

Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Warszawa, 23.11.2021 r.

dr hab. inż. Ryszard Sitek
e-mail: ryszard.sitek@pw.edu.pl

OCENA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Serafin

pt.

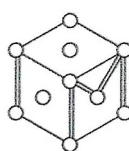
Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania
wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Bartłomieja Wierzby

Recenzja sporządzona na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny
Inżynieria Materiałowa dr hab. inż. Macieja Motyki, prof. PRz z dnia 29.09.2021 r.

1. **Opinia ogólna**

Recenzowana rozprawa doktorska w mojej opinii wpisuje się w aktualne trendy badawcze – traktuje o aktualnym i ważnym zagadnieniu, jakim jest wpływ obróbek ścierno-mechanicznych na rozwinięcie powierzchni i kinetykę utleniania materiałów metalicznych przeznaczonych do zastosowań w wysokiej temperaturze. Szybkość przebiegu reakcji utleniania materiałów metalicznych w wysokiej temperaturze uzależniona jest między innymi od ich składu chemicznego, defektów struktury krystalicznej oraz czasu i składu chemicznego atmosfery utleniającej. Analiza tych zjawisk jest przedmiotem wielu prac naukowych i dotyczy przede wszystkim materiałów stosowanych w energetyce i przemyśle lotniczym. Dotychczas jednak



Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

zjawiska te nie zostały wyjaśnione w sposób wystarczający i obecnie są jednymi z ważniejszych obszarów badawczych w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa.

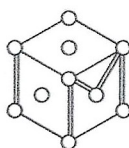
Autorka rozprawy doktorskiej podjęła próbę określenia wpływu rozwinięcia powierzchni pierwiastków (Fe, Cu, Ni) oraz stopów metalicznych (Ni₃₀-Cu₇₀, Ni₄₈-Fe₅₂, Ni₈₀-Fe₂₀ i Ni₈₀-Cr₂₀, % at.) na mikrostrukturę i skład chemiczny zgorzeliny tlenkowej powstałej w wyniku utleniania wysokotemperaturowego. Próbkę przed procesem utleniania poddano obróbce mechanicznej polegającej na: polerowaniu, szlifowaniu lub piaskowaniu, a proces utleniania izotermicznego realizowano w atmosferze powietrza w zakresie temperatury 650-1050°C w czasie 2 i 24h.

Z powyższych względów uważam, że problematyka i temat rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Serafin zostały poprawnie sformułowane. Wybór tematyki jest jak najbardziej aktualny i wpisuje się w trendy badawcze w obszarze wysokotemperaturowego utleniania materiałów metalicznych przeznaczonych do zastosowań w wysokiej temperaturze.

2. Charakterystyka pracy i uwagi merytoryczne

Rozprawa doktorska ma układ klasyczny. Wyróżniono w niej dziewięć rozdziałów, z czego studium literaturowe podzielone zostało na dwa podrozdziały. W pierwszym podrozdziale Autorka omawia teorię utleniania metali (kinetykę i zachodzące mechanizmy dyfuzji w ciele stałym). W drugim – charakterystykę procesu utleniania wysokotemperaturowego z uwzględnieniem składu chemicznego, temperatury, utleniacza, czasu utleniania oraz stanu metalu i jego powierzchni przed procesem utleniania.

W podsumowaniu zawierającym się w rozdziale trzecim Autorka słusznie zwraca uwagę, że do dziś nie ma wystarczającej wiedzy w zakresie wpływu obróbek ścierno-mechanicznych na kinetykę wysokotemperaturowego procesu utleniania materiałów metalicznych i w rozdziale czwartym formułuje cel pracy



Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

„Określenie wpływu procesu mechanicznego przygotowania powierzchni (polerowania, szlifowania, piaskowania) pierwiastków oraz dwuskładnikowych stopów metalicznych na kinetykę procesu utleniania wysokotemperaturowego w atmosferze powietrza oraz mikrostrukturę i skład chemiczny tworzącej się powłoki tlenkowej”.

oraz stawia tezę

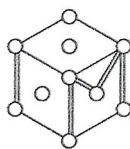
„Proces mechanicznego przygotowania powierzchni wpływa na kinetykę i mechanizm formowania się powłoki tlenkowej w trakcie procesu utleniania wysokotemperaturowego poprzez zmianę chropowatości powierzchni a przez to zmianę efektywnej powierzchni metalu wystawionej na działanie środowiska utleniającego”.

