

Prof. zw. dr hab. inż. Tadeusz Kulik  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechniki Warszawskiej  
ul. Wołoska 141  
02-507 Warszawa

Warszawa, dn. 11.02.2016

## RECENZJA

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

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, prof. dr hab. inż. Pawła Zięby, w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu z dnia 19 listopada 2015 roku.

### **Omówienie formalne pracy**

Praca doktorska mgr inż. Agaty Kukuły-Kurzyniec jest napisana w języku polskim, liczy 171 stron i składa się z pięciu części o numeracji rzymskiej obejmujących sześć rozdziałów o numeracji arabskiej. Rozprawę otwierają spis treści, spis symboli i oznaczeń zastosowanych w pracy oraz krótkie wprowadzenie. Część pierwsza jest obszernym 42 stronicowym przeglądem literatury obejmującym dwa rozdziały. W rozdziale pierwszym doktorantka omówiła kompozyty ze szczególnym uwzględnieniem kompozytów z osnową metalową zaś w rozdziale drugim amorficzne stopy metali. Tezę, cel i zakres pracy Doktorantka przedstawiła w części drugiej rozprawy. Trzon pracy stanowi 89 stronicowa część trzecia, zatytułowana „część eksperymentalna”, obejmująca pozostałe cztery rozdziały rozprawy o numeracji od 3 do 6. W rozdziale trzecim zostały scharakteryzowane materiały będące przedmiotem badań wraz z opisem metod amorfizacji stopów metali oraz metod konsolidacji kompozytów. Wykorzystane w pracy metody badawcze zostały

omówione w rozdziale czwartym. Zasadnicza część pracy eksperymentalnej została przedstawiona w rozdziałach piątym i szóstym, przedstawiających odpowiednio, wyniki badań stopów amorficznych oraz kompozytów na osnowie aluminium i jego stopów umacnianych amorficznymi stopami metali. W części czwartej rozprawy przedstawiono dyskusję uzyskanych wyników badań. Merytoryczną część pracy kończy część piąta zawierająca osiem wniosków. Na końcu Rozprawy znajdują się spis 156. pozycji literatury oraz oddzielna lista 11. publikacji własnych dotyczących tematyki rozprawy. Większość cytowanych prac została opublikowana w ostatnim dziesięcioleciu. Publikacje własne Doktorantki zostały opublikowane w okresie od 2010 do 2015 roku. Warto zaznaczyć, że wśród jedenastu współautorskich prac własnych doktorantki aż w pięciu jest ona pierwszym autorem.

### **Tematyka rozprawy**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych charakteryzujących się niewielką gęstością i dobrymi właściwościami mechanicznymi do zastosowań w umiarkowanym zakresie temperatury. Kompozyty z osnową metali lub ich stopów znane są od dawna. Jednak fazą umacniającą jest na ogół ceramika. Podstawowymi wadami takich kompozytów są kruchość fazy umacniającej i słabe związanie cząstek ceramicznych z metaliczną osnową. Kompozyty będące przedmiotem badań Doktorantki są nowatorskie z dwóch powodów. Po pierwsze, zarówno osnowa jak i faza umacniająca jest metalem lub stopem metali. Po drugie, struktura obu faz jest daleka od stanu równowagi termodynamicznej. Struktura osnowy jest nanokrystaliczna zaś cząstek umacniających amorficzna lub amorficzno-nanokrystaliczna.

A zatem, tematyka niniejszej rozprawy dotyczy zaprojektowania i wytworzenia metodami metalurgii proszków kompozytów na osnowie aluminium i jego stopów, umacnianych cząstkami amorficznych lub amorficzno-nanokrystalicznych stopów metali. Wprawdzie pojawiły się już w literaturze światowej pierwsze doniesienia o wykorzystaniu amorficznych cząstek stopów aluminium jako fazy umacniającej w kompozytach na osnowie krystalicznego stopu aluminium to jednak opiniowana rozprawa jest oryginalna w dwóch aspektach. Po pierwsze, struktura osnowy jest w połowie badanych przypadków nanokrystaliczna a nie krystaliczna jak u innych badaczy. Po drugie, stopy amorficzne zaproponowane przez Doktorantkę nie zawierają pierwiastków ziem rzadkich, które są

drogie i łatwo utleniające się, a przez to generujące poważne problemy w procesie ich wytwarzania.

Tak oryginalne podejście do inżynierii kompozytów jest niezwykle interesujące i zdecydowanie zasługuje na przeprowadzenie systematycznych badań struktury i właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów. Dlatego uważam, że szeroko pojęta tematyka opiniowanej rozprawy wpisuje się w niezwykle aktualny obszar badań światowych zarówno z punktu widzenia poszukiwania nowoczesnych stopów konstrukcyjnych jak również z punktu widzenia wykorzystania stopów amorficznych i nanokrystalicznych.

