

Warszawa, 1 czerwca 2026 r.

Prof. dr hab. inż. Dariusz Oleszak

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

ul. Wołoska 141

02-507 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Marzeny Tokarewicz

Kształtowanie właściwości mechanicznych stopów wysokoentropowych na bazie AlCoCrFeNi

Promotor: dr hab. inż. Małgorzata Grądzka-Dahlke, prof. PB

Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na podstawie pisma WM - IIM.4130.8.26 z dnia 31.03.2026 r. Przewodniczącego Rady Naukowej Wydziału Mechanicznego Politechniki Białostockiej prof. dr hab. inż. Romualda Mosdorfa.

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy główne elementy:

1. Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w danej dyscyplinie;
2. Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
3. Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska Pani mgr inż. Marzeny Tokarewicz, napisana pod opieką dr hab. inż. Małgorzaty Grądzkiej-Dahlke, prof. PB, dotyczy badania i analizy zależności pomiędzy składem chemicznym, strukturą i właściwościami stopów z grupy AlCoCrFeNi, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości mechanicznych. W wyniku przeprowadzonych badań Autorka dokonała oceny wpływu zmiennej zawartości

aluminium oraz pierwiastków modyfikujących (tytan i wanad) na mikrostrukturę i właściwości użytkowe badanych stopów wysokoentropowych z grupy AlCoCrFeNi, w aspekcie ich aplikacji lotniczych, energetycznych czy tribologicznych.

Praca, napisana w języku polskim, ma układ klasyczny i składa się z pięciu rozdziałów, przedstawiających analizę literaturową, cel i zakres pracy, metodykę badań, uzyskane wyniki oraz podsumowanie wraz z wnioskami. Całość kończy bibliografia oraz streszczenia w języku polskim i angielskim, a także spis tabel i rysunków. Praca wydana jest w formie monografii, liczy 146 stron. Autorka odnosi się do 180 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują głównie najnowsze prace z czasopism naukowych. Spis cytowanej literatury jest sporządzony niezwykle starannie.

2. Tematyka, cel i zakres rozprawy

Tematyka rozprawy wpisuje się w zagadnienia związane z nową grupą materiałów inżynierskich jaką są stopy o wysokiej entropii, opracowane na początku bieżącego stulecia i zaprezentowane po raz pierwszy w dwóch publikacjach z 2004 r. autorstwa Cantora i Yeha. Prace te dotyczyły stopu CoCrFeMnNi znanego jako stop Cantora. Podkreślić należy, że na przestrzeni 20 lat pojawiły się alternatywne określenia tej grupy stopów, szczególnie w odniesieniu do tych składów, które nie spełniają warunku wysokiej entropii mieszania, takie jak stopy wieloskładnikowe czy też stopy z wieloma pierwiastkami głównymi.

Stopy z grupy AlCoCrFeNi były jednymi z pierwszych opisanych w literaturze, podkreślić jednak należy, iż ich badania koncentrowały się głównie na wpływie zawartości Al na skład fazowy. Natomiast Doktorantka, tworząc koncepcję pracy, skoncentrowała się na wątku wyjaśnienia zjawisk odpowiedzialnych za właściwości wytrzymałościowe stopów na bazie AlCoCrFeNi, co stało się celem naukowym rozprawy. Natomiast celem aplikacyjnym był dobór składu chemicznego i parametrów procesu wytwarzania stopów w celu uzyskania materiału o określonych właściwościach mechanicznych.

Dodatkowo Autorka sformułowała cele szczegółowe obejmujące:

- dobór parametrów procesu wytwarzania stopów oraz dodatkowej obróbki cieplnej celem optymalizacji właściwości,
- analizę wpływu zawartości Al i pierwiastków modyfikujących na strukturę i wybrane właściwości stopów,
- dobór pierwiastków stopowych w celu uzyskania wysokich parametrów wytrzymałościowych przy zachowaniu plastyczności materiału,

- opracowanie składu stopu przeznaczonego do określonych zastosowań inżynierskich.

W oparciu o dane literaturowe oraz przedstawione cele, Doktorantka postawiła następującą hipotezę badawczą: zmiana składu chemicznego, w szczególności zawartości aluminium i wybranych dodatków stopowych (Ti, V) umożliwi kontrolowane kształtowanie struktury fazowej i mikrostruktury stopów AlCoCrFeNi, a tym samym pozwala na świadome regulowanie ich właściwości mechanicznych, tribologicznych i żaroodporności.

