



Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

Warszawa, 30 stycznia 2024 r.

Prof. dr hab. inż. Dariusz Oleszak

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Dominiki GÓRNIOWICZ**

**pt. „Koncepcja wytwarzania wieloskładnikowego spieku TiCoCrFeMn
o cechach stopu HEA umacnianego tworzonymi in-situ wydzieleniami
ceramiczno-intermetalicznymi”**

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Stanisława Jóźwiaka, prof. uczelni

Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska Pani mgr. inż. Dominiki Górniewicz, napisana pod opieką dr hab. inż. Stanisława Jóźwiaka, prof. uczelni, dotyczy wytwarzania oraz badania struktury i właściwości wysokoentropowego dwufazowego stopu TiCoCrFeMn zbudowanego z mieszaniny roztworu stałego i fazy Lavesa, umacnianego ceramiką tlenkową CuO wprowadzoną in-situ oraz TiO₂ na drodze ex-situ. Autorka, na etapie projektowania materiału, zaproponowała koncepcję wykorzystującą teorię orbitali molekularnych jako narzędzie do przewidywania budowy fazowej stopów na osnowie tytanu. Dotychczas powszechnie stosowane parametry termodynamiczne skonfrontowane zostały z uzyskanym diagramem Bo-Md. Przeprowadzone zostały procesy mechanicznej syntezy, spiekania proszków, wysokotemperaturowej i

długookresowej homogenizacji stopów, z jednoczesną identyfikacją faz, opisem mikrostruktury oraz badaniami właściwości mechanicznych.

Praca, napisana w języku polskim, ma układ klasyczny i składa się z siedmiu rozdziałów, przedstawiających genezę stopów wysokoentropowych (ang. HEA – High Entropy Alloys), ich charakterystykę, koncepcję pracy, cel badań, metodykę badań i wyniki, wraz z podsumowaniem i wnioskami.

Praca wydana jest w formie monografii, liczy 313 (!) stron, zawiera bibliografię oraz streszczenia w języku polskim i angielskim, natomiast pewnym mankamentem jest brak spisu rysunków i tabel.

Autorka odnosi się do 247 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują głównie czasopisma naukowe, ale także podręczniki akademickie oraz strony internetowe. Spis cytowanej literatury jest sporządzony niezwykle starannie, choć np. pozycja [194] S. Józwiak „Pomiary twardości” nie pozwala na jej identyfikację (książka?, artykuł?, wydawca? miejsce i rok wydania?). Przegląd literatury świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktorantki w tematyce badań.

Ocena doboru tematyki, celu i zakresu rozprawy

Stopy wysokoentropowe to niewątpliwie nowa grupa materiałów inżynierskich o zaledwie dwudziestoletniej historii intensywnych badań. Badania te skutkowały zdefiniowaniem obszarów zastosowań stopów o wysokiej entropii, takich jak przemysł lotniczy (np. zastąpienie stopów typu Inconel), nuklearny (elementy reaktorów), biomateriały, czy ostatnio techniki przyrostowe. Jednak pomimo stosunkowo dużej liczby wytworzonych i przebadanych stopów opisanych w literaturze, wciąż otwierają się nowe możliwości badań w tym zakresie. Jedną z nowych i interesujących ścieżek jest wytwarzanie kompozytów o osnowie stopu wysokoentropowego, który może być umacniany fazami międzymetalicznymi i/lub ceramiką. Liczba publikacji dotyczących kompozytów na osnowie HEA wciąż jest niewielka, z tego też powodu wybór tematyki rozprawy uznać należy za niezwykle trafny i istotny z aplikacyjnego punktu widzenia.

Cel i zakres rozprawy zdeterminowane zostały na podstawie starannej analizy literaturowej. Doktorantka tworząc koncepcję pracy wykorzystwała nie tylko tradycyjne wykorzystywane parametry termodynamiczne istotne z punktu widzenia projektowania stopów o wysokiej entropii, ale także oparła się na teorii orbitali

molekularnych, diagramie Ellinghama-Richardsona oraz uwzględniła warunek osiągnięcia poziomu niskoaktywnych odpadów promieniotwórczych. W efekcie zakres rozprawy okazał się bardzo obszerny.

Autorka sformułowała swoje cele na różnych płaszczyznach. I tak celem doświadczalno-technologicznym było wytworzenie dwufazowego stopu HEA wzmacnianego ceramiką tlenkową, natomiast do celów naukowych zaliczyć można weryfikację przydatności teorii orbitali molekularnych do projektowania budowy fazowej stopów oraz rozwój wiedzy w obszarze korelacji składu chemicznego, budowy fazowej oraz właściwości stopów HEA z udziałem faz Lavesa.

