

Dr hab. Tomasz Czeppe, prof. PAN
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN
Ul. Reymonta 25 30-059 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t.:

“Korelacja między doświadczalnymi wskaźnikami opisującymi zdolność do zeszklenia wybranych stopów metali a średnicą krytyczną ich odlewów”

Autor: **mgr inż. Piotr Blyskun**

Politechnika Warszawska,
Wydział Inżynierii Materiałowej
Warszawa 2019

Ocena merytoryczna podjętego tematu

Stopy metali o strukturze amorficznej w formie bardziej masywnej niż cienkie, naporowane warstwy pojawiły się jako temat w inżynierii materiałowej stosunkowo niedawno. Ze względu na unikalne właściwości mechaniczne, ale także funkcjonalne, np. magnetyczne zyskały wielkie zainteresowanie, co doprowadziło do rozwoju całkiem nowej dziedziny wiedzy w zakresie fizykochemii i termodynamiki, jaką jest zrozumienie charakteru faz amorficznych oraz termodynamicznych i kinetycznych czynników determinujących ich powstawanie po bardzo szybkim przechłodzeniu fazy ciekłej. Odkrycie wieloskładnikowych układów zdolnych do wytwarzania amorficznych próbek masywnych, tj. masywnych szkieł metalicznych, było skutkiem wcześniejszych badań nad układami o mniejszej podatności na tworzenie fazy amorficznej, wytwarzanych w postaci taśm. Pierwszy etap badań nad szklami metalicznymi dotyczący zrozumienia zasadniczych czynników sterujących przemianą zeszklenia oraz wytypowania układów metalicznych i metaliczno-niemetalicznych o wysokiej i bardzo wysokiej zdolności do tworzenia szkieł jest zasadniczo zakończony, aczkolwiek układów takich i ich modyfikacji jest nieskończenie wiele.

Badania właściwości mechanicznych szkieł metalicznych dowiodły ich zdolności do bardzo dużego odkształcenia sprężystego i bardzo wysokiej wytrzymałości, jednak przy braku lub bardzo małej zdolności do makroskopowego odkształcenia w zakresie plastycznym. Brak podatności na odkształcenie plastyczne oraz wymagająca drogich składników i wysokiej precyzji technologia wytwarzania spowodowały, że szkła metaliczne nie znalazły szerokiego spektrum zastosowań technicznych i aplikacji przemysłowych poza amorficznymi stopami magnetycznymi.

Pomimo dużej wiedzy zgromadzonej na temat faz amorficznych, a w tym szkieł metalicznych, nie udało się dotychczas opracować jednolitego kryterium podatności na tworzenie fazy szklistej, zwłaszcza w zakresie stopów metali, których lepkość w fazie ciekłej jest trudna do wyznaczenia metodami eksperymentalnymi. Podano wiele kryteriów bazujących na różnych parametrach fazy szklistej oraz temperaturach solidus lub likwidus stopu, jak i na ich kombinacjach, jednak mają one jedynie znaczenie porównawcze w obrębie konkretnej grupy stopów, o takich samych składnikach podstawowych. Przejście do innego składu stopów powoduje brak możliwości porównania w tej samej skali liczbowych wartości wybranego parametru. W przypadku konieczności porównania podatności na tworzenie fazy szklistej najpewniejsze wydaje się wyznaczenie tzw. średnicy krytycznej metalicznego szkła masywnego, maksymalnej jaką można wytworzyć eksperymentalnie, oraz ewentualne porównanie korelacji takiego kryterium z odpowiednim kryterium opartym na kombinacji parametrów szkła. Metoda ta ma jednak ograniczenia wynikające z różnic w technice wytwarzania i czystości składników w różnych laboratoriach.

