



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE  
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

Prof. dr hab. inż. Piotr Bała

Kraków, dn. 15.01.2024

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej  
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Al. A. Mickiewicza 30  
30-059 Kraków

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Dominiki Górniewicz**

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

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej Pana Prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Czapryńskiego, w związku z uchwałą Rady Dyscypliny Naukowej „Inżynieria Materiałowa” Wojskowej Akademii Technicznej z dnia 19 października 2023 roku

### 1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska Pani mgr. inż. Dominiki Górniewicz, napisana pod kierownictwem Dra hab. inż. Stanisława Józwiaka, Prof. WAT oraz promotora pomocniczego Dr. inż. Krzysztofa Karczewskiego, dotyczy badań wysokoentropowych stopów TiCoCrFeMn umacnianego tlenkami oraz fazą Lavesa. Praca ma układ klasyczny i składa się z 2 zasadniczych części (przebiegu literatury oraz części badawczej). Praca napisana jest w języku polskim, liczy 313

stron, składa się z 8 rozdziałów, w tym spisu literatury, oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. We wstępie oraz przeglądzie literaturowym Autorka wprowadza czytelnika w zagadnienie stopów wysokoentropowych (z ang. High Entropy Alloys – HEAs), prowadząc dojrzałą dyskusję z przytoczonymi danymi wskazując obszary dobrze opisane jak również słabo zbadane i dyskusyjne. Wstęp napisany i opracowany jest na bardzo dobrym poziomie i oparty jest na odpowiednim przeglądzie literaturowym (247 pozycji), który zawiera głównie specjalistyczne czasopisma (większość z ostatnich 10 lat) oraz kilka podręczników akademickich i prac doktorskich. Świadczy to o bardzo dobrej orientacji Doktorantki w temacie stopów wysokoentropowych i atrakcyjności wybranego tematu. Po przeglądzie literaturowym Autorka przedstawiła koncepcję pracy, a po niej tezy, cele oraz materiał i zakres badań. Następnie obszernie wyniki badań wraz z ich dyskusją. Doktorantka na etapie projektowania materiału zaproponowała koncepcję wykorzystującą teorię orbitali molekularnych służącą stworzeniu diagramu Bo-Md, stanowiącego narzędzie do przewidywania budowy fazowej stopów na bazie tytanu, co w dalszej części pracy poddała częściowej weryfikacji eksperymentalnej. Scharakteryzowała proszki wyjściowe, następnie określiła wpływ czasu stopowania mechanicznego na mikrostrukturę i skład fazowy proszków. Następnie Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczące procesu spiekania przygotowanych mieszanek oraz ich następnego wyżarzania w różnym czasie, badając wpływ ww. procesów na mikrostrukturę i skład fazowy wytworzonych materiałów jak również wykonała badania wybranych ich właściwości mechanicznych. Warto podkreślić, iż w pracy użyto adekwatnych i wzajemnie uzupełniających się technik badawczych. Wyniki podsumowano w rozdziale podsumowanie i wnioski końcowe, w którym Autorka umiejscowiła wytworzone nowe materiały na tle znanych już materiałów konstrukcyjnych, zamieściła 10 wniosków szczegółowych, ale również wytyczne do dalszych badań. Świadczy to o dużej dojrzałości naukowej Doktorantki. Praca napisana jest poprawnym językiem technicznym i jest bardzo dobrze opracowana pod względem edycyjnym i graficznym. Cały układ pracy jest właściwy i odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskich. Pomimo ogromniej ilości informacji zawartych w opiniowanej rozprawie, czytając ją nie ma się uczucia obserwowanego często rozwlekania tematu na siłę.

