

Chorzów, 6 czerwca 2023 r.

Dr hab. Zbigniew Stokłosa, prof. UŚ

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Katarzyny MŁYNAREK – ŻAK**

pt. „**Projektowanie składu chemicznego stopów aluminium o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej w oparciu o obliczenia termodynamiczne**”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Inż. Rafała Babilasa, prof. PŚ Wydziału Mechaniczno Technologicznego Politechniki Śląskiej.

Recenzję wykonano na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa  
Pani prof. dr. hab. inż. Marii Sozańskiej

Informacja wstępna

Stopy szybko chłodzone z fazy ciekłej od wielu lat stanowią interesujący materiał badań w dziedzinie inżynierii materiałowej, ze względu na ich ciekawe właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne, odmienne od materiałów otrzymywanych w sposób konwencjonalny.

Stopy metaliczne na bazie aluminium są szeroko stosowane w technice, z powodu niewielkiej gęstości, a co za tym idzie, zmniejszenie masy wykonywanych z nich konstrukcji. Zastosowanie konwencjonalnych stopów z udziałem aluminium jest ograniczone ze względu na stosunkowo małą wytrzymałość w odniesieniu do współczesnych zaawansowanych zastosowań konstrukcyjnych. Dlatego też, badania stopów na bazie aluminium są prowadzone w kierunku otrzymywania nowych materiałów, poprzez stosowanie dodatków stopowych, szybkie chłodzenie oraz obróbki termiczne, które mają na celu uzyskania lepszych właściwości użytkowych.

Szybkie chłodzenie z fazy ciekłej stopów aluminium prowadzi do otrzymywania materiałów o interesujących strukturach: amorficznych, nanokrystalicznych, a także krystalicznych (w tym kwazikrystalicznych). Struktura materiału determinuje jego właściwości, a tym samym wpływa na zastosowania badanych stopów. Niestety, trudno przewidzieć właściwości zaplanowanego stopu chłodzonego z fazy ciekłej na podstawie założonego składu chemicznego (znaczenie ma szybkość chłodzenia oraz temperatura, z jakiej materiał jest chłodzony). Wymaga to badań właściwości fizycznych, które nierzadko różnią się dla zbliżonych składów chemicznych. Mimo wielu prac poruszających wzmiankowany temat w literaturze, nie został on ostatecznie rozwiązany.

**Mając na względzie powyższe, recenzowana rozprawa doktorska dotycząca projektowania składu chemicznego stopów aluminium o różnych strukturach, w oparciu o obliczenia termodynamiczne wpisuje się w najnowsze trendy badawcze w tej dziedzinie i należy uznać wybór tej tematyki badawczej za trafny i bardzo uzasadniony.**

#### Ocena merytoryczna i metodologiczna rozprawy

Istotą recenzowanej rozprawy było opracowanie stopów Al-(Cr,Cu,Zr,Ni)-Fe oraz Al-Ni-Fe-Y w celu otrzymania materiałów o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej oraz złożonych faz międzymetalicznych. Autorka założyła, że korzystając z parametrów termodynamicznych (potencjał Gibbsa, entalpia mieszania, entropia niedopasowania) możliwe jest zaprojektowanie i otrzymanie stopów o złożonej strukturze przy jednoczesnej poprawie właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych.

W pierwszej części rozprawy autorka dokonała przeglądu literaturowego, aby uzyskać odpowiedź na szereg pytań związanych ze składem chemicznym, technologią wytwarzania, rodzajami struktury i właściwościami nowoczesnych stopów aluminium, a także możliwości praktycznego zastosowania tych stopów. W części literaturowej zawarła opis parametrów termodynamicznych (rozdział 2.3) mających wpływ na zdolność zeszklenia stopów Al-(Ni,Cu,Cr,Zr)-Fe oraz Al-Ni-Fe-Y. Należy nadmienić, że przeglądu literatury dokonano bardzo starannie, odpowiednio do tematyki dysertacji (211 prac cytowanych w rozdziale 2).

Na podstawie przeglądu literatury autorka sformułowała tezę pracy: „Zastosowanie analizy termodynamicznej w projektowaniu stopów typu Al-(Cu,Ni,Cr,Zr)-Fe oraz Al-Ni-Fe-Y umożliwia wytwarzanie materiałów o złożonej strukturze atomowej, w tym amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej, co prowadzi do poprawy ich własności fizykochemicznych” oraz sześć szczegółowych celów do realizacji.

Pierwszą grupę materiałów badanych w pracy stanowiły stopy o składzie chemicznym  $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$  oraz  $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ , wytworzone metodą odlewania wysokociśnieniowego do form miedzianych. Badania strukturalne autorka prowadziła za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronów, mikroskopii świetlnej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii Mössbauera. Do badań kinetyki procesów krystalizacji zastosowano skaningową kalorymetrię różnicową. W celu określenia właściwości wymienionych wyżej materiałów zostały przeprowadzone badania magnetyczne za pomocą magnetometrii wibracyjnej, elektrochemiczne badania odporności korozyjnej, badania twardości metodą Vickersa oraz badania tribologiczne metodą pin-on-disc.