Założyła również, że „zmiana chropowatości i stanu materiałowego wywołanego obróbką ścierno-mechaniczną wpływa również na mechanizm dyfuzji reagentów w trakcie procesu utleniania”.

Autorka założyła, że założony cel oraz postawioną tezę zrealizuje poprzez wykonanie następujących badań:

- przygotowanie powierzchni próbek wykonanych z pierwiastków metalicznych i dwuskładnikowych, modelowych stopów metali w procesach polerowania, szlifowania lub piaskowania;
- analizę chropowatości powierzchni próbek za pomocą profilometrii kontaktowej i analizy fraktalnej;
- izotermicznego utleniania próbek w atmosferze powietrza w wysokiej temperaturze;
- analizę próbek po utlenianiu izotermicznym, skaningowa mikroskopia elektronowa, optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym, rentgenowska analiza fazowa.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że cel i teza opiniowanej pracy są właściwe i spójne, natomiast zaproponowany plan badań, chociaż obszerny, w mojej opinii powinien zostać poszerzony m.in. o badania mikrostruktury materiałów przed i po procesie utleniania, mikrotwardości oraz naprężeń.



Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

W rozdziale 5 (str. 51-59) przedstawiono informacje dotyczące wybranych materiałów oraz metodyki badań. W podrozdziale 5.1 zamieszczono informacje dotyczące zastosowanych w pracy materiałów w postaci metalicznych pierwiastków:

- żelazo (99,99 % at.);
- nikiel (99,99 % at.);
- miedź (99,9999 % at.);

oraz dwuskładnikowych stopów:

- Ni30-Cu70 (30% Ni, 70% Cu, % at.);
- Ni48-Fe52 (48% Ni, 52% Fe, % at.);
- Ni80-Fe20 (80% Ni, 20% Fe, % at.);
- Ni80-Cr20 (80% Ni, 20% Cr, % at.);

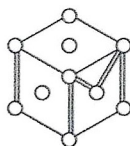
Obszar badawczy został więc zakrojony szeroko. Jednocześnie chciałbym prosić Doktorantkę o doprecyzowanie, czym sugerowała się wybierając tak dużą grupę materiałów, różniących się znacznie składem chemicznym do przeprowadzenia badań. Praca zyskałaby znacznie więcej, gdyby Autorka zamieściła informację bądź przeanalizowała kwestie związane z praktycznym zastosowaniem wybranych materiałów metalicznych.

Następnie omówiono sposób przygotowania próbek przeznaczonych do wysokotemperaturowego procesu utleniania oraz podano parametry stosowanych obróbek ścierno-mechanicznych.

Ponieważ celem niniejszej pracy jest wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni próbek metalicznych na kinetykę utleniania, chciałbym prosić Doktorantkę o doprecyzowanie:

- *jaki był czas szlifowania i/lub polerowania próbek oraz nacisk głowicy na próbkę. Dotyczy próbek polerowanych lub szlifowanych;*
- *jaka była wielkość cząstek proszku Al_2O_3 i czy był badany skład fazowy proszku w stanie dostawy. Dotyczy próbek piaskowanych.*

W dalszej części rozdziału 5. przedstawiono informacje dotyczące metodyki pomiarów chropowatości powierzchni (5.2, str. 53-54), mikrostruktury i składu chemicznego (5.3, str. 57-



Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

58). W podrozdziale 5.4 (str. 58) przedstawiono informacje dotyczące procesu izotermicznego utleniania próbek w piecu termogravimetrycznym TG Xerion X-tube w atmosferze powietrza. W mojej opinii należałoby także w tym podrozdziale bardziej precyzyjnie opisać warunki procesu utleniania dla poszczególnych grup materiałów np.