W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktorantkę koncepcję badań i ich zakres, a także sformułowane cele i postawioną hipotezę uznać należy za nowatorskie i jak najbardziej uzasadnione, wpisujące się w tematykę współczesnej inżynierii materiałowej. Wybór tematyki rozprawy uznać więc należy za niezwykle istotny zarówno z naukowego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

3. Ocena merytoryczna pracy

Część literaturowa

Rozprawę otwiera trzydziestostronicowa część literaturowa, w której Autorka na wstępie podaje informacje podstawowe związane z historycznym rozwojem omawianych stopów, ich definicje i charakteryzuje tzw. cztery efekty podstawowe. Może szkoda, że w tym miejscu, dla pełnego opisu badanego stopu i potwierdzenia jego wysokoentropowości, Doktorantka nie zamieściła obliczeń pozostałych (obok entropii mieszania) wielkości charakteryzujących stopy o wysokiej entropii, tj. entalpii mieszania ΔH , różnic w promieniach atomowych δ , parametru Ω łączącego w sobie entropię, entalpię i temperaturę topnienia, oraz parametru VEC (koncentracja elektronów walencyjnych).

W kolejnych rozdziałach Doktorantka prezentuje kierunki rozwoju stopów wysokoentropowych, zaczynając od ich projektowania, a kończąc na klasyfikacji tych stopów w oparciu o poszczególne grupy pierwiastków wykorzystywanych do ich wytwarzania (metale przejściowe, metale lekkie, metale wysokotopliwe, itd.). Następne dwa rozdziały poświęcone są metodom wytwarzania stopów wysokoentropowych (topienie, metalurgia proszków, metody przyrostowe, powłoki) oraz przykładowym zastosowaniom tych stopów. Kolejny rozdział, istotny z punktu widzenia rozprawy, przedstawia literaturowy stan wiedzy odnośnie badanego stopu AlCoCrFeNi. Na

podkreślenie zasługuje podsumowanie części literaturowej, z którego jasno wynika istniejąca luka badawcza w obszarze badanego stopu, związana z ukierunkowanym doborem składu chemicznego, zmianami mikrostruktury i właściwości, a także technologii wytwarzania dla konkretnych zastosowań wysokotemperaturowych i tribologicznych.

Stwierdzić zatem można, iż przedstawiona do oceny rozprawa doktorska prezentuje bardzo dobrą ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w omawianym obszarze badawczym.

Część eksperymentalna

Część eksperymentalną obejmuje metodykę badań i wyniki badań. Autorka opisuje techniki wytworzenia stopów do badań, przedstawia metody i techniki eksperymentalne wykorzystane w badaniach: skaningowa mikroskopia elektronowa z analizą EDS, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, pomiary twardości, statyczna próba rozciągania, trójpunktowe zginanie, testy tribologiczne oraz odporność na utlenianie w wysokich temperaturach. W metodyce badań nie podano informacji o obróbce cieplnej, o której czytelnik dowiaduje się dopiero dalej, na str. 59 w podrozdziale „Wpływ wyżarzania na właściwości stopów”. Reasumując, wymieniony zestaw metod i technik badawczych uznać należy za prawidłowo dobrany, pozwalający na wszechstronną charakteryzację struktury i wybranych właściwości stopów, istotnych z punktu widzenia celów rozprawy.

W poszczególnych rozdziałach rozprawy Doktorantka przedstawia i analizuje, także w kontekście danych literaturowych, uzyskane wyniki. Na podkreślenie zasługuje przyjęta przez Autorkę droga dochodzenia do „najlepszego” stopu. Dokonano wstępnego wyboru sześciu stopów typu $Al_xCoCrFeNi$, dla szerokiego zakresu zawartości aluminium od $x = 0$ do $x = 1,5$. Takie podejście pozwoliło na analizę zależności składu fazowego, mikrostruktury i właściwości od koncentracji Al.

Badania SEM ujawniły, w zależności od zawartości Al, typową mikrostrukturę dendrytyczną albo typu lamelarnego, dodatkowo z nanometrycznymi wydzieleniami w obszarach międzydendrytycznych. Ponadto we wszystkich stopach występowała typowa dla stopów wysokoentropowych segregacja składu chemicznego w dendrytach i przestrzeniach międzydendrytycznych.

