

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Anna KUŚ

pod tytułem:

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

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

przygotowanej pod kierunkiem:

dr hab. inż. Wirginia Pilarczyk, prof. Pol. Śl.

promotor pomocniczy:

dr inż. Aleksandra Małachowska

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej.

Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;
- 3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Uwagi ogólne

Opiniowana praca powstała pod opieką Pani prof. Wirginii Pilarczyk. W zespole Pani Promotor od wielu lat prowadzone są badania nad innowacyjnymi rozwiązaniami materiałowymi i technologicznymi ukierunkowanymi na aplikacje w przemyśle. Badania w obszarze innowacyjnych stopów na osnowie kobaltu o strukturze amorficznej, będące tematyką tego doktoratu, doskonale wpisują się w nurt prac badawczych realizowanych w Katedrze Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej.

Amorficzne stopy metali na osnowie kobaltu wykazują niezwykle właściwości mechaniczne, a szczególnie niezwykłą twardość. Jednak wykorzystanie metali amorficznych jest nadal ograniczone ze względu na ograniczoną wartość szybkości chłodzenia, co z kolei nakłada ograniczenia na osiągalne wymiary wytwarzanych stopów, wpływając w ten sposób na ich skalowalność i praktyczne zastosowania w produkcji przemysłowej.

Badania przeprowadzone przez mgr inż. Annę Kuś w ramach doktoratu dostarczają nowych wyników dotyczących technologii wytwarzania, które są w stanie przewyższyć istniejące ograniczenia wymiarowe w rozwoju metali amorficznych na osnowie kobaltu, rozszerzając tym samym ich potencjalne zastosowania.

Badania prowadzone w ramach doktoratu dotyczyły zaprojektowania i wytworzenia amorficznych stopów na osnowie kobaltu przy użyciu zaawansowanych technologii wytwarzania, takich jak selektywne topienie laserowe i natryskiwanie plazmowe. Celem badań było otrzymanie struktury amorficznej tych stopów, przy jednoczesnym uzyskaniu właściwości mechanicznych na poziomie podobnym do próbek uzyskanych w procesie odlewania.

Aby osiągnąć ten cel, Doktorantka rozpoczęła pracę od kompleksowej analizy istniejących technologii wytwarzania stosowanych obecnie do opracowywania stopów amorficznych opartych na różnych pierwiastkach chemicznych. Ten krok dostarczył informacji na temat możliwości i ograniczeń tych technologii, prowadząc do wyboru technologii selektywnego topienia laserowego i natryskiwania plazmowego. Pogłębiony przegląd literatury dotyczący stopów na osnowie kobaltu o wysokiej zdolności do zeszklenia umożliwił Doktorantce usystematyzowanie charakterystycznych właściwości tej grupy stopów, ukierunkowując finalnie wybór dwóch stopów, które stały się przedmiotem badań.

Doktorantka scharakteryzowała mikrostrukturę i określiła właściwości mechaniczne badanych stopów oraz dokonała eksperymentalnej walidacji wybranych technologii wytwarzania, która obejmowała porównanie wyników z próbkami referencyjnymi uzyskanymi w procesie odlewania.

Osiągnięcia badawcze przedstawione w tej rozprawie doktorskiej reprezentują znaczący postęp zarówno w dyscyplinie inżynieria mechaniczna jak i inżynieria materiałowa. Rozprawa ta w znaczący sposób przyczynia się do poszerzenia wiedzy z zakresu stopów amorficznych oraz wykorzystania do ich wytwarzania technologii selektywnego stapiania laserowego i natryskiwania plazmowego.

Recenzowana praca dotyczy, moim zdaniem, zagadnień o istotnej wartości poznawczej i przede wszystkim aplikacyjnej. Podjęto w niej bardzo aktualny wątek badawczy w Inżynierii Materiałowej – projektowanie i wytworzenie innowacyjnych stopów amorficznych o dużym potencjale aplikacyjnym.

Uwagi redakcyjne

Recenzowana dysertacja jest kompletna i napisana w sposób komunikatywny. Ma ona klasyczny układ i została podzielona na następujące rozdziały: *Przegląd literatury*, *Metody badań*, *Wyniki*, *Dyskusja* i *Wnioski*.