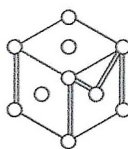
- (a) żelazo, miedź i stop Cu70-Ni30 poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 650°C, 700°C i 750°C w czasie 2h;
- (b) stop Ni80-Cr20 poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 950°C, 1000°C i 1050°C w czasie 24h;
- (c) nikiel poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 950°C, 1000°C i 1050°C w czasie 2 i 24h;
- (d) stop Ni48-Cr52 i Ni80-Fe20 poddano izotermicznemu utlenianiu w temperaturze 900°C, 950°C i 1000°C w czasie 24h.

Piec wyposażony był w oprogramowanie umożliwiające ciągłą rejestrację zmiany masy badanych próbek w trakcie ich utleniania. Analizę szybkości zachodzącej reakcji utleniania na powierzchni badanych próbek przeprowadzono w oparciu o zmianę masy próbki na jednostkę powierzchni oraz stałą szybkości utleniania.

Chciałbym prosić Doktorantkę o doprecyzowanie, z jaką prędkością próbki były nagrzewane do zadanej temperatury, z jaką prędkością chłodzone oraz czym się sugerowała, dobierając temperaturę i czas utleniania dla badanych pierwiastków i dwufazowych stopów metalicznych.

W podrozdziale 5.5 (str. 58) przedstawiono informacje dotyczące badań składu fazowego (XRD) i składu chemicznego (GDOS) próbek po utlenianiu izotermicznym.

Wynik badań własnych przedstawiono w rozdziale 6, zawierającym dwa podrozdziały. W podrozdziale 6.1 opisano badania dotyczące wpływu obróbki mechanicznej polegającej na polerowaniu, szlifowaniu lub piaskowaniu na rozwinięcie powierzchni próbek pierwiastków metalicznych żelaza, miedzi i niklu. Stwierdzono, że w zależności od rodzaju zastosowanej obróbki mechanicznej, powierzchnie próbek znacznie się różniły chropowatością. Najniższą chropowatość posiadały próbki polerowane, natomiast najwyższą piaskowane, *co wydaje się*

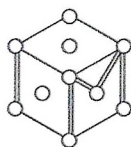


Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

być oczywiste i nie budzi wątpliwości. Natomiast wśród próbek polerowanych najwyższą wartość parametru chropowatości R_a zaobserwowano dla żelaza, a wśród szlifowanych i piaskowanych dla miedzi. W przypadku próbek polerowanych lub szlifowanych najniższą wartość parametru chropowatości R_a otrzymano dla niklu, a wśród piaskowanych dla żelaza. Pojawia się więc pytanie, co wpływa na taki wynik? W mojej ocenie zabrakło merytorycznej dyskusji w przedmiotowym obszarze.

W dalszej części podrozdziału (str. 65-69) przedstawiono wyniki badań izotermicznego utleniania dla próbek żelaza. Stwierdzono, że próbki polerowane lub szlifowane po procesie utleniania izotermicznego w temperaturze 650°C w czasie 2h charakteryzują się zbliżonymi zmianami masy w funkcji czasu, wynik ten był jednak znacznie wyższy (ponad czterokrotnie) w porównaniu do próbki piaskowanej. W temperaturze 700°C największy przyrost masy obserwowano dla próbki szlifowanej (ponad dwukrotnie wyższy niż w temperaturze 650°C) z kolei przyrost masy dla próbki polerowanej lub piaskowanej był zbliżony do zmiany masy próbki utlenianej w temperaturze 650°C. W temperaturze 750°C nie zaobserwowano istotnych różnic w zmianie masy próbek w porównaniu do próbek utlenianych w 650°C. Stwierdzono również największy przyrost masy w pierwszych minutach procesu utleniania. *Moje wątpliwości budzą jednak wyniki zawarte w tabeli 6 na stronie 69, które dotyczą identyfikacji tlenków FeO , Fe_3O_4 i Fe_2O_3 , ich udziału procentowego oraz zmierzonej grubości zgorzeliny dla próbki piaskowanej lub utlenianej w temperaturze 700 °C. Dlatego też chciałbym prosić Doktorantkę o doprecyzowanie, na jakiej podstawie stwierdziła występowanie tych tlenków, jaką metodą zbadała ich udział procentowy. Prosiłbym także Doktorantkę o komentarz wyniku zawartego w tabeli 6 (str. 69) odnośnie grubości zgorzeliny wynoszącej 18,27µm dla próbki utlenianej w temperaturze 700 °C w porównaniu do próbki utlenianej w temperaturze 650 °C, gdzie grubość zgorzeliny była wyższa i wynosiła ok. 21,52µm.*



