” wpisuje się w nurt najnowszych badań w obszarze stopów molibdenu do natryskiwania cieplnego, tym samym jest aktualna i zgodna z trendami współczesnej inżynierii materiałowej.

### **Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze wyniki uzyskane przez Doktorantkę**

Rozprawę rozpoczyna dobrze napisana część literaturowa, w której Autorka charakteryzuje szczegółowo stopy z układu molibden-rene, zapoznaje czytelnika z technologiami ich wytwarzania (zarówno stopy lite jak i proszkowe), właściwościami i zastosowaniami. Następnie przedstawia technikę natryskiwania cieplnego. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż natrysk cieplny proszków Mo-Re i charakterystyka struktury i właściwości otrzymanych powłok jest nowym elementem badawczym. Dodatkowo Autorka przeprowadziła procesy krzemowania powłok i badania ich odporności na wysokotemperaturowe utlenianie. Uzyskane powłoki mogą być bowiem wykorzystane w przemyśle szklarskim, wydłużając żywotność komponentów narażonych na erozyjne działanie ciekłego szkła (rozpuszczanie wyłożeń ogniotrwałych).

Kolejny rozdział pracy obejmuje sformułowanie celu i zakresu pracy oraz postawienia tezy. Następnie Doktorantka szczegółowo przedstawia opis technik prowadzących do wytworzenia proszków (mechaniczna synteza i redukcja) oraz charakterystykę metod badawczych wykorzystanych w toku badań

Część doświadczalna pracy obejmuje opis wyników badań składu fazowego i mikrostruktury dla materiałów proszkowych wytworzonych metodą mechanicznej syntezy i metodą fizykochemiczną, opis wpływu przeprowadzonych obróbek cieplnych, a także charakterystykę właściwości technologicznych proszków



przeznaczonych do natryskiwania oraz wyniki badań struktury i właściwości wytworzonych powłok. Opisywane wyniki badań uzyskane zostały za pomocą wielu technik eksperymentalnych, takich jak rentgenowska analiza strukturalna i fazowa, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, analiza składu chemicznego EDS, pomiary gęstości metodą piknometryczną, pomiary rozkładu wielkości cząstek metodą laserową, pomiary powierzchni właściwej metodą BET. Wymieniony zestaw narzędzi i technik badawczych pozwolił na pełne scharakteryzowanie badanych materiałów z punktu widzenia realizacji celów rozprawy, a także na udowodnienie postawionej tezy.

W toku realizacji badań Autorka uzyskała szereg interesujących wyników, a za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. kompleksową analizę wpływu parametrów zastosowanych procesów wytwarzania na skład chemiczny i fazowy proszków, ich morfologię, gęstość i powierzchnię właściwą,
2. określenie wpływu przeprowadzonych obróbek cieplnych na skład fazowy i morfologię finalnych proszków,
3. wytworzenie z uzyskanych proszków i scharakteryzowanie pod względem mikrostruktury, składu fazowego i właściwości powłok natryskiwanych cieplnie metodą plazmową, a następnie pokrzemowanych, do zastosowań w przemyśle szklarskim.

Reasumując, ocena merytoryczna pracy jest pozytywna. Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantce na pełną realizację celu pracy, a uzyskane wyniki całkowicie potwierdziły postawioną hipotezę.

#### **Uwagi ogólne i merytoryczne oraz wynikające z nich pytania do Autorki**

1. na stronie 38 Autorka pisze, że po procesie mechanicznej syntezy na dyfraktogramach „oprócz linii od metalicznego Mo i Re, nie zidentyfikowano dodatkowych pików”. A jakich ewentualnie oczekiwałaby Autorka? Nawet gdyby proces mielenia proszków kontynuowano przez dłuższy czas, to zgodnie z układem równowagi fazowej np. dla stopu o składzie Mo - 15 % wag. Re powinien występować tylko roztwór stały na osnowie molibdenu, cechujący się jedynie przesunięciem linii dyfrakcyjnych w stosunku do linii czystego molibdenu, przy jednoczesnym zaniku linii od renu.