Wiarygodna metoda pozwalająca na wytypowanie optymalnych składów pod względem łatwości wytworzenia fazy amorficznej, niezależnie od składu osnowy, byłaby bardzo cenna w projektowaniu szkieł metalicznych do konkretnych zastosowań, dlatego wysoko oceniam podjętą przez Doktoranta i zaprezentowaną w rozprawie tematykę badawczą dotyczącą zweryfikowania korelacji między różnymi metodami eksperymentalnej oceny zdolności do tworzenia szkła w przypadku szkieł masywnych na osnowie cyrkonu.

Zawartość opracowania

Rozprawa, poza streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz słowami kluczowymi oraz spisem podstawowych pojęć i zastosowanych symboli zawiera wprowadzenie i dwa zasadnicze rozdziały oraz wnioski. Uzupełnienie stanowi bibliografia i dwa aneksy. W rozdziale 2 przedstawiono cel i hipotezę badawczą, rozdział 3 ujmuje metodykę wytwarzania stopów, próbek oraz wyznaczania średnic krytycznych i wskaźników termicznych. Wyniki badań oraz ich interpretacje przedstawiono w rozdziale 4. Tekst pracy jest wzbogacony ilustracjami oraz tabelami ułatwiającymi zrozumienie tekstu i podsumowanie wyników. Bibliografia zawiera 99 pozycji, uporządkowanych wg. kolejności odwołania w tekście. Najnowsze publikacje pochodzą z roku 2018, są więc aktualne i wskazują na aktualność podjętej tematyki.

Taki układ rozprawy doktorskiej odwołuje się do klasycznego wzorca pracy tego rodzaju. Z punktu widzenia redakcyjnego wydaje się jasny i wyczerpujący.

Treść oraz wartość naukowa rozdziałów

Rozdział 1 „Wprowadzenie”

Paragraf 1.1. „Podstawowe zagadnienia” zawiera istotną informację o przyjęciu w rozprawie składów nominalnych stopów, jako składy rzeczywiste. Uwaga ta bardziej pasuje do części metodycznej rozprawy wraz z uzasadnieniem poprawności takiego założenia, np. poprzez zmierzone nieistotnie małe ubytki masy w procesie stapiania. W paragrafie umieszczono także inne uwagi terminologiczne, tak, że całość niezupełnie pasuje to nazwy akapitu, ponieważ nie są to zagadnienia. Omówienie podstawowych zagadnień zaczyna się od następnego akapitu 1.2 i obejmuje resztę rozdziału pierwszego. W wykazie symboli nie uczesano także skrótu ZDZ stosowanego dalej i ważnego ze względu na tematykę pracy.

Dalej paragraf 1.2. „Szkła metaliczne na bazie cyrkonu” przedstawia przegląd wiedzy na temat zagadnień takich jak struktura szkieł masywnych, właściwości termiczne, mechaniczne, wpływ tlenu jako domieszki na podatność na zeszklenie oraz omawia zastosowania. Kolejno nasuwają się uwagi umieszczone poniżej.

A. Struktura: na stronie 5 w wierszu 2 Autor formułuje opinię: „szkła są materiałami amorficznymi, oznacza to, że nie posiadają struktury krystalicznej, czyli uporządkowania dalekiego zasięgu.” Opinia ta jest całkowicie błędna ponieważ sugeruje, że uporządkowanie atomowe jest cechą definiującą strukturę krystaliczną. Chodzi o pomieszenie pojęć, strukturę krystaliczną definiuje przestrzenna powtarzalność wektorów bazowych sieci związanych z bazowymi elementami strukturalnymi. W przypadku metali są one po prostu atomami, ale struktury krystaliczne posiadają także zupełnie inne materiały, jak np. związki organiczne. Uporządkowanie atomowe dalekiego zasięgu może w strukturze kryształu występować albo nie i charakteryzowane jest parametrem porządku (0 - 1) oraz wielkością domeny uporządkowania.