Dyfrakcyjne badania rentgenowskie ujawniły, że wraz ze wzrostem zawartości Al w stopach, oprócz roztworu stałego fcc w strukturze pojawia się faza bcc. Tak więc układ ewoluuje od jednofazowej struktury fcc do dwufazowej fcc+bcc, co zostało także potwierdzone w innych pracach.

Natomiast pomiary twardości wykazały jej istotny wzrost od 200 do 500HV10 przy zmianie x od 0 do 0,7, a dalszy wzrost koncentracji aluminium w stopach nie przekładał się na istotne zmiany twardości.

Na podstawie uzyskanych wyników dokonano ograniczenia liczby stopów do dalszych badań. Autorka skoncentrowała się na stopie bazowym bez aluminium CoCrFeNi oraz dwóch stopach zawierających mniejsze ilości Al ($x = 0,5$ i $0,7$). Dla tych stopów jako pierwsze przeprowadzono procesy wyżarzania w temperaturach 500 i 900°C (nie podano czasu procesu i atmosfery). Obserwacje SEM generalnie nie wykazały wpływu obróbki cieplnej na mikrostrukturę badanych stopów, zaobserwowano jedynie koagulację wydzielań przy 900°C w stopie $x = 0,5$. Natomiast dyfrakcyjne badania rentgenowskie wykazały wpływ przeprowadzonych wyżarzeń na skład fazowy badanych stopów, w sposób istotny zmieniały się udziały procentowe poszczególnych faz w strukturze stopów, a w przypadku stopu $x = 0,7$ i temperatury 900°C pojawiły się nawet nowe fazy (niezidentyfikowane linie dyfrakcyjne).

Wpływ obróbki cieplnej na wyniki pomiaru twardości okazał się istotny w przypadku stopu nie zawierającego aluminium oraz stopu $x = 0,5$, skutkując wzrostem twardości. Z kolei próba trójpunktowego zginania wykazała zróżnicowany wpływ obróbki cieplnej na uzyskany wynik, który Doktorantka skorelowała ze zmianami składu fazowego. Wyznaczone wielkości umownej granicy plastyczności potwierdziły, że najlepsze wartości rzędu 1100 MPa uzyskano dla stopu $Al_{0,7}CoCrFeNi$ wyżarzanego w 500°C. Przeprowadzona statyczna próba rozciągania wykazała, że widoczne są różnice w sposobie odkształcania w zależności od zawartości aluminium. Wraz z jego wzrostem rosła wytrzymałość na rozciąganie, przy jednoczesnym spadku wydłużenia. Dla stopu $x=0,7$ wartości te wynosiły odpowiednio 1200 MPa i 13%. Przeprowadzone przez Autorkę szczegółowe analizy wykazały, że najlepszą kombinacją właściwości mechanicznych charakteryzował się stop $Al_{0,7}CoCrFeNi$, który wybrano do dalszych badań, związanych z modyfikacją jego składu chemicznego.

Jako dodatki modyfikujące Doktorantka wybrała wanad i tytan (dodane w tej samej ilości), po analizie literaturowej obejmującej także niob, miedź czy bor, kierując się wpływem w/w pierwiastków na właściwości mechaniczne.

Badania SEM i XRD wykazały, że wanad sprzyja tworzeniu się pożądanej fazy bcc, ogranicza segregację pierwiastków i daje jednorodne ziarna roztworu stałego bcc, stabilizując go. Natomiast zupełnie inny okazał się wpływ dodatku tytanu, skutkujący powstawaniem mozaikowej struktury mieszaniny eutektycznej, dodatkowo Autorka zidentyfikowała linie dyfrakcyjne fazy Ni₃Ti. Po badaniach składu fazowego i obserwacjach mikrostruktury przeprowadzone zostały badania wpływu dodatków stopowych na właściwości tribologiczne badanych stopów, operując zużyciem liniowym. Tu lepszym z punktu widzenia zużycia okazał się dodatek tytanu. Kolejne eksperymenty związane z obserwacjami mikroskopowymi śladów tarcia i pomiarami mikrotworzości wykazały występowanie zróżnicowanych mechanizmów zużycia – ograniczenie zjawisk adhezyjnych i brak warstwy wtórnej dla V i powstawanie ochronnej wierzchniej warstwy wtórnej dla dodatku Ti.

