

Dr hab. Piotr Pawlik, Prof. PCz

Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Produkcji
i Technologii Materiałów
Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19
42-200 Częstochowa
tel.: (34) 325-01-09; tel./fax: (34) 325-07-95
e-mail: pawlik@wip.pcz.pl

R E C E N Z J A

Pracy doktorskiej mgr inż. Piotra Błyskuna zatytułowanej: „Korelacja między doświadczalnymi wskaźnikami opisującymi zdolność do zeszklenia wybranych stopów metali a średnicą krytyczną ich odlewów”

Recenzja została opracowana na podstawie pisma z dnia 14 stycznia 2019 r. Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej prof. dr hab. inż. Jarosława Mizery oraz uchwały Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej

1. Tematyka pracy i jej cel

Praca doktorska przedłożona przez pana mgr inż. Piotra Błyskuna zawiera oryginalne wyniki badań wieloskładnikowych stopów na bazie cyrkonu wykazujących dobre zdolności do zeszklenia.

Recenzowana praca dotyczy aktualnej i niezmiernie istotnej tematyki z zakresu badań masywnych szkieł metalicznych, a mianowicie określenia korelacji pomiędzy uzyskiwanymi eksperymentalnie rozmiarami krytycznymi (tzn. średnicami krytycznymi) w pełni amorficznych odlewów otrzymywanych w wyniku radialnego odprowadzania ciepła metodą wtłaczania roztopionego indukcyjnie stopu do formy miedzianej, a parametrami opisującymi te zdolności, określanymi na podstawie badań kalorymetrycznych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska posiada klasyczny układ treści i liczy 147 stron. Składa się ona ze spisu treści, streszczenia w języku polskim i angielskim, oraz czterech rozdziałów tj: przeglądu literaturowego, celu i hipotezy pracy, metodyki badań oraz wyników i ich dyskusji zakończonych wnioskami oraz spisem cytowanej literatury. Na końcu

pracy znajdują się załączniki z tabelami i wykresami. Pierwsza część pracy, która zajmuje ok. 1/3 całości, poświęcona jest przeglądowi literaturowemu tj. podaniu przykładów masywnych szkieł metalicznych, opisaniu ich struktury, właściwości cieplnych i mechanicznych, opisaniu zastosowań jak również wrażliwości szkieł metalicznych na zawartość tlenu w składzie stopu wyjściowego. W dalszej części przeglądu literaturowego przedstawiono metody określania zdolności do zeszklenia stopów oraz przegląd publikacji o zbliżonej tematyce. Treści zawarte w tej części pracy są właściwie dobrane i spójne z resztą pracy.

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury w rozdziale 1.5 Geneza pracy, Autor dokonał oceny metod doświadczalnych jak i metod pośrednich określania zdolności do zeszklenia stopów, co doprowadziło Go do sformułowania celu pracy. Było nim wyodrębnienie najbardziej uniwersalnego wskaźnika cieplnego, przy pomocy którego możliwe stałoby się uzyskanie zależności matematycznej, pozwalającej na oszacowanie średnicy krytycznej badanego stopu na podstawie jedynie badań kalorymetrycznych. Z tych względów istotnym celem pracy było opracowanie bazy danych cieplnych dla kilku serii stopów na bazie cyrkonu o dobrych ale i istotnie różniących się zdolnościach do zeszklenia.

Doktorantowi udało się określić problem badawczy jakim była: ocena przydatności doświadczalnych współczynników cieplnych opisujących zdolność do zeszklenia stopów do oszacowania średnicy krytycznej odlewów uzyskiwanych metodą szybkiego chłodzenia w formie stożkowej. Doktorant sformułował hipotezę badawczą o treści: *korelacja wskaźników cieplnych/doświadczalnych ze średnicą krytyczną stopów o różnej zdolności do zeszklenia pozwoli na zbudowanie modelu umożliwiającego przewidywanie średnicy krytycznej tylko na podstawie wyznaczonych wskaźników*. Takie postawienie problemu jak również wytyczenie celów oraz nakreślenie drogi ich realizacji w moim przekonaniu zawierają pierwiastek nowości w podejściu do tego zagadnienia.

2. Wyniki badań oraz wnioski

Doktorant przygotował odpowiednie stanowisko do wytwarzania swoich stopów, zaprojektował i zbudował formę do odlewania stożkowego jak również stanowisko do dalszej obróbki szybkochłodzonych stożków.

