

prof. dr hab. inż. Wojciech PRZETAKIEWICZ
em. prof. Akademii Morskiej w Szczecinie

Biuro Rady Dyscypliny
Inżynieria Materiałowa
wpłynęło dnia 20.03.2021
nr zał.

20. 03. 2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty PASEK pt. „Utlenianie stopu na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl w powietrzu i parze wodnej”

(wykonana na zlecenie Przewodniczącej Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa w Politechnice Śląskiej z dnia 27. 01. 2021 r.)

1. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Doroty Pasek dotyczy inżynierii stopów na osnowie fazy FeAl. Dzięki licznym zaletom, jak duża odporność na utlenianie, nawęglanie, na zużycie ściernie i erozję, także kawitacyjną (mimo małej plastyczności i skłonności do kruchego pęknięcia w temperaturze pokojowej) stopy te są nadal materiałem perspektywicznym i wciąż badanym. Ich obecne i potencjalne zastosowania są warunkowane jednak przede wszystkim wykazywaniem dobrych właściwości antykorozyjnych w różnych środowiskach aktywnych chemicznie, m.in. w atmosferze zawierającej związki siarki oraz w wodzie morskiej.

Rozpoznanie w oparciu o liczne pozycje literatury światowej oraz wstępne, autorskie i współautorskie, badania Doktorantki wykazały, że charakterystyka zależności mikrostruktury i właściwości, zwłaszcza wspomnianych antykorozyjnych, rozważanych stopów jest niepełna. Brak jest dostatecznych informacji na temat kinetyki procesów korozyjnych oraz mechanizmu tworzenia się warstw tlenkowych, szczególnie w przypadku stopów w stanie po przeróbce plastycznej.

Podsumowując merytoryczną stronę ogólnej charakterystyki rozprawy stwierdzam, że jej tematyka mieści się w obszarze dyscypliny „inżynieria materiałowa”, jest aktualna i w dużym stopniu nowatorska. Objęte rozprawą badania dotyczą zagadnień istotnych ze względów głównie poznawczych, ale także użytkowych. Ich podjęcie było w pełni uzasadnione.

Przedstawiona do oceny rozprawa liczy 209 stron maszynopisu formatu A4, a jej treść została podzielona na 8 rozdziałów. Rozprawa zawiera spis treści, wykaz użytych skrótów i oznaczeń, 164 rysunki i 37 tabel (co jest pewnym odzwierciedleniem szerokiego programu badań) oraz wykaz literatury (150 pozycji, w tym 3 z udziałem Doktorantki). Pracę wydrukowano w styczniu 2021 r.

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Maria Sozańska, zaś promotorem pomocniczym dr inż. Janusz Cebulski. Przewód doktorski został wszczęty na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.

2. Charakterystyka koncepcji i zakresu badań własnych

W tzw. literaturowej części rozprawy (rozdz. 1 – 3) Doktorantka przede wszystkim w racjonalnym zakresie opisała te zagadnienia, które stanowią zasadniczą podbudowę teoretyczną do realizacji badań własnych i interpretacji ich wyników. Przedstawiła więc kompleksową charakterystykę stopów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe – Al (ze szczególnym uwzględnieniem wpływu składu chemicznego oraz technologii wytwarzania i przeróbki plastycznej na właściwości rozważanych

stopów. Omówiła także – w oparciu o dane literaturowe oraz wstępne badania własne – zjawiska zachodzące podczas wysokotemperaturowego utleniania stopów z układu Fe - Al, wpływ rodzaju środowiska na ich właściwości, a zwłaszcza wpływ zawartości aluminium na odporność korozyjną. Ponadto scharakteryzowała tlenki oraz etapy powstawania zgorzeliny w warunkach wysokiej temperatury.

