

Prof. dr hab. inż. Jerzy Wysłocki

Katedra Fizyki

Wydział Inżynierii Produkcji

i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19

42-200 Częstochowa

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

e-mail: jerzy.wyslocki@pcz.pl

R E C E N Z J A

Pracy doktorskiej mgr inż. Anny Marii Kuś na temat:

„Investigation of properties of cobalt-based alloys with high glass-forming ability developed by selective laser melting and plasma spraying”

„Badania właściwości stopów na bazie kobaltu o wysokiej zdolności do zeszklania wytworzonych za pomocą selektywnego stapiania laserowego oraz natryskiwania plazmowego”

Recenzja została opracowana na prośbę Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Zbigniewa Gronostajskiego, przedstawioną w piśmie z dnia 25.04.2025 r., na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej nr 137/08/RDND07/2024-2028 z dnia 23 kwietnia 2025 r. oraz Zawiadomienia nr 6/04/D07/2025 o wyznaczeniu na Recenzenta w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora z dnia 23 kwietnia 2025 r. podpisanego przez Prorektora Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Dariusza Łydzbę

1. Tematyka pracy, jej cel oraz zakres

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Anny Marii Kuś tematycznie dotyczy wytworzenia stopów amorficznych na bazie kobaltu stosując nowoczesne technologie wytwarzania, tj. selektywne topienie laserowe i natryskiwanie plazmowe oraz uzyskanie takich właściwości mechanicznych, które byłyby porównywalne z materiałami otrzymanymi na drodze konwencjonalnego odlewania. Wybór tej tematyki pracy doktorskiej należy uznać za właściwy, zarówno ze względu na jej ważność jak i aktualność. W wielu światowych laboratoriach trwają poszukiwania zarówno nowych materiałów, spełniających określone wymagania, jak również doskonalenie już istniejących poprzez zastosowanie nowych technik wytwarzania (dla danego materiału) czy też poprawę (modyfikację) struktury, dające w konsekwencji poprawę właściwości mechanicznych.

Takie ujęcie tej tematyki przez mgr inż. Annę Marię Kuś czyni tę pracę interdyscyplinarną, lokując ją zarówno w dyscyplinie inżynieria mechaniczna jak i inżynieria materiałowa. Wszakże inżynieria mechaniczna to szeroko zakrojona specjalizacja techniczna, która obejmuje różne dyscypliny i obszary zastosowań, w tym także materiałoznawstwo, dla zapewnienia odpowiedniego wyboru materiałów do różnych zastosowań, poprzez określenie właściwości i zachowania materiałów.

Zastosowane w pracy technologie wytwarzania stopów amorficznych, t.j. selektywne topienie laserowe i natryskiwanie plazmowe w porównaniu z konwencjonalnymi metodami odlewania pozwalają na otrzymanie elementów o bardziej złożonych kształtach i większej objętości, a więc dochodzi tutaj także aspekt poszerzenia zastosowań tych materiałów. A należy pamiętać, że stopy amorficzne, w zależności od składu chemicznego i postaci (taśma, stop masywny), wykorzystywane mogą być zarówno jako materiały konstrukcyjne, jak i funkcjonalne, wykorzystując ich dobre właściwości mechaniczne (wysoka wytrzymałość, twardość, odporność na ścieranie), magnetyczne (miękkie magnetyki), elektryczne (wysoka rezystywność) czy chemiczne (dobra odporność na korozję). Materiały te stosowane są w wielu gałęziach przemysłu, głównie w szeroko rozumianym przemyśle elektronicznym, transporcie, medycynie, kosmonautyce, lotnictwie, przemyśle zbrojeniowym, sporcie.

