

Warszawa, 27 marca 2023 r.

dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof. PW
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Mileny KIERAT
pt. „**Wpływ pierwiastków stopowych na mikrostrukturę oraz właściwości
nowych nadstopów kobaltu umacnianych fazą L12**”

wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Stanisława Roskosza, prof. uczelni,
z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej

Wybór tematyki pracy

Przedmiotem badań w niniejszej rozprawie są tzw. nadstopy (ang. superalloys). Materiały te definiowane są powszechnie jako żarowytrzymałe i żaroodporne stopy na osnowie niklu, kobaltu lub żelaza. Nadstopy charakteryzują się wysokimi i stabilnymi właściwościami mechanicznymi w wysokiej temperaturze oraz wysoką odpornością na działanie agresywnego środowiska w wysokiej temperaturze. Stąd też stopy te są przeznaczone głównie do pracy w temperaturze przekraczającej 700°C i znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, szczególnie w przemyśle lotniczym, w energetyce, w budowie reaktorów jądrowych, w przemyśle chemicznym. Dodać należy, że stopy te mogą mieć bardzo zróżnicowany i złożony skład chemiczny, co przekłada się na całe spektrum występujących w nich struktur, a tym samym i ich właściwości.

Jednym z typów stopów intensywnie badanych w ostatnich latach są nadstopy na osnowie kobaltu, wykazujące strukturę roztworu stałego na osnowie kobaltu o sieci typu RSC, z dodatkiem innych składników stopowych, co skutkuje silnym efektem umocnienia roztworowego. Umocnienie tych stopów powodują dodatkowo

różnego typu węgliki o ogólnym wzorze MC , $M_{23}C_6$ i M_7C_3 , zapewniając stabilną pracę nawet do temperatury ok. $900^{\circ}C$.

Przełomowym momentem w badaniach nadstopów kobaltu był rok 2006, kiedy wykazano występowanie fazy międzymetalicznej typu $\gamma'-(L1_2)$ w strukturze nadstopów Co–Al–W. Zapoczątkowało to rozwój nowej klasy nadstopów wysokotemperaturowych na osnowie kobaltu, o dwufazowej strukturze typu $\gamma-\gamma'$, analogicznej do nadstopów niklu. Wskutek dużej gęstości stopów z wolframem i trudności ich homogenizacji, szukano nowych rozwiązań i w kolejnych latach opracowano stopy bezwolframowe, Co–Ni–Al–Mo–Nb/Ta, z fazą γ' typu $(Co, Ni)_3(Al, Mo, Nb, Ta)$, których skład chemiczny modyfikowano (Cr, Ti, V).

Do swoich badań Doktorantka wybrała stopy należące do najnowszej grupy stopów bezwolframowych, z dodatkiem molibdenu, niobu i niklu oraz chromu i tytanu. Dla tej grupy stopów brak jest systematycznych badań w wielu obszarach dotyczących technologii ich wytwarzania, charakterystyki mikrostruktury, obróbki cieplnej czy też charakterystyki ich właściwości użytkowych. Z tego też powodu tematyka pracy doktorskiej Pani mgr inż. Mileny Kierat pt. „Wpływ pierwiastków stopowych na mikrostrukturę oraz właściwości nowych nadstopów kobaltu umacnianych fazą $L1_2$ ” wpisuje się w nurt najnowszych badań w obszarze nadstopów kobaltu, tym samym jest bardzo aktualna i zgodna z najnowszymi trendami współczesnej inżynierii materiałowej.

Cel i zakres rozprawy

Przeprowadzona przez Doktorantkę analiza literaturowa zagadnienia wykazała brak systematycznych badań dotyczących stopów bezwolframowych z grupy Co–Al–Mo–Nb. Szczególnie widoczny jest brak systematycznych analiz określających rolę składników stopowych w obszarze formowania struktury pierwotnej omawianych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem charakterystyki tworzonych faz. Podobne braki Autorka zidentyfikowała w zakresie określenia optymalnych parametrów obróbki cieplnej, pozwalających na wytworzenie korzystnej dwufazowej struktury bazującej na austenitycznej osnowie kobaltu i umacniającej fazie $L1_2$. W związku z tym Doktorantka postawiła sobie za cel badań zarówno analizę wpływu poszczególnych składników stopowych na temperaturę solvus,

morfologię fazy umacniającej oraz typ i morfologię wydzieleni faz topologicznie zwartych w strukturze pierwotnej stopów, jak też określenie optymalnych parametrów obróbki cieplnej wybranych stopów Co-(Ni)-Al-Mo-Nb-(Cr, Ti).

Dobrze sformułowany cel pracy pozwolił Autorce na postawienie tezy, że wprowadzenie do stopu podstawowego Co-10Al-5Mo-2Nb dodatków stopowych w postaci niklu, chromu i tytanu będzie wpływać na temperaturę solvus przemiany porządek-nieporządek i zmianę ilości i morfologii tworzącej się fazy umacniającej typu L1₂. Z kolei dobór parametrów obróbki cieplnej badanych stopów pozwoli na uzyskanie korzystnej pod względem morfologicznym dwufazowej struktury typu γ - γ' . W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktorantkę koncepcję badań uznać należy za nowatorską i jak najbardziej uzasadnioną.