W dalszej części pracy mgr inż. Piotr Błyskun wykonał trzy rodzaje stopów, tj.:

- (i) stopy modelowe istotnie różniące się składem chemicznym oraz zdolnością do zeszklenia, których parametry były opisane wcześniej w literaturze;

- (ii) stopy o modyfikowanym składzie chemicznym $Zr_{48}Cu_{36}Al_{16-x}Ag_x$ (gdzie $x=0-16$);
oraz
- (iii) próby stopu $Zr_{48}Cu_{36}Al_9Ag_7$, o różnej czystości – ze szczególnym uwzględnieniem zawartości tlenu w cyrkonie pozyskanym od różnych dostawców.

Dla wszystkich wytworzonych stopów na podstawie badań mikroskopowych popartych badaniami dyfrakcyjnymi określił średnice krytyczne, dla których dany stop pozostaje amorficzny. Ponadto dla wszystkich uzyskanych próbek Autor określił różnego rodzaju wskaźniki cieplne wykorzystywane jak do tej pory w literaturze do oceny zdolności do zeszklenia stopów (15 różnych), które były wyznaczane na podstawie badań kalorymetrycznych. W większości przypadków Autor stosował logarytmiczne dopasowanie krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych oraz określał korelacje pomiędzy krzywą teoretyczną i danymi doświadczalnymi.

Grupa pierwsza stopów (stopy modelowe) posłużyła jako test do oceny korelacji pomiędzy wskaźnikami cieplnymi a średnicą krytyczną próbek masywnych uzyskanych w próbie stożkowej. Autor przeprowadził obliczenia współczynnika R^2 dla wszystkich próbek w tej grupie, choć brak definicji tego parametru budzi pewien niedosyt, o czym napiszę więcej w części dotyczącej uwag krytycznych. Drugim w mojej ocenie słabym punktem tej części pracy jest brak dogłębnej analizy uzyskanych wyników w rozdziale 4.1.4 – rozdział Podsumowanie.

W przypadku stopów z grupy (ii) tj. $Zr_{48}Cu_{36}Al_{16-x}Ag_x$ (gdzie $x=0-16$) (o różnej zawartości srebra) Autor dokonał porównania średnic krytycznych określonych metodą ciągłą (stożkową) oraz metodą dyskretną (odlewaną w formie prętów o różnych średnicach). W mojej ocenie godne uznania jest zastosowanie odpowiedniej metodologii postępowania w wyborze stopów do dalszych badań, oraz poprawna analiza uzyskanych wyników doświadczalnych. W szczególności Autor wskazał zalety stosowania próby stożkowej, która niewątpliwie daje mniejsze niepewności pomiarowe przy określaniu średnicy krytycznej próbek amorficznych, niż to ma miejsce w przypadku prętów. W mojej opinii trochę szkoda, że doktorant nie pokusił się o analizę jakościową dyfrakcji rentgenowskich, co w mojej ocenie wzbogaciłoby istotnie pracę, a jednocześnie dało informację na temat krystalizacji stopów o różnej zawartości srebra dla próbek o średnicach większych od średnicy krytycznej. Jednakże nie umniejsza to szczególnie treści pracy, w której Autor skupił się na nieco innych zagadnieniach. W zakończeniu tego podrozdziału zostały zestawione obliczenia wskaźników

cieplnych oraz została przedstawiona dyskusja na temat korelacji pomiędzy tymi parametrami a wartościami średnic krytycznych próbek amorficznych. Godne uwagi jest w szczególności wnikliwe odniesienie się do anomalii jaką jest wzrost temperatury T_1 dla stopu $x=8$, co świadczy o przeprowadzeniu dogłębnych studiów literaturowych na ten temat. W podsumowaniu tego rozdziału (podrozdział 4.2.7) Autor przeprowadził porównanie uzyskanych w swojej pracy korelacji pomiędzy wskaźnikami cieplnymi a wartościami średnic krytycznych. Krytycznie ocenił wartości współczynników R^2 dla wyliczonych wskaźników opisujących zdolności do zeszklenia stopów. W tej części pracy doktorant przeprowadził dyskusję wpływu zawartości glinu i srebra na zdolności do zeszklenia stopów, co tłumaczy różnymi wartościami entalpii mieszania składników stopowych. Jakkolwiek przedstawiona przez Autora argumentacja wydaje się poprawna i sensowna, to jednak nie tłumaczy słabszych zdolności do zeszklenia stopu, dla którego $x=16$.