W rozdziale *Przegląd literatury* przedstawiono definicję i rodzaje metali amorficznych wraz z przeglądem technologii stosowanych do ich wytwarzania. W rozdziale *Metody badań* opisano szczegółowo metodykę badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej. Część eksperymentalna pracy obejmuje opis wytworzenia próbek referencyjnych poprzez odlewanie, a następnie atomizację w celu przygotowania proszku do wytworzenia próbek metodą selektywnego topienia laserowego i natryskiwania plazmowego. Rozdział *Wyniki* został podzielony według badanych stopów, a następnie według zastosowanych technologii wytwarzania. Analiza wyników badań została zawarta w rozdziale *Dyskusja*, a ostateczne konkluzje i podsumowanie przedstawiono w rozdziale *Wnioski*. W rozdziale tym Doktorantka odniosła się do postawionych tez badawczych oraz wskazała kierunki dalszych badań.

Pracę czyta się z dużym zainteresowaniem tym bardziej, że jest ona napisana poprawnie pod względem językowym i praktycznie nie zawiera błędów redakcyjnych. Na uwagę zasługują liczne (395 pozycji), trafnie dobrane i aktualne powołania literaturowe.

Teza, cel i zakres pracy

Motywacją Doktorantki do podjęcia badań w doktoracie była weryfikacja dwóch hipotez badawczych. Zostały one sformułowane na podstawie wstępnych badań własnych oraz wnikliwej analizy aktualnego stanu wiedzy.

Pierwsza hipoteza zakłada możliwość uzyskania struktury amorficznej z badanych stopów za pomocą wybranych technologii, a druga hipoteza dotyczy oceny właściwości mechanicznych otrzymanych form stopów:

1. „Strukturę amorficzną można z powodzeniem uzyskać przy użyciu technik wytwarzania przyrostowego i metod natryskiwania stopami na bazie kobaltu, które mają wysoką zdolność zeszklania (np. $\text{Co}_{47.6}\text{Fe}_{20.4}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$ i $\text{Co}_{42}\text{B}_{26.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$)”.
2. „Stopy na bazie kobaltu o wysokiej zdolności do zeszklania, po przetworzeniu technikami wytwarzania przyrostowego i natryskiwania, osiągną właściwości mechaniczne porównywalne z tymi samymi stopami opracowanymi tradycyjnymi metodami odlewania”.

Koncepcja dowodzenia tych tez przyjęta przez Doktorantkę zakładała przeprowadzenie badań referencyjnych wytworzonych metodą odlewania, a następnie atomizacji w celu przygotowania proszku do selektywnego topienia laserowego i natryskiwania plazmowego. W rezultacie uzyskano próbki, takie jak: odlewany, taśmy, masywne próbki drukowane metodą selektywnego stapiania laserowego i powłoki natryskiwane plazmowo. Do scharakteryzowania mikrostruktury i właściwości mechanicznych wytworzonych próbek wykorzystano: cyfrową mikroskopię optyczną, skaningową mikroskopię elektronową, dyfrakcję rentgenowską, badania kalorymetryczne i nanoindentację.

Przeprowadzone badania dostarczyły spójnych informacji, które pozwoliły na realizację celów pracy i rzetelne zweryfikowanie postawionych tez. Chciałbym podkreślić duże znaczenie zarówno poznawcze jak i praktyczne uzyskanych wyników badań.

W podsumowaniu stwierdzam, że cel i zakres badań opiniowanej pracy w pełni spełniają wymagania stawiane badaniom będącym podstawą rozprawie doktorskiej w dziedzinie nauk inżynierjno-technicznych.

