

Prof. dr hab. inż. Jerzy Wysocki

Katedra Fizyki

Wydział Inżynierii Produkcji
i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19

42-200 Częstochowa

tel.: (34) 325-06-18; (34) 325-07-95

e-mail: jerzy.wysocki@pcz.pl

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak na temat:

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

Recenzja została opracowana na podstawie listu Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej prof. dr hab. inż. Marii Sozańskiej, informującym o powołaniu na recenzenta pracy doktorskiej uchwałą RD z dnia 25 kwietnia 2023 r.

1. Wybór tematyki pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak zatytułowana: „Projektowanie składu chemicznego stopów aluminium o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej w oparciu o obliczenia termodynamiczne” została wykonana w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod promotorską opieką Pana dr hab. inż. Rafała Babilasa, prof. PŚ.

Rozprawa doktorska dotyczy określenia możliwości projektowania składów chemicznych nowych stopów aluminium o określonej strukturze, wykorzystując obliczenia termodynamiczne.

Zakres pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak, nawet przy tak ogólnym sformułowaniu, doskonale wpisuje się w obszar badań eksperymentalnych z uwzględnieniem interpretacji teoretycznej, prowadzonych w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej w zakresie inżynierii materiałów amorficznych i metastabilnych a w szczególności amorficznych, nanokrystalicznych i kwazikrystalicznych materiałów metalowych oraz jest

integralnie związany z tematyką badań, uprawianą z powodzeniem przez Pana Promotora dr hab. inż. Rafała Babilasa, prof. PŚ. Również o dużym doświadczeniu Pana Promotora, umiejętności formułowania ciekawych hipotez badawczych i propozycji właściwych ich rozwiązań, świadczy przyznanie Panu Promotorowi projektu OPUS 24 w niedawnym konkursie NCN (przy współczynniku sukcesu ok. 10%), dotyczącego projektowania składu chemicznego, modelowania mikrostruktury oraz wytwarzania struktur komórkowych z wykorzystaniem technologii przyrostowych stopów o wysokiej entropii.

Zakres pracy doktorskiej także doskonale wpisuje się w obserwowane w ostatnich latach kierunki badań światowych, zmierzające do poszukiwań nowych lekkich stopów, szczególnie na bazie aluminium. Poza tym glin to trzeci, zaraz za krzemem i tlenem, najpowszechniej występujący pierwiastek w skorupie ziemskiej, o którym już Juliusz Verne napisał, że posiada on białość srebra, niezniszczalność złota, wytrzymałość żelaza, topliwość miedzi i lekkość szkła.

Dlatego wybór tej tematyki pracy doktorskiej uznaję za właściwy, zarówno ze względu na jej ważność jak i aktualność. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera nie tylko elementy nowości naukowej ale i oryginalności. W pracy przeprowadzono również obliczenia wielkości termodynamicznych i ich weryfikację w celu otrzymania struktury amorficznej.

2. Opinia merytoryczna

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak ma klasyczną formę pracy doktorskiej, z tradycyjnym podziałem na następujące rozdziały: 1. Wstęp; 2. Przegląd piśmiennictwa; 3. Część badawcza; 4. Wnioski. Pracę uzupełnia wykaz Symboli i oznaczenia; Literatura; Streszczenie w języku polskim i angielskim a także Wykaz dorobku Doktorantki.

Zwraca uwagę dość duża objętość pracy: 151 stron tekstu oraz dodatkowe 24 strony spisu literatury (287 pozycji) i 4 strony streszczeń. Układ pracy jest właściwy, tj. stosunek części literaturowej: 62 strony, do części badawczej: 89 stron.

Część dotycząca przeglądu literatury jest bardzo dobrze napisana, tj. poprawnym językiem, w sposób klarowny i jednocześnie wyczerpujący, przedstawiający omawiane zagadnienia, poczynając od charakterystyki amorficznych, nanokrystalicznych i kwazikrystalicznych stopów aluminium, poprzez parametry termodynamiczne służące jako

narzędzie projektowania nowoczesnych stopów aluminium. Bardzo wysoko oceniam, nie często stosowane przez Doktorantów, krytyczne Podsumowanie przeglądu literatury, które świadczy o dojrzałości naukowej Doktorantki i posiadanej świadomości celu dokonywania przeglądu opublikowanych prac związanych z tematem pracy, a także doskonałym rozeznaniu w zakresie opublikowanych prac. Przegląd ten według mnie jest kompletny, obejmuje 287 pozycji, w których zawarte są także prace z ostatnich lat.