Na stronie 17 Autor pisze, że skupiska hetero – atomowe w szklach metalicznych mają powtarzalną budowę, i że dlatego twory takie można nazwać uporządkowaniem bliskiego zasięgu. Oba sformułowania są błędne, klastery atomowe w danym szkle muszą być opisywane kilkunastoma strukturami zwanymi wielościanami Voronoia, a udział statystyczny wielościanów danego typu skutkuje we właściwościach takich jak plastyczność fazy amorficznej. Ponadto definicja uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu opiera się o statystykę i rozkład prawdopodobieństwa, a nie o powtarzalność budowy. Klastery atomowe są zresztą tworam dynamicznymi.

Opisując warunki doboru składników m.in. o negatywnej entalpii tworzenia, zwiększające prawdopodobieństwo wytworzenia stopu podatnego na zeszklenie,

podsumowane oryginalnie przez A. Inoue, Autor pomija później dodany warunek T. Egami (J Non-Cryst Solids 317 (2003) 30-33), który mówi o dodawaniu małych atomów o dodatniej entalpii tworzenia, aby zwiększyć prawdopodobieństwo rozdzielenia atomów wykazujących tendencję do tworzenia klastrów.

Dalej, Autor omawia różne cechy szkła metalicznego i wspomina także o mniejszej „sztywności” w porównaniu z materiałem krystalicznym. Używając terminów takich jak „sztywność” i „sprężystość” należy odnosić się do ściśle zdefiniowanych pojęć z mechaniki materiałów, takich jak moduł Younga, moduł ścinania G i μ – współczynnik Poissona. Wydaje się, że Autor w tym miejscu i dalej abstrahuje od terminologii naukowej i używa terminów w potocznej formie, w której stają się one co najmniej wątpliwe.

B. Właściwości termiczne: opis mechanizmu krystalizacji szkła zawiera ten sam błąd pojęciowy, jaki występował w opisie struktury szkła, tj. Autor mówi o zwiększeniu stopnia uporządkowania struktury, podczas gdy krystalizacja polega na utworzeniu periodycznej struktury krystalicznej. Co więcej przemiana nieporządek - porządek w znanych przypadkach nanokrystalizacji pierwotnej szkła metalicznego na osnowie Fe zachodzi tylko w rdzeniu cząstki krystalicznej i zanika w kierunku jej granic. Podobne niezrozumienie pojawia się dalej w opisie topnienia, jako zmniejszenia stopnia uporządkowania struktury, zamiast utraty periodyczności. Bardzo słuszna jest natomiast następna po opisie krystalizacji uwaga, że w procesie krystalizacji pierwotnej powstają zwykle fazy nierównowagowe. W dalszym opisie dewitryfikacji brakuje mi powiązania przemiany fazowej ze zmianą ciepła właściwego, entropii i generalnie z kinetyką procesu, a w słusznej uwadze o możliwości krystalizacji w zakresie cieczy przechłodzonej ΔT należałoby dodać termin krystalizacja izotermiczna, bo może ona mieć inny mechanizm niż krystalizacja przy ogrzewaniu ciągłym.

C. Właściwości mechaniczne: Autor dobrze, choć skrótowo opisuje zakres odkształcenia sprężystego szkła oraz jego zdolności do magazynowania energii, nie wspominając jednak o braku możliwości łatwej dyssypacji tej energii, na skutek braku odpowiednich elementów w mikrostrukturze. Z opisem mechanizmu odkształcenia plastycznego poprzez specyficzne objętości utożsamiane z STZ także w zasadzie można się zgodzić. Szkoda, że Autor nie rozpoczyna całego paragrafu od tego pojęcia, zamiast rozważań wstępnych. Trudniej się zgodzić z umieszczoną na wstępie (str. 20) opinią, że struktura amorficzna szkieł metalicznych skutkuje bardzo dobrymi własnościami mechanicznymi, bo to oczywiście zależy jakimi, np. makroskopową plastycznością nie, co sam Autor słusznie następnie podkreśla. W świetle wcześniejszego opisu struktury szkła brakuje mi także wyjaśnienia

skąd bierze się płaszczyzna lokalizacji naprężenia ścinającego, skoro nie mamy wyróżnionych płaszczyzn i kierunków sieci jak w strukturze krystalicznej.