Naukowy cel pracy i dwie hipotezy badawcze zostały wyraźnie określone w osobnym rozdziale II., zatytułowanym „Thesis introduction” (Wprowadzenie do pracy). Podstawowym celem naukowym pracy jest uzyskanie struktury amorficznej w stopach na bazie kobaltu stosując metodę wytwarzania przyrostowego (selektywne topienie laserowe) i natryskiwania plazmowego, przy jednoczesnym utrzymaniu właściwości mechanicznych uzyskanych materiałów na poziomie zbliżonym do otrzymanych przez odlewanie. Dla osiągnięcia celu naukowego pracy Autorka postawiła dwie hipotezy: (i) dotyczącą możliwości uzyskania struktury amorficznej w stopie na bazie kobaltu o wysokiej zdolności do zeszklenia poprzez zastosowanie metody wytwarzania przyrostowego (selektywne topienie laserowe) i natryskiwania plazmowego (w stopach: $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$ i $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$) oraz (ii) dotyczącą mechanicznych właściwości wytworzonych amorficznych próbek, które powinny być porównywalne z właściwościami próbek wytwarzanych konwencjonalnymi metodami odlewania.

Według mojej opinii tak postawione hipotezy nie są niczym innym jak powtórzonym celem pracy (rozbitym na dwie części), nie wnoszą nic nowego i dlatego są zbędne.

Wygląda to tak jakby Doktorantka koniecznie w swojej pracy chciała mieć tezy czy hipotezy do udowodnienia, obawiając się, że osiągnięcie samego celu pracy nie jest wystarczające na pracę doktorską.

Układ pracy jest typowy dla prac doktorskich, z klasycznym podziałem na rozdziały: III. State-of-the-art (Przegląd literatury), IV. Research Methods (Metody badań), V. Results (Wyniki), VI. Discussion (Dyskusja) i VII. Conclusions (Wnioski). Monografię doktorską kończy rozdział VIII. Bibliography (Literatura) oraz IX. List of tables (Spis tabel) i X. List of figures (Spis rysunków). Pracę uzupełniają List of abbreviations (Spis skrótów) oraz streszczenia w języku angielskim i polskim. Cała praca doktorska napisana jest w języku angielskim, stąd w mojej recenzji pojawiają się dwujęzyczne tytuły rozdziałów.

Praca liczy 155 stron, przy czym zachowany jest właściwy stosunek objętościowy części literaturowej do badawczej. Rozdział III. State-of-the-art (Przegląd literatury) liczy 41 stron, a rozdziały dotyczące metodyki badań, przedstawienia wyników, przeprowadzenia dyskusji i sformułowania wniosków (rozdziały IV.-VII.) liczą 79 stron.

Na podkreślenie zasługuje bardzo szczegółowy przegląd literatury dokonany przez mgr inż. Annę Marię Kuś, który obejmuje 395 pozycji. Uwzględnione są nowe i aktualne prace, zrealizowane w wiodących ośrodkach naukowych. Autorka cytuje również wyniki innych ośrodków krajowych, co może jest oczywiste ale nie jest tak często praktykowane przez innych doktorantów. Wśród cytowanych prac należy zaznaczyć 6 prac autorstwa Pani promotor dr hab. inż. Wirginii Pilarczyk, prof. PŚ, spośród których w 3 pracach współautorkami są Pani promotor pomocnicza dr inż. Aleksandra Małachowska oraz Doktorantka. Oczywiście nie jest to zaskoczeniem, ponieważ od kilkunastu lat Pani promotor dr hab. inż. Wirginia Pilarczyk, prof. PŚ zajmuje się badaniami materiałów amorficznych i nanokrystalicznych, w tym także masywnych szkieł metalicznych poddawanych procesowi spawania laserowego, będąc w tym zakresie uznanym specjalistą. Wspólne publikacje Doktorantki z Paniami promotorkami świadczą o właściwym rozwoju naukowym i zdobywanej wiedzy i rosnącym doświadczeniu eksperymentalnym.

2. Wyniki badań

Autorka posiadała umiejętność właściwego przedstawiania wyników badań. Dotyczy to zarówno części literaturowej jak i badań własnych. Część literaturowa w skondensowanej formie, jednakże jasno i czytelnie, poprawnym językiem przedstawia definicję i rodzaje metali amorficznych, technologie wytwarzania, wybrane właściwości, ze szczególnym