W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktoranta koncepcję badań uznać należy za nowatorską i jak najbardziej uzasadnioną, wpisującą się w tematykę współczesnej inżynierii materiałowej.

Ocena merytoryczna pracy

W rozdziale zatytułowanym „Niekonwencjonalne właściwości i potencjalne zastosowania stopów o wysokiej entropii” Autorka opisuje wpływ składu chemicznego i budowy fazowej stopów na ich właściwości mechaniczne (twardość, granica plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie), również w funkcji temperatury. Przedstawione dane porównane są ze nadstopami na osnowie niklu i stalami, także w aspekcie kosztu ich wytwarzania.

Kolejny rozdział skupia się na historycznym opisie prób wytworzenia metalicznych stopów wieloskładnikowych pod koniec XVIII wieku, poprzez prace z lat 60-tych ubiegłego wieku, a kończąc na roku 2004, tj. pracach Cantora i Yeha.

W następnym rozdziale Autorka opisuje cztery efekty charakterystyczne, a w szczególności „rozprawia się” z efektem wysokiej entropii i jej wpływem na stabilność jednofazowych roztworów stałych. W rozdziale tym przedstawiono także założenia termodynamiczne projektowania stopów HEA, z uwzględnieniem zależności między parametrami termodynamicznymi charakteryzującymi te stopy (entropia, entalpia), jak i dodatkowymi parametrami takimi jak różnica w wielkości atomów, elektroujemność, koncentracja elektronów walencyjnych, temperatura topnienia, ze szczególnym uwzględnieniem ich wpływu na przewidywany skład fazowy stopów.

W kolejnym rozdziale, na stronie 85, Autorka formułuje koncepcję pracy, szczegółowo opisuje ustalanie składu badanego stopu oraz przedstawia

zastosowane nowe kryteria rozpatrywane podczas projektowania wysokoentropowego stopu, tj. diagram Bo-Md, wykres Ellinghama i diagram poziomu niskoaktywnych odpadów promieniotwórczych. Wszystkie wymienione do tej pory i omówione rozdziały są, zdaniem recenzenta, „przegadane” i bez straty dla całości pracy mogłyby być skrócone, a co więcej, napisane bardziej zwięzłym językiem.

Następne rozdziały to tezy i cel pracy, opis metodyki badawczej oraz analiza właściwości pierwiastków tworzących stop i ich wpływu na budowę fazową stopu. Do tej części pracy recenzent nie ma zastrzeżeń.

Dochodzimy zatem do części „Wyniki badań”. Jest to najobszerniejsza część rozprawy, w której Autorka w sposób systematyczny i uporządkowany przedstawia wyniki badań proszków wyjściowych, proszków po mechanicznej syntezie i badaniach DTA oraz materiałów uzyskanych w wyniku procesu spiekania. Proszki wyjściowe scharakteryzowano pod kątem morfologii i wielkości cząstek, a proszki stopowane pod względem składu fazowego, udziału faz w strukturze, wielkości parametrów sieci występujących faz, rozmiarów krystalitów oraz obserwacji mikroskopowych (SEM +EDS). Badania uzupełniono o analizę zmian wielkości cząstek pod wpływem mielenia. Kolejna porcja wyników związana jest z badaniami kalorymetrycznymi (DTA+TG), które pozwoliły na identyfikację przemian fazowych i zmiany masy podczas nagrzewania stopów, a w konsekwencji wybrać temperaturę spiekania proszków. Określono też udział faz i wielkość krystalitów w stopach po badaniach DTA i przeprowadzono obserwacje mikroskopowe. Przeprowadzone badania zostały rzetelnie opisane i zinterpretowane, a szczegółowe uwagi, komentarze i pytania recenzenta zamieszczone są w dalszej części recenzji.

Ostatni, liczący ponad 100 stron rozdział, poświęcony jest charakterystyce materiałów po procesie spiekania. W sposób bardzo wnikliwy Doktorantka opisała i zinterpretowała uzyskane wyniki, na ogół trzymając się schematu analogicznego jak w przypadku proszków. Mam tu na myśli określenie na podstawie dyfrakcyjnych badań rentgenowskich składu fazowego, udziału faz w strukturze i wielkości parametrów sieci poszczególnych faz. Dodatkowo, zastosowanie techniki EBSD pozwoliło Autorce na korelacje wyników uzyskanych z obserwacji mikroskopowych, SEM+EDS i dyfrakcji rentgenowskiej, co skutkowało stwierdzeniem poprawności badań strukturalno-fazowych. W kolejnym etapie Autorka dokonała analizy wielkości ziarna i składu fazowego faz stopu, łącznie z tlenkami, a także określiła współczynniki dyfuzji.