### **Teza i zakres pracy**

W oparciu o obszerny przegląd literatury Doktorantka sformułowała dość długą, ale klarowną tezę, z której wynika, że możliwe jest zwiększenie zdolności do amorfizacji stopów aluminium z układów Al-Ni-Zr i Al-Ni-Si poprzez zastosowanie odpowiednich dodatków stopowych (bez udziału pierwiastków 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 aluminium lub jego stopów, które pozwoli na podwyższenie ich wytrzymałości i twardości.

W celu udowodnienia postawionej tezy Doktorantka zaplanowała i zrealizowała bardzo ambitny i niezwykle szeroki zakres badań własnych, które objęły:

1. opracowanie składu chemicznego nowych stopów aluminium nie zawierających pierwiastków ziem rzadkich i ich amorfizację stosując trzy metody (odlewanie na wirujący walec, atomizację gazową i wysokoenergetyczne mielenie),
2. wytworzenie kompozytów na osnowie czystego aluminium oraz jego stopów z dodatkiem metalicznej fazy umacniającej w postaci amorficznych proszków stopów aluminium i łatwo szklącego się stopu Cu-Zr-Ag-Al,
3. kompleksową charakteryzację mikrostruktury wytworzonych stopów i kompozytów, oraz
4. zbadanie podstawowych właściwości mechanicznych wytworzonych stopów i kompozytów (mikrotwardość, twardość i próba ściskania).

## Metodyka badawcza

Po dogłębnej analizie różnych układów stopowych, pod kątem potencjalnie dobrej skłonności do amorfizacji stopów na osnowie aluminium, Doktorantka wytypowała dwa układy trójskładnikowe: Al-Ni-Zr i Al-Si-Ni. Na ich podstawie wytworzyła 3 stopy trójskładnikowe oraz, wykorzystując dodatki innych pierwiastków, 4 stopy czteroskładnikowe i 1 stop pięcioskładnikowy. Wszystkie 8 stopów na osnowie aluminium Autorka rozprawy poddała próbom amorfizacji metodami odlewania na wirujący walec oraz mielenia kulowego. Ponadto, jeden z tych stopów poddała również amorfizacji metodą atomizacji gazowej. Dodatkowo, w celach porównawczych, dokonała amorfizacji metodą atomizacji gazowej łatwoszklącego się stopu  $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$ . Cztery stopy, które udało się zamorfizować jedną z trzech zastosowanych metod, zostały wykorzystane jako faza umacniająca kompozytów. Doktorantka wytworzyła i poddała dalszym badaniom 11 kompozytów wykorzystując 3 rodzaje osnowy w postaci Al (3N) oraz dwóch stopów aluminium do przeróbki plastycznej: 7475 i 2618A. Udział wagowy fazy umacniającej w wytworzonych kompozytach zmieniał się w bardzo szerokich granicach i wynosił 10% (w 4 przypadkach), 20% (w 2 kompozytach), 40% (w 2 kompozytach), 50% (w 2 przypadkach) i 67% (w jednym kompozycie). Najbardziej uniwersalnym i wielofunkcyjnym urządzeniem technologicznym okazał się wysokoenergetyczny planetarny młyn kulowy, który Doktorantka wykorzystwała do amorfizacji stopów umacniających kompozyty, do mielenia taśm amorficznych, do rozdrabniania struktury cząstek osnowy oraz do wymieszania osnowy z fazą umacniającą kompozytu. Proces konsolidacji kompozytów został przeprowadzony stosując dwie metody: jednoosiowe prasowanie w próżni pod ciśnieniem 600MPa w temperaturze 380°C oraz iskrowe spiekanie plazmowe (SPS).

Na bardzo duże uznanie zasługuje nie tylko bogactwo metod technologicznych ale również szeroki wachlarz technik badawczych zastosowanych w recenzowanej pracy. Autorka rozprawy przeprowadziła obszerne badania struktury zarówno wytworzonych stopów mających pełnić funkcję fazy umacniającej jak i gotowych kompozytów. W tym celu wykorzystwała mikroskopię świetlną, skaningową mikroskopię elektronową połączoną ze spektrometrią dyspersji promieniowania rentgenowskiego, transmisyjną mikroskopię elektronową oraz dyfrakcję promieni rentgenowskich. Przeprowadzone badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) dodatkowo potwierdziły istnienie fazy amorficznej w wytworzonych taśmach lub proszkach oraz pozwoliły na scharakteryzowanie procesu ich krystalizacji poprzez wyznaczenie temperatur

charakterystycznych. Właściwości mechaniczne osnowy i kompozytów Autorka rozprawy scharakteryzowała w oparciu o pomiar mikrotwardości, twardości i przeprowadzoną próbę ściskania. Należy ocenić, że wybór metod i ich zakres był właściwy i adekwatny do tak ambitnie i szeroko zaplanowanej pracy.