Na szczególną uwagę zasługuje podrozdział 2.4 poświęcony zagadnieniu utleniania stopów na osnowie fazy międzymetalicznej FeAl, w którym przeważają wyniki własne (niepublikowane) mgr inż. Pasek, osiągnięte w odniesieniu do stopu Fe₄₀Al₅Cr_{0,2}TiB, który pozostał obiektem dalszych, zasadniczych Jej badań. Wyniki te dały podstawę do wyboru temp. 700°C, w której prowadzono następnie główne eksperymenty utleniania w czasie 300, 1000 i 2000 godzin. Zidentyfikowanie różnych odmian polimorficznych tlenku aluminium w stopie zawierającym 40% Al, tworzących się w różnej temperaturze, było pomocne w poznaniu mechanizmu powstawania warstw ochronnych.

Stwierdzony podczas analizy procesu utleniania *in situ* ww. stopu, w szerokim zakresie temperatury, zanik fazy spinelowej FeAl₂O₄ w temperaturze 700°C był kolejnym uwarunkowaniem wyboru tej wartości temperatury do dalszych badań izotermicznego wyżarzania stopu w dwóch różnych środowiskach.

Opracowana na podstawie studiów literaturowych oraz wstępnych doświadczeń koncepcja badań własnych jest w dużym stopniu oryginalna i przejrzysta. Polega na analizie procesu kształtowania się warstw tlenkowych na powierzchni stopu Fe₄₀Al₅Cr_{0,2}TiB w stanie lanym i po przeróbce plastycznej (wyciskaniu współbieżnym), w temp. 700°C, w atmosferze powietrza i pary wodnej o ciśnieniu atmosferycznym.

Wskazana tu analiza obejmowała określenie kinetyki utleniania, morfologię powierzchni warstw tlenkowych, ocenę ich składu chemicznego, grubości i mikrostruktury, ze szczególnym uwzględnieniem budowy fazowej, a także zmiany mikrostruktury (z wykorzystaniem metod stereologicznych) podłoża w warunkach długotrwałego wygrzewania w temp. 700°C.

Sformułowany w rozprawie główny cel naukowy pracy (s. 8, s. 54) jest zbyt szczegółowy i bardziej przypomina określenie zakresu badań. *Dopatruję się tu też nieprawidłowości w rozumieniu pojęcia „zjawiska fizykochemiczne”.*/* Z kolei wymienione na s. 54 „szczegółowe cele badawcze”, to w rzeczywistości zadania badawcze (co częściowo potwierdzają zapisy w tab. 4.1), z których ostatnie mogłoby stanowić zasadniczy cel naukowy, a mianowicie opracowanie – w oparciu o badania eksperymentalne – modelu procesu utleniania stopu Fe₄₀Al₅Cr_{0,2}TiB w warunkach oddziaływania powietrza i pary wodnej, w temp. 700°C, w czasie do 2000 godzin.

Teza pracy jest merytorycznie poprawna i dodatkowo wskazuje, że w badaniach będzie też uwzględniony różny stan materiału przed utlenianiem, a mianowicie po odlaniu i po dodatkowej przeróbce plastycznej.

W realizacji badań wykorzystano nieprzeciętnie bogaty, jak na rozprawę doktorską, zestaw metod analizy instrumentalnej, co dowodzi zamiaru osiągnięcia przez Doktorantkę maksymalnej ilości informacji i możliwej do uzyskania ich wiarygodności. Są to więc: mikroskopia świetlna, metalografia ilościowa, SEM z mikroanalizą rtg, rentgenowska analiza fazowa (XRD), STEM +EDS, metoda EBSD, DTA, mikroskopia konfokalna, profilometria optyczna. Opis zastosowanych metod przedstawiono w sposób wyczerpujący. Dyskusyjne jest zastosowanie metody EBSD w badaniach orientacji krystalograficznej ziaren (pkt 6.3.7), z uwagi na ograniczone pole analizy (ok. 0,3 mm²), co powoduje – jak zauważa sama Doktorantka – że uzyskane wyniki nie muszą być reprezentatywne dla całej próbki. Być może było to

powodem braku próby uogólnienia wniosków dotyczących rozmiarów ziaren, ich rozkładów oraz wartości kątów dezorientacji granic ziaren.

Podsumowując, koncepcję pracy, zakres badań oraz ich metodykę oceniam bardzo pozytywnie.

