

1. Polish version abstract

Rozprawa doktorska zatytułowana "*Badania właściwości stopów na bazie kobaltu o wysokiej zdolności do zeszklenia wytworzonych za pomocą selektywnego stapiania laserowego oraz natryskiwania plazmowego*" dotyczy badań nad rozwojem struktur amorficznych stopów na bazie kobaltu przy użyciu zaawansowanych technologii wytwarzania, takich jak selektywne topienie laserowe i natryskiwanie plazmowe. Celem badań jest otrzymanie struktury amorficznej ze stopów na bazie kobaltu przy użyciu wspomnianych technologii, przy jednoczesnym uzyskaniu właściwości mechanicznych na poziomie podobnym do próbek uzyskanych przez odlewanie. Cel ten umożliwił pogłębienie wiedzy na temat wytwarzania tych nowoczesnych stopów, które dotychczas były wytwarzane za pomocą metod odlewania, takich jak odlewanie ciśnieniowe lub próżniowe oraz odlewanie ciągłe na bębnie. Selektywne topienie laserowe i natryskiwanie plazmowe oferują możliwość wytworzenia elementów o bardziej złożonych kształtach, o większej powierzchni lub objętości od elementów wytwarzanych za pomocą odlewania, co czyni je interesujące w kontekście badawczym.

Plan badawczy, zawarty w rozprawie doktorskiej, miał na celu walidację prawdziwości postawionych dwóch hipotez badawczych. Pierwsza z hipotez dotyczy możliwości uzyskania struktury amorficznej ze stopu na bazie kobaltu przy użyciu selektywnego topienia laserowego i natryskiwania plazmowego. Druga z hipotez dotyczy właściwości mechanicznych wytworzonych próbek, które powinny być porównywalne z właściwościami próbek wytwarzanych przy użyciu konwencjonalnych metod wytwarzania, tj. odlewania. W celu potwierdzenia hipotez, rozprawa doktorska została podzielona na następujące rozdziały: *Przegląd literatury*, *Metody badań*, *Wyniki*, *Dyskusja* i *Wnioski*. Rozdział *Przegląd literatury* przedstawia definicję i rodzaje metali amorficznych, wraz z przeglądem technologii stosowanych do ich wytwarzania oraz zastosowania. Przegląd literatury dostarcza również wglądu w unikalne właściwości stopów na bazie kobaltu oraz wiedzę na temat ich wytwarzania, która została wykorzystana w celu wykonania planu badań eksperymentalnych. Kolejny rozdział, *Metody badań*, opisuje szczegółowo metodykę badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej. Wyniki badań zostały zebrane i przedstawione w rozdziale *Wyniki*. Analiza wyników badań została zawarta w rozdziale *Dyskusja*, a ostateczne wnioski, podsumowanie oraz potwierdzenie hipotez przedstawiono w rozdziale *Wnioski*.

W rozdziale *Metody badań*, na podstawie przeglądu literatury, wybrano i opisano dwa stopy na bazie kobaltu: $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$ i $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$. Część eksperymentalna pracy obejmuje opis wytworzenia próbek referencyjnych poprzez odlewanie, a następnie atomizację w celu przygotowania proszku do selektywnego topienia laserowego i natryskiwania plazmowego. W efekcie uzyskano próbki takie jak odlane płytki i taśmy, atomizowane gazem proszki, wydrukowane masywne próbki oraz naniesione plazmowo powłoki. W celu oceny struktury i właściwości mechanicznych wytworzonych próbek zastosowano techniki analityczne takie jak mikroskopię cyfrową, mikroskopię elektronową skaningową, dyfrakcję rentgenowską, badania kalorymetryczne a także nanoindentację.

Rozdział *Wyniki* został podzielony według badanych stopów, a następnie według zastosowanych technologii wytwarzania. Przeprowadzona analiza parametrów wytwarzania pozwoliła na uzyskanie w pełni amorficznych próbek masowych i powłok na bazie kobaltu przy użyciu odpowiednio techniki selektywnego topienia laserowego oraz natryskiwania plazmowego. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów i wnioski z nich płynące potwierdziły postawione hipotezy naukowe dla stopu $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$. Każda z zastosowanych