Do opisu odkształcenia makroskopowego można było dodać coś na temat wysokiej plastyczności obserwowanej w odkształceniu mikroobszarów szkieł metalicznych, takie prace są dobrze znane i miały swoje znaczenie w zrozumieniu mechanizmu odkształcenia plastycznego.

D. Wrażliwość na tlen - temu problemowi poświęcił Autor sporo uwagi, co wynika z jego bezpośredniego związku z metodologią badań własnych. Paragraf jest napisany wyczerpująco i przejrzysto, a wnioski rzutują na następne rozdziały rozprawy.

E. Zdolność do zeszklenia i metody jej określenia - przedstawione są w następnych paragrafach w sposób bardzo wyczerpujący. Autor omawia znaczenie krytycznej szybkości chłodzenia i średnicy krytycznej oraz analizuje różnice w ścieżkach odprowadzenia ciepła w przypadku próbki o kształcie stożka i walca. Podaje także tabelę 20 parametrów opartych o temperatury charakterystyczne przemian, które zostały zaproponowane jako miara podatności stopu na utworzenie fazy amorficznej (ZDZ). Omawia też szeroko uzasadnienie tych parametrów na podstawie literatury. Dalej omawia badania zaprezentowane w literaturze poświęcone podobnej tematyce, tj. korelacji między średnicami krytycznymi i różnymi parametrami pochodnymi temperatur charakterystycznych. Jedną rzecz, z którą nie mogę się zgodzić to nazwa zaproponowana w miejsce angielskiego terminu GFA, tj. „wskaźniki termiczne”. Termin „termiczny” używamy tam, gdzie mamy udział strumienia ciepła, pojemności cieplnej lub entalpii przemian, tymczasem omawiane wskaźniki zawierają tylko temperatury, są zatem wskaźnikami temperaturowymi. Inaczej krzywe zmian temperatury służące do wyznaczania linii na układach równowag fazowych powinniśmy też nazywać krzywymi „termicznymi”, a nazywają się krzywymi temperaturowymi.

Rozdział 2 „Cel i hipoteza pracy”

Zarówno cel jak i hipoteza pracy badawczej zostały przedstawione jasno i logicznie. Pomimo ograniczenia się do stopów na osnowie cyrkonu zadbano o zróżnicowanie ich charakterystyki, tak aby wnioski z oceny użyteczności wskaźników termicznych ZDZ mogły odnosić się do szerszego zakresu problematyki wytwarzania, jak np. do stopów o niewielkiej oczekiwanej zmianie ZDZ, na skutek jedynie modyfikacji składu stopu, a także wzrostu zanieczyszczenia tlenem. W stosunku do hipotezy pracy: „korelacja wskaźników termicznych/doświadczalnych ze średnicą krytyczną stopów o różnej ZDZ pozwoli na zbudowanie modelu umożliwiającego przewidywanie średnicy krytycznej tylko na

podstawie wskaźników” nasuwa się jednak uwaga logiczna. Tam gdzie mamy funkcję korelacji między parametrami odwołujemy się do statystyki i określonego prawdopodobieństwa a nie do pewności. W takim przypadku należałoby dodać „z dużym poziomem prawdopodobieństwa”.

Rozdział 3 „Metodyka badań”

Rozdział 3 przedstawia sposób wytwarzania trzech grup stopów metodą stapiania w łuku oraz wytwarzania próbek krystaliczno/amorficznych w formie stożków i walców, o wzrastającej średnicy, stosowaną w tym celu aparaturę wraz z jej koniecznymi modyfikacjami, wybraną metodykę wyznaczania średnic krytycznych, wyznaczania temperatur charakterystycznych T_g , T_x i T_L metodą DSC oraz obliczania korelacji i poziomu ufności między parametrami. Warto zwrócić uwagę, że pierwsza seria stopów Zr-Cu-Al-X różniła się dodatkami Ag i Ni, a druga podstawieniem Ag za Al, trzecia z kolei różną zawartością domieszki tlenu w głównym składniku, określoną analizatorem firmy LECO.