## 2. Ocena doboru tematyki i zakresu pracy

Rozwój wielu gałęzi przemysłu współczesnego świata nie byłby możliwy bez rozwoju nowych materiałów inżynierskich oraz technologii ich wytwarzania. Dotychczas znane i stosowane stopy metali oparte są na jednym lub dwóch pierwiastkach, do których w sposób świadomy wprowadzane są dodatki stopowe celem osiągnięcia określonych właściwości użytkowych wytworzonych w ten sposób stopów. Stopy o wysokiej entropii są nową niekonwencjonalną grupą materiałów, których definicja zakłada zastosowanie przynajmniej pięciu lub więcej pierwiastków o udziale równomolowym lub okołorównomolowym od 5 do 35% at. Przy takim podejściu nie rozróżnia się głównego składnika stopu, a wszystkie pierwiastki mają jednakowe znaczenie. Pierwsze właściwe prace badające koncepcje wieloskładnikowych stopów o wysokiej entropii prowadzili niezależnie Brian Cantor, Jien-Wei Yeh i S. Ranganathan. Od ich prac (2004 rok) obserwuje się nieustanny wzrost zainteresowania stopami o wysokiej entropii. Początkowo uważano, że ze względu na wysoką entropię dochodzi w tych stopach do złamania reguły faz Gibbsa i pozwala to na uzyskiwanie prostych roztworów stałych pomimo złożonego składu chemicznego. Stopy o budowie prostych roztworów stałych RSC lub RPC mają niewątpliwie wiele zalet i są dobrym materiałem do badań mikrostrukturalno – fazowych. Problem jednak w tym, że sam efekt wysokiej entropii nie wystarcza i uzyskanie prostych roztworów stałych w przypadku złożonych składów chemicznych, w tym z pierwiastków mających silnie ujemną entalpię tworzenia np. związków międzymetalicznych, jest trudne a wręcz niemożliwe. Kolejnym wartym podkreślenia faktem jest to, że HEAs o budowie prostego roztworu stałego, bez wyraźnej zmiany składu chemicznego nie dają szerokich możliwości modyfikacji ich właściwości użytkowych. Przez wiele lat nie dopuszczano do powszechnego obiegu ww. informacji, a autorzy bardzo często przemilczali fakt, że uzyskali roztwór stały dla danego składu stopu tylko w niewielkim obszarze wytworzonych próbek. Wprowadziło to wiele błędnych informacji w temacie HEAs. Przełomem była praca D.B. Miracle i O. N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, opublikowana w Acta Materialia w 2017. Autorzy poddali krytyce m. in. podstawowe efekty występujące w tych stopach, podkreślając jednak ich unikatowość i potrzebę badania szerokiego spektrum stopów, w tym także stopy wielofazowe. Zmieniono podejście i zaczęto poszukiwania unikatowych właściwości początkowo w stopach dwufazowych, a następnie w stopach umacnianych dyspersyjnie i/lub wydzieleniowo, przy założeniu zachowania wysokiej entropii osnowy, którą

stanowi roztwór RSC, RPC lub HZ. Z tego punktu widzenia podjęta w opiniowanej rozprawie tematyka zaprojektowania i wytworzenia wysokoentropowego, dwufazowego stopu TiCoCrFeMn zbudowanego z mieszaniny roztworu stałego i fazy Lavesa, dodatkowo umacnianego ceramiką tlenkową CuO wprowadzaną in-situ oraz TiO<sub>2</sub> na drodze ex-situ, jest aktualna i bardzo ciekawa.

W oparciu o studia literaturowe i wyniki własnych badań doświadczalnych sformułowano tezy pracy:

1. 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 elektryczność 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.
2. Bezsprzecznie, 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.
3. 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.
4. 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.

5. Wprowadzenie do struktury materiałów cząstek dyspersyjnych tlenków, na drodze in-situ 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.

Aby potwierdzić postawione tezy Autorka sformułowała dwa główne cele pracy:

1. Cel doświadczalny – technologiczny polegający na wytworzeniu zakładanego dwufazowego (RPC + HZ), wzmacnianego ceramiką tlenkową stopu wysokoentropowego, w skali laboratoryjnej na podstawie zaproponowanych narzędzi projektowania oraz danych literaturowych.
2. Celem naukowy - 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.

Przedstawione tezy są poprawne, jednak są rozbudowane oraz wielowątkowe i można odnieść wrażenie skrojenia tez pod konkretne wyniki. Jeśli jednak spojrzeć na złożoność zadań jakich podjęła się Doktorantka, brak wystarczających informacji na temat HEAs o złożonej budowie fazowej, w tym jeszcze umacnianych dodatkowo ceramiką tlenkową, to rozbicie jednej rozbudowanej tezy na kilka jasno sprecyzowanych, nakreślających kierunki badań, jest jak najbardziej słuszne. Warte podkreślenia jest bardzo dobre modelowe podejście do eksperymentu, z krytyczną analizą wyników. Praca ma charakter badań podstawowych i stosowanych, łącząc to co najistotniejsze dla inżyniera materiałowego, tj. zrozumienie i opisanie relacji pomiędzy technologią wytwarzania, składem chemicznym, mikrostrukturą i makroskopowymi właściwościami materiału.