Drugą grupą materiałów były stopy  $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$ ,  $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$ ,  $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$  i  $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$  otrzymane metodą melt spinning. Badania strukturalne przeprowadzono stosując dyfrakcję rentgenowską, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową oraz spektroskopię Mössbauera. Podobnie jak dla pierwszej grupy stopów, zjawisko krystalizacji badaną stosując skaningową kalorymetrię różnicową. Dla tej grupy stopów przeprowadzono również badania elektrochemiczne odporności na korozję.

Dla obu grup badanych stopów autorka wyznaczyła wartości parametrów termodynamicznych związanych z entropią, entalpią i energią swobodną Gibbsa (entropia konfiguracyjna, entropia niedopasowania, entalpia mieszania, entalpia formowania struktury amorficznej, energia swobodna Gibbsa mieszania, energia swobodna Gibbsa formowania struktury amorficznej).

**Należy stwierdzić, że wszystkie powyższe badania i interpretacja wyników zostały przeprowadzono na bardzo wysokim poziomie naukowym.**

Na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych autorka stwierdziła pojawianie się faz kwazikrystalicznych w stopach  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ,  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ ,  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ . Dla stopów Al-Cr-Fe wykazano obecność fazy  $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$  o złożonej strukturze, dla stopu  $\text{Al}_{71}\text{Zr}_{24}\text{Fe}_5$  zidentyfikowano fazę Lavesa  $\text{Al}_2\text{Zr}$ . Korzystny wpływ zastosowania zwiększonej szybkości chłodzenia na formowanie struktury kwazikrystalicznej zaobserwowano dla stopu  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ . Badania elektrochemiczne wykazały, że spośród badanych stopów o strukturze kwazikrystalicznej, największą odpornością korozyjną charakteryzował się stop  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ . Najlepszą odporność korozyjną wśród z stopów z pierwszej grupy ( $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$  oraz  $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ ) stwierdzono dla krystalicznych stopów Al-Zr-Fe. Równocześnie, wykazano pozytywny wpływ faz o złożonej strukturze na odporność korozyjną  $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$  oraz  $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$  zawierających fazy kwazikrystaliczne. Korzystając z wyników badań twardości wykazano, że spośród stopów  $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$  oraz  $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$ , największą średnią twardością charakteryzowały się stopy z dodatkiem chromu oraz niklu, natomiast najmniejszą z cyrkonem oraz miedzią.

Na podstawie badań przeprowadzonych dla stopów Al-Ni-Fe-Y wykazano, że uzyskanie struktury amorficznej jest możliwe w stopach czteroskładnikowych o zawartości Al poniżej 80 at.%. Istotne znaczenie dla amorfizacji w tych stopach ma temperatura odlewania. Strukturę amorficzną dla stopu  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$  uzyskano przy zastosowaniu temperatury odlewania  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , natomiast dla stopu  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$  przy  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Stopy  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$  oraz  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$  w postaci taśm charakteryzowały się strukturą nanokrystaliczną. Badania korozyjne wykazały wyższą odporność korozyjną stopów  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ ,  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$  w postaci taśm o strukturze amorficznej niż taśm nanokrystalicznych  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$  i  $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$ . Na podstawie otrzymanych parametrów elektrochemicznych, wykazano korzystny wpływ nieuporządkowanej struktury atomowej na odporność korozyjną.

Na podstawie obliczeń termodynamicznych dla stopów  $\text{Al}_{65}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$  oraz  $\text{Al}_{71}(\text{Cr,Zr,Cu,Ni})_{24}\text{Fe}_5$  stwierdzono tendencję formowania faz o złożonej strukturze dla wartości energii swobodnych Gibbsa (mieszania) od  $-32,2$  do  $-16,17$  kJ/mol, oraz formowania struktury amorficznej od  $-28,09$  do  $-12,5$  kJ/mol. Dla stopów Al-Ni-Fe-Y o dodatnich wartościach entropii niedopasowania ( $1,69$  J/molK) wraz z ujemną entalpią ( $-25,26$  kJ/mol) stwierdzono możliwość

występowania struktury amorficznej, przy zastosowaniu odpowiedniej temperatury odlewania. Wykazano, że istnieje szeroki zakres entalpii mieszania, przy których możliwe jest uzyskanie fazy amorficznej.

**Podsumowując, należy stwierdzić, że zarówno od strony merytorycznej jak i metodologicznej praca została zaplanowana i zrealizowana prawidłowo. Zastosowane techniki wytwarzania i metody badawcze pozwoliły na realizację założonych celów oraz udowodnienie postawionej tezy: „Zastosowanie analizy termodynamicznej w projektowaniu stopów typu Al-(Cu,Ni,Cr,Zr)-Fe oraz Al-Ni-Fe-Y umożliwia wytwarzanie materiałów o złożonej strukturze atomowej, w tym amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej, co prowadzi do poprawy ich własności fizykochemicznych”.**

#### Ocena strony edytorskiej

Przedstawiona rozprawa posiada układ klasyczny, ze streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz spisem oznaczeń i skrótów. Praca zawiera cztery rozdziały i podrozdziały dotyczące wstępu, przeglądu piśmiennictwa, tezy, celów pracy, metod badawczych, wyników i ich dyskusji oraz wniosków. W dalszej części zamieszczono literaturę liczącą 287 pozycji oraz dorobek naukowy autorki. Cała praca liczy 185 stron i jest bardzo obszerną pracą doktorską.

