



AGH Akademia Górniczo - Hutnicza  
im. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Metali I Informatyki Przemysłowej  
Dr hab. inż. Agnieszka Kopia

Tel. +48 012 617 2552, +48 012 617 2914; e-mail: kopia@agh.edu.pl

Kraków 05.02.2016

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Agaty Kukuły-Kurzyniec pt. *"Wytwarzanie i charakteryzacja amorficzno-nanokrystalicznych kompozytów na osnowie Al i jego stopów"*

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

Rozwój materiałów, a w szczególności materiałów kompozytowych na osnowie aluminium spowodowane jest uzyskiwaniem dużo lepszych właściwości, przy jednoczesnym zachowaniu niskiej masy materiałów kompozytowych w porównaniu do dotychczas stosowanych stopów na bazie aluminium. Pierwsze kompozyty na bazie aluminium były przedmiotem badań E. Schmidta w 1942 r., a dotyczyły wpływu zawartości  $Al_2O_3$  na prasowanie kompozytu  $Al/Al_2O_3$ . Takie kompozyty są do dzisiejszego dnia stosowane nie tylko w przemyśle militarnym i kosmicznym ale także w transportowym i w produkcji sprzętu sportowego. Dalszy postęp badań to wykorzystanie w stopach aluminium fazy zbrojącej w postaci włókien, grafitu czy też cząstek SiC. Newralgicznym punktem w tego typu kompozytach jest połączenie pomiędzy osnową a fazą zbrojącą. Brak odpowiedniego połączenia powoduje, iż miejsca te stają się punktem propagacji pęknięć, a także są miejscem wrażliwym na korozję. Dlatego poszukuje się nowych faz zbrojących do których zaliczają się cząstki metaliczne o osnowie amorficznej. Materiały metaliczne o strukturze amorficznej (szkła metaliczne) znacznie różnią się własnościami w porównaniu do swoich odpowiedników polikrystalicznych. Charakteryzują się dużą twardością, odpornością na korozję i wysokim granicznym odkształceniem sprężystym. Po raz pierwszy stan amorficzny w metalach został wykazany w badaniach stopu złota z krzemem w 1960 r. Zeszkleniu najłatwiej ulegają stopy wieloskładnikowe, w tym na bazie metalu: Fe, Co, Ni, Zr, Nb, względnie metalu szlachetnego: Au, Pd, Pt z dodatkiem niemetalu: Si, P, B do 30%. Z danych literaturowych wynika, iż niewiele jest prac dotyczących problematyki którą zajęła się doktorantka czyli

zastosowaniem materiałów amorficznych jako fazy zbrojącej w kompozytach na osnowie aluminium. Przedstawiona do recenzji praca wpisuje się więc w nurt obecnie prowadzonych badań mającym perspektywiczne praktyczne zastosowanie.

W recenzowanej pracy Autorka opracowała składy chemiczne i metody wytwarzania stopów umacnianych cząstkami o strukturze szkła na osnowie Al-Si-Ni oraz Al-Ni-Zr bez udziału metali ziem rzadkich.

Celowość podjętych badań uzasadniona jest niewielką liczbą prac w literaturze światowej dotyczącej tego zagadnienia.

Praca została napisana w tradycyjny sposób, tzn. autorka dokonała podziału na pięć części: pierwszą – dotyczącą przeglądu literatury, drugą w której przedstawiła tezę i cel pracy, trzecią – badawczą, obejmującą metodykę badań i prezentację wyników, dyskusja wyników znajduje się w części czwartej a wnioski w części piątej. Praca liczy 170 stron, dodatkowo autorka zamieściła wykaz publikacji z zakresu pracy.