### **3. Ocena merytoryczna pracy**

Oceniając merytorycznie pracę warto podkreślić, że zaplanowane badania oraz interpretacja wyników wykonane są bardzo starannie, z dbałością o szczegóły, z głęboką dyskusją wyników dobrze ulokowanych w przeglądzie literatury i jako całość stanowią bardzo dobre opracowanie. Szczególnie warto podkreślić dbałość Autorki o wiarygodność uzyskanych

wyników. Praca napisana jest w sposób przemyślany, począwszy od wprowadzenia, które bardzo dobrze przedstawia zagadnienia stopów wysokoentropowych, przez metodologię, gdzie w sposób jasny i precyzyjny Autorka uzasadnia wybór obszaru poszukiwań nowych materiałów, obliczenia termodynamiczne z późniejszą weryfikacją mikrostrukturalno-fazową wraz z badaniem właściwości uzyskanych stopów, na syntezie i dyskusji wyników badań własnych kończąc. Doktorantka osiągnęła postawione cele badawcze i udowodniła postawione tezy, a pracę jako całość oceniam bardzo dobrze. Do najważniejszych osiągnięć Autorki zaliczam

1. Opracowanie diagramu Bo-Md, stanowiącego narzędzie do przewidywania budowy fazowej stopów na bazie tytanu.
2. Opracowanie parametrów technologicznych mechanicznej syntezy oraz wyżarzania badanych nowych stopów.
3. Korelacja mikrostruktury i składu fazowego badanych stopów z ich właściwościami, tj. twardością, odpornością na pękanie i wytrzymałością na ściskanie.
4. Zaprojektowanie i wytworzenie wysokoentropowego, dwufazowego stopu TiCoCrFeMn zbudowanego z mieszaniny roztworu stałego i fazy Lavesa, umacnianego ceramiką tlenkową CuO wprowadzaną in-situ oraz TiO<sub>2</sub> na drodze ex-situ o potencjale aplikacyjnym.

Czytając tak komplementarną pracę zawsze nasuwa się pokusa zgłębienia tematu. Uważna jej lektura nasuwa pewne spostrzeżenia natury polemicznej i krytycznej:

#### **Uwagi ogólne i dyskusyjne:**

1. Efekt spowolnionej dyfuzji w HEAs nie jest taki oczywisty. Autorka bardzo dobrze dywaguje z danymi literaturowymi i stwierdzeniami różnych autorów, zmierzając jednak do niepowiedzianego wprost wniosku, że Jej zdaniem wysoka entropia zapewnia efekt spowolnionej dyfuzji. Moim zdaniem raczej wydaje nam się, że tak być powinno niż w rzeczywistości jest. Jest to zależne od bardzo wielu czynników i sama wysoka entropia tego nie gwarantuje, czego dowodem są np. wyniki prac wielu autorów dotyczących stopów o budowie prostego roztworu o sieci RSC.
2. Parametr  $\Omega$  powinien być stosowany przy projektowaniu HEAs w ograniczonym zakresie. Jest on wyznaczany na podstawie teoretycznej temperatury topnienia, co w przypadku

stopów zawierających pierwiastki o dużej różnicy w temperaturze topnienia daje bardzo błędne wyniki.

3. Na stronie 73 podana jest różnica w wielkości atomów pary Fe-Ni wynosząca 18,25%. Skąd taka wartość? Szczególnie, że na stronie 88 Autorka cytuje poprawne wartości promieni atomowych dla tych pierwiastków.
4. Czy obserwowano wzrost zawartości węgla i żelaza w proszku po mechanicznej syntezie?
5. W metodyce brakuje opisu parametrów pomiarów EBSD jak również analizy EDS. Znajduje się tylko informacja o preparatyce próbek. Są to kluczowe informacje, gdyż wiele osiągniętych wyników oparte jest na ww. analizach.
6. Jeśli założyć, że w stopie CoFeMnTi+5%obj. CuO przemiany tlenków zaszły przy spiekaniu to jak wytłumaczyć duże zmiany parametru sieci tego stopu podczas wygrzewania w zakresie 10 – 100 godz. (rys. 120).
7. Moja sporą wątpliwość budzą wyznaczone w rozdziale 7.4.5 współczynniki dyfuzji dla Cr i Ti. Wyniki te oparto o analizę EDS. Przy jakich ustawieniach wykonano analizy EDS?
8. Wątpliwym dla mnie są zaprezentowane na rysunkach 172 i 173 zmiany w wielkości ziarna w zakresie czasu homogenizowania, szczególnie w zakresie 10-100 godz. Wrysowane linie trendu budzą moją wątpliwość. Dlaczego np. w stopie TiCoCrFeMn w obszarze dwufazowym po spiekaniu średnia wielkość ziarna wynosi 0,39  $\mu\text{m}$ , a po wyżarzaniu przez 1 godz. średnia wielkość ziarna jest mniejsza i wynosi 0,23  $\mu\text{m}$ ? Zmiany w wielkości ziarna są generalnie niewielkie. Czy oszacowano błąd pomiaru?
9. Na stronie 240 w odniesieniu do zmian szybkości rozrostu ziarna w funkcji czasu Autorka stwierdza, że „tak wysoka stabilność struktury ziarnistej wytworzonych materiałów jest pośrednio dowodem na występowanie efektu spowolnionej dyfuzji, czy też efektu koktajlowego w stopach wysokoentropowych”. Powstaje pytanie o jaki efekt koktajlowy chodzi oraz czy inne czynniki nie przyczyniły się do słabego rozrostu ziarna?
10. Na stronie 258 znajduje się stwierdzenie, że „pęknięcie w wytworzonych stopach wysokoentropowych przebiega zarówno po granicach międzyfazowych jak i po granicach międzyfazowych”? Rozumiem, że przebiega zarówno po granicach międzyfazowych jak i po granicach ziarn.
11. Czy wyniki z nanoindentacji korelowano z orientacją krystalograficzną analizowanych obszarów?

