

Kraków, 6.08.2014

Dr hab. inż. Beata Dubieł
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr Katarzyny Stan-Głowińskiej**

pod tytułem

„Preparation and characterization of Al-Mn-Fe base alloys strengthened with quasicrystalline particles”

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie

Pismo nr IMIM/DP/1611/2014 z dnia 9.06.2014

Charakterystyka rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Katarzyny Stan-Głowińskiej podejmuje problem projektowania składu chemicznego oraz kształtowania mikrostruktury i właściwości nowych stopów aluminium z metalami przejściowymi umacnianych wydzieleniami cząstek faz kwazikrystalicznych. Połączenie miękkiej i plastycznej osnowy z drobnymi wydzieleniami twardych cząstek kwazikrystalicznych umożliwia otrzymanie wyjątkowo wysokiej wytrzymałości powyżej 1000 MPa. Temat pracy jest bardzo aktualny, ponieważ uzyskanie nowych stopów aluminium o bardzo dużej wytrzymałości względnej stwarza możliwość ich zastosowania jako materiałów konstrukcyjnych dla lotnictwa i przemysłu samochodowego.

Ze względu na swoje unikalne właściwości, fazy kwazikrystaliczne są bardzo atrakcyjnym składnikiem strukturalnym materiałów konstrukcyjnych. Dodatek faz kwazikrystalicznych może doprowadzić do uzyskania nowych materiałów, o nie spotykanej dotychczas kombinacji właściwości. Badania stopów aluminium z metalami przejściowymi umocnionych wydzieleniami faz kwazikrystalicznych prowadzone są od lat 90. XX w. różnych ośrodkach naukowych i dotyczą głównie stopów trójskładnikowych i czteroskładnikowych na bazie układów Al-Fe i Al-Cr. Stopy te, wytwarzane metodą szybkiej krystalizacji na wirującym walcu, wykazują wysoką wytrzymałość w temperaturze pokojowej. Zwłaszcza interesujące są wyniki prac Inoue i współautorów, którzy uzyskali stopy z układu Al-Mn-Fe umacniane wydzieleniami kwazikrystalicznymi o wytrzymałości na rozciąganie 1250 MPa. Są to bardzo obiecujące wyniki, biorąc pod uwagę fakt, że komercyjne stopy aluminium mają wytrzymałość na rozciąganie najwyżej 600 MPa. Istotnym problemem ograniczającym praktyczne

zastosowanie tych stopów jest spadek wytrzymałości wraz ze wzrostem temperatury, wynikający z niestabilności faz kwazikrystalicznych.

Jak wynika z doniesień literaturowych, prowadzone do tej pory badania nad poprawą stabilności faz kwazikrystalicznych koncentrują się głównie na wprowadzaniu różnych dodatków stopowych. Z tego względu podjęta przez Doktorantkę próba poszerzenia zakresu stabilności termicznej fazy kwazikrystalicznej w stopach z układu Al-Mn-Fe poprzez wprowadzenie dodatków z grupy metali przejściowych o niskim współczynniku dyfuzji w aluminium jest uzasadniona i oceniam jako celowe przeprowadzenie badań nad tym interesującym i aktualnym problemem naukowym.

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Głowińskiej-Stan składa się z sześciu rozdziałów.