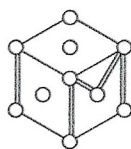
Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

W kolejnej części podrozdziału (str. 70-74) przedstawiono wyniki badań izotermicznego utleniania próbki miedzi. Na podstawie wykresów zmiany masy próbek po utlenianiu w temperaturze 650°C i 700°C stwierdzono największy przyrost masy dla próbki polerowanej, natomiast najniższy dla próbki piaskowanej. Z kolei w temperaturze 750°C najniższy przyrost masy zaobserwowano dla próbki polerowanej a najwyższy dla piaskowanej.

Nasuwa się pytanie, czym ten wynik może być spowodowany? Niezależnie od zastosowanej temperatury utleniania dla próbek polerowanych i szlifowanych powstała zgorzelina tlenkowa wyglądała podobnie i zawierała tlenki CuO i Cu_2O . Wykazano także, że wybór obróbki ścierno-mechanicznej ma wpływ nie tylko na kinetykę utleniania, ale i na mikrostrukturę tworzącej się zgorzeliny tlenkowej. W przypadku próbki piaskowanej stwierdzono dodatkowo obecność cząstek Al_2O_3 . Porównując mikrostruktury zgorzelin tlenkowych po procesie utleniania w temperaturze 650°C stwierdzono, że powstała zgorzelina tlenkowa na powierzchni próbki polerowanej dobrze przylegała do podłoża, natomiast próbki szlifowanej charakteryzowała się nieciągłością i porowatością. W przypadku próbki piaskowanej obserwowano jeszcze większe nieciągłości oraz odpadanie zgorzeliny od podłoża. Pojawia się więc kolejne pytanie: czy proces piaskowania miał wpływ na naprężenia i umocnienie materiału, a w dalszym etapie na kinetykę tworzenia się zgorzeliny tlenkowej w wysokiej temperaturze?

Wyniki badań dla izotermicznego utleniania próbek niklu opisano na stronie 74-78. Na podstawie przeprowadzonych badań zmiany masy w funkcji czasu dla próbek niklowych po 24h utleniania w temperaturze 950°C stwierdzono zbliżony przyrost masy dla wszystkich badanych próbek niezależnie od zastosowanej obróbki ścierno-mechanicznej. Natomiast w przypadku próbek utlenianych w temperaturze 1000 i 1050°C najwyższy przyrost masy zaobserwowano dla próbek piaskowanych (Rys. 36b i 36c, str. 74). Tworząca się zgorzelina tlenkowa zbudowana była z tlenku niklu (NiO) i zawierała dodatkowo wtrącenia cząstek Al_2O_3 , które pozostały po procesie piaskowania. Podobnie jak w przypadku badanych wcześniej

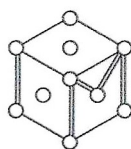


Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

próbek żelaza i miedzi stwierdzono, że niezależnie od zastosowanej obróbki mechanicznej najbardziej istotne zmiany w narastaniu zgorzeli następowaly w pierwszych minutach procesu utleniania. Wykazano także, że mikrostruktura zgorzeli tlenkowej po 2h izotermicznego utleniania nie różniła się znacząco dla badanych próbek, niezależnie od zastosowanej obróbki ścierno-mechanicznej, a tworzący się tlenek niklu NiO dobrze przylegał do podłoża. Wraz ze wzrostem temperatury utleniania grubość zgorzeli zawierającej tlenek niklu nie zmieniała się w sposób znaczący. W przypadku próbki piaskowanej oprócz tlenku niklu stwierdzono obecność cząstek Al_2O_3 . Podobne wyniki otrzymano dla próbek utlenianych przez 24h. Zwrócono również uwagę, że wzrost temperatury procesu utleniania spowodował zwiększenie nieregularności i nierówności granicy pomiędzy podłożem a powstałą zgorzeliną tlenkową dla polerowanych lub szlifowanych próbek.