### **Omówienie i ocena części teoretycznej**

Część pierwsza pracy, tzw. teoretyczna, dotyczy przeglądu literatury i stanowi jedną trzecią całej pracy. I tu nasuwa się pierwsza uwaga dotycząca braku odnośników do literatury pod niektórymi rysunkami (np. str. 20, 21, 26...). +

Po krótkim wprowadzeniu autorka dokonuje zwięzłej charakterystyki materiałów kompozytowych z uwzględnieniem ich klasyfikacji, sposobów ich wytwarzania oraz fazy umacniającej w postaci cząstek ceramicznych i materiałów amorficznych. W rozdziale drugim omówione zostały metaliczne materiały amorficzne. Autorka przedstawiła ich historię, własności, zdolności do zeszklenia oraz metody ich otrzymywania. Rozdział ten jest bardzo ważny, gdyż na podstawie przedstawionych informacji Autorka dobiera składy stopów będących w jej pracy fazą umacniającą. Do tej części nie mam uwag, jedynie powołanie się na Rysunek 2.16 jest niefortunne, gdyż rysunek ten jest nieczytelny i nie widać na nim kształtu cząstek fcc-Al.

Pomimo wskazanych niedopatrzeń, część poświęcona przeglądowi literatury oceniam bardzo wysoko.

Łącznikiem pomiędzy częścią teoretyczną i badawczą jest Część II. Autorka postawiła tezę „Możliwe jest zwiększenie zdolności do zeszklenia stopów Al z układu Al-Ni-Zr oraz Al-Si-Ni poprzez zastosowanie odpowiednich dodatków stopowych (bez udziału metali ziem rzadkich) a także zastosowanie cząstek tak uzyskanych stopów amorficznych jak też sferycznych cząstek amorficznego stopu na osnowie Cu-Zr jako faz umacniających w

kompozytach na osnowie metalicznej w postaci czystego Al lub stopów Al, które pozwoli na podwyższenie ich wytrzymałości i twardości.”, zaś celem pracy było “opracowanie składu chemicznego i metody wytwarzania stopów o strukturze amorficznej na osnowie Al-Ni-Zr oraz Al-Si-Ni (bez udziału metali ziem rzadkich) a także wytworzenie oraz charakterystyka mikrostruktury i własności mechanicznych kompozytów na osnowie czystego aluminium oraz stopów aluminium 2618A i 7475 z dodatkiem metalicznej fazy umacniającej o strukturze amorficznej.”

Teza i cel pracy dobrze ujmuje postawiony problem i jasno wynika z części pierwszej.

### **Omówienie i ocena części badawczej**

Chociaż wyniki zaprezentowanej pracy zostały już częściowo opublikowane w recenzowanych czasopismach (str. 171), to ze względu na znacznie szersze omówienie poruszanego tematu w rozprawie doktorskiej pozwolę sobie na przedstawienie własnej opinii. Część eksperymentalna zaczyna się od omówieniem materiału będącego przedmiotem badań. Są nim kompozyty na osnowie czystego aluminium i stopów, gdzie fazą umacniającą są stopy z układu Al-Ni-Zr, Al-Si-Ni oraz Cu-Zr. Zastanawia mnie wybór stopu z układu Cu-Zr? Jaki był cel zastosowania tego stopu? Gdyż nie mieści się on w temacie pracy doktorskiej. W rozdziale 3.1 autorka napisała „każdy z podanych stopów aluminium poddany był zarówno procesowi mielenia kulowego w celu amorfizacji, jak i odlewania na wirujący walec....jednakże większość stopów podlegała amorfizacji tylko jedną z podanych metod (Tabela 3)”. Z zestawienia w tabeli nr 3 wynika jednak, że nie każdy stop był wytwarzany dwoma metodami. Proszę o wyjaśnienie. Kolejne rozdziały 3.2 i 3.3 dotyczą zastosowanej osnowy i składów wytworzonych kompozytów. W rozdziale 3.4 omówione zostały metody amorfizacji stopów a następnie (rozdział 3.5) metody ich konsolidacji. Rozdział 4 poświęcony został omówieniu technik badawczych. Dobór tak wielu technik badawczych do charakteryzacji struktury budzi wielkie uznanie, gdyż wskazuje na wysoki profesjonalizm doktorantki w podejściu do problemów badawczych związanych z charakterystyką nowych materiałów. Niemniej istotne są badania dotyczące własności mechanicznych materiałów kompozytowych.

