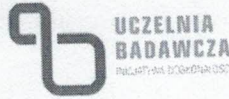




Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA

Wydział Inżynierii Materiałowej

Katedra Technologii Materiałowych

prof. dr hab. inż.
Maria Sozańska

Katowice, dnia 04.12.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Dominiki GÓRNIOWICZ

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

wykonanej na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie

pod kierunkiem promotora: Pana dr hab. inż. Stanisława Józwiaka, prof. WAT,

i promotora pomocniczego: Pana dr inż. Krzysztofa Karczewskiego.

Podstawa prawna opracowania recenzji:

Recenzja została wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej Pana prof. dr hab. inż. Krzysztofa Czupryńskiego z dnia 20 października 2023 r. oraz rozprawy doktorskiej pt. „*Koncepcja wytwarzania wieloskładnikowego spieku TiCoCrFeMn o cechach stopu HEA umacnianego tworzonymi in-situ wydzieleniami ceramiczno - intermetalicznymi*”, zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 nr 65 poz. 742 z późn. zm.).

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Wytwarzanie i kształtowanie właściwości materiałów, mimo ogromnego postępu wiedzy i rozwoju nowoczesnych technologii w XX i XXI wieku, stanowi wciąż wyzwanie badawcze dla współczesnej inżynierii materiałowej. Wynika to z faktu, że właściwości fizyczne i chemiczne, w tym przede wszystkim mechaniczne, charakteryzujące materiały eksploatowane w różnorodnych warunkach zależą od wielu czynników i umiejętne ich wykorzystanie w praktyce stanowi ogromne wyzwanie. Wyzwanie to jest tym większe, jeśli dotyczy zastosowania projektowanego stopu w obszarach tzw. „czystej energii”, w tym jądrowej. Jedną z możliwości rozwiązania tego problemu jest dobór odpowiedniego materiału od procesu jego zaprojektowania i wytworzenia, a następnie ukształtowania jego struktury w różnego typu zabiegach technologicznych tak aby charakteryzował się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi. W szczególności dotyczy to stopów wysokoentropowych (HEA – *High Entropy Alloy*), które w ostatnich kilkunastu latach cieszą się ogromnym zainteresowaniem naukowców z wielu renomowanych ośrodków badawczych na całym świecie.

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Katedra Technologii Materiałowych

ul. Krasińskiego 8, pok. 140, 40-019 Katowice
tel. +48 32 603 44 30 / fax +48 603 44 00
maria.sozańska@polsl.pl



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Temat pracy doktorskiej Pani mgr inż. Dominiki Górniewicz wpisuje się w główny nurt badań nad projektowaniem, wytwarzaniem, kształtowaniem właściwości fizykochemicznych wysokoentropowego stopu TiCoCrFeMn. Stop TiCoCrFeMn jest stopem dwufazowym zbudowanym z mieszaniny roztworu stałego i fazy Lavesa, a także - w celu poprawy odporności na pękanie - dodatkowo umacniany ceramiką tlenkową CuO wprowadzaną *in-situ* oraz TiO₂ na drodze *ex-situ*. Uwaga Autorki w pierwszej kolejności została skierowana na zaprojektowanie materiału przy zastosowaniu teorii orbitali molekularnych służącą stworzeniu diagramu Bo-Md przewidującą budowę fazową stopów na bazie tytanu (ze względu na przewidywane zastosowanie stopu przy założeniu czasu osiągnięcia przez pierwiastki składowe dopuszczalnego poziomu zanieczyszczeń radioaktywnych), następnie zweryfikowano otrzymany diagram Bo-Md przy użyciu dostępnych narzędzi projektowania w zakresie parametrów termodynamicznych HEA. Kolejnym etapem badań Doktorantki było wytworzenie zaprojektowanego materiału przy zastosowaniu metod mechanicznej syntezy proszków elementarnych, spiekania mieszanin proszkowych oraz homogenizacji prowadzonej w temperaturze 1050°C w czasie do 1000 godzin. Wytworzony stop został poddany spektrum badań oceny składu chemicznego i fazowego, struktury oraz właściwości fizykochemicznych.