technologii wytwarzania, z odpowiednio dobranymi parametrami, umożliwiła wytworzenie w pełni zeszlonych struktur, co zostało potwierdzone przez obecność temperatury zeszklenia w badaniach skaningowej kalorymetrii różnicowej. Wyniki te zostały dodatkowo potwierdzone przez analizę dyfrakcji rentgenowskiej, które nie wykryły linii dyfrakcyjnych pochodzących od faz krystalicznych. Zaobserwowane natomiast amorficzne halo z maksimum dla wartości kąta 2θ równym 46° (promieniowanie Cu K α). Dodatkowo, mikroskopia cyfrowa i elektronowa potwierdziły obecność tylko jednej fazy bez obecności wydzieli. Mikroskopia optyczna ujawniła obecność porowatości w próbkach przygotowanych przy użyciu obu alternatywnych technologii wytwarzania. Porowatość może wpływać na wytrzymałość materiału oraz zmniejszać moduł sprężystości. Innym wyzwaniem badawczym, które wymaga rozwiązania w przyszłych badaniach są pęknięcia obecne w wytworzonych próbkach zarówno drukowanych jak i natryskiwanych. Sugestie rozwiązania tego problemu zamieszczono w rozdziale *Wnioski*. Własności mechaniczne, twardość i moduł sprężystości, masywnych próbek i powłok były niższe, niż w przypadku próbek odlewanych; różnica ta jednak wynosiła maksymalnie 10%. Twardość wydrukowanych próbek wynosiła 14,5 GPa, powłok 14,2 GPa; próbki odlewane wykazywały twardość 15,6 GPa. Moduł sprężystości dla wydrukowanych próbek wynosił 200,6 GPa, a dla powłok 213,7 GPa. Próbki odlewane miały moduł sprężystości równy 222,8 GPa. Zaobserwowany spadek twardości i modułu sprężystości przypisuje się różnicom w szybkości chłodzenia między technologiami oraz potencjalnej relaksacji struktury związanej ze strefą wpływu ciepła obecną w zastosowanych procesach wytwarzania.

Przegląd literatury oraz studia eksperymentalne stopu $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$ wykazały, iż optymalną gęstość energii przy użyciu selektywnego topienia laserowego mieści się w zakresie od 39 do 68 J/mm³. Dolne ograniczenie gęstości energii zapewnia wystarczającą ilość ciepła do stopienia cząstek proszku w celu ich połączenia. Górna granica ogranicza wartość naprężeń resztkowych w próbkach, które mogłoby prowadzić do ich zniszczenia podczas obróbki. W eksperymentach dotyczących natryskiwania plazmowego, energia dostarczana do stopienia proszku w strumieniu plazmowym była również regulowana w celu uniknięcia przegrzania podłoża, na którym osadzały się cząstki proszku. W tym celu zastosowano argon jako gaz plazmotwórczy, który wykazał skuteczne ograniczenie transferu ciepła do podłoża. Zastosowane odległości natryskiwania mieściła się między 90 a 110 mm przy mocy palnika plazmowego 22 kW. Tak wytworzone powłoki wykazały się posiadaniem korzystnie niskiego współczynnika zużycia ściernego wynoszącego $2,0 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$ mm³/Nm.

Analiza drugiego stopu, $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, ujawniła znaczne problemy z krystalizacją stopu. Odlewana płytka uległa krystalizacji, co skutkowało koniecznością przeprowadzenia dodatkowego procesu odlewania w celu uzyskania w pełni amorficznej, referencyjnej próbki. W tym celu zastosowano odlewanie ciągłe na wirującym bębnie, które pozwoliło na wytworzenie w pełni amorficznej taśmy o grubości 50 μm . Dyfrakcja rentgenowska i skaningowa kalorymetria różnicowa potwierdziły amorficzny stan odlanych taśm, podczas gdy obserwacje skaningowym mikroskopem elektronowym nie wykazały obecności wydzieli ani zanieczyszczeń. Twardość taśm wynosiła 15,1 GPa, moduł sprężystości 190,1 GPa. Aby uzyskać masywne próbki z proszku $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ przy użyciu procesu selektywnego topienia laserowego, energia gęstości musiała być precyzyjnie kontrolowana. Eksperymenty wykazały, że najlepsze wyniki uzyskano w wąskim zakresie gęstości energii od 41 do 50 J/mm³. Pomimo tych ograniczeń, próbki wykazywały poważne problemy z pękaniem spowodowanym wysokimi naprężeniami podczas szybkiego zestalania się jeziorka ciekłego metalu w procesie selektywnego stapiania laserowego. Obserwacje wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, potwierdzone przez analizy