Opis metodyki wytwarzania próbek i badań został napisany jasno i bardzo wyczerpująco. Zgodnie z przedstawioną metodyką starano się dochować warunki dla uzyskania wiarygodnych wyników badań, co wymaga zwykle dużego nakładu pracy. W związku z tym wypracowano stałą metodę wyznaczania średnic krytycznych, co oceniam bardzo pozytywnie.

W zakresie rozdziału 3 nasuwają się dwie uwagi krytyczne. Pierwsza dotyczy analizy DSC i metod wyznaczania temperatur charakterystycznych przemian, które nie zostały dostatecznie wyczerpująco opisane w paragrafie 3.5.4, a są krytyczne dla wiarygodnego wyznaczenia parametrów ZDZ, nazywanych przez Autora termicznymi. Zastosowano stosunkowo wysoką szybkość ogrzewania 40 K/min i konieczne wydaje się podanie metody kalibracji kalorymetru. Sądząc z Rys. 3.11. temperaturę T_g wyznaczono z punktu przegięcia w zakresie wzrostu pojemności cieplnej. Jest to metoda prawidłowa, ale mniej powtarzalna niż stosowana np. w praca zespołu A. Inoue, w punkcie „onset” wzrostu pojemności cieplnej. Zachodzące wcześniej procesy relaksacji oraz możliwe inne mogą zaburzać kształt efektu cieplnego i program komputerowy wyznaczający punkt przegięcia często wyznacza T_g w temperaturach mało wiarygodnych. Nie podano także, czy do wyznaczenia temperatur T_x i T_L wykorzystano ogólnie stosowaną metodę „onset point”, czy np. subiektywny punkt oderwania. Ocena wiarygodności wyznaczenia temperatury T_g zależy od konkretnego termogramu. Jak chodzi o temperaturę T_L , to jest to parametr termodynamiczny, w przeciwieństwie do poprzednich niezależny od szybkości ogrzewania i w dodatku trudny do wiarygodnego wyznaczenia. Z modelowania przepływu ciepła w kalorymetrze DSC

wiadomo, że mieści się w zakresie między temperaturą pików T_p a temperaturą „onset”, przy czym na kształt pików nakłada się, poza kinetyką topnienia, także typowa dla danego kalorymetru funkcja bezwładności cieplnej (thermal lag). Zatem temperatura T_L powinna być wyznaczona oddzielnie, przy ogrzewaniu wolnym, dla uniknięcia wpływu kinetyki oraz dla równowagowego składu fazowego, a możliwy błąd powinien być oszacowany poprzez różnicę między T_p a T_L „onset”. Dla małych szybkości ogrzewania jest on zwykle mały, w zakresie 2K, ale dla dużych szybkości może być znaczny, poza tym sam Autor zauważył w jednym z paragrafów, że skład fazowy po krystalizacji szkła nie musi odpowiadać składowi równowagowemu. Ostatecznie wiarygodność interpretacji krzywych DSC można określić tylko je oglądając, natomiast nie zostały one w pracy zamieszczone. Uważam to za istotną wadę opracowania.

Rozdział 4 „Wyniki i dyskusja”

Rozdział 4 zawiera podsumowanie wyników badań wraz z ich dyskusją, w świetle przytoczonych w rozdziałach wstępnych danych i poglądów literaturowych.

W pierwszych paragrafach 4.11 - 4.1.4 Autor przedstawił wyniki obserwacji zakresów krystalizacji stopu ciekłego podczas chłodzenia próbek w postaci stożków, wykonanych z 4-ch stopów o różnym składzie, analizowanych w sposób przedstawiony w rozdziale „Metodyka Badań”. Następnie policzono wskaźniki termiczne (w liczbie 20) i funkcje korelacji między wartościami średnic krytycznych i wskaźnikami termicznymi oraz współczynniki korelacji. Uzyskano zależności logarytmiczne i współczynniki korelacji od 0,019 do 0,919.