Badania te znakomicie wpisują się jednocześnie w krąg problematyki zaawansowanych procesów wytwarzania materiałów, badań struktury, składu chemicznego i fazowego oraz kształtowania właściwości fizykochemicznych, rozwijanej od wielu lat z powodzeniem w Wojskowej Akademii Technicznej. Rozprawę doktorską Pani Dominiki Górniewicz charakteryzuje walor aktualności i oryginalności nie tylko w zakresie wybranej tematyki badań, zaprojektowania i otrzymania odpowiedniego stopu wysokoentropowego o określonych właściwościach cieplnych, ale także w aspekcie zastosowania szerokiej gamy metod badawczych – makro- i mikrostruktury stopu oraz właściwości fizykochemicznych.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest jasno i wyraźnie rozdzielona na dwie części: przegląd piśmiennictwa (strony od 8 do 84) - rozdział 1: *Słowo wstępne z podrozdziałem: Niekonwencjonalne właściwości i potencjalne zastosowania stopów o wysokiej entropii*; rozdział 2: *Geneza i rozwój stopów o wysokiej entropii* oraz rozdział 3: *Cztery efekty charakterystyczne* (w tym 3.1.*Efekt wysokiej entropii*; 3.2.*Efekt zniekształcenia sieci krystalicznej*; 3.3.*Efekt powolnej dyfuzji*; 3.4.*Efekt koktajlowy*). Następny rozdział, 4. *Koncepcja pracy*, stanowi opis proponowanych rozwiązań i badań własnych w świetle danych literaturowych. Jest interesująca część pracy, w której omówiono dane dotyczące, podrozdział 4.1. *Ustalenie kompozycji badanych materiałów* i 4.2. *Kryteria rozpatrywane podczas projektowania stopu wysokoentropowego* (w tym 4.2.1. *Sens diagramu poziomu niskoaktywnych odpadów promieniotwórczych*; 4.2.2. *Diagram Ellinghama Richardsons*; 4.2.3. *Diagram Bo-Md tworzony na podstawie teorii orbitali molekularnych*).

Podsumowaniem rozważań literaturowych wraz przedstawieniem koncepcji pracy jest sformułowanie przez Doktorantkę tezy i celu pracy wraz z planem badań (rozdział 5, strony 105 - 108), a następnie zaprezentowanie wyników badań własnych (rozdziały 6 i 7, strony od 109 do 296) zakończone podsumowaniem i wnioskami.

Badania własne rozpoczynają się charakterystyką materiałów (podrozdział 6.1.1. *Przygotowanie mieszanin proszkowych i próbek zasadniczych*) oraz zastosowanych w pracy metod badań (podrozdziały 6.1.2. *Analizy strukturalno – fazowe* i 6.1.3. *Badania właściwości mechanicznych*) począwszy od badań struktury (elektronowa mikroskopia skaningowa - SEM), składu chemicznego (spektrometr rentgenowski z dyspersją energii – EDS), fazowego (dyfrakcja rentgenowska - XRD, dyfrakcja elektronów wstecznie sprężycie rozproszonych – EBSD), przemian fazowych (różnicowa analiza termiczna – DTA) oraz badań właściwości mechanicznych (testy na ściskanie w warunkach temperatury pokojowej oraz w temperaturze: 500, 600, 700 i ~750°C, mikrotwardość Vickersa, wyznaczenie współczynnika intensywności naprężenia K_{Ic} oraz oszacowanie modułu Younga). Interesujący ze względu na dalsze badania Doktorantki jest podrozdział 6.2. *Analiza właściwości pierwiastków wchodzących w skład stopu i klasyczne zasady otrzymywania roztworów stałych*, w którym przedstawione są dane będące wynikiem docieklivej analizy i obliczeń Doktorantki, w podrozdziale 6.2.1. *Skonstruowanie diagramu Bo-Md na podstawie teorii orbitali molekularnych* oraz 6.2.2. *Parametry termodynamiczne szacowania budowy fazowej dla badanego stopu*.