Ocena rozprawy doktorskiej

Autorka dysertacji bardzo dobrze zidentyfikowała problem badawczy, poprawnie postawiła tezy i sformułowała cele badawcze oraz dobrała techniki badawcze adekwatnie do zaplanowanych zadań. Z lektury doktoratu można wywnioskować, że Doktorantka wykonała eksperymenty samodzielnie, a uzyskane wyniki badań poddała szczegółowej analizie konfrontując je z aktualnym stanem wiedzy. Dowodzi to, że mgr inż. Anna Kuś posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Doktorantka podjęła się ambitnego zadania – zaplanowania i wykonania eksperymentów pozwalających na uzyskanie struktur amorficznych powstałych ze stopów na osnowie kobaltu z wykorzystaniem wytwarzania przyrostowego i metod natryskiwania plazmowego przy zachowaniu właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów na poziomie zbliżonym do uzyskiwanych w procesie odlewania.

Realizując to zadanie mgr inż. Anna Kuś wykazała, że posiada niezbędną wiedzę w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa i Inżynieria Mechaniczna, która skutecznie pozwoliła Jej na realizację planu badawczego.

Rezultatem aplikacyjnym prowadzonych przez Doktorantkę badań było wykazanie, że możliwe jest uzyskanie struktury amorficznej stopu na osnowie kobaltu, w szczególności $\text{Co}_{47.6}\text{Fe}_{20.4}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$, za pomocą selektywnego przetapiania laserowego (SLM) oraz natryskiwania plazmowego (APS). W pełni amorficzna struktura tego stopu przy użyciu technologii SLM była zachowana przy gęstości energii w zakresie 40-70 J/mm³. W przypadku APS wszystkie próbki były amorficzne w badanym zakresie parametrów.

Doktorantka wykazała, że wytwarzanie stopu $\text{Co}_{47.6}\text{Fe}_{20.4}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$ poprzez różne procesy szybkiego zestalenia, takie jak SLM, APS i odlewanie, przy zachowaniu struktury amorficznej, prowadzi do różnic w jego właściwościach mechanicznych (twardość i moduł sprężystości), sięgających nawet 10%, przy czym materiał odlewany ciśnieniowo stanowi punkt odniesienia.

Istotnym, z punktu widzenia praktycznego, jest wykazanie przez Doktorantkę, że krystalizacja na poziomie 50% w stopie $\text{Co}_{42}\text{B}_{26.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ wytworzonym metodą SLM spowodowała wzrost twardości o około 20% w porównaniu z całkowicie amorficznymi próbkami uzyskanymi metodą melt spinning. Niewystarczające homogenizowanie składników stopowych (szczególnie tantalu) prowadzi do spadku zdolności do tworzenia struktury szklistej, co zaobserwowano w próbkach odlewanych, wytwarzanych metodą przyrostową oraz natryskanych plazmowo.

Wartościowym wynikiem badań w kontekście aplikacyjnym jest stwierdzenie przez Doktorantkę, że natryskiwanie plazmowe atmosferyczne stopów $\text{Co}_{42}\text{B}_{26.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ oraz $\text{Co}_{47.6}\text{Fe}_{20.4}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$ prowadzi do powstania powłok o bardzo niskim współczynniku ścieralności.

Uważam, że bardzo cenne z punktu widzenia projektowania składu chemicznego stopów oraz optymalizacji procesu wytwarzania struktur amorficznych w tych stopach, jest wykazanie przez Doktorantkę, że:

- aby wytworzyć elementy ze stopów na osnowie kobaltu ze skłonnością do tworzenia struktur amorficznych, należy zoptymalizować gęstość energii, ustalając górną granicę zapobiegającą krystalizacji i pęknięciom oraz dolną granicę ograniczającą porowatość.
- aby zwiększyć możliwość przetwarzania stopu $\text{Co}_{42}\text{B}_{26.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ w celu uzyskania w pełni amorficznej struktury, tantal musi być całkowicie roztopiony i homogenizowany z pozostałymi składnikami chemicznymi stopu.
- wysoka zdolność do tworzenia struktury amorficznej przez stop $\text{Co}_{47.6}\text{Fe}_{20.4}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$ pozwala na jego przetwarzanie różnymi technologiami, takimi jak SLM, APS czy odlewanie próżniowe, przy jednoczesnym zachowaniu w pełni amorficznej struktury. Natomiast stop $\text{Co}_{42}\text{B}_{26.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, z uwagi na obecność wysokotemperaturowego tantalu, wykazuje obniżoną zdolność do tworzenia struktury szklistej.
- stopy na osnowie kobaltu ze zdolnością do tworzenia struktur amorficznych nadają się do opracowywania powłok o wysokiej odporności na zużycie, w szczególności z wykorzystaniem natryskiwania plazmowego.