Rozdział pierwszy zawiera wprowadzenie do tematu oraz przegląd literatury przedmiotu rozprawy, opracowany w oparciu o 102 publikacje. W podrozdziale 1.1 Autorka omawia rozwój nowoczesnych stopów aluminium, strukturę, właściwości i zastosowanie kwazikryształów oraz zagadnienia dotyczące mikrostruktury i właściwości stopów aluminium umacnianych wydzieleniami faz kwazikrystalicznych. Doktorantka przedstawia krótki zarys najnowszych osiągnięć w rozwoju stopów aluminium, przytaczając dane dotyczące wytwarzania, właściwości i zastosowania stopów nanokrystalicznych, amorficznych, kwazikrystalicznych i kompozytów na osnowie aluminium. Szczególną uwagę poświęca stopom szybko krystalizowanym, stanowiącym materiał do badań w pracy doktorskiej. Przytacza wybrane przykłady z literatury naukowej świadczące o możliwościach polepszenia właściwości stopów aluminium uzyskanych poprzez szybkie chłodzenie. Zwraca również uwagę na rolę pierwiastków przejściowych, które potencjalnie mogą utworzyć wydzielenia o wysokiej stabilności termicznej, gdyż mają znacznie mniejsze współczynniki dyfuzji w aluminium. Jako szczególnie interesujące wymienia rezultaty prac Inoue i wsp. oraz Watanabe i wsp., którzy poprzez wprowadzenie do osnowy aluminium manganu, chromu, żelaza i wanadu w warunkach szybkiej krystalizacji uzyskali efekt umocnienia nanometrycznymi wydzieleniami faz kwazikrystalicznych. Wytrzymałość na rozciąganie tych stopów przekracza 1000 MPa. Dane te, zaczerpnięte z literatury pochodzącej z lat 90. XX w. i pierwszej dekady XXI w. świadczą o tym, że podjęta w pracy doktorskiej tematyka jest bardzo aktualna i wymaga przeprowadzenia systematycznych badań nad doбором odpowiedniego składu chemicznego i fazowego nowych wysokowytrzymałych stopów aluminium otrzymywanych metodą szybkiej krystalizacji na wirującym walcu.

Podrozdział 1.2 zawiera przegląd informacji na temat odkrycia kwazikryształów, ich struktury, sposobów klasyfikowania oraz właściwości mechanicznych i fizycznych, opracowany w oparciu o dane literaturowe zaczerpnięte głównie z prac zagranicznych autorów, opublikowanych na przestrzeni ostatnich trzydziestu lat. Autorka przytacza również przykłady komercyjnego zastosowania kwazikryształów na nieprzywieralne powłoki na patelni i na narzędzia chirurgiczne. Powłoki te

wykazują wyjątkową kombinację właściwości - wysoką twardość i odporność na ścieranie, mały współczynnik tarcia i niską zwilżalność.

W podrozdziale 1.3 przedstawiono charakterystykę stopów aluminium zawierających wydzielenia metastabilnych faz kwazikrystalicznych. Omówiono różne typy mikrostruktury tych stopów i ich właściwości mechaniczne w oparciu o liczne przykłady zaczerpnięte z publikacji w renomowanych czasopiśmie. Jak wynika z przeprowadzonego przeglądu literatury, najczęściej występującą fazą kwazikrystaliczną w szybko krystalizowanych stopach aluminium jest faza ikozaedryczna. Najsilniejsze umocnienie tą fazą uzyskuje się w stopach o składzie chemicznym opartym na układach Al-Mn i Al-Cr. Jednak istotnym problemem tych materiałów jest niska stabilność termiczna fazy ikozaedrycznej. Przemiana metastabilnej fazy kwazikrystalicznej w stabilną odmianę krystaliczną prowadzi do znacznego obniżenia wytrzymałości i zwiększenia kruchości. Podsumowując tę część przeglądu literatury Autorka stwierdziła, że sposób poprawy stabilności fazy kwazikrystalicznej zaproponowany przez Ohashi i Galano, polegający na dodaniu niewielkiej ilości metali przejściowych, może zostać wykorzystany do wytworzenia próbek masywnych. Przytaczając wyniki prac Inoue i wsp. z Tohoku University w Japonii Doktorantka omówiła korzyści wynikające z przetworzenia szybko krystalizowanych taśm w próbki masywne poprzez ich rozdrobnienie do postaci proszku, a następnie zagęszczanie poprzez prasowanie w temperaturze poniżej temperatury przemiany fazy kwazikrystalicznej. Na uwagę zasługuje zwłaszcza możliwość uzyskania tą metodą stopów o wysokiej wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze 300 °C, nawet dziesięciokrotnie większej niż w przypadku konwencjonalnych stopów aluminium umacnianych wydzieleniowo.