Następny blok wyników dotyczył określenia właściwości mechanicznych stopów. Doktorantka wykonała pomiary mikrotwardości metodą Vickersa, na podstawie których wyliczyła twardość rzeczywistą, stosując różne modele empiryczne i porównała uzyskane wartości. Recenzent uważa tę część rozprawy za cenną. Ostatnia część poświęcona wynikom badań dotyczy testów nanoindentacji, określenia modułu Younga i odporności na kruche pękanie, gdzie zastosowane zostały w obliczeniach różne modele oraz próby ściskania.

Kluczowym rozdziałem pracy jest wnikliwa dyskusja uzyskanych wyników badań, zamieszczona w podsumowaniu. Dyskusja ta obejmuje szczegółowo wszystkie aspekty badań i zagadnienia poruszane w rozprawie, prowadzona jest na wysokim poziomie merytorycznym, podparta jest mapami Ashby'ego, w które Doktorantka wrysowała uzyskane przez siebie wyniki badań.

We wnioskach końcowych Autorka zawarła pełną charakterystykę obserwowanej sekwencji zmian mikrostruktury, składu fazowego i właściwości mechanicznych, obserwowanych w procesie mechanicznego stopowania i po spiekaniu. Wytworzone stopy Autorka sklasyfikowała pod względem właściwości jako wypadkowe dla ceramiki i żarowytrzymałych nadstopów na bazie niklu, przy zdecydowanie niższej gęstości i wyższej twardości, przy jednocześnie niedostatecznej plastyczności. Sformułowane na zakończenie rozprawy 10 wniosków w pełni oddaje sens przeprowadzonych badań i nie budzą one żadnych zastrzeżeń ze strony recenzenta.

W toku realizacji bardzo obszernego programu badań Autorka uzyskała szereg interesujących wyników, a za najważniejsze i najciekawsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. Wykorzystanie teorii orbitali molekularnych do przewidywania wielofazowej budowy projektowanych stopów wysokoentropowych, potwierdzone dwufazową strukturą osnowy opartą na roztworze stałym RPC oraz fazie międzymetalicznej o strukturze fazy Lavesa C14.
2. Wykazanie, że wprowadzenie do osnowy fazy międzymetalicznej $Ti(FeCr)_2$ oraz tlenków istotnie zwiększa wartość parametru K_I dzięki hamującemu oddziaływaniu wydzieleni na propagację powstałych pęknięć.

3. Przeprowadzenie obliczeń twardości z wykorzystaniem wybranych modeli empirycznych (bazując na pomiarach metodą Vickersa) oraz obszerna dyskusja w aspekcie uzyskanych wyników.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące komentarze i uwagi krytyczne:

1. Recenzent nie zgadza się ze stwierdzeniem Autorki, iż „szkła metaliczne zostały opracowane przez A. Inoue” (str. 25). Prof. Inoue rzeczywiście jest jednym z liderów badań w obszarze masywnych szkieł metalicznych (BMG Bulk Metallic Glasses), lecz pierwsze szkła metaliczne typu Au-Si są dziełem Pola Duwez (publikacja z 1960 r.).
2. Autorka z pewną dozą satysfakcji stwierdza (str. 34), że w uznawanym za wzorcowy HEA stopie Cantora, po długotrwałym wygrzewaniu wydziela się krucha faza bogata w chrom. Nie ma w tym nic dziwnego, tu i teraz, po wytworzeniu jest po prostu HEA, a obróbka cieplna zawsze może prowadzić do przemian fazowych. Natomiast zgadzam się z Doktorantką, że mitem jest twierdzenie, iż w praktyce liczą się tylko proste roztwory stałe.
3. Nie do końca precyzyjne jest stwierdzenie, że „zniekształcenie sieci równe 6,6% stanowi granicę pomiędzy nieuporządkowanym roztworem stałym a innymi złożonymi strukturami krystalicznymi” (str. 37). Wszystko zależy od tego, na jakim poziomie wartości entalpii się znajdujemy. Przy dostatecznie ujemnych wartościach, pole HEA graniczy z BMG.
4. Promień atomu Al zmienia się u Doktorantki w cudowny sposób, w zależności od tego, do czego jest przydatny. Na str. 42 ma on 1,18 Å, jest istotnie mniejszy niż dla Cu (1,45 Å) i Ni (1,49 Å) i ma uzasadniać wzrost odkształcenia sieci. Z kolei na str. 53, za pracą doktorską K. Góreckiego, jego wartość wzrosła do 1,43 Å i ma uzasadniać wzrost twardości (tu promienie atomowe Cu i Ni są zdecydowanie mniejsze i wynoszą odpowiednio 1,28 oraz 1,24 Å).
5. W większości przypadków w pracy nie podano błędu wyznaczenia/obliczania danej wielkości, np. parametru sieci, procentowego udziału faz w strukturze, wielkości krystalitów i in., co utrudnia interpretację wyników.