Rietvelda, wykazały obecność krystalizacji w wydrukowanych próbkach na poziomie około 50% objętości. Krystalizacja przyjęła formę nano- i mikro-wydzielań wewnątrz amorficznej osnowy, co zaobserwowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Analiza dyfrakcji przy użyciu mikroskopii transmisyjnej elektronowej potwierdziła obecność zarówno fazy amorficznej, jak i faz krystalicznych, w tym $\text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$ i TaB_2 . Obecność krystalizacji na poziomie około 50% wpłynęła na podwyższenie twardości materiału do 18 GPa. Taki wzrost twardości przypisano utwardzaniu materiału amorficznego poprzez mechanizmy obejmujące utwardzanie roztworu stałego przez nanokrystalizację lub interakcje między granicami faz (amorficznymi i krystalicznymi). Moduł sprężystości wydruków był 10% wyższy od próbki referencyjnej (taśmy) i wynosił 225,4 GPa.

Powłoki wytworzone przy użyciu natryskiwania plazmowego z $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ wykazywały krystalizację w większości objętości powłok z resztkową zawartością fazy amorficznej oraz problem z porowatością. Zaobserwowano jednak pozytywny wpływ na redukcję porowatości (z 11,2% do 8,5%) poprzez zmniejszenie odległości natryskiwania z 110 do 90 mm. Uzyskane powłoki posiadały dobrą odporność na zużycie ściernie, z współczynnikiem zużycia ściernego wynoszącego około $1,9 \cdot 10^{-5} \pm 0,20 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Twardość powłoki wynosiła około 14,0 GPa – o 7% mniej niż w przypadku taśmy. Spadek twardości jest typowy dla stopów w stanie krystalicznym w porównaniu z ich twardością w stanie amorficznym. Moduł sprężystości wynosił 198,2 GPa. Wysoka krystalizacja powłok została przypisana niskiej zdolności do zeszklenia stopu $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, która była skutkiem niewystarczającej homogenizacji stopu podczas jego wytwarzania z czystych pierwiastków. Podobnie jak w przypadku innych form stopu $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, w proszku zaobserwowano obecność fazy TaB_2 . Faza ta odznaczała się nieregularnymi kształtami wydzielań o różnych rozmiarach. Obecność tej fazy była spowodowana brakiem wystarczającego przetopu czystego pierwiastka chemicznego, mianowicie tantalu, którego temperatura topnienia sięga 3000°C. Niewystarczająco ujednorodniona faza ciekła stopu podczas odlewania doprowadziła do obniżenia zdolności do zeszklenia stopu $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$ i w przypadku większości technologii wytwórczych (z wyjątkiem tych o bardzo wysokich szybkościach chłodzenia) spowodowała znaczną krystalizację próbek.

Badania zawarte w rozprawie doktorskiej pt. *"Badania właściwości stopów na bazie kobaltu o wysokiej zdolności do zeszklenia wytworzonych za pomocą selektywnego stapiania laserowego oraz natryskiwania plazmowego"* potwierdziły postawione hipotezy dotyczące stopu $\text{Co}_{47,6}\text{Fe}_{20,4}\text{B}_{21,9}\text{Si}_{5,1}\text{Nb}_5$. Stop ten wykazał wysoką zdolnością do zeszklenia, umożliwiając pionierskie badania nad wykorzystaniem stopów na bazie kobaltu o strukturze amorficznej do zastosowania selektywnego topienia laserowego oraz natryskiwania plazmowego. Badania dotyczące drugiego stopu $\text{Co}_{42}\text{B}_{26,5}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{Si}_5\text{Cu}_1$, który w rozprawie doktorskiej wykazał strukturę kompozytową o osnowie amorficznej z krystalicznymi wydzieleniami, przyczyniły się do poszerzenia wiedzy o grupie stopów o kompozytowej budowie, w tym ich właściwości oraz zachowanie podczas ich wytwarzania. Osiągnięcia udokumentowane w tej rozprawie doktorskiej reprezentują znaczący postęp w dziedzinie nauk mechanicznych, które zostały również opublikowane w formie artykułów. Rozprawa ta w znaczący sposób przyczynia się do poszerzenia wiedzy z zakresu metali amorficznych, ich kompozytów oraz wykorzystania technologii selektywnego stapiania laserowego oraz natryskiwania plazmowego, oraz dostarcza wiedzy o zachowaniu się stopów na bazie kobaltu w różnych warunkach wytwarzania.