W Rozdziale 2 Doktorantka sformułowała następującą tezę pracy:

„Thermal stability of quasicrystalline phase in the melt-spun Al-Mn-Fe based alloys increases with addition of alloying elements from the group of transition metals characterized by low diffusion coefficient in aluminium”

Dla udowodnienia postawionej tezy Doktorantka sformułowała następujące cele pracy:

1. Wytworzenie nowych stopów wieloskładnikowych z układu Al-Mn-Fe zawierających wydzielenia faz kwazikrystalicznych metodą szybkiej krystalizacji.
2. Charakterystyka mikrostruktury i właściwości otrzymanych stopów.
3. Określenie wpływu dodatków metali przejściowych na stabilność termiczną umacniającej fazy kwazikrystalicznej oraz właściwości mechanicznych nowych stopów w stanie po szybkiej krystalizacji i po wyżarzaniu.

Zaplanowane cele pracy, ukierunkowane na wytworzenie i scharakteryzowanie nowych stopów, są w pełni uzasadnione.

W rozdziale 3 przedstawiono materiał i metody badań, a rozdziały 4 i 5 obejmują badania własne, podsumowanie wyników i wnioski. W oparciu o przegląd literatury jako materiał do badań Doktorantka wybrała stopy z układu Al-Mn-Fe. Materiałem wyjściowym był stop $Al_{91}Mn_7Fe_2$. Część eksperymentalna pracy obejmowała wykonanie stopów modelowych, uzyskanie z nich szybko krystalizowanych taśm, rozdrobnienie i zagęszczenie wybranych taśm w celu zachowania mikrostruktury nierównowagowej w próbkach masywnych oraz wszechstronną analizę mikrostruktury, właściwości mechanicznych i stabilności termicznej badanych materiałów.

Sporządzono odlewy dwunastu stopów modelowych z układu Al-Mn-Fe. Wykonano wyjściowy stop trójskładnikowy $Al_{91}Mn_7Fe_2$ oraz dziesięć stopów czteroskładnikowych i jeden pięcioskładnikowy, w których zastąpiono 1% Mn lub Fe dodatkami Zr, Hf, Nb, Cr, Ti, Mo, W i V. Z tak przygotowanych stopów wykonano taśmy o grubości 20 – 60 μm metodą szybkiej krystalizacji na wirującym walcu. Wybrana metoda krystalizacji umożliwiła otrzymanie nierównowagowej mikrostruktury zawierającej wydzielenia faz kwazikrystalicznych. Uzyskane materiały poddano badaniom mikrostruktury metodami dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Właściwości mechaniczne określono poprzez analizę termomechaniczną i badania mikrotwardości. Zbadano także stabilność termiczną metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Równoległe z opisem otrzymanych wyników Doktorantka przeprowadziła dyskusję wyników badań. Autorka porównała wyniki własnych prac eksperymentalnych z danymi przedstawionymi w literaturze. Wyniki przeprowadzonych badań umożliwiły ustalenie wpływu poszczególnych dodatków stopowych na kształt i wielkość cząstek fazy kwazikrystalicznej, ich rozmieszczenie i udział objętościowy w stopie oraz temperaturę przemiany w fazę krystaliczną i właściwości mechaniczne. W oparciu o rezultaty badań szybko krystalizowanych taśm wytypowano molibden i cyrkon jako najbardziej efektywne dodatki stopowe pod względem poprawy stabilności fazy kwazikrystalicznej i właściwości mechanicznych. Na tej podstawie wykonano próbki masywne poprzez prasowanie na gorąco rozdrobnionych taśm $Al_{91}Mn_7Fe_2$ i $Al_{91}Mn_6Fe_2Mo$. Autorka wykazała, że próbki masywne zachowują mikrostrukturę zbliżoną do mikrostruktury wyjściowej po szybkiej krystalizacji, a także posiadają bardzo korzystne właściwości mechaniczne, o czym świadczy wytrzymałość na ściskanie powyżej 1000 MPa.