W rozdziale 6.2 przeprowadzono badania wpływu obróbki ścierno-mechanicznej polegającej na polerowaniu, szlifowaniu lub piaskowaniu na rozwinięcie powierzchni próbek dwuskładnikowych stopów Ni30-Cu70, Ni48-Fe52, Ni80-Fe20 i Ni80-Cr20. Dla celów porównawczych obróbkę ścierno-mechaniczną prowadzono przy tych samych parametrach co dla czystych pierwiastków. Stwierdzono, że rodzaj zastosowanej obróbki ścierno-mechanicznej ma wpływ na rozwinięcie powierzchni dwuskładnikowych stopów metalicznych. Podobnie jak dla czystych metali najniższą chropowatość posiadały próbki polerowane a najwyższą piaskowane. Wśród próbek polerowanych najwyższą wartość parametru chropowatości R_a zaobserwowano dla stopu Ni30-Cu70 natomiast około dwukrotnie niższą dla polerowanych próbek wykonanych ze stopów Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20. Również szlifowana próbka stopu niklu z miedzią (Ni30-Cu70) wykazała najwyższą wartość parametru R_a , z kolei wśród próbek piaskowanych była to próbka wykonana ze stopu Ni80-Fe20. Dla obu tych próbek (szlifowanych lub piaskowanych) najniższą wartością parametru R_a charakteryzowały się próbki ze stopu Ni48-Fe52. Podobnie jak w przypadku czystych pierwiastków wartości



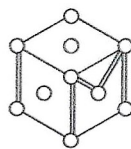
Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

parametrów chropowatości R_a i R_z badanych próbek znacznie różniły się między sobą w zależności od rodzaju zastosowanej obróbki ścierno-mechanicznej.

W mojej opinii bardziej adekwatne byłoby przeanalizowanie przez Autorkę wpływu obróbek ścierno-mechanicznych dla następujących grup materiałów: miedzi i stopu Ni30-Cu70 adekwatnie żelaza i stopów Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20 oraz niklu i stopów Ni48-Fe52, Ni80-Fe20, Ni80-Cr20. Zawarte wartości parametrów chropowatości w tabeli 5 dla czystych pierwiastków oraz stopów metalicznych w tabeli 9 wskazują na niewielkie różnice w chropowatości w przypadku miedzi i stopu Ni30-Cu70 oraz niklu i stopu Ni80-Cr20. Niewielka różnica w rozwinięciu np. szlifowanych powierzchni próbek niklu i stopu Ni80-Cr20 może wynikać z procesu przygotowania próbek przed szlifowaniem. Większe rozbieżności w wynikach można zaobserwować dla żelaza i stopów metalicznych Ni48-Fe52 i Ni80-Fe20 oraz niklu, stopów Ni48-Fe52, Ni80-Fe20, Ni80-Cr20 i pojawia się pytanie, co może wpływać na taki wynik?