W przypadku grupy (iii) Autor skupił się na zagadnieniu czystości cyrkonu użytego do wytwarzania stopów podstawowych i na wpływie zawartości zanieczyszczeń na zdolności do zeszklenia. Przeprowadzone próby stożkowe poparte badaniami zawartości tlenu w cyrkonie oraz uzyskanym w wyniku przetopienia łukowego stopie, wykazały istotny wpływ zanieczyszczeń, a w szczególności tlenu na wartość średnicy krytycznej badanego materiału.

W tym miejscu chciałbym zwrócić szczególną uwagę na staranność jaką wykazał się doktorant w podejściu do planowania eksperymentu oraz w jego przeprowadzaniu i analizie. Autor przeprowadził wnikliwą analizę wpływu tlenu na zdolności do zeszklenia w oparciu o przeprowadzone eksperymenty oraz dostępną literaturę. Również dla tych stopów zostały wyznaczone wskaźniki cieplne oraz określone współczynniki R^2 . W podsumowaniu (podrozdział 4.3.2) Doktorant dokonał oceny uzyskanych wskaźników cieplnych oraz ich przydatności w opracowaniu ewentualnego modelu pozwalającego na wyznaczenie zależności pomiędzy danym parametrem a szacowaną średnicą krytyczną próbek amorficznych. Jednakże na szczególną uwagę zasługuje fragment dotyczący oceny wpływu tlenu na zdolności do zeszklenia. Rozważania na temat porównania informacji o produktach podawanych przez producentów oraz o rzeczywistych składach czystych pierwiastków dają wiele do myślenia. Doktorant w swojej pracy wskazał, że tzw. „czystość” cyrkonu podawana przez producenta nie ma związku ze stopniem jego zanieczyszczenia tlenem, a więc nie przekłada się na uzyskaną zdolność do zeszklenia stopów na jego bazie. Ponadto niska zawartość tlenu w cyrkonie została podniesiona w stopie w wyniku topienia łukowego, które okazało się kolejnym potencjalnym źródłem zanieczyszczenia stopu tlenem.

W końcowej części pracy Autor zebrał wszystkie uzyskane wyniki i wskazał, że ewentualne uszkodzenia urządzeń (w jego przypadku pieca łukowego w pierwszej fazie swoich badań) lub też zmiana parametrów urządzeń pomiarowych co miało miejsce w przypadku kalorymetru DTA, może istotnie wpłynąć na rezultaty dalszych obliczeń. Wskaźniki cieplne uzyskiwane z badań kalorymetrycznych jak słusznie zauważył Doktorant są niezmiernie czułe na wszelkie zmiany warunków przeprowadzania pomiarów (tj.: kalibracja urządzenia, szybkość zmiany temperatury) oraz nawet kształtu próbki (czasem inne wyniki uzyskuje się dla taśm oraz masywnych próbek amorficznych tego samego stopu). Te wszystkie warunki wpływają na rozbieżności współczynników cieplnych uzyskiwanych przez różnych autorów, co w efekcie prowadzi do obniżenia korelacji pomiędzy danymi doświadczalnymi a proponowaną krzywą teoretyczną (jak na rys 4.35).

Doktorant na podstawie wszystkich swoich obliczeń uznał, że względnie dobrym wskaźnikiem do opisu zdolności do zeszklenia jest współczynnik $\theta = (T_x + T_g) / T_l [(T_x - T_g) / T_l]^{-0,0728}$, który w jego ocenie jest najbardziej uniwersalny dla wszystkich badanych przez niego stopów, dając względnie niski rozrzut wartości tego wskaźnika w odniesieniu do wyznaczonych średnic krytycznych. W dopasowaniu krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych zebranych dla wszystkich badanych stopów zastosował zależność wykładniczą z podstawą liczby e (rys. 4.41). Nie do końca rozumiem motywacji przyjęcia właśnie takiej funkcji do opisu zebranych danych. Jak sam Doktorant zauważa, rozrzuty punktów na wykresie są wyjątkowo duże, co wynika ze zmiany warunków wytwarzania oraz pomiaru na przestrzeni kilku lat prowadzenia przez niego badań. Tymczasem konsekwentnie dla poszczególnych grup stopów stosował przybliżenie funkcją logarytmiczną, co dawało przy okazji względnie dobrą zgodność.