2. stwierdzenie Autorki, że „proces mechanicznej syntezy okazał się niewystarczający do uzyskania żądanego stopu Mo-Re” nie jest jasne. Co się kryje za terminem „żądanego”? Doktorantka słusznie podkreśla niewłaściwą z punktu widzenia procesu natryskiwania cieplnego uzyskaną morfologię cząstek proszku (płatkowa, warstwowa). A co ze składem fazowym? Czy nieuzyskanie po tak krótkim czasie mielenia (3 h) równowagowej struktury roztworu stałego jest, obok „złej” morfologii cząstek, przeszkodą w wykorzystaniu proszku do natryskiwania?
3. dlaczego w Tabeli 3.10 dla stopu MoRe15 po 3 h mechanicznej syntezy podano zawartość renu na poziomie 9,2%, skoro powinno go być 15 % wag.? Dla stopu MoRe44 wynik 43 % Re nie odbiega od składu nominalnego (czy podaną wcześniej 6 % zawartość żelaza dla tego stopu po prostu pominięto?);
4. dlaczego wygrzewanie stopu MoRe15 (po procesie mielenia) w temperaturze 1150°C przez 24 h nie doprowadziło do utworzenia jednofazowej struktury roztworu stałego na osnowie Mo, zgodnie z układem równowagi fazowej, a pojawiła się faza  $\sigma$ ? W opisie tej fazy na stronach 13-16 stwierdzono, że mimo raportowanego pewnego przedziału temperaturowego jej rozkładu (1000–1200°C), nie jest ona stabilna w temperaturze otoczenia;
5. w świetle uzyskanego wysokiego poziomu zanieczyszczenia stopu żelazem z pojemników i mielników, jakie, znane w technice mechanicznej syntezy, sposoby rozwiązania problemu kontaminacji można by zastosować?
6. wstawka na rys. 3.29 ukazuje w powiększeniu linie dyfrakcyjne, zdaniem Autorki, pochodzące od molibdenu Mo i roztworu stałego na osnowie molibdenu (Mo). Dlaczego w takim razie obie ulegają przesunięciu wraz ze wzrostem czasu wygrzewania ku niższym wartościom kątów dyfrakcji? Analiza SEM-EDS pokazuje, że wraz ze zwiększeniem czasu obróbki cieplnej, rośnie zawartość roztworu stałego w stopie (i może się zmieniać jego parametr sieci, a więc i przesunięcie linii!), ale malejący udział Mo w strukturze nie powoduje przesunięcia jego linii dyfrakcyjnej. Proszę o wyjaśnienie.
7. Dla stopu MoRe15 po redukcji w 900°C i wygrzewaniu w 1150°C w tabeli 3.23 na str. 78 pokazana jest zmiana parametru sieci molibdenu Mo w funkcji czasu wygrzewania. Jak to interpretować?
8. na wstawce na rys. 3.30 pokazującej w powiększeniu wysokokątowe linie dyfrakcyjne (niestety skala jest całkowicie nieczytelna), widoczne są minimum



trzy nakładające się na siebie linie dyfrakcyjne, których położenie zmienia się w sposób niespójny wraz ze zmianą czasu wygrzewania; proszę o wyjaśnienie.

9. Autorka włożyła mnóstwo pracy w charakteryzację proszków uzyskanych w obu procesach technologicznych i po rozbudowanej obróbce cieplnej, ze szczególnym uwzględnieniem składu fazowego. Jak te wyniki, pomijając morfologię proszku, przełożyły się na skład fazowy powłok, który był zupełnie inny, wynikał bowiem z procesu ich krystalizacji (recenzent przyjmuje stwierdzenie Doktorantki, że „proces APS polega na stopieniu materiału powłokowego w strumieniu plazmy” (str. 20), a „każda cząstka staje się w pełni stopiona, dzięki czemu spływa na powierzchnię podłoża i tworzy powłokę” (str.22);
10. Jaką metodą mierzona była grubość wytworzonych powłok (Autorka podaje 100 - 200 mikrometrów)?
11. Czy uzasadnione jest wymienne używanie przez Doktorantkę terminów „warstwa” i „powłoka”?
12. Z tekstu rozprawy nie wiadomo, czy pomiary twardości wykonywane były na przekrojach poprzecznych warstw czy na powierzchni.

#### **Uwagi językowe i edytorskie oraz dostrzeżone braki lub mankamenty, a także komentarze recenzenta**

Praca została zredagowana i napisana poprawnym językiem, prezentowane wykresy i tabele są czytelne, a zdjęcia mikroskopowe – wystarczająco dobrej jakości, aczkolwiek na mikrografiach SEM brak naniesionego wyraźnego markera. Niektóre błędy, mankamenty czy braki zauważone w pracy przez recenzenta:

1. w spisie treści rozdział „5 Literatura” nie powinien być opatrzony numerem;
2. w rozprawie brak spisu rysunków i tabel;
3. w pracy wymiennie używane są określenia „% wag.” i „% mas.”, a pojawia się także notacja angielska (wt. %);
4. nie podano numerów kart ICDD wykorzystanych przy analizie dyfrakcyjnej;
5. wielkość krystalitów obliczano metodą Scherrera. Metoda ta zakłada, że całość poszerzenia linii dyfrakcyjnych wynika z rozdrobnienia krystalitów, nie uwzględniając odkształceń sieciowych, które w przypadku metali



wysokotopliwych mogą być znaczące. Stąd uzyskane wyniki dotyczące wielkości krystalitów są zapewne istotnie zaniżone.