Warte podkreślenia jest wskazanie przez Doktorantkę kierunków dalszych badań nad amorficznymi stopami na osnowie kobaltu. Jej zdaniem powinny one obejmować:

- Rozwój badań nad drukiem 3D, w tym studia nad SLM z modyfikacją strategii i odległości skanowania dla stopów kobaltu o wysokiej zdolności do redukcji pękania.
- Rozwój badań nad natryskiwaniem cieplnym, w tym natryskiwaniem plazmowym z zastosowaniem frakcji proszków poniżej $50\text{ }\mu\text{m}$ dla stopów kobaltu o wysokiej zdolności do tworzenia struktury amorficznej w celu redukcji porowatości powłok.
- Analiza i rozwój metod wytwarzania stopów kobaltu o wysokiej zdolności do tworzenia struktury amorficznej zawierających trudno topliwe pierwiastki stopowe (np. tantal).

W podsumowaniu należy stwierdzić, że zaplanowany przez Doktorantkę program badawczy został w pełni zrealizowany. Dogłębnie zweryfikowała hipotezy badawcze oraz osiągnęła cel pracy – zaprojektowanie i wykonanie stopów amorficznych na osnwie kobaltu wytwarzanych metodą drukowania 3D i natryskiwania plazmowego o właściwościach nie ustępujących tym stopom amorficznym wytwarzanym w procesie odlewania.

Uważam, że mgr inż. Anna Kuś podjęła się badań złożonych relacji pomiędzy zaawansowanymi technikami wytwarzania, a wynikającymi z nich właściwościami materiałów, odnosząc się bezpośrednio do obecnych ograniczeń technologicznych. Otrzymane przez Autorkę dysertacji wyniki badań wnoszą istotny wkład w rozwój zaawansowanych materiałów z grupy stopów amorficznych na osnwie kobaltu.

Moim zdaniem rozprawa doktorska mgr inż. Anny Kuś stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego o charakterze poznawczym i aplikacyjnym bardzo dobrze osadzonego zarówno w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa jak i Inżynieria Mechaniczna. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki badań wnoszą nową wiedzę w obszarze metalicznych stopów amorficznych do zastosowań w ekstremalnych warunkach obciążeń mechanicznych.

Uwagi

Doktorantka w oparciu o wnikliwą analizę aktualnego stanu wiedzy stawia w pracy dwie hipotezy badawcze. Pierwsza z hipotez dotyczy możliwości uzyskania struktury amorficznej ze stopu na osnwie kobaltu przy użyciu selektywnego topienia laserowego i natryskiwania plazmowego. Druga z hipotez dotyczy właściwości mechanicznych wytworzonych próbek z tych stopów, które powinny być porównywalne z właściwościami próbek wytwarzanych przy użyciu konwencjonalnych metod wytwarzania, tj. odlewania. Jaki jest powód rozdzielenia hipotezy o możliwości uzyskania struktury amorficznej wybranych stopów z tą o spodziewanych do uzyskania właściwości? Moim zdaniem z powodzeniem można by połączyć te dwie hipotezy w jedną: „Strukturę amorficzną można z powodzeniem uzyskać przy użyciu technik wytwarzania przyrostowego i metod natryskiwania stopami na osnwie kobaltu, które mają wysoką zdolność zeszklenia (np. $\text{Co}_{47.6}\text{Fe}_{20.4}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$ i $\text{Co}_{42}\text{B}_{26.5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$) i osiągną właściwości mechaniczne porównywalne z tymi samymi stopami opracowanymi tradycyjnymi metodami odlewania”.