W dalszej części podrozdziału (str. 82-86) przedstawiono wyniki badań izotermicznego utleniania dla próbek dwuskładnikowego stopu Ni30-Cu70. Niezależnie od temperatury przeprowadzonego procesu utleniania, najniższy przyrost masy zaobserwowano dla próbek piaskowanych. Badania przeprowadzone w temperaturze 650°C i 700°C wykazały największy przyrost masy dla próbki szlifowanej, natomiast w temperaturze 750°C dla próbki polerowanej. Pojawia się jednak pytanie, co spowodowało najwyższy przyrost masy próbek utlenianych w temperaturze 700 °C, niezależnie od rodzaju zastosowanej obróbki mechanicznej? Prosiłbym Doktorantkę o komentarz do otrzymanego wyniku. Przedstawione na rysunkach 47-49, (str. 84-86) mikrostruktury i składy chemiczne próbek po obróbkach polerowania, szlifowania lub piaskowania i procesie utleniania izotermicznego nie budzą wątpliwości co do ich opisu, jednak analiza składu fazowego już tak, np. „zgorzelina tlenkowa zbudowana była z zewnętrznej powłoki tlenku miedzi (CuO), poniżej której znajdował się mieszany tlenek niklu z miedzią”.

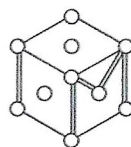


Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

W mojej opinii wyniki te należałoby potwierdzić dogłębną analizą składu fazowego np. metodą XRD.

W dalszej kolejności przedstawiono obszernie badania dla dwuskładnikowego stopu Ni48-Fe52. Na podstawie przeprowadzonych badań izotermicznego utleniania w temperaturze 900°C stwierdzono, że sposób przygotowania powierzchni próbek nie wpłynął znacząco na kinetykę utleniania próbek. Przyrost masy w funkcji czasu procesu utleniania był zbliżony dla badanych próbek niezależnie od zastosowanej obróbki mechanicznej. Wzrost temperatury do 950°C spowodował około dwukrotnie wyższy przyrost masy. Podobny efekt zaobserwowano dla próbki polerowanej i szlifowanej w wyniku izotermicznego utleniania w temperaturze 1000°C. Próbki wykazały zbliżone przyrosty masy (ok. 35 mg·cm⁻²), natomiast znacząco niższy przyrost masy (ok. 26 mg·cm⁻²) obserwowano dla próbki piaskowanej. Różnice w wartościach stałej szybkości utleniania k'_w dla próbek niezależnie od zastosowanej obróbki ścierno-mechanicznej obserwowano głównie w pierwszym okresie trwania procesu izotermicznego utleniania. Stwierdzono również, że zgorzelina tlenkowa tworząca się na powierzchni próbek polerowanych, szlifowanych lub piaskowanych i utlenianych w temperaturze 900°C przez 24h zbudowana była bardzo podobnie dla wszystkich badanych próbek i składała się z dwóch stref spowodowanych procesami zewnętrznego i wewnętrznego utleniania. W strefie zewnętrznej obserwowano dwa obszary: wewnętrzny w którym identyfikowano tlenek mieszany żelaza z niklem i zewnętrzny zawierający tlenek żelaza. Występowanie tlenków żelaza oraz mieszanego tlenku żelaza z niklem potwierdzono analizą składu fazowego (XRD) dla próbki polerowanej, *szkoda, że analiza składu fazowego została wykonana tylko dla jednej próbki.* Dla próbek piaskowanych metodą EDS potwierdzono również występowanie cząstek Al₂O₃ przy powierzchni próbki. W wyniku utleniania w temperaturze 950°C próbki po procesie piaskowania stwierdzono występowanie dodatkowo cząstek tlenku aluminium (Al₂O₃) i tlenku aluminium mieszanego z żelazem. *Wynik ten budzi moje wątpliwości i chciałbym prosić*



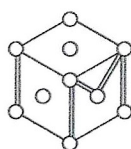
Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Doktorankę o komentarz, co mogło wpłynąć na utworzenie się tlenku aluminium mieszanego z żelazem?

Kolejnym materiałem badanym w pracy był stop Ni48-Fe20 po przeprowadzonych obróbkach ścierno-mechanicznych i procesie utleniania w zakresie temperatury 900-1000°C w atmosferze powietrza przez 24h. Na podstawie przeprowadzonych badań izotermicznego utleniania w temperaturze 900°C najniższy przyrost masy zaobserwowano dla próbki piaskowanej, natomiast w temperaturze 950°C dla próbki polerowanej. Stwierdzono, że różnice zmiany masy w badanej próbce mogą być spowodowane odpadaniem tworzącej się zgorzeli tlenkowej od powierzchni próbki w trakcie trwania procesu wysokotemperaturowego utleniania. W temperaturze 1000°C zaobserwowano znaczny przyrost masy próbki polerowanej i szlifowanej w porównaniu do próbki piaskowanej.