3. Analiza i ocena wyników badań

Przeprowadzono wszystkie zaplanowane badania. Pozwoliły one ustalić, że zmiana masy zgorzeliny w funkcji czasu wygrzewania w temp. 700°C ma przebieg zbliżony do parabolicznego. Mniejszą żaroodporność w tych warunkach wykazuje stop po przeróbce plastycznej (co Doktorantka uzasadniła wpływem defektów struktury), a niezależnie od stanu wyjściowego materiału korozja szybciej postępuje w atmosferze pary wodnej. Uzyskane wyniki dowodzą też, że w porównywalnych warunkach utleniania badany stop ma wyższą odporność na ten rodzaj korozji od szeregu innych, klasycznych stopów żaroodpornych i żarowytrzymałych.

Ustalono, że badany stop jest w temp. 700°C stabilny pod względem fazowym, co jest czynnikiem ułatwiającym analizę wpływu mikrostruktury podłoża na kształtowanie się warstw tlenkowych. W tym aspekcie nie wykorzystano jednak wyników analizy wyjściowej mikrostruktury w powiązaniu z narastaniem tlenków na powierzchni, co stawia pod znakiem zapytania sens tej analizy.

Nie wykonywano analizy DTA w warunkach izotermicznych, ale badania mikrostruktury po czasie wygrzewania 2000 godzin potwierdziły jej nadal jednofazowy charakter.

Mniej klarowna jest prezentacja i porównawcze omówienie wyników analizy stereologicznej mikrostruktury stopu w stanie wyjściowym i po wygrzewaniu w temp. 700°C w czasie 2000 godz. *Wnioski dotyczące wpływu utleniania na zmianę średniego pola powierzchni płaskiego przekroju ziarna są sprzeczne.**

Potwierdziło się zróżnicowanie wyników ilościowej oceny mikrostruktury otrzymane z użyciem metody analizy obrazu uzyskanego przy pomocy mikroskopu świetlnego w porównaniu do lokalnej analizy z wykorzystaniem techniki EBSD, co można było przewidzieć w sytuacji niejednorodności rozmiarów ziaren w stanie po odlaniu.

Jednym z głównych etapów badań była wszechstronna analiza warstw tlenkowych, które najszybciej powstawały w środowisku pary wodnej.

Oceniono grubość warstw (dochodziła ona zaledwie do ok. 400 nm), morfologię ich powierzchni, zwłaszcza chropowatość, a następnie analizowano morfologię wewnętrzną, skład chemiczny i fazowy.

Większa chropowatość uzyskały warstwy tlenkowe powstające w atmosferze pary wodnej (dlaczego?). Z tym słusznym, choć nie skomentowanym wnioskiem niespójne jest stwierdzenie na s. 161, że „warstwa utworzona w wyniku utleniania w parze wodnej jest bardziej jednorodna i gładka...”.

Z pewnością najtrudniejsza do przeprowadzenia była analiza mikrostruktury, w tym składu fazowego warstw tlenkowych z zastosowaniem techniki EBSD oraz różnych, zaawansowanych technik TEM, włącznie z dyfrakcją elektronową na próbkach wykonanych metodą FIB. Badania te wykazały pewne zróżnicowanie struktury i budowy fazowej warstw tlenkowych, w zależności od stanu wyjściowego stopu oraz atmosfery korozyjnej.

W przypadku stopu w stanie lanym warstwa tlenkowa powstała w atmosferze pary wodnej ma budowę kolumnową, stałą grubość i składa się z dwóch faz: Θ – Al_2O_3 oraz α – Al_2O_3 . Natomiast warstwa

tlenkowa powstała w atmosferze powietrza ma budowę dwustrefową i niejednorodną pod względem kształtu ziaren, ale strukturę ma jednofazową α – Al_2O_3 .