naciskiem (mając na uwadze dyscyplinę jakiej dotyczy praca – inżynierię mechaniczną) na mechaniczne właściwości, takie jak twardość, moduł sprężystości, moduł Younga, odporność na ścieranie, wytrzymałość i plastyczność. Omówione zostały również stopy na bazie kobaltu: klasyfikacja, właściwości a także sposoby wytwarzania i zastosowanie. Jasność przekazu wzmocniona jest przejrzystymi rysunkami, porządkującymi tabelami oraz czytelnymi schematami. Dalej Autorka przedstawia w kolejnym rozdziale metodykę badań. Robi to w sposób zrozumiały i przejrzysty, stosując oprócz opisu słownego, także schematy i poglądowe rysunki, rozpoczynając od przedstawienia planu badań. Zgodnie z tym planem w dalszej części pracy opisuje proces wytwarzania próbek referencyjnych poprzez odlewanie, następnie atomizację dla otrzymania proszku wykorzystywanego w selektywnym topieniu laserowym i natryskiwaniu plazmowym. Efektem tego działania były próbki w formie odlanych płytek i taśm, proszki, wydrukowane masywne próbki a także naniesione plazmowo powłoki. Przyznam, że w tym miejscu pracy doktorskiej czułem pewien niedosyt jeśli chodzi o uzasadnienie wyboru składu chemicznego badanych próbek i planowałem uczynić z tego zarzut Autorce, ponieważ na rys. 34-36 pojawiają się już składy próbek, bez wcześniejszego podania uzasadnienia ich wyboru. Natomiast następny podrozdział 2. Alloy selection rozwiązał całkowicie moje wątpliwości. Dlatego sugerowałbym umieścić go wcześniej, albo we wcześniejszych rysunkach nie podawać składów próbek. Tak więc na podstawie czterech określonych kryteriów (tj.: innowacyjność, wysoka zdolność do zeszklenia, cena, przydatność w zastosowaniu) wybrane zostały dwa składy stopów: $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$ i $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$. Kolejny etap badań obejmował określenie struktury i właściwości mechanicznych wytworzonych próbek stosując: mikroskopię optyczną, skaningową mikroskopię elektronową, dyfrakcję rentgenowską, badania kalorymetryczne oraz nanoindentację.

Dla większej przejrzystości oraz uniknięcia powtórzeń otrzymane wyniki badań podzielono według badanych stopów ($\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$ i $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$), a następnie według zastosowanych technologii wytwarzania.

Jeśli chodzi o stop $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$ to przeprowadzone badania potwierdziły postawione hipotezy naukowe. Otrzymano, dla każdej zastosowanej technologii wytwarzania w pełni zeszkłone struktury, co potwierdziły badania skaningowej kalorymetrii różnicowej a także analiza dyfrakcji rentgenowskiej (brak linii dyfrakcyjnych pochodzących od faz krystalicznych). Natomiast mikroskopia optyczna ujawniła porowatość w próbkach wytworzonych obiema alternatywnymi technologiami, co może wpływać na wytrzymałość

materiału i zmniejszyć moduł sprężystości. Stwierdzono, że własności mechaniczne, twardość i moduł sprężystości masywnych próbek i powłok są niższe w porównaniu z próbkami odlewanyymi (maksymalnie do 10%). Autorka spadek ten wiąże z różnicą w szybkości chłodzenia między technologiami oraz potencjalnej relaksacji struktury związanej ze strefą wpływu ciepła w zastosowanych procesach wytwarzania.

Natomiast jeśli chodzi o stop $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, to stwierdzono, że odlewana płytką uległa krystalizacji dlatego konieczne było zastosowanie dodatkowego procesu odlewania tj. odlewanie ciągle na wirujący bęben, w wyniku czego otrzymano w pełni amorficzną taśmę o grubości 50 μm . Aby uzyskać masywne próbki z proszku $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ stosując selektywne topienie laserowe należało zastosować energię gęstości w przedziale 41-50 J/mm^3 . Obserwacje przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego a także analiza Rietvelda, wykazały obecność krystalizacji w wydrukowanych próbkach na poziomie około 50% objętości, co wpłynęło na podwyższenie twardości materiału do 18 GPa. Autorka wiąże ten wzrost twardości z utwardzeniem materiału amorficznego poprzez utwardzanie roztworu stałego przez nanokrystalizację lub interakcje między granicami faz. Moduł sprężystości wydruków był o 10% wyższy od próbki referencyjnej i był równy 225,4 GPa.