### Ocena merytoryczna pracy

Przedłożona rozprawa doktorska zasługuje na bardzo wysoką ocenę merytoryczną, zarówno w części literaturowej, w której Doktorantka wykazała się bardzo dobrą znajomością zagadnień związanych z tematyką realizowanej pracy jak i w części eksperymentalnej, w której konsekwentnie zrealizowała postawione cele i udowodniła tezę pracy.

W części literaturowej Autorka Rozprawy bardzo klarownie przedstawiła zagadnienia związane z wytwarzaniem kompozytów, zwłaszcza kompozytów z osnową metalową a także problematykę procesu zeszklenia i amorfizacji stopów metali. Omówiła trzy metody amorfizacji, które zostały wykorzystane w części eksperymentalnej pracy.

W wyniku licznych i starannie przeprowadzonych badań Doktorantka wykazała, że dokonując odpowiedniej modyfikacji składu wybranych stopów aluminium można zwiększyć ich zdolność do amorfizacji na tyle, aby pozbyć się z ich składu stosowanych dotychczas pierwiastków ziem rzadkich. Jest to ważne osiągnięcie, gdyż pierwiastki ziem rzadkich są bardzo drogie i ze względu na ich duże powinowactwo do tlenu stopy je zawierające stwarzają duże trudności technologiczne zarówno podczas ich wytwarzania jak i amorfizacji.

Za niezwykle wartościowe należy również uznać wyniki Autorki Rozprawy, które jednoznacznie wskazują, że efektywność zastosowanych dodatków stopowych w podnoszeniu skłonności do amorfizacji badanych stopów zależy od zastosowanej metody amorfizacji. I tak, w przypadku stopu  $Al_{84}Ni_{11}Zr_5$ , prowadząc amorfizację metodą mielenia kulowego skuteczną okazała się modyfikacja składu polegająca na dodaniu 10% at. Ti i podwojeniu zawartości cyrkonu z 5 do 10% at. kosztem aluminium. Natomiast odlewając na wirujący walec, najlepszy rezultat Doktorantka uzyskała po wprowadzeniu do tego samego stopu wyjściowego 5% at. wanadu lub żelaza kosztem niklu.

Warto odnotować, że w przypadku stopów z układu Al-Si-Ni, które były amorfizowane poprzez odlewanie na wirujący walec, najlepszą okazała się modyfikacja składu polegająca na dodaniu dwóch pierwiastków jednocześnie, tj. cyrkonu i miedzi. Dodanie 5

% at. Zr i 8 % at. Cu kosztem pozostałych pierwiastków, skutkuje nie tylko znaczącym zwiększeniem zdolności do zeszklenia ale również wzrostem mikrotwardości o prawie 20% i wzrostem temperatury krystalizacji szkła o ok. 40°C w stosunku do wyjściowego stopu trójskładnikowego.

Z uznaniem należy zauważyć, że Autorce Rozprawy udało się wytworzyć dobrej jakości kompozyty, w większości przypadków wolne od porów i charakteryzujące się równomiernym rozmieszczeniem cząstek fazy umacniającej.

Spośród 11 kompozytów przedstawionych w Rozprawie, co najmniej dwa zasługują na szczególną uwagę. Pierwszy z nich to kompozyt oznaczony symbolem MS-ANVZ-10/2618A-0h/, charakteryzujący się najwyższą granicą plastyczności w próbie ściskania wynoszącą 334 MPa oraz największą stabilnością termiczną amorficznych cząstek fazy umacniającej, którą jest stop  $Al_{84}Ni_6V_5Zr_5$  o najwyższej temperaturze krystalizacji wynoszącej 437°C. Natomiast drugi kompozyt, o symbolu GA-CZAA-40/Al40h/, wyróżnia się najwyższą wytrzymałością na ściskanie i twardością osiągając, odpowiednio, 560 MPa i 215 HV1. Te imponujące właściwości kompozyt zawdzięcza zarówno fazie umacniającej w postaci amorficznych cząstek łatwo szklącego się stopu  $Cu_{43}Zr_{43}Ag_7Al_7$  jak również rozdrobnieniu struktury osnowy do poziomu nanometrycznego w procesie 40 godzinowego mielenia czystego aluminium.

Na duże uznanie zasługują również rezultaty licznych badań strukturalnych przeprowadzonych z wykorzystaniem wielu technik badawczych. Wyniki te mają istotne znaczenie zwłaszcza przy interpretacji wyników badań właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów oraz ocenie ich jakości.