6. Na str. 138 znajduje się stwierdzenie, że „dla faz głównych, czyli roztworu stałego RPC_d i fazy heksagonalnej wielkość krystalitów...”. RPC_d jest fazą główną tylko dla stopu bazowego.
7. Na stronie 151 czytamy, że „logicznym wydaje się, że im dłuższy czas stopowania, tym więcej energii dostarczono do materiału, a tym samym efekty cieplne rejestrowane podczas badań kalorymetrycznych proszków stopowanych w funkcji czasu powinny być mniej intensywne”. Nie zawsze jest to prawda, np. w przypadku stopów ulegających amorfizacji w stanie stałym, obserwowane będą coraz większe efekty egzotermiczne związane z procesem krystalizacji stopu.
8. Nie można zgodzić się ze stwierdzeniem, że „tworzenie wieloskładnikowego roztworu stałego z udziałem tytanu będzie utrudnione, ze względu na znacznie wyższą entalpię mieszania tego pierwiastka z innymi składnikami stopu” (str.156). Z rys. 97 wynika, że to właśnie tytan ma najbardziej ujemne wartości entalpii mieszania, wynoszące dla par Ti-Co, Ti-Fe, Ti-Cr i Ti-Mn odpowiednio -28, -17, -7 i -8 kJ/mol.
9. Nie ma zgody recenzenta na pisanie o fluktuacjach twardości dla próbek stopu bazowego wyżarzanych w przedziale czasowym 10-100 h, skoro uzyskane wartości mieszczą się w przedziale 1100-1150HV (błąd pomiaru!).

Pytania do Doktorantki:

1. W części literaturowej Doktorantka nie podała wyników badań uzyskanych przez innych autorów dla stopu o takim samym/podobnym składzie chemicznym. W obliczu kilkudziesięciu tysięcy publikacji od 2004 r. trudno przypuszczać, aby nikt nie badał stopu typu TiCoCrFeMn.
2. Dopiero na str. 85 czytelnik dowiaduje się, że stopy HEA mogą mieć różną budowę fazową, w zależności od technologii wytwarzania (zdecydowana większość stopów HEA wytwarzana jest za pomocą technik odlewniczych), na str. 89 pojawia się wzmianka o zastosowaniu metody metalurgii proszków, a konkretnie techniki mechanicznej syntezy (str. 91). Czy zatem wszystkie przeprowadzone przez Autorkę rozważania dotyczące kryteriów tworzenia stopów HEA i opisujących je parametrów, są uniwersalne, niezależnie od metody wytwarzania?

3. Czy możliwe jest, aby wartość parametru sieci faz RPC_d , RPC_m i HZ była taka sama przez cały czas procesu mechanicznej syntezy (od 0,5 do 5 godzin, rys. 76), a udział tych faz w strukturze stopu zmieniał się czasami znacznie (np. fazy RPC_d od 10 do 50%, rys. 77)? Jednocześnie proces spiekania także nie skutkował zmianami wielkości parametrów sieci występujących faz, przy istotnych zmianach w udziale tych faz w strukturze?
4. Z czym związany jest efekt kalorymetryczny zarejestrowany na krzywych chłodzenia stopu bazowego, występujący w stałej temperaturze ok. $380^{\circ}C$ (rys. 91)?
5. Dla stopu bazowego po 0,5 h mielenia na zapisie dyfrakcyjnym są jeszcze linie od czystych pierwiastków (rys. 75a), na rys. 77a pokazano że po tym czasie mielenia są już fazy RPC_d (ok. 50% udziału w strukturze), RPC_m (ok. 30%) oraz HZ (ok. 10%), pomijam tlenki tytanu (ok. 10%). Z kolei efekty kalorymetryczne dla stopu bazowego po 0,5 h procesu (rys. 96) przypisane są dopiero tworzeniu się w/w faz. A z jakimi przemianami związane są efekty DSC dla proszku po końcowych czasach mielenia? Jak wygląda dopasowanie pików krzywej DSC w programie Fityk dla próbki stopu bazowego po końcowym czasie procesu (4 lub 5 h)?
6. Czy zdaniem Doktorantki koncepcja dodania CuO sprawdziła się, skoro zachodząca reakcja redox powoduje wydzielanie ciepła i rozrost wielkości ziarna, co wpływa na uzyskane właściwości?
7. Jak ma się wielkość odcisków przy najmniejszych obciążeniach (10 i 20 G) w pomiarach mikrotwardości do wielkości ziarna poszczególnych faz (tab. 17, str. 238), z reguły submikronowej? Dlaczego nie przeprowadzono pomiarów twardości?
8. Prośba o zamieszczenie na jednym rysunku dyfraktogramów (dla stopu bazowego): mieszaniny proszków wyjściowych, proszku po końcowym czasie stopowania (5 h), proszku 5 h +DTA, proszku 5 h + spiekanie, wraz z interpretacją.