12. Dlaczego próbka ze stopu TiCoCrFeMn ściskana w 700°C odkształca się do 4,5% przy bardzo niskim naprężeniu (rys. 210, strona 282)?
13. Czy w przypadku kruchego pęknięcia, tak jak ma to miejsce dla badanych stopów w temperaturze otoczenia można mówić, że jest to ich wytrzymałość? W jaki sposób wyznaczono z takich krzywych umowną granicę plastyczności?
14. Mam wątpliwości co do danych zaprezentowanych na rysunku 215e (strona 286) dotyczących współczynnika rozszerzalności cieplnej. Jaki to współczynnik i jak go wyznaczono?
15. Porównanie wytworzonych stopów z nadstopami, wskazując tylko wybrane ich cechy, nie uwzględniając np. praktycznie braku zakresu odkształcenia jest moim zdaniem trochę nadinterpretacją. Rozumiem, że intencją było wykazanie cech nowych stopów jako pośrednich pomiędzy żarowytrzymałymi stopami na osnowie niklu a ceramiką.

#### **Uwagi edycyjne:**

1. Trudno na dyfraktogramach na stronie 162 rys. 102 stwierdzić czy piki od poszczególnych faz są węższe niż po mechanicznej syntezie. Być może należało wykonać wkładki (powiększenia) na rysunkach i pokazać to dokładniej.
2. W opisie pod rysunkami np. str. 146. w odniesieniu do map EDS użyto raczej żargonowej nazwy „mappingi SEM-EDS”.
3. W pracy znaleziono inne nieliczne (pomimo bardzo obszernego opracowania) niewymienione wyżej literówki lub drobne błędy stylistyczne, które wskazano Doktorantce.

Ww. uwagi nie wpływają w żadnym stopniu na przejrzystość i odbiór pracy. Moim zdaniem Pani mgr inż. Dominika Górniewicz bardzo dobrze poradziła sobie z rozwiązaniem sformułowanego problemu badawczego i potwierdziła postawione tezy osiągając wartościowe wyniki.

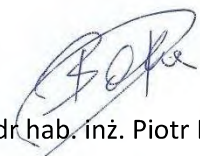
#### **4. Wniosek końcowy**

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Dominiki Górniewicz dotyczy aktualnego zagadnienia jakim są wysokoentropowe stopy, jest bardzo dobrze ulokowana



w obecnym stanie wiedzy, została zaplanowana, wykonana oraz napisana na bardzo dobrym poziomie naukowym i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka wykazała, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną w zakresie projektowania, wytwarzania i charakterystyki wysokoentropowych stopów TiCoCrFeMn umacnianych tworzonymi in-situ wydzieleniami ceramiczno – intermetalicznymi, zaplanowała i przeprowadziła bardzo obszerne badania, których wyniki zinterpretowała i opisała prawidłowo, z wielką dbałością o szczegóły, wyciągając logiczne i przydatne wnioski, potwierdzając, że potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr. inż. Dominiki Górniewicz pt.: „Koncepcja wytwarzania wieloskładnikowego spieku TiCoCrFeMn o cechach stopu HEA umacnianego tworzonymi in-situ wydzieleniami ceramiczno - intermetalicznymi” stwierdzam, że spełnia ona wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim zawarte w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późniejszymi zmianami) oraz wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej „Inżynierii Materiałowej” Wojskowej Akademii Technicznej o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto biorąc pod uwagę jej wysoki poziom naukowy oraz osiągnięte rezultaty wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej „Inżynierii Materiałowej” o jej wyróżnienie.



Prof. dr hab. inż. Piotr Bała