W podsumowaniu i wnioskach Doktorantka przedstawiła najważniejsze rezultaty pracy. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdziła, że dodatek pierwiastków stopowych o niskim współczynniku dyfuzji w aluminium umożliwia poprawę stabilności termicznej fazy kwazikrystalicznej w szybko krystalizowanych stopach z układu Al-Mn-Fe. Stanowi to podstawę do wytwarzania z tych stopów próbek masywnych o bardzo korzystnych właściwościach mechanicznych.

Rozdział 6 rozprawy stanowi Bibliografia podana w układzie alfabetycznym. W końcowej części pracy Doktorantka zamieściła listę publikacji własnych z zakresu objętego tematem rozprawy oraz streszczenie w języku polskim.

Ocena Rozprawy

Tematyka rozprawy doktorskiej jest aktualna i wnosi cenne nowe informacje, nie udokumentowane dotychczas w literaturze przedmiotu. Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Cechuje ją poprawna i komunikatywna forma językowa oraz staranna edycja. Układ treści jest logiczny, a materiał ilustracyjny dobrze dokumentuje przedstawiane zagadnienia.

Część literaturowa przedstawia aktualny stan wiedzy w zakresie objętym tematem rozprawy. Sporządzone przez Doktorantkę opracowanie oparte jest wyłącznie o obcojęzyczne publikacje naukowe. Dobór pozycji literatury jest poprawny i pokrywa dyskutowane zagadnienia. Szkoda jednak, że w studium literatury przedmiotu Doktorantka nie wykorzystwała prac powstałych w polskich ośrodkach zajmujących się tematyką kwazikryształów, zwłaszcza w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach i w Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie. Bibliografia zestawiona w układzie alfabetycznym, a nie według kolejności pojawiania się w tekście, znacznie ułatwia lekturę rozprawy.

Bardzo obszerny program badań został dobrze zaplanowany i doprowadził do osiągnięcia zamierzonego celu pracy. Do wytworzenia i scharakteryzowania badanych materiałów Doktorantka wykorzystwała wiele technik badawczych, w tym dyfrakcję rentgenowską, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, analizę termomechaniczną, badania mikrotwardości i skaningową kalorymetrię różnicową.

Opracowanie wyników badań własnych umożliwiło ocenę wpływu pierwiastków stopowych o niskim współczynniku dyfuzji w aluminium na stabilność termiczną fazy kwazikrystalicznej i właściwości mechaniczne stopów z układu Al-Mn-Fe. Osiągnięcia Autorki rozprawy, świadczące o zrealizowaniu zamierzonych celów pracy, oceniam bardzo wysoko. Rozwiązane w rozprawie problemy badawcze uzupełniają dotychczasowy stan wiedzy na temat stopów aluminium umacnianych wydzieleniami faz kwazikrystalicznych.

Za szczególnie wartościowe osiągnięcie pracy uważam uzyskanie stopów w postaci próbek masywnych, charakteryzujących się zbliżoną mikrostrukturą i właściwościami do szybko krystalizowanych taśm z wydzieleniami fazy kwazikrystalicznej o podwyższonej stabilności termicznej. Świadczy to o możliwości dalszego rozwoju tych materiałów w kierunku dopracowania metod otrzymywania próbek masywnych o większej objętości. Na uznanie zasługuje wysoka jakość mikrofotografii wykonanych za pomocą SEM i TEM oraz map rozmieszczenia pierwiastków sporządzonych metodą EDS, ilustrujących wydzielenia występujące w badanych stopach. Świadczy to

o bardzo dobrym dobraniu metod preparatyki próbek oraz umiejętnościach wykorzystania różnych technik mikroskopii elektronowej, co umożliwiło uzyskanie znakomitej jakości mikrofotografii i dyfraktogramów. Szkoda, że zamieszczone w rozprawie zdjęcia są bardzo małych rozmiarów, co utrudnia czytelnikowi ich analizę.