Nasuują się tu następujące uwagi krytyczne. Na Rys. 4.2 - 4.5 przedstawiono przekroje w tak małej skali, że są praktycznie nieczytelne. Mimo to wydaje się, że kryształy widoczne na przekrojach w przypadku stopów $Zr_{48}Cu_{36}Al_9Ag_7$, $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ i $Zr_{48}Cu_{36}Al_3Ag_{13}$ mają charakter krystalizacji na tlenkach, jak to Autor opisał i pokazał na Rys. 1.12. W takim przypadku tylko przekrój stopu $Zr_{50,7}Cu_{28}Al_{12,3}Ni_9$ zawiera kryształy pierwotne, takie o jakie w tym eksperymencie chodzi. Wątpliwości mogłyby rozstrzygnąć mikrofotografie wykonane metodą EBSD. Do każdego przekroju powinna być taka dołączona. Inny problem stanowią funkcje korelacji. Mają one z definicji pokazywać istnienie statystycznego związku między zbiorami danych, ale muszą to być zbiory dostatecznie duże, na ogół przyjmuje się że nie mniejsze niż 10 punktów. Korelacje między czterema punktami nie bardzo mają sens. Gdyby chociaż wykonano po trzy stopy z każdym dodatkiem, można by zweryfikować, czy istnieje systematyczna zależność między nimi, a potem porównać obie grupy stopów. Kolejna uwaga dotyczy dyskusji nad zaobserwowanymi mechanizmami niejednorodnej

krystalizacji na przekrojach. Zdecydowanie lepiej byłoby przeprowadzić ją w kategoriach typowych dla metalurgii tj. frontu krystalizacji i dyfuzji domieszki, a mniej dość dowolnych dywagacji. Poza tym stwierdzenie na str. 63 „masa ciekłego stopu była relatywnie duża, a wraz z nią zgromadzone ciepło” jest błędne, bo narusza podstawy fizyki i rozumienia ciepła. Od XVII w. wiemy, że ciepło jest przepływem energii i nie jest w żaden sposób gromadzone.

Ostania uwaga dotyczy precyzji wyznaczania wskaźników termicznych. Temperatury mierzone są metodą DSC bardzo dokładnie, natomiast sposoby wyznaczenia konkretnej temperatury charakterystycznej wprowadzają określoną niepewność. Wynosi ona w najlepszym przypadku 1 - 2 K dla temperatur T_g i T_x i jest znacznie większa dla temperatury T_L , o czym już wspominałem powyżej. Znając te niepewności można prosto wyznaczyć zakres niepewności danego wskaźnika termicznego i określić ile liczb znaczących w Tab. 4.3. ma sens. Łatwo jest także ocenić niepewność liczbowej wartości średnicy D_c , co pozwoliłoby w świetle błędu maksymalnego krytycznie spojrzeć na uzyskane funkcje korelacji.

W paragrafach 4.2.1 - 4.2.7 przedstawiono wyniki porównania parametrów ZDZ i ich korelacji dla próbek w postaci stożka i walca, w przypadku wzrostu dodatku Ag. Należy podkreślić, że wiarygodność oceny stopnia amorficzności w przypadku próbek o kształcie walca zdecydowanie poprawia zastosowanie analizy rentgenowskiej, która dla stopów o zawartości 4 - 14% at. Ag dała wynik jednoznaczny. Bardzo pozytywnie oceniam także wprowadzenie w badanej serii oznaczenia poziomu zawartości tlenu. Pozwala to na korektę jednego z wątpliwych czynników.