Wyniki badań dla dwuskładnikowego stopu Ni80-20Cr po procesie izotermicznego utleniania przedstawiono na stronie 97-102. Na podstawie przeprowadzonych badań izotermicznego utleniania próbek stopu Ni80-Cr20 w temperaturze 950°C i 1000°C przez 24h największy przyrost masy stwierdzono dla próbki polerowanej. Z kolei w temperaturze 1050°C najwyższy przyrost masy zaobserwowano dla próbki szlifowanej, nasuwa się więc pytanie *czym spowodowany jest ten wynik?* Najniższy przyrost masy w całym zakresie temperatury zaobserwowano dla próbki piaskowanej. Stwierdzono również, że mikrostruktura badanych próbek stopu Ni80-Cr20 po utlenianiu izotermicznym w całym zakresie badanej temperatury jest podobna, zmianie ulegają głównie grubości poszczególnych podwarstw zawierających tlenki Cr₂O₃ i NiO. Podsumowując przeprowadzone badania stwierdzono, że proces piaskowania powierzchni próbki stopu Ni80-Cr20 przyspiesza proces dyfuzji chromu i umożliwia utworzenie się ochronnej warstwy tlenku Cr₂O₃ powodującej spowolnienie dalszego narastania zgorzeli tlenkowej w całym zakresie badanej temperatury. Z kolei szlifowanie powierzchni próbek sprzyja tworzeniu się lokalnych wysp tlenku NiO wewnątrz



Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

i na zewnątrz powłoki Cr_2O_3 i powoduje przyrost masy próbek podczas utleniania w wysokiej temperaturze.

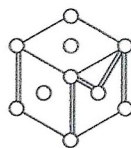
W rozdziale 7 (str. 103-121) Autorka zwięźle streściła otrzymane wyniki, przypomniała główne rezultaty oraz przeprowadziła obszerną analizę tych wyników szczególnie w odniesieniu do innych źródeł dostępnych w literaturze. W ostatnim akapicie, w drugim zdaniu otrzymane wyniki podsumowała konkluzją, że „*choć nie udało się określić wyraźnej zasady determinującej charakter wpływu sposobu przygotowania powierzchni na mechanizm utleniania – zmieniał się on w zależności od składu chemicznego materiału podłoża i temperatury procesu utleniania...*” Autorka nie wskazała jednak jakie ma plany, co do dalszych badań, jakie należałoby zastosować techniki badawcze i wykonać prace eksperymentalne aby rozwiązać problem związany z kinetyką utleniania pierwiastków metalicznych i dwuskładnikowych stopów będących przedmiotem badań niniejszej pracy.

W rozdziale 8 na podstawie wyników badań własnych oraz przeprowadzonej analizy tych wyników w odniesieniu do danych literaturowych Autorka trafnie sformułowała wnioski ogólne oraz szczegółowe.

Spis literatury zawiera 189 pozycji: książek, publikacji i innych źródeł. Choć niektóre cytowane publikacje są dużo starsze niż 5 lat, to w mojej opinii jak najbardziej aktualne i pozwalają czytelnikowi bardziej rozszerzyć zakres wiedzy odnośnie kinetyki utleniania materiałów metalicznych w wysokiej temperaturze.