Wnioski końcowe pracy są w pełni oryginalne i zostały przedstawione we właściwy sposób, to znaczy jasno, jednoznacznie i przekonująco. Rzeczywiście w każdym z etapów swojej pracy uzyskiwał dobre korelacje opisane przez współczynnik R^2 dla wielu wskaźników cieplnych i średnic krytycznych różnych stopów na bazie cyrkonu. Odnotowuje On silny spadek korelacji wyników związany z brakiem powtarzalności pomiarów cieplnych. Ponadto stwierdził, że zgodność danych doświadczalnych i szacunkowych byłaby wyższa w przypadku unormowanych i sparametryzowanych technik kalorymetrycznych.

Podsumowując, praca doktorska mgr inż. Piotra Błyskuna zawiera wiele ciekawych i przydatnych informacji, które uzyskał w wyniku przemyślanego planu badań oraz dogłębnej znajomości danych literaturowych. Dane te mogą być niezmiernie istotne w planowaniu badań różnego typu masywnych szkieł metalicznych zarówno dla przyszłych doktorantów jak

i doświadczonych badaczy. Na podkreślenie zasługuje przejrzystość i konsekwencja w pisaniu i przedstawianiu przez Doktoranta zagadnień w pracy.

Tak więc należy stwierdzić, że mgr inż. Piotr Błyskun osiągnął zamierzone cele i wykazał dojrzałość, dociekliwość i kompetencję przy ich realizacji. Pragnę podkreślić właściwy układ pracy i jej przejrzystość. Uważam, że każdorazowe podsumowywanie podrozdziałów przedstawiających wyniki badań własnych, ułatwia czytelnikowi śledzenie sposobu przeprowadzania badań i wyciąganie z nich wniosków przez Autora.

3. Uwagi do pracy

Moja ocena recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Piotra Błyskuna jest bardzo wysoka, co starałem się podkreślić w dotychczas napisanej części recenzji. Uwagi, które przedstawię nie są istotne dla merytorycznej zawartości pracy, a oddają jedynie inne spojrzenie recenzenta.

Pierwsza uwaga dotyczy jakości niektórych rysunków, w szczególności w części dotyczącej przeglądu literatury, np. rys. 1.4; 1.10; 1.11; 1.14; 1.22; ale również rys. 4.2-4.5 oraz rys. 4.17-4.21. Uważam, że rysunki te są częściowo nieczytelne. Podobnie jakość tabeli 1.3 jest słaba. Nie jest to zapewne wina Doktoranta, lecz wynik zmniejszenia zarówno tekstu jak i ilustracji już w trakcie druku. Efektu tego doktorant nie przewidział.

W przypadku rysunków zaczerpniętych z literatury anglojęzycznej doktorant w swojej pracy pozostawia opisy rysunków w formie takiej jak w oryginale, czyli z opisami w języku angielskim. Wielu purystów, do których mam nadzieję się nie zaliczam, może razić taka forma prezentacji.

Co do strony językowej pracy nie mam większych zastrzeżeń, lecz również mnie razi nieco nagminne stosowanie pewnych makaronizmów w szczególności wtedy, gdy doktorant odwołuje się do cytowanych przez siebie innych autorów np. cytuję: „Lin et. al.”, czy „Connor et. al.”, a raczej powinno być „Lin i współ.” lub też „Connor i inn.”

W przypadku rys. 1.21 opis rysunku wydaje się niepełny. Rysunek ten nie przedstawia jedynie schematycznej wizualizacji krytycznej szybkości chłodzenia metali, szkieł metalicznych i szkieł kwarcowych ale chyba coś więcej.

Jeśli chodzi o współczynnik R^2 zabrakło mi jego definicji, choć jest on swego rodzaju lejtmotywem całej pracy. Stosowanie przez Autora nazwy „współczynnik korelacji R^2 ” też wydaje się niepoprawny. Biorąc pod uwagę jego zmienność od 0 do 1 oraz stosowany

symbol, jest to raczej współczynnik determinacji. Współczynnik korelacji Pearsona r zmienia się od -1 do 1, podobnie jak współczynnik korelacji rang Spearmana ρ .

W przypadku rysunku 3.7. nie mam dokładnej jasności co on przedstawia.

Doktorant czasami stosuje pewne skróty myślowe, jak np. „dużej liczby stopów literaturowych”, lub też dziwne zlepki słowne np. „znakomicie utrudniało”.