Podobnie jak w przypadku stopów o zmiennym dodatku, również w omawianym zakresie badań próbek stożkowych, zastrzeżenia może wzbudzić interpretacja niektórych zglądów i brak chociaż jednej mikrostruktury EBSD i analizy EDX dla każdego zglądu. Próba dopasowania funkcji korelacji do 6-ciu stopów poprawia wiarygodność wyników, ale również w tym przypadku brakuje analizy błędu.

Ostatecznie autor uzyskał funkcje logarytmiczne korelacji z poziomem ufności od 0,053 do 0,979, wskazał najwyższą wiarygodność dwóch wskaźników ZDZ, ale innych niż w przypadku serii stopów różniących się dodatkami Ag i Ni. Wyniki pozwoliły także na zanalizowanie wpływu wzrastającego dodatku Ag na eksperymentalną możliwość uzyskania masywnego szkła metalicznego. Wniosek Autora dotyczący braku uniwersalnych parametrów ZDZ (str. 88) jest słuszny i ogólnie akceptowany w literaturze.

W paragrafach 4.3.1 - 4.3.7 przedstawiono analogiczne analizy dla stopów o składzie $Zr_{48}Cu_{36}Al_9Ag_7$, ale o różnej wartości zanieczyszczenia tlenem. Ta część pracy zawiera

interesujące wyniki pokazujące wpływ zawartości tlenu w cyrkonie, a także w wytworzonych stopieniem w łuku stopach na zmniejszenie możliwej do uzyskania średnicy krytycznej dla fazy amorficznej, ich korelacje ze wskaźnikami termicznymi i optymalne wskaźniki termiczne. Są one znowu inne od wytypowanych w poprzednich blokach eksperymentalnych. Nie zanalizowano natomiast zawartości tlenu w miedzi, która jest znaczącym składnikiem stopu. Pozwoliłoby to na zweryfikowanie opinii, czy większa zawartość tlenu w stopach niż w cyrkonie jest wynikiem metody stapiania, czy wynika z zanieczyszczenia Cu. Autor przedyskutował także wyczerpująco wiarygodność certyfikatów czystości Zr, a nawet pokusił się o optymalizację jakości do ceny cyrkonu. Szkoda, że nie dysponował większą statystyką w tym zakresie.

W tej części pracy znalazł się ciekawy wynik dotyczący temperatur charakterystycznych, który jednak wymaga dalszej weryfikacji, a dotyczący ewolucji wartości tych temperatur wraz ze wzrostem zawartości tlenu w stopie. Jak wynika z Rys. 4.33. wzrost zawartości tlenu powoduje spadek temperatury T_g , wzrost temperatury T_x oraz stabilizację tych temperatur powyżej 550 ppm tlenu. Temperatura T_L powyżej tej wartości rośnie i się stabilizuje. Trudno zgodzić się z Autorem, że są to zmiany przypadkowe. Mogą one świadczyć o zmniejszaniu zakresu stabilności szkła, ale o wzroście zakresu stabilności cieczy przechłodzonej i temperatury likwidus. Wynika z tego, że jeżeli już uzyskamy szkło metaliczne, to zawartość tlenu stabilizuje fazę amorficzną w zakresie łatwego odkształcenia, utrudnia krystalizację i stabilizuje fazę krystaliczną. Byłby to wpływ korzystny, poprawiający jakość szkła.

W podrozdziale 4.4 Autor podsumował wszystkie wyniki i wprowadził funkcję korelacji dla wszystkich badanych stopów zawierających srebro. Jako optymalny parametr wytypował parametr $\theta = (T_x + T_g) / T_L [T_x - T_g] / T_L^{0,0728}$, który powiązał funkcją eksponencjalną ze średnicą krytyczną D_c . Wzór jest bardzo skomplikowany i nie posiada oczywistej interpretacji fizycznej, ale wg. Autora prawidłowo jakościowo przewiduje średnice krytyczne stopów z dodatkami Al i Ag. Mam jednak zastrzeżenia co do prawidłowości jego matematycznego zapisu.