W prezentacji otrzymanych wyników badań (rozdział VI „Wyniki”, podrozdział 3.1 „Rozpylany proszek CoBFeTaSiCu”) Doktorantka pisze, że „uzyskanie pełnej struktury amorficznej z nie w pełni amorficznego proszku wymaga spełnienia rygorystycznych warunków ich wytwarzania. Badania potwierdzają możliwość uzyskania w pełni amorficznej struktury poprzez druk SLM przy użyciu nie w pełni amorficznego proszku”.

Czy Doktorantka, na podstawie zdobytej wiedzy literaturowej oraz na podstawie przeprowadzonych badań własnych, mogłaby wypowiedzieć się czy w grupie stopów na osnowie kobaltu można z krystalicznych proszków wytwarzać metodą przyrostową i/lub natryskiwaniem plazmowym lite materiały o amorficznej strukturze?

W rozdziale VII „Wyniki” Doktorantka nakreśla kierunki dalszych badań w obszarze stopów amorficznych na osnowie kobaltu wskazując, że powinny one obejmować m. in. „analizę wytrzymałości na ściskanie próbek opracowanych metodą SLM ze stopów na bazie kobaltu o wysokiej zdolności do formowania szkła”.

Nasuwa się pytanie – z jakiego powodu Autorka rozprawy zrezygnowała z tych badań w ramach planowanych eksperymentów?

W tym samym rozdziale Doktorantka sugeruje aby zająć się w przyszłości rozwojem badań „nad natryskiwaniem cieplnym, w tym natryskiwaniem plazmowym z zastosowaniem frakcji proszków poniżej 50 μm dla stopów kobaltu o wysokiej zdolności do tworzenia struktury amorficznej w celu redukcji porowatości powłok”.

Czy zastosowanie w procesie natryskiwania proszków o frakcji poniżej 50 μm może przynieść inne korzyści prócz redukcji porowatości powłok?

3. Wniosek końcowy

Bardzo dobrze oceniam pracę doktorską mgr inż. Anny Kuś. Autorka pracy wybrała bardzo interesujący problem badawczy, umiejętnie sformułowała tezy, cel i zakres pracy oraz wnikliwie przeprowadziła analizę otrzymanych wyników badań pod kątem opracowania amorficznych stopów na osnowie kobaltu wytwarzanych metodą przyrostową oraz natryskiwania plazmowego.

Uzyskane przez Autorkę dysertacji wyniki badań pozwoliły na weryfikację postawionych tez. Przeprowadzone badania posłużyły do określenia optymalnego składu stopów i parametrów ich wytwarzania.

Szczegółowa analiza rozprawy doktorskiej mgr. inż. Anny Kuś pozwala stwierdzić, że:

- Zrealizowane przez Doktorantkę badania, które pozwoliły na opracowanie i wytworzenie nowoczesnych stopów amorficznych dowodzą, że posiadała umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.
- Umiejętność krytycznej analizy otrzymanych wyników badań przez Doktorantkę pod kątem ich wykorzystania w praktyce składa się na dużą wartość badawczą recenzowanej rozprawy. Dowodzi to, że Autorka rozprawy posiada wysoki poziom wiedzy teoretycznej zarówno w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna jak i Inżynieria Materiałowa.
- Doktorantka podjęła się rozwiązania oryginalnego problemu badawczego, a uzyskane wyniki przyczyniły się do poszerzenia wiedzy w zakresie opracowywania szkieł metalicznych na osnowie kobaltu z wykorzystaniem nowoczesnych technologii ich wytwarzania, takich jak wytwarzanie przyrostowe oraz natryskiwanie plazmowe. Przedstawione w rozprawie doktorskiej badania dowodzą, że możliwe jest uzyskanie w pełni amorficznej struktury o dobrych właściwościach mechanicznych za pomocą wspomnianych technologii z zastosowaniem stopu $\text{Co}_{47.6}\text{Fe}_{20.4}\text{B}_{21.9}\text{Si}_{5.1}\text{Nb}_5$.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora mgr inż. Annie Kuś w dziedzinie nauk Inżynieryjno-Technicznych w dyscyplinie Inżynieria Mechaniczna.


(podpis recenzenta)