Na str. 111 Doktorant napisał: „...na osi X ...”, oraz „...na osi Y...”, gdzie raczej powinno być „...na osi OX...” oraz „... na osi OY...”, lub też na „...osi odciętych...” oraz „...na osi rzędnych...”.

Po przeczytaniu pracy mgr. inż. Piotra Błyskuna nasunęła mi się jedna uwaga polemiczna do pracy związana z określaniem niepewności pomiarowej średnicy krytycznej w metodzie stożkowej, o czym Autor pisze np. na str. 36 swojej pracy. Według Doktoranta w przypadku zastosowania stożka o kącie rozwarcia 10° zmierzona średnica krytyczna będzie zawyżona zaledwie o 1%. Pisze on, że tyle również wynosi dokładność pomiarowa metody. Czyli zgodnie z zasadami określania niepewności pomiarowych oba te czynniki należy do siebie dodać aby określić niepewność pomiarową. Ponadto uważam, że w swoich rozważaniach Doktorant nie uwzględnił dodatkowo zmiany szybkości chłodzenia wzdłuż formy miedzianej. Bazując na moich doświadczeniach w tej dziedzinie (które m. in. zawarłem w pracy: K. Pawlik, J. Bednarcik, P. Pawlik, J. J. Wysłocki, W. Kaszuwara, B. Michalski, P. Gębara, Phase structure and crystallization of the bulk glassy FeCoZrWB alloys, physica status solidi c, 7, No. 5, 1336–1339 (2010) / DOI 10.1002/pssc.200983367), wzdłuż szybkochłodzonego 1mm średnicy pręta wytwarzanego metodą zasysania stopu do miedzianej formy, obserwuje się zmianę szybkości odprowadzania ciepła, czego emanacją jest niewielka krystalizacja stopu w różnym stopniu wzdłuż pręta, możliwa do wykrycia przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Może to być związane z wieloma efektami, np. różną temperaturą ciekłego stopu już wewnątrz formy, czy też nagrzewaniem się formy w trakcie jej kontaktu z ciekłym metalem. Z tych względów w mojej opinii niepewność pomiarowa związana ze średnicą krytyczną pewnie jest nieco większa niż zakłada to Autor.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Mimo pewnych moich uwag, z których część, ma charakter dyskusyjny i które w żaden sposób nie umniejszają istoty treści zawartych w rozprawie doktorskiej mgr inż. Piotra

Błyskuna pragnę podkreślić wysoki poziom naukowy pracy. Należy zauważyć, że Autor pracy podjął współczesny i aktualny temat badawczy oraz wykazał się dobrą orientacją w przedmiocie badań, a także dużym stopniem samodzielności naukowej i inwencji badawczej. Praca doktorska jest dowodem na to, że mgr inż. Piotr Błyskun potrafi zaplanować i zrealizować badania naukowe przy wykorzystaniu dobrze dobranych metod badawczych. Praca ta przedstawia odpowiedni poziom naukowy i zawiera szereg nowych wartościowych rezultatów, przez co stanowi oryginalny wkład do inżynierii materiałowej masywnych stopów amorficznych. Stwierdzam przy tym, że cel pracy doktorskiej mgr inż. Piotra Błyskuna został w pełni osiągnięty, a do jego realizacji użyto właściwych metod badań doświadczalnych, co zostało udokumentowane i wyrażone poprawnie sformułowanymi wnioskami.

Na zakończenie wypada jeszcze podkreślić, że część wyników prezentowanych w recenzowanej pracy doktorskiej została już opublikowana i pan mgr inż. Piotr Błyskun jest współautorem publikacji wydrukowanych Journal of Alloys and Compounds i Inżynieria Materiałowa.

Podsumowując stwierdzam, że opiniowana praca mgr inż. Piotra Błyskuna zatytułowana: „Korelacja między doświadczalnymi wskaźnikami opisującymi zdolność do zeszklenia wybranych stopów metali a średnicą krytyczną ich odlewów” w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 r., poz. 595 z późn. zmianami), a w szczególności stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w zakresie dyscypliny naukowej „Inżynieria materiałowa”, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, wobec czego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Piotra Błyskuna do publicznej dyskusji nad Jego rozprawą doktorską przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe fakty wnoszę również o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr inż. Piotra Błyskuna przez Radę Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

Częstochowa, 11 lutego 2019 r.



Piotr Pawlik