W tym samym podrozdziale Autor pokazuje niespójność własnych temperatur charakterystycznych dla całej serii stopów zawierających Ag. Przyczyny błędnej analizy DSC i konieczność wprowadzenia standaryzacji wyznaczania temperatur w tej metodzie Autor słusznie analizuje na str. 113. Niestety, nie zmienia to faktu, że własne wyniki Autora zostały skutecznie podważone, co najmniej w odniesieniu do pierwszej serii pomiarowej.

Rozdział 5 - rozprawę kończą trzy wnioski główne i trzy poboczne, dobrze oddające zasadnicze wyniki pracy badawczej. Dołączone aneksy pozwalają na lepszą weryfikację

wszystkich danych liczbowych i funkcji korelacji. Można tylko zwrócić uwagę, że niektóre parametry termiczne ZDZ na Rys. A2.1 i A2.2 w ogóle nie wykazują korelacji ze średnicami krytycznymi w pierwszej bądź drugiej serii stopów i mogły zostać wyeliminowane z odpowiednich fragmentów rozprawy.

Podsumowanie recenzji

Autor podjął trudny zakres badań, obejmujący zarówno optymalizację wytwarzania stopów amorficznych, które powinny osiągnąć możliwie najwyższą średnicę, służącą jako standard ZDZ dla danego składu, jak i opracowanie metodyki pozwalającej wyznaczyć miarodajne wartości liczbowe średnic krytycznych oraz parametrów teoretycznych opisujących ZDZ i ostatecznie określenie funkcji korelacji parametrów eksperymentalnych i teoretycznych. Przedstawione badania uzupełnia istotny, choć rzadko badany, wpływ tlenu rozpuszczonego w cyrkonie na zdolność do zeszklenia stopów na osnowie Zr przy chłodzeniu z fazy ciekłej.

Wykonane badania zaowocowały interesującymi i istotnymi dla procesu wytwarzania szkieł metalicznych wynikami. Za główne osiągnięcia zaprezentowane w rozprawie uważam opracowanie technik wytwarzania próbek oraz wykazanie zgodności między średnicami krytycznymi fazy amorficznej wyznaczanymi z próbek stożkowych i walcowych, wytypowanie najlepszych teoretycznych wskaźników termicznych ZDZ, wyznaczanych z pomiarów temperaturowych oraz próbę wprowadzenia uniwersalnego wskaźnika temperaturowego, związanego funkcją eksponentyjalną ze średnicą krytyczną, dla stopów na osnowie cyrkonu zawierających Al i Ag. Również strona edytorska, tj. sposób przedstawienia i zilustrowania wyników uważam za dobre. Streszczenia w językach polskim i angielskim napisane są jasno i językowo poprawnie. Ponadto Autor opublikował 4 prace w liczących się czasopismach międzynarodowych dotyczących tematyki doktoratu.

W rozprawie nie ustrzeżono się pewnych niedoskonałości, do których należy przede wszystkim brak opracowania wiarygodnej i powtarzalnej metodyki wyznaczania temperatur krytycznych metodą DSC, brak analizy składu i morfologii cząstek krystalicznych na wybranych zglądach metodami EBSD i EDX oraz brak oceny niepewności wskaźników termicznych w oparciu o krytyczną ocenę dokładności wyznaczenia temperatur oraz średnic krytycznych. Nawet w przypadku próbek stożkowych można było wykonać badania metodą XRD na przekroju wybranym do wyznaczenia D_c , aby obiektywnie potwierdzić amorficzność próbki w tym przekroju.

Również część wprowadzająca zawiera sporo stwierdzeń nie do końca poprawnych lub niejasnych. Powyższe uwagi krytyczne nie umniejszają jednak mojej pozytywnej oceny przedstawionej rozprawy.

Wniosek końcowy

W wyniku krytycznej analizy zawartości rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Błyskuna przedstawionej powyżej, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Piotra Błyskuna do publicznej obrony przed Radą Naukową Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

18.02.2019


Dr hab. Tomasz Czeppe, prof. PAN