Wyniki badań przedstawione zostały w rozdziale 5 części badawczej. Prezentacje wyników autorka rozpoczyna od omówienia stopów amorficznych wytwarzanych metodą odlewania na wirujący walec. Wytypowane zostały stopy  $Al_{84}Ni_{11}Zr_5$ ,  $Al_{84}Ni_6Fe_5Zr_5$ ,  $Al_{84}Ni_6V_5Zr_5$ ,  $Al_{78}Si_{12}Ni_{10}$ ,  $Al_{75}Si_{12}Ni_8Zr_5$ ,  $Al_{73}Si_7Ni_7Cu_8Zr_5$ . W rozdziale 5.1.1 autorka omawiając wyniki badań rentgenowskich stwierdza „Dyfraktometr rentgenowski przedstawiony na rysunku 5.4 potwierdza znaczny stopień amorfizacji struktury taśmy...” Nie zgadzam się z tym

stwierdzeniem. Na wymienionym dyfraktogramie znaczą część stanowi faza krystaliczna z niewielką zawartością fazy amorficznej o czym świadczy rozmycie pików w zakresie kątowym  $2\Theta=40-60^\circ$ . Badania TEM nie potwierdzają wyników XRD, gdyż przedstawiona mikrostruktura taśmy jest całkowicie amorficzna. W takim przypadku należałoby się zastanowić z jakiej części taśmy przygotowano próbki do badań TEM przedstawionych na Rysunku 5.6. W stopach  $Al_{84}Ni_{11}Zr_5$  modyfikowanych Fe i V widać większą zawartość fazy amorficznej (Rysunek 5.13). Podjęto się także próby identyfikacji faz krystalicznych, na podstawie dyfrakcji elektronowej, występujących w stopie  $Al_{84}Ni_6V_5Zr_5$ , gdzie zidentyfikowano fazy Al,  $Al_3Ni$  oraz  $Al_5Ni_2Zr$ . Dokładna identyfikacja jest niemożliwa ponieważ refleksy punktowe od poszczególnych faz leżą blisko siebie, a więc może występować każda z faz lub tylko jedna. W rozdziale 5.1.2 omówione zostały wyniki stopów z układu Al-Si-Ni. Na wstępie Autorka napisała „, Rysunki 5.19 a i b przedstawiają niemal jednorodną strukturę wewnętrzną taśmy.....krystality o nanometrycznej wielkości...” Nie zgadzam się z tym stwierdzeniem ponieważ na rysunkach 5.19 a i b przedstawiona została mikrofotografia taśmy ponadto w jaki sposób określiła Autorka wielkość krystalitów w taśmie? W tym miejscu należałoby użyć sformułowania wydzielenia, a nie krystalit. Należy zwrócić uwagę także na odpowiednie używanie pojęć krystalit, cząstka, ziarno czy też wydzielenie, ponieważ Autorka stosuje tu pewną dowolność. Na dyfraktogramie przedstawionym na rysunku 5.20 oprócz pików pochodzących od fazy  $\alpha$ -Al widoczne są wyraźne piki przy kącie  $2\Theta \approx 22^\circ$ , od jakich faz one pochodzą? Podobnie jak w przypadku stopów z układu Al-Ni-Zr wyniki TEM nie pokrywają się z badaniami rentgenowskimi. Proszę o wyjaśnienie.

Wyniki badań stopów amorficznych wytwarzanych metodą mielenia kulowego zostały omówione w rozdziale 5.2. Autorka na podstawie uzyskanego dyfraktogramu rentgenowskiego proszków po 60 h mielenia stwierdza obecność fazy  $\alpha$ -Al,  $Al_3Ni_2$  oraz AlZr. Interpretacja jest niepoprawna. Jedyne można potwierdzić obecność fazy  $\alpha$ -Al. pozostałe piki są o bardzo małej intensywności i rozmyte. Taki kształt krzywej dyfrakcyjnej wynika ze zmiany wielkości krystalitów ale także wielkość naprężeń wprowadzonych do badanego materiału. W tym przypadku są one bardzo duże, gdyż wynikają ze specyfiki metody BM. Ponadto proces prowadzony był w młynach z kulami stalowymi, czy obserwowano przejście materiału kul (głównie Fe) do mielonego materiału?