Uważam, że mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak właściwie i poprawnie opisała zagadnienia składające się na przegląd literatury, stosowała poprawne słownictwo a użyty język powoduje, że tekst jest zrozumiały. **Dlatego uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak, wykraczającą poza dyscyplinę w której ubiega się o nadanie stopnia, tj. inżynierię materiałową.**

Na podkreślenie zasługuje także fakt, że w przeglądzie literatury dotyczącym tematu pracy, Doktorantka omawia także 10 własnych prac. Są to co prawda prace wieloautorskie ale w 4 z nich jest pierwszym autorem co pozwala domniemywać Jej wiodącą rolę w powstaniu tych publikacji (szkoda, że nie ma załączonych oświadczeń współautorów o wkładzie pracy w ich powstanie). Dziwi mnie też sposób cytowania tych prac, których Doktorantka jest współautorką, to znaczy omawianie ich tak, jakby były napisane przez innych autorów, nigdy nie pisanie o nich w pierwszej osobie (liczby mnogiej czy pojedynczej). Oczywiście nie jest to zarzut a tylko spostrzeżenie recenzenta, który preferuje inny (co nie znaczy lepszy) sposób cytowania własnych prac.

Rysunki są przejrzyste, schematy sporządzane na podstawie kilku prac ułatwiają porównywanie danych. Każdy rysunek i tabela zawierają odwołanie do pracy z której pochodzą.

Część badawcza rozpoczyna się sformułowaniem tezy badawczej, w której Doktorantka mówi, że: „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”. Teza według mnie została właściwie postawiona, zawiera element nowości. Na jej podstawie zostało sformułowanych 6 szczegółowych celów badawczych, które pierwotnie chciałem tylko omówić skrótowo, jednakże po zastanowieniu stwierdzam, że moje omówienie mogłoby je spłyć i nie oddać odpowiednio ogromnego zakresu badań wymaganych do ich realizacji z jednej strony,

a z drugiej są doskonałym dowodem na dużą dojrzałość naukową Doktorantki, wspieraną na pewno w tym zakresie przez Promotora, dlatego przytaczam je dosłownie, tak jak zostały sformułowane przez Doktorantkę:

1. Weryfikacja obliczeń parametrów termodynamicznych związanych z minimalizacją entalpii i energii swobodnej Gibbsa oraz maksymalizacją entropii w projektowaniu stopów czteroskładnikowych Al-Ni-Fe-Y o strukturze amorficznej.
2. Wybór składów chemicznych stopów trójskładnikowych Al-(Cr,Cu,Zr,Ni)-Fe w celu zdefiniowania, które parametry termodynamiczne należy stosować jako kryterium optymalizacji w projektowaniu stopów o złożonej strukturze faz międzymetalicznych.
3. Określenie minimalnych i maksymalnych wartości parametrów wskazujących na formowanie struktury amorficznej, nanokrystalicznej i złożonych faz międzymetalicznych.
4. Wytworzenie stopów do badań z zastosowaniem technologii szybkiego krzepnięcia ze stanu ciekłego (odlewanie wysokociśnieniowego do formy miedzianej oraz metody melt-spinning) w celu przeprowadzenia analizy wpływu szybkości chłodzenia na strukturę.
5. Przeprowadzenie badań struktury i własności stopów Al-(Cr,Cu,Zr,Ni)-Fe w celu identyfikacji faz o złożonej strukturze faz międzymetalicznych oraz oceny ich wpływu na własności fizykochemiczne.
6. Przeprowadzenie badań struktury stopów Al-Ni-Fe-Y o strukturze amorficznej i nanokrystalicznej w celu określenia wpływu składu chemicznego na zdolność do zeszklenia. Analiza parametrów elektrochemicznych do oceny odporności na korozję stopów o strukturze amorficznej i nanokrystalicznej.

W tym miejscu chciałbym jeszcze zwrócić uwagę na ogromną dbałość Doktorantki o jasność i klarowność przekazu, czego dowodem mogą być prezentowane schematy, jak na przykład schemat założeń ideowych postawionych przed realizacją prac badawczych (Rys. 23) i schemat przeprowadzonych prac badawczych (Rys. 25).

Część badawcza została podzielona na trzy części dotyczące badań (i) struktury i własności stopów $Al_{65}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cu,Zr,Cr,Ni)_{24}Fe_5$ (wytwarzanych poprzez odlewanie wysokociśnieniowe do form miedzianych HPDC, w postaci płytek o wymiarach 30x10x1 mm), (ii) struktury i odporności korozyjnej stopów $Al_{79}Ni_5Fe_5Y_{11}$, $Al_{79}Ni_5Fe_{11}Y_5$, $Al_{79}Ni_{11}Fe_5Y_5$ i $Al_{79}Ni_7Fe_7Y_7$ (wytwarzanych poprzez melt-spinning MS, w postaci taśm o grubości 30 μm) oraz (iii) weryfikacji parametrów termodynamicznych.