Bardzo obszerny program badań obejmował:

- zaprojektowanie składów chemicznych stopów do badań,
 - wykonanie wytopów i przygotowanie zestawu próbek do badań mikroskopowych (mikrostruktura, identyfikacja wydzieleni), wsparte symulacjami CALPHAD,
 - ocenę składu fazowego metodą obrazowania S/TEM,
 - opracowanie parametrów obróbki cieplnej (z wykorzystaniem DTA)
- i przeprowadzenie wielowariantowych obróbek,
- przeprowadzenie badań mikrostrukturalnych i ocenę wpływu poszczególnych pierwiastków stopowych na temperaturę przemiany porządek-nieporządek i morfologię fazy γ' .

Doktorantka zastosowała kompleksowy zestaw technik badawczych, takich jak: mikroskopia świetlna, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM, analiza składu chemicznego EDS, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM, termiczna analiza różnicowa DTA, pomiary twardości. Dodatkowo przeprowadziła symulacje komputerowe metodą CALPHAD. Wymieniony zestaw technik i narzędzi badawczych pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały.

Strona edytorska rozprawy

Recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Mileny Kierat jest bardzo obszerna, liczy 164 strony, zamieszczono w niej 36 tabel i 100 rysunków, z czego 87 ilustruje wyniki badań przeprowadzonych przez Autorkę.

Praca została starannie zredagowana i napisana poprawnym językiem. Prezentowane wykresy i tabele są jasne i czytelne, a zdjęcia mikroskopowe – dobrej jakości. Doktorantka odnosi się w pracy do 153 odnośników literaturowych, w tym do prac własnych, współautorskich. Zwraca uwagę bardzo staranne przygotowanie rysunków i wykresów, z pełnym opisem także w podpisach, co bardzo ułatwia odbiór pracy.

Błędy redakcyjno-edytorskie są naprawdę nieliczne:

1. w pracy dwukrotnie występuje strona nr 15,
2. w wielu cytowanych pozycjach literaturowych brak tytułów artykułów (np. 36, 37, 39, 67-78, 119-150)
3. na mikrografiach z mikroskopu świetlnego skala jest zupełnie niewidoczna (np. rys. 17).

Powyższe uwagi nie wpływają na bardzo pozytywny odbiór rozprawy.

Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze wyniki

Rozprawę rozpoczyna bardzo dobrze napisana i obszerna część literaturowa, w której Autorka przedstawia szczegółowo skład chemiczny nadstopów kobaltu z uwzględnieniem roli głównych pierwiastków, następnie charakteryzuje występujące fazy i przemiany strukturalne w dotychczas badanych nadstopach kobaltu. Kolejny rozdział pracy dotyczy wyników badań dotyczących nowego typu stopów na osnowie kobaltu, bezwolframowych. Z punktu widzenia wyboru stopów do badań, ten rozdział jest kluczowy, opisuje bowiem kolejne grupy stopów, w obrębie których pojawiają się w składzie kolejne pierwiastki kształtujące skład fazowy i mikrostrukturę, szczególnie po przeprowadzonej obróbce cieplnej (Ni, Al, Mo, Ta, Nb, V). Następnie Doktorantka szczegółowo charakteryzuje wybrane stopy, przedstawiając układy równowagi fazowej oraz dane krystalograficzne i strukturalne dla występujących faz. Doktorantka przeprowadza analizę wyników uzyskanych w innych ośrodkach naukowych, zakończoną podsumowaniem, z którego wynika obraz stanu badań oraz mnogość czynników wpływających na końcową strukturę i właściwości materiału.

Część doświadczalna pracy obejmuje wyniki badań uzyskane za pomocą wielu technik eksperymentalnych, takich jak mikroskopia świetlna, skaningowa (SEM+EDS) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), analiza termiczna (DTA), badania właściwości mechanicznych (pomiar twardości). Autorka wsparła się też

symulacjami komputerowymi (CALPHAD). Wymieniony zestaw narzędzi i technik badawczych pozwolił na pełne scharakteryzowanie badanych materiałów z punktu widzenia realizacji celów rozprawy.

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

1. kompleksową analizę wpływu zastosowanych pierwiastków stopowych na kreowanie mikrostruktury badanych stopów i ich właściwości,
2. stworzenie map struktury (pozwalających na identyfikację typu faz na podstawie analizy składu chemicznego wydzielen) i wyznaczenie ścieżek krystalizacji,
3. przeprowadzenie optymalizacji parametrów obróbki cieplnej, tj. przesycania i starzenia, prowadzącej do uzyskania odpowiedniej morfologii, wielkości i udziału fazy L_{12} ,

Reasumując, ocena merytoryczna pracy jest wysoka. Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantce na pełną realizację celu pracy, a uzyskane wyniki całkowicie potwierdziły słuszność postawionej tezy.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące pytania skierowane do Autorki:

1. skąd w strukturze niektórych stopów obecność takich faz jak NbB_2 czy TiN ?
2. z jaką przemianą związany jest obserwowany na krzywych DTA efekt egzotermiczny rejestrowany w temperaturze $790^{\circ}C$, niezależny od składu chemicznego stopu?
3. w pracy przedstawiono wyniki symulacji udziału względnego poszczególnych faz (przy założeniu stałego składu chemicznego fazy ciekłej); czy można określić udział poszczególnych faz w strukturze stopów w inny sposób?
4. czy w odniesieniu do badanych stopów typu $\gamma - \gamma'$ można podać optymalny udział poszczególnych faz w strukturze?

Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że mgr inż. Milena Kierat otrzymała w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiodła umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazała się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizą uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera szereg wartościowych i oryginalnych rezultatów, istotnie poszerzających wiedzę o nadstopach kobaltu. Ponadto Doktorantka zrealizowała cel pracy i udowodniła postawioną tezę.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Milenę Kierat spełnia w mojej opinii wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.- Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 roku poz. 85) z późn. zm.), wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