Konkludując, chciałbym podkreślić, że uzyskane przez Doktorantkę rezultaty mają niezwykle bogaty potencjał poznawczy, a w dalszej perspektywie również aplikacyjny, i znakomicie wzbogacają wiedzę w obszarze poszukiwań nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych o niewielkiej gęstości i niewysokich temperaturach pracy.

#### **Uwagi krytyczne**

Przedłożoną rozprawę **ocenię wyróżniająco** przede wszystkim **ze względów merytorycznych**. Jest ona napisana poprawnym językiem polskim, zawiera logiczną analizę i poparte wynikami badań wnioski oraz jest pozbawiona błędów merytorycznych.

Moje nieliczne uwagi krytyczne dotyczą głównie kwestii terminologicznych i prezentacji niektórych wyników.

1. Kilkakrotnie w Rozprawie pojawiają się zdania wskazujące, że pojęcia „szkło” i „materiał amorficzny” są dla Doktorantki synonimami. Jest to zapewne rezultatem nieprecyzyjnej definicji szkła metalicznego zamieszczonej w rozdziale 2.1 na str. 30 a przytoczonej za prof. Przybyłowiczem [Prz2003]. Otóż pojęcie „materiał amorficzny” jest szersze niż „szkło” i obejmuje wszystkie ciała stałe, w których nie występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu, niezależnie od metody wytworzenia takiego materiału. Natomiast szkła są to tylko te materiały amorficzne, które zakrzepły w procesie ciągłego chłodzenia ze stanu ciekłego, czyli dla których można wskazać temperaturę zeszklenia, to jest temperaturę przejścia ze stanu cieczy przechłodzonej do stanu szklistego oznaczaną w literaturze symbolem  $T_g$ . Autorka rozprawy wytwarzała szkła metaliczne metodą odlewania ciekłych stopów na wirujący walec oraz metodą atomizacji gazowej. Natomiast metodą mechanicznej syntezy wytwarzała amorficzne stopy metali, których nie można nazwać szklami metalicznymi, a to sugeruje, np. tytuł rozdziału 2.3, który brzmi: „Metody otrzymywania szkieł metalicznych”. Prawidłowe brzmienie powinno być: „Metody wytwarzania amorficznych stopów metali”. Analogicznie we wniosku nr 1 na str. 158 powinno być „...powoduje zwiększenie zdolności do amorfizacji...” zamiast „...powoduje zwiększenie zdolności do zeszklenia...”.

2. W Rozprawie brakuje informacji o wartości błędu pomiaru mikrotwardości. W tym kontekście podaną na rys. 5.18 na str. 82 oraz we wniosku nr 1 sekwencję wzrostu wartości mikrotwardości dla różnych stopów (491, 522 i 529 HV0,01) trudno jest interpretować. Nie można wykluczyć, że te względnie niewielkie różnice w wartościach mikrotwardości mieszczą się jednak w granicach błędu pomiaru.

3. Prezentując zestaw zdjęć porównawczych należy unikać sytuacji jaka zaistniała na rys. 5.9. Każde z czterech zaprezentowanych tam zdjęć zostało wykonane przy innym powiększeniu a ilustrują one mikrostrukturę dwóch stopów i zapewne mają na celu zilustrowanie różnic istniejących pomiędzy nimi.

4. Gratulując Doktorantce długiej listy publikacji własnych, zamieszczonej na końcu Rozprawy, wyrażam zdziwienie, że żadna z nich nie została zacytowana w treści pracy.

### Opinia końcowa

Powyższe nieliczne uwagi krytyczne nie mają wpływu na moją jak najbardziej pozytywną opinię o całości pracy, która została oryginalnie zaplanowana oraz wykonana i napisana niezwykle starannie. Należy podkreślić, że została ona zrealizowana przy niezwykle dużym nakładzie pracy, wykorzystaniu wyjątkowo licznej aparatury technologicznej oraz przy zastosowaniu wielu i właściwie dobranych technik badawczych. Rozprawa jest dobrze osadzona w obecnym stanie wiedzy, a Autorka wykazała się w tym względzie niezwykle kompetencją i dojrzałością naukową. Cel pracy, jakim było udowodnienie postawionej tezy został osiągnięty. Warto przypomnieć, że elementy tej pracy już stanowiły przedmiot 10. publikacji, w tym 8. w renomowanych czasopismach zagranicznych. Z pełnym przekonaniem uważam, że **opiniowana rozprawa zasługuje na wyróżnienie.**

Po zapoznaniu się z pracą doktorską mgr inż. Agaty Kukuły-Kurzyniec stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą o tytule i stopniach naukowych oraz wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, sweeping loop on the left and a more complex, scribbled structure on the right.