Strona edytorska rozprawy i uwagi językowe

Recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Dominiki Górniewicz liczy 313 stron, zamieszczono w niej 21 tabel i 219 rysunków, z czego 160 ilustruje wyniki badań

przeprowadzonych przez Autorkę. Praca została zredagowana i napisana starannie, poprawnym językiem z punktu widzenia dyscypliny inżynierii materiałowej. Zaprezentowane wykresy są na ogół czytelne, a materiał ilustracyjny – dobrej jakości. Doktorantka odnosi się w pracy aż do 247 dobrze dobranych odnośników literaturowych. Zwraca uwagę staranne przygotowanie podpisów pod rysunkami, co ułatwia odbiór pracy. Jednakże, jak w każdej tego typu pracy, szczególnie tak obszernej, znalazły się pewne niedociągnięcia, niezręczne sformułowania czy też błędy językowe lub edytorskie:

1. Bibliografia nie powinna być opatrzona numerem kolejnego rozdziału,
2. Nie jest dobrym rozwiązaniem umieszczanie w tytule rozprawy pochodzącego z języka angielskiego skrótu „HEA”,
3. Rysunki i zdjęcia będące autorstwa Doktorantki nie wymagają umieszczania informacji „opracowanie własne”,
4. Doktorantka ma swoje ulubione wyrażenie „niemniej jednak”, które czasami pojawia się w każdym akapicie,
5. „im bardziej zniekształcona sieć krystaliczna, tym potrzeba więcej energii, aby przesunąć dyslokację w sieci” (str. 12),
6. „stopy HEA zbudowane z sieci RPC” (str.16),
7. Wyrażenie „stop Cantora” pojawia się na stronie 18, lecz wyjaśnienie tego określenia podane jest dopiero na stronie 34,
8. „plastyczność dochodząca nawet do 50%” (str.19),
9. „ilość faz w stopie”,
10. „nadstopy nazwane tak ze względu na ich wyjątkową równowagę właściwości”,
11. Tabela 5 str. 82, „Plastyczność A [%]”,
12. Rysunek 47, str. 86, w podpisie powinno być [101 – 110],
13. Zdanie monstrum: „Przegląd literaturowy **oparty** o polemikę w zakresie projektowania budowy fazowej stopów wysokoentropowych **opartej** na analizie parametrów termodynamicznych określanych głównie dla jednofazowych stopów o budowie roztworów stałych **opartych** na sieciach krystalicznych RSC i RPC (...) skłoniły autorkę do....” (str. 105),
14. „możliwość jednoczesnego mielenia dwóch pojemności cylindrów” (str. 111),
15. Stosunek c/a świadczy o „komórce bardziej smukłej lub pękatej” (str.180).

Powyższe uwagi nie mają wpływu na wysoką ocenę pracy.

Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pani mgr inż. Dominika Górniewicz otrzymała w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiodła umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazała się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizy uzyskanych wyników. Zastosowany przez Doktorantkę zestaw technik i narzędzi badawczych pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały i zrealizować cel pracy.

Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera nowe, wartościowe i oryginalne rezultaty, istotnie poszerzające wiedzę naukową o możliwościach kształtowania składu fazowego, mikrostruktury i właściwości mechanicznych stopów wysokoentropowych TiCoCrFeMn umacnianych wydzieleniami ceramiczno-intermetalicznymi, wytwarzanych metodą mechanicznej syntezy i konsolidacji proszków. Praca jest kompleksowa i wieloaspektowa, a uzyskane wyniki pozwalają na prognozowanie dalszego rozwoju tak projektowanych i wytwarzanych stopów.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Dominikę Górniewicz całkowicie spełnia w mojej opinii wymagania zawarte w odpowiednich przepisach prawa, stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