3. Ocena pracy

Po kilkukrotnej i dogłębnej lekturze pracy będącej przedmiotem mojej recenzji należy zauważyć, że zrealizowane przez Doktorantkę badania są przede wszystkim wielowątkowe i dość obszerne. Do największych osiągnięć zaprezentowanych w niniejszej pracy należy zaliczyć:



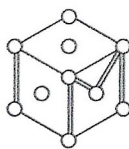
Wydział Inżynierii Materiałowej

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

- badanie termogravimetryczne umożliwiające rejestrację zmiany masy próbek wraz z upływem czasu procesu utleniania zachodzącego w wysokiej temperaturze. W mojej opinii Doktorantka otrzymała bardzo interesujące wyniki, szczególnie w początkowym stadium utleniania wysokotemperaturowego. Badania te powinny być dalej kontynuowane;
- wykazanie, że procesy ścierno-mechanicznego przygotowania powierzchni mają istotny wpływ na kinetykę procesu utleniania oraz wpływają na mikrostrukturę i skład chemiczny zgorzeliny tlenkowej w wyniku wysokotemperaturowego utleniania pierwiastków i dwuskładnikowych stopów metalicznych;
- Przeprowadzenie dyskusji wyników badań w rozdziale 7. Autorka przeprowadziła wnikliwą, dogłębną analizę wyników własnych w odniesieniu do innych źródeł.

Chciałbym zwrócić również uwagę na dorobek naukowy Doktorantki: opublikowała pięć artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (Applied Surface Science -3 publikacje, Surface and Coatings Technology -1 publikacja, Journal of Materials Science -1 publikacja). Opublikowane prace posiadają wysoki IF mieszczący się w przedziale od 4,158 do 6,707. Spośród pięciu publikacji w czterech Doktorantka jest pierwszym autorem.

Jednocześnie, w pracy można zauważyć pewne nieścisłości, niedociągnięcia oraz błędy edycyjne. Zwracam tu uwagę m.in. na numery stron zawarte w spisie treści nie odpowiadają stronom w pracy np. wprowadzenie -spis treści strona -5, w pracy strona -8. Podany w spisie treści skład chemiczny stopu „Ni30-Cu70” niezgodny jest ze składem chemicznym stopu „Ni70-Cu30” podanym w rozdziale 5 (str. 51). W rozdziale 7 na stronach 110-112 także użyto oznaczenia „Ni70-Cu30”, co budzi pewne wątpliwości, który stop Autorka badała. Zamieszczony w podrozdziale 5.2 na stronie 53 opis metodyki badań: „zmierzone chropowatość powierzchni, polerowanych, szlifowanych i piaskowanych gdzie bardziej



Wydział Inżynierii Materiałowej

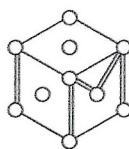
POLITECHNIKA WARSZAWSKA

czytelnie sformułowanym opisem byłoby napisać polerowanych, szlifowanych lub piaskowanych. Na stronie 89, podpis rysunku 52. „Dyfraktogram rentgenowski przygotowany dla polerowanej próbki wykonanej ze stopu Ni48-Fe52 po utlenianiu przez 24h w powietrzu w temperaturze 900°C”. W tym wypadku należało raczej użyć sformułowania „Dyfraktogram rentgenowski uzyskany z powierzchni próbki dwuskładnikowego stopu Ni48-Fe52 po procesie utleniania w temperaturze 900°C w atmosferze powietrza przez 24h”. Podobnie podpis rysunków 54, 57, 62, 66 i 68. „Mapa SEM/EDS przygotowana...”. Powinno być raczej: „Mapa SEM/EDS uzyskana”. Brak powołania się w tekście na numer rysunku 57.

Wymienione nieścisłości, niedociągnięcia oraz drobne błędy edycyjne nie mają jednak kluczowego wpływu na wartość merytoryczną pracy, która w ocenie recenzenta jest interesująca.

4. Ocena końcowa

Biorąc pod uwagę wartość naukową rozprawy, zakres przeprowadzonych prac oraz to, że Doktorantka podjęła się rozwiązania tak szerokiego i wielowątkowego problemu naukowego, a także wykazała się znajomością ogólnej wiedzy w zakresie utleniania materiałów metalicznych w wysokiej temperaturze stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Darii Serafin spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule z Zakresu Sztuki z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). W związku z tym wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie do publicznej obrony przedłożonej rozprawy doktorskiej mgr inż. Darii Serafin.



Ryszard Sitek