Powłoki wytworzone przez plazmowe natryskiwanie $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ były krystaliczne w przeważającej części powłok z resztkową zawartością fazy amorficznej i dużą porowatością. Porowatość tą udało się zmniejszyć z 11,2% do 8,5% stosując mniejszą odległość natryskiwania. Tak uzyskane powłoki wykazywały się dobrą odpornością na zużycie ściernie, ze współczynnikiem zużycia ściernego równym około $1,9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Natomiast zaobserwowano typowy spadek twardości o 7% dla stopów w stanie krystalicznym w porównaniu z twardością w stanie amorficznym. Wysoka krystalizacja powłok została uzasadniona niską zdolnością do zeszklenia stopu $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, spowodowaną niewystarczającą homogenizacją stopu w trakcie procesu wytwarzania z czystych pierwiastków.

Przedstawioną do recenzji pracę wyróżnia pozytywnie jeszcze jeden fakt: mgr inż. Anna Maria Kuś w podsumowaniu pracy (w rozdziale zatytułowanym Wnioski) podaje jakie jej zdaniem należałoby podjąć dalsze badania dotyczące szkieł metalicznych. Takie podejście w pracach doktorskich zdarza się rzadko, a mogą sobie na nie pozwolić tylko Doktoranci o dużej wiedzy, doświadczeniu badawczym i ukształtowanym już własnym warsztacie badawczym i taką osobą niewątpliwie jest mgr inż. Anna Maria Kuś.

Podsumowując otrzymane przez mgr inż. Annę Marię Kuś wyniki uważam za najważniejsze osiągnięcie Jej pracy doktorskiej to, że badaniami swoimi przyczyniła się do poszerzenia wiedzy na temat wytwarzania szkieł metalicznych ze stopów na bazie kobaltu stosując nowoczesne technologie, takie jak wytwarzanie przyrostowe (addytywne wytwarzanie) poprzez selektywne topienie laserowe (SLM) oraz natryskiwanie plazmowe (APS). Udowodniła, że możliwe jest uzyskanie całkowicie amorficznej struktury o dobrych właściwościach mechanicznych przy użyciu wymienionych technologii ze stopu $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$.

Natomiast badania drugiego stopu o składzie $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, który jak pokazała Doktorantka wykazywał strukturę kompozytową o osnowie amorficznej z krystalicznymi wydzieleniami, przyniosły szereg nowych wyników, poszerzając wiedzę o materiałach tego typu.

W swojej recenzji wielokrotnie użyłem pojęcia „wytwarzanie przyrostowe” czy też „addytywne wytwarzanie”, stosując je zresztą za Doktorantką, która używa je w swojej pracy także często. Proszę Panią Doktorantkę o przybliżenie tego pojęcia i podanie jakie jeszcze inne metody należą do addytywnych metod wytwarzania, oprócz stosowanych w pracy.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując, stwierdzam, że praca doktorska mgr inż. Anny Marii Kuś stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie naukowej inżynieria mechaniczna, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Opiniowaną rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. 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, dowodząc tym posiadaną ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynieria mechaniczna oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Praca doktorska jest dowodem na to, że mgr inż. Anna Maria Kuś 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. Anny Marii Kuś został osiągnięty, a do jego realizacji użyto właściwych metod badań doświadczalnych, co zostało odpowiednio udokumentowane.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowana praca mgr inż. Anny Marii Kuś zatytułowana: „Investigation of properties of cobalt-based alloys with high glass-forming ability developed by selective laser melting and plasma spraying” (polski tytuł: „Badania właściwości stopów na bazie kobaltu o wysokiej zdolności do zeszklenia wytworzonych za pomocą selektywnego stapiania laserowego oraz natryskiwania plazmowego”) spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w stosownych przepisach tj. ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz.1571) w dyscyplinie inżynieria mechaniczna, wobec czego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Anny Marii Kuś do publicznej dyskusji nad Jej rozprawą doktorską przed Radą Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej.



Częstochowa, dnia 12 czerwca 2025 r.