Ogólnie, praca napisana jest przystępnym językiem, chociaż występuje niewielka ilość błędów językowych i edytorskich, z dobrze zaplanowaną konstrukcją podrozdziałów, co czyni ją przejrzystą i wygodną do czytania. Zamieszczone w pracy rysunki, są w większości czytelne. Podsumowując, można stwierdzić, że praca w sensie edytorskim, została starannie przemyślana i przygotowana.

#### Pytania i spostrzeżenia

1. W pracy badano stopy Al-(Cu,Ni,Cr,Zr)-Fe wytworzone metodą odlewania wysokociśnieniowego do form miedzianych oraz stopy Al-Ni-Fe-Y otrzymane metodą melt spinning. Czy były próby otrzymania stopów Al-(Cu,Ni,Cr,Zr)-Fe metodą melt spinning i odwrotnie, stopów z itrem do form miedzianych?

2. Pomiar namagnesowania są wyrażone w jednostkach emu/g. Aby wyrazić tą wielkość w jednostkach układu SI wymagana jest znajomość gęstości materiału. Czy pomiar gęstości dla otrzymanych stopów jest możliwy i czy takie próby były wykonywane?
3. Własności magnetyczne wyznaczono w temperaturze pokojowej. Interesujące mogą być zmiany wielkości magnetycznych z temperaturą, nawet stopów, które nie wykazywały uporządkowania magnetycznego. Czy wykonywano pomiary namagnesowania od temperatury, ewentualnie czy planuje się dalsze badania magnetyczne?
4. Na str. 6 autorka oznaczyła wielkość: "impedancja urojona i rzeczywista", sądzę że powinno być składowa rzeczywista i urojona impedancji zespolonej?
5. Na str. 10 fragment: „...o strukturze amorficznej, nanostrukturalnej... (powinno być raczej nanokrystalicznej)
6. Na str. 15 „... stanowią materiały o stale rosnącym zapotrzebowaniu” (na które zapotrzebowanie stale rośnie).
7. Tabela na rys 3 brak jednostek (%) w nagłówku tabeli.
8. Str. 22 „...struktura amorficzna w materiałach metalowych” (raczej stopach metali).
9. Str. 53 ..."najbardziej ujemne" (najmniejsze).
10. Rozdz. 3.5.6 nie podano szybkości grzania (10 K/min podano w opisie metod – str. 70, dla czytelnika wygodnie jest widzieć prędkość grzania np. w opisie rysunków)
11. Niektóre wyniki są podane z dokładnością do trzech miejsc znaczących np. str. 108  $76,4 \pm 3,82$ . Niepewności zaokrąglamy do maksymalnie dwóch miejsc znaczących powinno być  $76,4 \pm 3,9$  str. 112  $811 \pm 123$  HV powinno być  $810 \pm 130$  HV
12. Na str. 137 wyznaczono np. temperaturę początku krystalizacji. Proces krystalizacji jest procesem aktywowanym termicznie i zależy od prędkości grzania. W tym przypadku jest to umowna temperatura krystalizacji dla pewnej prędkości grzania (w tym wypadku 10 K/min)

W tym miejscu należy dodać, że powyższe spostrzeżenia nie mają wpływu na wysoce pozytywną ocenę całości rozprawy.

### Ocena dorobku

Według informacji dotyczącej dorobku naukowego zamieszczonego w rozprawie Pani mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak opublikowała 19 prac naukowych w tym 10 związanych z niniejszą rozprawą. Świadczy to o wysokim poziomie naukowym wyników zawartych zarówno w rozprawie jak i w pracach, recenzowanych przed publikacją w czasopiśmie. Brała udział w 12 konferencjach naukowych oraz odbyła 5 wizyt w ośrodkach krajowych i zagranicznych w ramach stażów i tzw. „czasów pomiarowych”. Uczestniczyła w 5 projektach badawczych, posiada 1 zgłoszenie patentowe. Była także nagradzana przez Rektora Politechniki Śląskiej. Należy stwierdzić, że dorobek publikacyjny jest na bardzo wysokim poziomie i w zupełności wystarcza o ubieganie się o stopień doktora.

### Wniosek Końcowy

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa została wykonana i napisana na bardzo dobrym poziomie naukowym. Stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autorka wykazała, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną w zakresie wytwarzania i charakterystyki stopów aluminium, zaplanowała i przeprowadziła obszerne badania, których wyniki zinterpretowała i opisała poprawnie, wyciągając logiczne wnioski, czym dowiodła, że potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak „Projektowanie składu chemicznego stopów aluminium o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej w oparciu o obliczenia termodynamiczne” stwierdzam, że spełnia ona wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim zawarte w stosownej ustawie oraz wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto, biorąc pod uwagę jej wysoki poziom naukowy, wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o jej wyróżnienie.

Zbigniew Stokłosa