W przypadku stopu po przeróbce plastycznej warstwa tlenkowa powstała w atmosferze pary wodnej ma strukturę i skład fazowy zbliżone, jak w przypadku stopu lanego utlenianego w tej samej atmosferze. Zaobserwowano tu jednak, że część warstwy powiększyła się dordzeniowo i głównie w tym obszarze występuje tlenek α – Al_2O_3 . Natomiast po utlenianiu w powietrzu, podobnie jak w przypadku stopu lanego, warstwa tlenkowa ma budowę dwustrefową o różnym kształcie ziaren, lecz struktura warstwy jest jednofazowa Θ – Al_2O_3 .

Konfrontując powyższe wnioski z treścią tezy można stwierdzić, że potwierdzenie jej drugiej części („skład fazowy warstwy utlenionej nie jest zależny od środowiska utleniania oraz od sposobu wytworzenia materiału”) jest dyskusyjne, jeśli potraktuje się różne odmiany alotropowe tlenku aluminium jako odrębne fazy. Istotne jest natomiast stwierdzenie różnej morfologii kryształów obu rozważanych odmian, a mianowicie iglastej fazy Θ oraz ziarnistej (grudki) fazy α . Kształtowanie się warstwy tlenkowej odbywa się poprzez przemianę metastabilnej fazy Θ w stabilną fazę α , o zwiększających się w funkcji czasu wygrzewania rozmiarach ziaren.

*Ogólnym podsumowaniem najważniejszych rezultatów badań jest modelowe (schematyczne) przedstawienie czteroetapowego przebiegu procesu narastania warstwy tlenku Al_2O_3 . Model ten, zawierający elementy mikrostruktury ujawnione w trakcie badań, nie budzi zasadniczych wątpliwości, jest logiczny i przekonujący. Jednak kompleksowe zestawienie wyników oceny szybkości wzrostu warstw (kinetyki utleniania), gdzie intensywność procesu jest wyższa w przypadku stopu po przeróbce plastycznej, oraz pomiarów grubości warstw tlenkowych (gdzie brak wyraźnej tendencji zmian), a także wyników analizy ich składu fazowego nie daje jednoznacznego potwierdzenia tego modelu.**

3.1. Ocena końcowa wyników badań

Do najważniejszych zalet rozprawy zaliczam:

- a – Interesującą, w dużej mierze oryginalną koncepcję pracy i odpowiednie do założonego celu: zakres badań i zastosowaną ich metodykę.
- b – Zrealizowanie z sukcesem trudnych technicznie eksperymentów.
- c – Zasługującą na wyróżnienie szatę graficzną dokumentacji z badań.
- c – Uzyskanie – na podstawie wielokierunkowej doświadczalnej analizy – nowej wiedzy o mechanizmie powstawania na powierzchni stopu Fe40Al5Cr0,2TiB warstw tlenkowych w podwyższonej temperaturze, w atmosferze powietrza i pary wodnej.

Należy mieć jednak na uwadze, że zarówno niejednorodność budowy warstw tlenkowych oraz na ogół zmienna ich grubość, jak też specyficzne warunki analizy fazowej, zwłaszcza przy użyciu TEM oraz małych wymiarowo preparatów wycinanych metodą FIB, dokonywane badania mają charakter lokalny. Dlatego do uzyskiwanych wyników należy podchodzić z pewną ostrożnością, zwłaszcza dokonując prób uogólnień. Z tego też powodu uważam, że stworzony przez Doktorantkę model powstawania warstw tlenkowych, choć interesujący i wysoce prawdopodobny, powinien być traktowany jeszcze jako hipotetyczny, wymagający w przyszłości uzupełniających badań weryfikujących.*

Z pewnością przydatne tu będą planowane do wykonania badania, w których poddane zostaną analizie wstępne stadia utleniania w czasie 50 i 100 godzin.

Niemniej, trudna, pracochłonna i długa droga eksperymentalna, zrealizowana według logicznej i przejrzystej koncepcji, z użyciem najlepszej dostępnej aparatury, doprowadziła już teraz Doktorantkę

do oryginalnego zwieńczenia przeważającej części badań w formie propozycji rozważanego modelu. Całość pracy zasługuje na bardzo wysoką ocenę.