Wynik ten dał asumpt do zbadania wpływu zawartości tytanu na mikrostrukturę, skład fazowy i właściwości badanego stopu Al_{0,7}CoCrFeNiTi_x, x = 0,05, 0,2 i 0,5. Ze wzrostem zawartości tytanu zmieniała się morfologia z dendrytycznej, poprzez ziarnistą, aż do mozaikowej, a skład fazowy obejmował uporządkowane i nieuporządkowane roztwory stałe fcc i bcc. Wzrost zawartości tytanu skutkował też wzrostem twardości stopów. Z kolei wyniki statycznej próby rozciągania pokazały, że najlepsze właściwości zapewniał stosunkowo niewielki (x = 0,05) dodatek tytanu. Przy większej jego zawartości obserwowano dużą kruchość stopu. Przeprowadzone następnie badania wysokotemperaturowego utleniania wykazały, że przy małej zawartości tytanu (x = 0,05 – 0,2) odporność ta jest wysoka dzięki formowaniu stabilnej warstewki Al₂O₃ na powierzchni materiału, natomiast wyższy udział tytanu (x = 0,5) powoduje wzrost szybkości utleniania wynikający z dyfuzji pierwiastków (szczególnie tytanu) do powierzchni i powstawania nieciągłych, mniej stabilnych warstw tlenkowych.

Reasumując, przeprowadzając zaplanowane eksperymenty Doktorantka szczegółowo opisała i zanalizowała wyniki badań, uwzględniając mikrostrukturę stopów, ich skład fazowy, właściwości mechaniczne, tribologiczne i odporność na utlenianie w wysokich temperaturach.

Zaplanowanie i przeprowadzenie wielu eksperymentów z wykorzystaniem różnorodnych i komplementarnych technik i metod badawczych oraz późniejsza analiza uzyskanych wyników świadczą o tym, że recenzowana rozprawa doktorska bez wątpliwości wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę.

4. Największe osiągnięcia rozprawy

W toku realizacji bardzo obszernego programu badań Autorka uzyskała szereg interesujących wyników, a za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. Wykazanie, że w stopie typu $Al_xCoCrFeNi$ zawartość aluminium na poziomie $x = 0.7$ zapewnia najlepszy balans między wytrzymałością a plastycznością, co jest wynikiem odpowiedniego składu fazowego, nanometrycznej wielkości ziarna i umocnienia roztworowego,
2. Udowodnienie zróżnicowanego wpływu zastosowanych dodatków stopowych w postaci V i Ti na mechanizmy zużycia stopów i zaproponowanie zróżnicowanych modeli zużycia stopu bazowego oraz z dodatkami wanadu i tytanu,
3. Wykazanie, że najlepszą odpornością na utlenianie wysokotemperaturowe w połączeniu z analizą właściwości mechanicznych zapewnia stop o składzie $Al_{0.7}CoCrFeNiTi_{0.05}$.

Podsumowując, przeprowadzając zaplanowane badania Autorka potwierdziła możliwość świadomego kształtowania mikrostruktury i właściwości stopów wysokoentropowych z układu $AlCoCrFeNi$ poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, dodatków modyfikujących oraz kontrolę parametrów wytwarzania. **Można więc z pełnym przekonaniem stwierdzić, że recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.**

4. Pytania do Doktorantki i zagadnienia do wyjaśnienia

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące pytania bądź komentarze skierowane do Doktorantki:

1. W tabeli 4.1 na str. 51 podano, że w wytworzonym stopie $Al_{1,5}$ otrzymano zawartość aluminium na poziomie 25 - 26 % at., podczas gdy w tabeli 4.5 na str. 56 podano 13,5 % Al w dendrytach i 16,4 % Al w obszarach międzydendrytycznych. Skąd tak duże różnice między tab. 4.1 i tab. 4.5?
2. W rozdziale 4.2.1 podano na str. 59 informację, iż wyżarzanie stopów przeprowadzono w temperaturach 500 i 900°C, jednak w metodyce badań nie wspomniano o obróbce cieplnej, nie podano czasu i atmosfery wyżarzania ani typu pieca.