Pracę tę wyróżnia ogromna ilość uzupełniających się i w przemyślany sposób zaprojektowanych badań. To w pełni uzasadnia znaczną objętość pracy, ponieważ omówienie wyników poszczególnych badań zostało szczegółowo przedstawione i przedyskutowane. Dla potwierdzenia moich słów wymienię tylko zastosowane przez mgr inż. Katarzynę Młynarek-Żak metody badawcze: badania struktury przeprowadzono z zastosowaniem dyfrakcji

rentgenowskiej, dyfrakcji neutronów, mikroskopii świetlnej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii Mössbauera; mechanizmy krystalizacji zostały opisane na podstawie skaningowej kalorymetrii różnicowej; w celu weryfikacji wpływu złożonych faz międzymetalicznych, przeprowadzono badania wybranych własności magnetycznych, elektrochemicznych oraz mechanicznych dla stopów $\text{Al}_{65}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz $\text{Al}_{71}(\text{Cu,Zr,Cr,Ni})_{24}\text{Fe}_5$; badania odporności korozyjnej metodą potencjodynamiczną przeprowadzono również dla stopów $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_{11}\text{Y}_5$, $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ i $\text{Al}_{79}\text{Ni}_7\text{Fe}_7\text{Y}_7$. Należy podkreślić, że badania z zastosowaniem dyfrakcji neutronów Doktorantka przeprowadziła w Budapesztańskim Centrum Neutronów w czasie odbytego dwukrotnie czasu pomiarowego w tym Centrum.

To stosowanie komplementarnych metod badawczych świadczy o dużej sprawności eksperymentatorskiej mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak i właściwym przygotowaniu do prowadzenia badań. **Dlatego uważam, że mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak wykazała w rozprawie doktorskiej posiadaną umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.**

W mojej ocenie do ważnych i nowych wyników badań zawartych w pracy mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak, mieszczących się w ramach dyscypliny inżynieria materiałowa, należy zaliczyć przede wszystkim:

- zidentyfikowanie fazy kwazikrystalicznej dla stopu w postaci wlewka i płytek $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ oraz płytek odlewanych wysokociśnieniowo do form miedzianych $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$. Ponadto, dla stopów Al-Cr-Fe wykazanie obecności fazy międzymetalicznej $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{27}\text{Fe}_8$ o złożonej strukturze;
- istotne znaczenie dla uzyskania amorfizacji w stopach Al-Ni-Fe-Y ma temperatura odlewania: strukturę amorficzną uzyskano dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_5\text{Fe}_5\text{Y}_{11}$ odlewane go z temperatury 1400°C oraz dla stopu $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{11}\text{Fe}_5\text{Y}_5$ odlewane go z temperatury 1200°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;
- na podstawie badań z zastosowaniem spektroskopii Mössbauera określono, że wszystkie badane stopy charakteryzowały się własnościami paramagnetycznymi;
- stwierdzono pozytywny wpływ faz o złożonej strukturze na odporność korozyjną, ze względu na większy opór polaryzacyjny i mniejszą gęstość prądu korozyjnego dla stopów $\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_5$ wytworzonych w postaci płytek zawierających fazy kwazikrystaliczne;

- udowodniono, pozytywny wpływ struktury amorficznej w stopach Al-TMs-REEs na odporność korozyjną w porównaniu do stopów o strukturze krystalicznej i nanokrystalicznej;
- spośród stopów $Al_{65}(Cr,Zr,Cu,Ni)_{20}Fe_{15}$ oraz $Al_{71}(Cr,Zr,Cu,Ni)_{24}Fe_5$, największą średnią twardością charakteryzowały się stopy z dodatkiem chromu oraz niklu, natomiast najmniejszą z cyrkonem oraz miedzią;
- na podstawie obliczeń termodynamicznych dla stopów Al-TMs, ustalono tendencję formowania faz o złożonej strukturze dla wartości energii swobodnej Gibbsa mieszania oraz formowania struktury amorficznej skierowanych w stronę wartości dodatnich. Dla stopów Al-Ni-Fe-Y o największych wartościach entropii niedopasowania wraz z ujemną entalpią stwierdzono możliwość występowania struktury amorficznej przy zastosowaniu odpowiednich parametrów technologicznych tj. temperatury odlewania w metodzie melt-spinning. Ponadto, określono, że istnieje szeroki zakres entalpii mieszania, dla których można uzyskać strukturę amorficzną.

Dlatego uważam, że wyniki otrzymane przez mgr inż. Katarzynę Młynarek-Żak i zaprezentowane w recenzowanej pracy doktorskiej sprawiają, że rozprawa ta stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Tak więc z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak osiągnęła zamierzony cel pracy doktorskiej i wykazała dojrzałość, dociekliwość i kompetencję przy jego realizacji i właściwej interpretacji otrzymanych wyników.