4. Zauważone niedociągnięcia

4.1 Błędne (-) lub niejasne (?) określenia/sformułowania oraz inne usterki redakcyjne (r)

- „kinetyka zmniejsza się”;
- „poziom zubożenia aluminium” (s. 45);
- „ubytek przekroju” (s. 58);
- „próbki cięto na przekroju poprzecznym” (s. 138);
- „średnia wielkość ziarna” (s. 144);
- „dezorientacja”, „rozkład dezorientacji” (s. 144 – 146);
- „w ramach badań dyfrakcji elektronów” (s. 180, 184);
- „badania mikroanalizy rentgenowskiej” (s. 184);
- „zarodkowana odmiana tlenku” (s. 192);
- ? – „skład fazowy powierzchni” (s. 7);
- ? – sformułowanie celu naukowego (s. 8);
- ? – „podatność tlenku do osadzania się” (s. 37);
- ? – „pretendowanie stopów (...) jako grupy materiałów” (s. 52);
- ? – „badań mających na celu (...) realizacji założonych celów” (s. 55);
- ? – ziarna „o regularnym gładkim kształcie” (s. 76);
- ? – „analizę prowadzono (...) zarówno na powierzchni jak i na przekroju poprzecznym” (s. 83);
- ? – „określenie parametrów (...) jest ważnym czynnikiem decydującym o jakości powierzchni” (s. 119);
- ? – „wielkość i kształt orientacji krystalograficznej ziaren” (s. 143);
- ? – „kinetyka (...) wyznaczona została po czasie...” (s. 175);
- ? – „warstwą tlenków (...) mocno urozmaiconej” (s. 194);
- ? – „rozwój zarodkowanego tlenku” (s. 195);
- ? – brak jest jasności, czy poprawnie jest stosowany (wielokrotnie) termin „przekrój poprzeczny”.
- r - w nazwie tabeli 1.3.1 brak odnośnika literaturowego (s. 18);
- r - zdublowany jest nr rys. 7.1 (s. 176, 177);
- r - w opisach badań stosowane są różne czasy (przeszły i teraźn.).

4.2. Inne uwagi i sugestie */

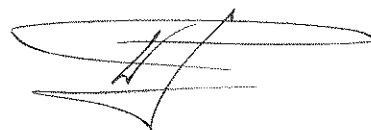
- A. Zbyt skromny komentarz do wyników przedstawionych w pkt. 6.3.6 oraz 6.3.7.*
- B. Analizie wyników w zbyt dużym stopniu nadano formę streszczenia opisu badań.*
- C. W analizie wyników i wnioskach za mało jest wyeksponowane porównanie efektów procesów utleniania w powietrzu i w parze wodnej.*
- D. Brak jest komentarza (choćby w formie przypuszczenia) dotyczącego przyczyn dużego udziału granic o małym kącie dezorientacji w mikrostrukturze badanego stopu.*
- E. Istnieje wątpliwość, czy odpadanie fragmentów warstw tlenkowych podczas chłodzenia próbek nie obciąża błędem pomiarów przyrostu ich masy.*
- F. Należałoby może rozważyć potrzebę modyfikacji zaproponowanego modelu (s. 192 – 193) poprzez wprowadzenie domniemanego etapu V – bez fazy Θ i pustek.*

5. Wniosek końcowy

Rozprawę doktorską mgr inż. Doroty Pasek oceniam jako bardzo dobrą. Wyróżnia ją interesująca, nowatorska koncepcja badań, kompleksowe podejście do rozwiązywania poprawnie sformułowanego problemu naukowego oraz osiągnięcie wielu wartościowych wyników zarówno natury podstawowej, jak też o znaczeniu praktycznym. Rozprawa wnosi istotny wkład do wiedzy z zakresu inżynierii stopów żaroodpornych.

Na podkreślenie zasługuje też efektywna współpraca Doktorantki z innymi zespołami, zwłaszcza z kilku jednostek zewnętrznych, wyspecjalizowanymi w stosowaniu niektórych zaawansowanych technik badawczych.

Wniosuję o przyjęcie rozważanej rozprawy doktorskiej i dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej.



***/ Na uwagi zapisane kursywą oczekuję udzielenia odpowiedzi przez Doktorantkę.**