6. charakteryzując układ równowagi fazowej Mo-Re, Doktorantka stwierdza, że w tym układzie „występują cztery czynniki strukturalne w fazie stałej” (str.11); termin „czynnik strukturalny” związany jest z rozmieszczeniem atomów w komórce elementarnej i jego użycie w tym miejscu jest błędne, tym bardziej, że chodzi po prostu o cztery fazy stałe, które mogą występować w omawianym układzie (dwa roztwory stałe i dwie fazy międzymetaliczne);
7. na stronie 12 pojawia się niezbyt zręczne twierdzenie o „bardziej dokładnej temperaturze”, a na stronie 15 – o dyfuzji, która „nie jest wystarczająca do tworzenia fazy w rozsądnym okresie czasu”;
8. na stronie 22 czytamy o „proszkach w kształcie kanciastego bloku”; norma określa ten kształt jako wielościenny;
9. opisując wytwarzanie proszków metodą atomizacji, pisze Autorka, że opadając na dno zbiornika „cząstki metalu ulegają zastygnięciu”; w języku technicznym używa się terminów „krzepnięcie” lub „krystalizacja”;
10. brak informacji na temat producenta proszków Mo, Re i nadrenianu amonu, ich czystości, a z opisu Tabeli 2.1 nie wiadomo, czy podane właściwości fizyczne proszków to dane producenta, czy były określane przez Autorkę; w tabeli użyty jest termin „wielkość ziarna” – zapewne chodzi o wielkość cząstek proszku; właśnie tego poprawnego terminu używa Autorka na stronie 40, ale na stronie 44 już ponownie czytamy o „drobnych ziarenkach o wielkości poniżej 10 mikrometrów, „oblepionych” jeszcze drobniejszymi ziarnami wielkości rzędu 1 mikrometra”;
11. przy opisie parametrów procesu mielenia nie podano, czy pojemniki też były stalowe (tak jak mielniki), jaka była objętość naczyń mielących, jaka była masa mielonego proszku (albo masa kul) oraz w jakiej ilości dodano PCA (alkohol bezwodny); czy PCA był w jakiś sposób usuwany?
12. w Tabeli 3.1 podano wielkości krystalitów molibdenu po 1, 2 i 3 godzinach mielenia, które wynosiły odpowiednio 53, 52 i 57 nanometrów, nie podano jednak wielkości błędu – bazując na doświadczeniu recenzenta jest to co najmniej  $\pm 5$  nm. Dlatego też nie może dziwić uzyskany wynik - brak istotnych różnic, szczególnie w świetle bardzo krótkiego czasu prowadzenia procesu.



13. brak wielkości błędu pomiarowego przy prezentowaniu wielu wyników badań (np. Tab. 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, itd...);
14. począwszy od rys. 3.41 przesunęła się w tekście o jeden numeracja rysunków – przywoływany jako rys. 3.42 wykres z udokładniania struktury metodą Rietvelda ma w podpisie nr 3.41; w konsekwencji zamieszczony w rozdziale „Podsumowanie” ostatni rysunek opatrzony w podpisie numerem 3.66, w tekście przywoływany jest jako 3.67;
15. nie do końca prawdziwe jest stwierdzenie, że „dla stopu MoRe44 wraz ze wzrostem czasu redukcji spada ilość metalicznego renu”, skoro określone przez Autorkę zawartości Re po 0,5, 1 i 2 godzinach redukcji wynoszą odpowiednio 40,5, 40,3 i 41,5 % wag. i z pewnością lokują się w granicach błędu pomiarowego.
16. insert (wstawka) na rys. 3.24 nie jest opisana ani skomentowana w tekście, a kolory nie odpowiadają tym, z podstawowego zestawu zapisów dyfrakcyjnych.
17. gdyby Autorka przeanalizowała choć część z olbrzymiej liczby prac dotyczących mechanicznej syntezy (szczególnie w odniesieniu do mielenia mieszanin proszków metali wysokotopliwych), to byłoby oczywiste, że 3 godziny prowadzenia procesu nie zainicjuje żadnych przemian fazowych, bo jest to dopiero etap zgrzewania na zimno cząstek proszków i tworzenia struktury lamelarniej (warstwowej), co można zaobserwować na przekrojach poprzecznych cząstek. Typowe czasy, przy zastosowaniu parametrów procesu zaproponowanych przez Doktorantkę, prowadzące do końcowego składu fazowego, to zapewne około 20 - 30 godzin (pomijam tu aspekt czasochłonności istotny z biznesowo-produkcyjnego punktu widzenia). Jak przypuszcza recenzent, porzucenie na tak krótkim czasie mielenia proszków wynikało ze wzrastającego poziomu zanieczyszczenia stopu żelazem.
18. na żadnym etapie pracy nie podano choć krótkiego uzasadnienia wyboru temperatury obróbki cieplnej (1150°C) oraz czasów wygrzewania (od 3 do 54 godzin).
19. przy powoływaniu się na strony internetowe nie podano daty dostępu

Przedstawione uwagi mają charakter dyskusyjny i uzupełniający.



## Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pani mgr inż. Małgorzata Osadnik otrzymała w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiodła umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazała się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizy uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera szereg wartościowych i oryginalnych rezultatów, istotnie poszerzających wiedzę o stopach molibdenu. Doktorantka zrealizowała cel pracy i udowodniła postawioną hipotezę.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Małgorzatę Osadnik spełnia w mojej opinii wymagania zawarte w odpowiednich przepisach prawa, stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