3. Uwagi do pracy

Jeszcze raz pragnę podkreślić, że moja ogólna ocena recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak jest bardzo wysoka, co sądzę powinno być widoczne w tym co dotychczas napisałem. W pracy nie znalazłam zdań, które budziłyby moje jakiegokolwiek merytoryczne wątpliwości. Jednakże z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na pewne zagadnienia i prosić Doktorantkę o ustosunkowanie się do nich w dyskusji w trakcie obrony, traktując je bardziej jako element nawiązania dyskusji naukowej, a nie formułowania zastrzeżeń:

1. Czym kierowała się Doktorantka wybierając takie a nie inne składy chemiczne badanych materiałów? W tytule podrozdziału 3.3 (str. 65) Doktorantka podaje: „Wybór składów chemicznych stopów do badań w oparciu o analizę termodynamiczną (...)”, a w tekście tego

podrozdziału pisze, że „udziały atomowe zostały dobrane na podstawie wyników badań dla stopu $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ opisanych w publikacji [135]”. Proszę o rozwinięcie tego zdania jak również o wyjaśnienie doboru materiału w przypadku pozostałych składów.

2. Doktorantka w rozdziale 4. zatytułowanym Wnioski sformułowała ich 8, a przynajmniej tak je nazywa. Dla mnie wniosek o numerze 4 jest raczej stwierdzeniem a nie wnioskiem. Dlaczego największą średnią twardością charakteryzowały się stopy z dodatkiem chromu oraz niklu a najmniejszą z cyrkonem oraz miedzią?

3. W języku polskim występują dwa słowa na określenie, wydawałoby się, tego samego: glin i aluminium. Czy można te słowa traktować wymiennie? Choć w języku angielskim i chyba w przeważającej ilości języków świata oba polskie terminy mają ten sam odpowiednik, to w języku polskim różnica jest może nieznaczna, ale istotna. Proszę o wyjaśnienie tej różnicy.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Opiniowaną rozprawę doktorską oceniam bardzo wysoko. Autorka pracy podjęła współczesny i aktualny temat badawczy oraz wykazała się dobrą orientacją w przedmiocie badań, a także dużym stopniem samodzielności naukowej i inwencji badawczej. Praca doktorska jest dowodem na to, że mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak potrafi zaplanować i zrealizować badania naukowe przy wykorzystaniu dobrze dobranych metod badawczych. Praca ta przedstawia odpowiedni poziom naukowy i zawiera szereg nowych wartościowych rezultatów. Stwierdzam przy tym, że cel pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak został osiągnięty, a do jego realizacji użyto właściwych metod badań doświadczalnych, co zostało odpowiednio udokumentowane.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowana praca mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak zatytułowana: „Projektowanie składu chemicznego stopów aluminium o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej i kwazikrystalicznej w oparciu o obliczenia termodynamiczne” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w stosownych przepisach w dyscyplinie inżynieria materiałowa, wobec czego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak do publicznej dyskusji nad Jej

rozprawą doktorską przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Dodatkowo, uwzględniając pozytywne prace doktorskiej mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak, które starałem się uwypuklić w swej recenzji, wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej w Gliwicach o wyróżnienie pracy.

W szczególności uważam, że praca zasługuje na wyróżnienie ponieważ Doktorantka w sposób kompletny podeszła do realizacji celu badań. Na podkreślenie zasługuje także fakt, że Doktorantka nie tylko potrafiła zaplanować i zrealizować badania wykorzystując uzupełniające się metody badawcze, ale również przeprowadziła weryfikację parametrów termodynamicznych. Stwierdzam, że praca reprezentuje wysoki poziom naukowy. Mgr inż. Katarzyna Młynarek-Żak wykazała się nie tylko dużą wiedzą w zakresie inżynierii materiałowej, ale także termodynamiki. Nie bez znaczenia jest również jasność przekazu prezentowanych wyników, poprawny język i wzorowa szata graficzna pracy oraz bardzo dokładna korekta.

W uzasadnieniu mojego wniosku podaję, że na ogólną bardzo pozytywną ocenę opiniowanej pracy mgr inż. Katarzyny Młynarek-Żak składają się następujące elementy wyróżniające ją spośród innych prac doktorskich, a w szczególności:

- Autorka, realizując postawioną tezę dowiodła dużej samodzielności naukowej, inwencji badawczej i sprawności eksperymentatorskiej;
- praca zawiera bardzo bogate i różnorodne wyniki eksperymentalne, znacznie przekraczające standardy przyjęte dla rozpraw doktorskich, jako rezultat komplementarnych, dobrze zaplanowanych badań;
- wysoki poziom naukowy i edytorski przedstawionego opracowania, przy zachowaniu rzetelności i obiektywności w przedstawieniu otrzymanych wyników.



Częstochowa, dnia 3 czerwca 2023 r.