Z punktu widzenia osiągnięć Doktorantki szczególnie interesujący jest rozdział 7 rozprawy doktorskiej: Wyniki badań, w którym przedstawiono kolejno charakterystyki procesów związanych z wytworzeniem materiałów do badań (podrozdziały 7.1, 7.2 i 7.3) - dobór proszków wyjściowych i parametrów procesu mechanicznego stopowania wraz z opisem mikrostruktury, składu fazowego i przemian fazowych, a następnie przedmiotem analizy stała się charakterystyka procesu spiekani i materiałów po procesie spiekania (podrozdział 7.4), w tym badania mikrostruktury (SEM, EDS), składu chemicznego (EDS) i fazowego (XRD, EBSD, udział faz, wielkość krystalitów, parametry sieci), charakterystyka ilościowa wielkości ziarna i faz, gęstości stopów, współczynników dyfuzji (na podstawie względnego stężenia pierwiastków wzdłuż linii EDS), właściwości mechanicznych (twardość, moduł Younga, próba ściskania). Wyniki badań własnych zostały przez Kandydatkę zakończone podsumowaniem i wnioskami końcowymi (podrozdział 7.5, strony od 285 do 296). Całość pracy kończy się bibliografią (strony od 297 do 313). Praca zawiera także streszczenia po polsku i angielsku (strony 4 i 5).

Autorka powołuje się na 247 pozycji literaturowych. Tak szeroki dobór pozycji bibliograficznych wskazuje na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, w tym co jest godne również uwagi, w pracach autorów polskich. Klasyczny układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pani mgr inż. Dominiki Górniewicz.

Cześć studialna pracy jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na szerokim przeglądzie najnowszych pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących historii rozwoju stopów wysokoentropowych, możliwości prognozowania i kształtowania ich właściwości. Szczególna uwaga Autorki została zwrócona na charakterystykę możliwości doboru składu chemicznego i fazowego dla tych stopów aby otrzymać materiał o wymaganych właściwościach fizykochemicznych przy zastosowaniu teorii orbitali molekularnych i obliczeń termodynamicznych. Część literaturowa pracy jest bardzo dobrym opisem w zakresie wskazania możliwości realizacji celu pracy oraz jego umiejscowienia na tle danych literaturowych. Bardzo wysoko oceniam przedstawioną koncepcję pracy, gdzie wyraźnie wskazano możliwości realizacji badań własnych.

Wynikiem krytycznej analizy literatury oraz zaprezentowanej koncepcji pracy było sformułowanie przez Panią mgr inż. Dominikę Górniewicz tezy pracy w postaci 5 punktów przedstawionej w rozdziale 5:

- *Trafne określenie budowy fazowej kompozycji wieloskładnikowych stopów wysokoentropowych, mogących zawierać gęsto upakowane sieci krystaliczne, za pomocą termodynamicznych parametrów projektowania tychże materiałów jest praktycznie niemożliwe. W przypadku obecności dwóch faz, gdy przynajmniej jedna z nich to sieć heksagonalna, określone parametry w najlepszym przypadku wykazują umiejscowienie stopu wśród materiałów zawierających mieszaninę roztworu stałego i fazy międzymetalicznej. Niemniej jednak parametr określony poprzez elektroujemność Allena jako jedyny wskazuje czy sieć gęsto upakowana się tworzy i czy jest stabilna, jednakże nie ma możliwości precyzyjnego określenia, jaka dokładnie typu jest to struktura.*
- *Bezspornie, w przypadku braku możliwości przeprowadzenia obliczeń i symulacji termodynamicznych z pomocą odpowiednich programów, dobór składu chemicznego musi być przeprowadzony wielopłaszczyznowo, w oparciu o różnorodne kryteria analizy i wsparty wiedzą materiałową. Wielokryterialna analiza składu chemicznego, w tym diagram na podstawie teorii orbitali molekularnych Bo-Md może stanowić jednocześnie nową propozycję narzędzia do przewidywania budowy fazowej stopów.*
- *Na podstawie analizowanych prac badawczych i badań wstępnych prowadzonych na stopie Cantora wiadomo, że w celu ograniczenia czasu spiekania oraz obróbki cieplnej konieczne jest przeprowadzenie stopowania mechanicznego proszków wyjściowych.*
- *Wykorzystanie ulepszonej metody spiekania objętościowego, przy użyciu krótkotrwałych impulsów prądowych o wysokim natężeniu (U-FAST) umożliwi otrzymanie założonej struktury materiałów o drobnoziarnistej morfologii. Krótki czas spiekania zapewni dużo mniejszy rozrost ziarna w porównaniu do klasycznych metod konsolidacji proszków.*
- *Wprowadzenie do struktury materiałów cząstek dyspersyjnych tlenków, na drodze insitu i ex-situ, o działaniu umacniającym, zapewni otrzymanie materiału o wysokiej wytrzymałości, ale również wprowadzone cząstki wpłyną pozytywnie na odporność na kruche pękanie, dzięki hamowaniu rozwoju pęknięć."*

Tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym, jasno sformułowaną i jednocześnie na tyle ogólną, że można oczekiwać różnych dróg jej udowodnienia, mimo jej rozbudowania aż do 5 punktów wraz z szczegółami badań. Uważam również, że jasno i precyzyjnie zostały przedstawione cele pracy, w szczególności:

- ✓ **Cel doświadczalno – technologiczny** polegający na wytworzeniu zakładanego dwufazowego (RPC + HZ), wzmacnianego ceramiką tlenkową stopu wysokoentropowego, w skali laboratoryjnej na podstawie zaproponowanych narzędzi projektowania oraz danych literaturowych.
- ✓ **Cel poznawczo - metodologiczny** oparty na weryfikacji przydatności diagramu, opracowanego na podstawie teorii orbitali molekularnych jako metody ułatwiającej przewidywanie budowy fazowej stopów wysokoentropowych.
- ✓ **Cel eksploracyjny** oparty na określeniu wpływu wybranego mechanizmu wprowadzenia tlenków do osnowy materiału na właściwości i na tej podstawie sprawdzenie, czy dodany ex-situ TiO₂ lub in-situ CuO pozwolą na polepszenie właściwości użytkowych, predysponujących otrzymane materiały do określonych, zakładanych zastosowań.

Celem naukowym jest natomiast pogłębienie wiedzy w aspekcie korelacji składu chemicznego, budowy fazowej oraz właściwości użytkowych stopów wysokoentropowych z udziałem faz Lavesa w aspekcie stabilności strukturalnej predysponującej te materiały do wysokospecjalizowanych zastosowań.”

Program badań (rozdział 5), przygotowanie materiału do badań (rozdział 7) i zastosowane metody badań (rozdział 5) są całkowicie adekwatne do postawionych zadań. Bardzo wysoko oceniam tą część pracy, w szczególności przygotowanie materiału i próbek do badań.

Część drugą poświęconą badaniom własnym, Autorka rozpoczyna przedstawieniem dobru parametrów procesu mechanicznego stopowania i spiekania materiałów. Tę część pracy uważam za wzorcową bowiem pokazano w sposób bezpośredni również badania, które pozwalają na ocenę doboru parametrów tych procesów (ocena mikrostruktury - SEM, składu chemicznego – EDS, analiza fazowa - XRD, przemian fazowych – DTA, termogravimetria).

Bardzo ważnym elementem rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Dominiki Górniewicz jest analiza, która towarzyszy otrzymanym wynikom badań w podrozdziale 7.4. Jest to bardzo wartościowa część tej pracy i zasługuje na duże uznanie. W sposób umiejętny Doktorantka łączy wyniki badań własnych z rozważaniami znanymi Jej z literatury. Część praktyczną rozprawy doktorskiej Autorka kończy interesującym podsumowaniem i 10 wnioskami (podrozdział 7.5).

Trzeba przyznać, że analiza postawionych zadań, jak również dobór materiału i wybór metod badawczych oraz analiza otrzymanych wyników badań, pozwala na stwierdzenie, że Pani mgr inż. Dominika Górniewicz zdecydowała się postawione zadania rozwiązać w sposób kompleksowy, od zaprojektowania materiału do badań, poprzez przygotowania tego materiału w procesach mechanicznego stopowania, spiekania i obróbki cieplnej, o zróżnicowanych odpowiednio parametrach dotyczących struktury, składu chemicznego i fazowego, jak również wyboru szerokiej gamy metod badawczych do oceny właściwości fizykochemicznych wytworzonych próbek do badań. Tym samym Kandydatka wykazała dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu. Bardzo wysoko oceniam samodzielne zaprojektowanie eksperymentu oraz samodzielne przygotowanie próbek do badań.

Z punktu widzenia realizacji celu i tezy pracy zaprojektowanie i przygotowanie materiału do badań w postaci zestawu próbek o zróżnicowanym składzie chemicznym i mikrostrukturze oraz charakterystyka ich właściwości fizykochemicznych stanowią najważniejszą część rozprawy doktorskiej. Chcę tu podkreślić, że są to dobrze zrealizowane badania, ze znajomością możliwości stosowanych metod badawczych i specyfiki analizowanego materiału. Analiza tych wyników badań dokonana przez Autorki jest dobrze zilustrowana doбором właściwych obrazów i sporządzonych wykresów zależności dotyczących charakteryzowanych właściwości materiału.