W krytycznej ocenie przedstawionych w rozprawie wyników badań nasuwają się następujące uwagi:

- W przeglądzie literatury na str. 11 podano przykład zastosowania kwazikryształów na powłoki „merging steel for surgery tools”. Jaką stal określa się taką nazwą?
- W opisie metod badawczych na str. 33 podano, że analizę składu chemicznego wykonano za pomocą SEM i TEM, nie dodając istotnej informacji, że mikroskopy były wyposażone w mikroanalizatory EDS.
- Niezrozumiałe jest sformułowanie na str. 34 „to index single electron diffraction pattern”.
- Na dyfraktogramach nie podano skali w sieci odwrotnej, co w połączeniu z niewielkim rozmiarem zdjęć sprawia, że ich analiza jest w znacznym stopniu utrudniona.
- W rozprawie brakuje informacji na temat sposobu kalibracji dyfraktogramów elektronowych oraz odnośnika do źródeł, z których zaczerpnięto dane krystalograficzne faz wykorzystane przy rozwiązywaniu dyfraktogramów.
- Autorka nie podaje z jaką dokładnością oszacowano stałą sieci kwazikrystalicznej dla fazy ikozaedrycznej (str. 47).
- Analizę składu chemicznego faz (tabele 3.2, 4.2, 4.4) wykonano metodą EDS w SEM i TEM. W tabelach podano wartości średnie i odchylenie od tych wartości. Czy jest to odchylenie standardowe? Które piki poszczególnych pierwiastków wybrano do mikroanalizy ilościowej?
- W opisie metod badań TEM (str. 36) podano cztery, a nie trzy techniki, przy czym użyto błędnej nazwy „selected aperture” zamiast „selective aperture”, „scanning mode” zamiast „scanning-transmission mode”, natomiast przy „high resolution imaging” podano w nawiasie „observation of columns of atoms”. Brakuje informacji jaki to jest typ kontrastu.
- Na str. 57 na podstawie mapy STEM-EDS ilustrującej rozkład hafnu stwierdzono, że „only small amount of this element was detected in the i-phase”. Mapa na Rys. 4.27 b przedstawia zbyt małą ilość zliczeń, by można było na jej podstawie określić, czy wydzielenia zawierają Hf, czy obserwowane nieliczne punkty nie pochodzą od szumu. W tym przypadku lepszym dowodem na zawartość Hf w wydzieleniach byłoby zamieszczenie rozkładu liniowego SEM-EDS.
- W rozprawie występują nieliczne usterki redakcyjne, błędy językowe i błędy typowe dla edycji komputerowej:
 - str. 4 „research (...) are focused”

- str. 5 „mixture (...) have higher values”
- str. 38 “compression tests”
- str. 39 “analysis taken form grey elongated particles”
- str. 41 “ribbon forming during the melt”
- str. 46 “image from one of the quasicrystalline particle”
- str. 57 “changes (...) was studied”
- str. 77 w opisie Figure 4.59 brak odniesienia do rysunku c)
- str. 95 „przeprowadzenie charakterystyki struktury” zamiast „mikrostruktury”

Wniosek końcowy

W podsumowaniu oceny rozprawy stwierdzam, że dotyczy ona aktualnego problemu naukowego z zakresu inżynierii materiałowej. Praca zawiera opracowany syntetycznie i w sposób krytyczny przegląd literatury oraz bardzo dobrze udokumentowane wyniki badań własnych. Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Stan – Głowińskiej stanowi samodzielne opracowanie naukowe rozwiązujące problem postawiony w temacie pracy. Nieliczne uwagi krytyczne nie zmieniają mojej pozytywnej wysokiej oceny rozprawy. Doktorantka wykazała umiejętność sprawnego posługiwania się nowoczesnymi technikami badawczymi oraz wykorzystania zdobytej wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej w opracowaniu wyników badań. Dodatkowo należy podkreślić dorobek publikacyjny Doktorantki, która opublikowała 7 prac z zakresu tematyki rozprawy. Przypuszczam, że powstaną jeszcze kolejne publikacje z tego zakresu.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Stan – Głowińskiej spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (*D.U. RP nr 65 z 16 kwietnia 2003 z późniejszymi uzupełnieniami i zmianami*), stawiane kandydatom do uzyskania stopnia naukowego doktora. Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Stan-Głowińskiej do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