3. Na stronie 60 znalazło się niejasne stwierdzenie, że „w stopie Al0.5 obróbka cieplna nie wpłynęła istotnie na ilość faz”. Czy chodzi o liczbę faz, czy o procentowy udział faz w strukturze?
4. W tabeli 4.6 (str. 62) zamieszczono wyniki dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej. W przypadku podanego procentowego udziału poszczególnych faz nie podano błędów obliczeń, co jest szczególnie istotne przy zawartościach danej fazy rzędu 1–3 %. Jaką metodę zastosowano do tych obliczeń (Rietvelda, wzorca zewnętrznego, wzorca wewnętrznego czy też bezpośredniego porównania intensywności refleksów)? Ponadto, metody analizy ilościowej operują procentowym udziałem wagowym, a nie objętościowym (tabela 4.6 - vol.%).
5. Dlaczego jedynie dla stopu Al0.7 zastosowana obróbka cieplna nie była efektywna z punktu widzenia wzrostu twardości (rys. 4.16 na str. 65)?
6. W rozprawie znajdują się trzy zapisy dyfrakcyjne (zawsze dla promieniowania Cu) dla tego samego stopu Al0.7CoCrFeNi w stanie lanym: na stronie 65 (rozdział dotyczący wpływu wyżarzania), na stronie 78 (wpływ dodatku wanadu) i na stronie 94 (wpływ dodatku tytanu). Każdy z nich jest inny, wykazując różny układ linii dyfrakcyjnych, przypisany odpowiednim zestawom faz (nawiasem mówiąc zróżnicowane sposoby opisu: F1/F2 lub bcc/fcc lub α/β nie ułatwiają odbioru pracy). Skąd takie rozbieżności w składzie fazowym stopów wyjściowych w stanie lanym (przed wyżarzaniem lub modyfikacją składu chemicznego)?
7. Na stronie 77 przy opisie dyfraktogramu z rys. 4.26a podano, że udział objętościowy fazy fcc wynosi 85 %, a bcc – 15 %. Natomiast w tabeli 4.6 na stronie 62 udziały faz dla tego stopu określono jako: fcc – 94%, bcc – 6%. Różne wytypy czy inne metody ilościowej analizy fazowej?

5. Strona edytorska rozprawy i uwagi językowe

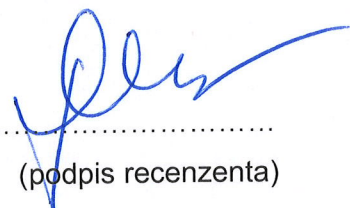
Recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Marzeny Tokarewicz liczy 146 stron, zamieszczono w niej 9 tabel i 79 rysunków, z czego 73 ilustrują wyniki badań przeprowadzonych przez Autorkę. Praca została zredagowana i napisana starannie, poprawną polszczyzną. Doktorantka odnosi się w pracy do 180 dobrze dobranych odnośników literaturowych. Zaprezentowane wykresy są czytelne, a materiał ilustracyjny – dobrej jakości. Jedyna uwaga recenzenta odnośnie strony edytorskiej dotyczy braku naniesienia skali (odcinka odpowiadającego określonej liczbie mikrometrów) na zdjęciach mikroskopowych. W pracy znalazły się także sformułowania typu „metalurgia fizyczna” – to po prostu metaloznawstwo, czy też „surowce w postaci kawałków o różnych kształtach” – czyli metale w postaci prętów czy blachy. Brak też błędów pomiarowych przy określeniu zawartości pierwiastków w

stopach, np. tabele od 4.1. do 4.5. Wymienione niedociągnięcia nie wpływają na pozytywny odbiór pracy.

6. Wniosek końcowy

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że Pani mgr inż. Marzena Tokarewicz otrzymała w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiodła umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazała się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizy uzyskanych wyników. Zastosowany przez Doktorantkę zestaw technik i narzędzi badawczych pozwolił w pełni scharakteryzować badane materiały i zrealizować cel pracy. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera nowe, wartościowe i oryginalne rezultaty, istotnie poszerzające wiedzę naukową w zakresie możliwości kształtowania właściwości stopów wieloskładnikowych z grupy AlCoCrFeNi na drodze doboru odpowiedniej metody wytwarzania, modyfikacji składu chemicznego, czy też zastosowania obróbki cieplnej. Praca jest kompleksowa i wieloaspektowa, a uzyskane wyniki pozwalają na prognozowanie dalszego rozwoju tak projektowanych i wytwarzanych materiałów, także w aspekcie aplikacyjnym przedstawionych w pracy rozwiązań materiałowych.

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 w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna.



.....
(podpis recenzenta)