Podsumowanie otrzymanych wyników w przedstawionej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Dominika Górniewicz zawarła w postaci 10 wniosków, dowodząc w całej pełni realizacji postawionej tezy pracy i celów badań. Autorka w pełni wykazała umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Należy docenić szczególnie starania Autorki o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników w procesie wytwarzania materiału, tj. mechanicznego stopowania, spiekania i obróbki cieplnej i ich wpływie na właściwości fizykochemiczne, w szczególności dotyczące właściwości materiału z przeznaczeniem do zastosowania w energetyce jądrowej.

Podsumowanie oraz wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wskazują jednoznacznie, że postawiona w rozprawie doktorskiej teza i cele badań zostały przez Panią mgr inż. Dominikę Górniewicz w pełni zrealizowane.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Zaprojektowanie i wytworzenie zestawu materiałów do badań w procesach mechanicznego stopowania, spiekania i obróbki cieplnej, o zróżnicowanym składzie chemicznym i mikrostrukturze, a w konsekwencji również i właściwościach fizykochemicznych.
2. Umiejętne wykorzystanie różnych narzędzi (teoria orbitali molekularnych - diagram Bo-Md oraz prognozowanie właściwości termodynamicznych) w procesie projektowania materiału do badań.
3. Dobre wykorzystanie szerokiego spektrum metod badawczych w zakresie składu chemicznego i fazowego, mikrostruktury, przemian fazowych oraz właściwości fizykochemicznych.

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Uważam za mało wyczerpującą charakterystykę zastosowanych metod doboru materiału i parametrów procesów mechanicznego stopowania i spiekania. Proszę o wyjaśnienie, czym kierowano się w doborze zaproponowanych metod.
2. Jak należy rozumieć wyznaczone w pracy „współczynniki dyfuzji”? Jakie główne są ograniczenia zastosowanej metodyki?
3. Przedstawiony zestaw badań mikrostruktury i właściwości fizykochemicznych został w pracy doktorskiej właściwie dobrany i dobrze zastosowany. Czy można by go rozszerzyć o jeszcze inne badania - jakie i dlaczego?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że praca pod względem edytorskim wykonana jest poprawnie, napisana jest jasno i wyraźnie. Widać staranność i dokładność w edycyjnej stronie rysunków i tabel. Zauważone nieścisłości (np. brak jednostek przy opisie niektórych wielkości fizykochemicznych, drobne błędy stylistyczne) nie są warte szczegółowego opisu w recenzji.

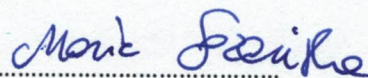
4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani mgr inż. Dominika Górniewicz zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej. Zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane. Postawione na początku rozprawy doktorskiej teza i cele rozprawy zostały w pełni zrealizowane w oparciu o przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane i prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autorka rozprawy opanowała w stopniu bardzo dobrym warsztat badawczy niezbędny do realizacji pracy i wykazała niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i metod opracowywania wyników. Sformułowała wnioski o znaczeniu poznawczym i umiejętnie je uogólniła.

Wartością dodaną do rozprawy doktorskiej zaprezentowanej przez Panią mgr inż. Dominikę Górniewicz jest interesujące studium literaturowe wprowadzające w tematykę stopów wysokoentropowych ze względu na dobór źródeł bibliograficznych.

Biorąc pod uwagę poznawcze i aplikacyjne znaczenie pracy, sposób realizacji programu badawczego, formę opracowania i przedstawienia wyników wykonanych badań, jak również zaprezentowane wnioski, mogę z przekonaniem stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Dominika Górniewicz pt. „**Koncepcja wytwarzania wieloskładnikowego spieku TiCoCrFeMn o cechach stopu HEA umacnianego tworzonymi in-situ wydzieleniami ceramiczno - intermetalicznymi**” spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr. inż. Dominiki Górniewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie uwzględniając wartość merytoryczną przedstawionej rozprawy, przedstawienie wyników badań przy użyciu szerokiego spektrum metod badawczych oraz analizę otrzymanych wyników badań, wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej (jeśli spełnione są pozostałe wymagania określone w regulaminie nadawania stopnia doktora przez Radę Dyscypliny Inżyniera Materiałowa Wojskowej Akademii Technicznej).

Katowice, 4 grudnia 2023 r.



prof. dr hab. inż.
Maria Sozańska