W przypadku stopu domieszkowanego Ti przeprowadzono szczegółową charakterystykę za wyjątkiem identyfikacji fazowej. Dyfraktogramy przedstawione na Rysunku 5.40 nie zostały

opisane. Stopy amorficzne wytwarzane metodą atomizacji gazowej zostały omówione w rozdziale 5.3. Jak wynika z przeprowadzonych badań nie uzyskano struktury amorficznej stopu  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{11}\text{Zr}_5$ , mimo, iż w badaniach TEM cząstek obserwuje się obszary amorficzne.

Następnym etapem pracy było wytworzenie kompozytów (Rozdział 6). Jako fazę wzmacniającą użyto jedynie tych stopów, które wykazywały strukturę amorficzną. Taśmy otrzymane metodą odlewania na wirujący walec rozdrabniano w młynie kulowym za wyjątkiem stopu  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_6\text{V}_5\text{Zr}_5$  rozdrabnianego w młódku – dlaczego? Rozdrabnianie w młynie kulowym spowodowało w przypadku stopu  $\text{Al}_{73}\text{Si}_7\text{Ni}_7\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  wzrost ilości fazy krystalicznej. Jakie parametry procesu BM należałoby zmienić aby nie doszło do krystalizacji? W rozdziale tym Autorka dokładnie scharakteryzowała strukturę wytworzonych kompozytów oraz ich właściwości mechaniczne. Autorka nie ustrzegła się także w tym rozdziale drobnych błędów: niedokładna analiza dyfraktogramu Rysunek 6.15, na str. 130 znajduje się stwierdzenie, że proszki Al mielono do uzyskania wielkości nanometrycznych, ale tego nie zweryfikowano. Omawiając wyniki kompozytów na osnowie Al i stopu 2618A wzmacnianego cząstkami  $\text{Al}_{73}\text{Si}_7\text{Ni}_7\text{Cu}_8\text{Zr}_5$  autorka podała wartości granicy plastyczności dla kompozytów nie odnosząc się do wartości granicy plastyczności dla Al i stopu 2618A. Wartości jakie uzyskały kompozyty są nieco niższe niż sama osnowa, jak to należy tłumaczyć? W tym miejscu chciałam zaznaczyć, iż dodatkowe wprowadzenie wyników dla kompozytów z cząsteczkami ceramicznymi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wprowadza zamieszanie. Odniesienie uzyskanych wyników do kompozytów na osnowie Al ale umacnianych innymi cząstkami można było omówić w Części IV - Dyskusja Wyników.

Szczegółowo uzyskane wyniki badań zostały omówione w Części IV „Dyskusja Wyników”.

Praca kończy się Częścią V „Wnioski”, w którym autorka podsumowuje uzyskane wyniki badań, zamieszczając je w punktach. Niektóre wnioski zawierają wyniki badań, podawane są wartości twardości czy też moduł Younga, które nie są wnioskami a wynikami z przeprowadzonych badań i nie powinny się tam znaleźć.

Uzyskane wyniki uważam za bardzo interesujące i oryginalne. Dobór materiału dowodowego i ilustracyjnego jest poprawny. Do zalet pracy należy umiejętność doboru materiałów, ich selekcja do dalszych badań oraz ich kompleksowa charakterystyka struktury i własności mechanicznych

Podsumowując, uważam, że opiniowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego, jakim jest dobór metod wytwarzania stopów metalicznych o strukturze amorficznej i kompozytów z ich udziałem na osnowie Al i jego stopów.

Główną wartością pracy jest odpowiedni dobór metod wytwarzania stopów metalicznych o strukturze amorficznej oraz kompozytów na osnowie Al i jego stopów. Zastosowane metody badawcze wskazują na umiejętność doktoranta w samodzielnym prowadzeniu badań naukowych. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, iż przedstawiona do oceny rozprawa Pani Agaty Kukuły-Kurzyniec pt. *Wytwarzanie i charakteryzacja amorficzno-nanokrystalicznych kompozytów na osnowie Al i jego stopów*” spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

Agnieszka Kopia

