

Wydział Inżynierii Materiałowej
Przewodnicząca Rady Dyscypliny
Inżynieria Materiałowa

prof. dr hab. inż.
Maria Sozańska

Katowice, dnia 30.10.2021 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Serafin

p.t.: „**Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania
wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych**”

wykonanej na Wydziale Budowy Maszyn i Lotnictwa Politechniki Rzeszowskiej

pod kierunkiem: promotora - prof. dr hab. Bartłomieja Wierzby

oraz promotora pomocniczego: dr inż. Wojciecha Nowaka

Podstawa prawna opracowania recenzji:

*Recenzja została wykonana na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej, zgodnie z art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2 lit. b. z dnia 3 lipca 2018r, - Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2008 r. poz. 1669 i z 2009 r. poz. 39 i poz. 534) art. 20 ust. 5 ustawy z dnia 14 marca 2013 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz.U. z 2007 r. poz. 1789) na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny dr hab. inż. Macieja Motyki, prof. PRz oraz rozprawy doktorskiej pt. „**Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych**”.*

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Wytwarzanie i dobór materiałów do pracy w warunkach korozji wysokotemperaturowej, mimo ogromnego rozwoju nowoczesnych technologii w XX i XXI wieku, stanowi wciąż wyzwanie badawcze dla współczesnej chemii i fizyki oraz technologiczne w zakresie inżynierii materiałowej.

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Katedra Technologii Materiałowych

ul. Krasińskiego 8, pok. 140, 40-019 Katowice
tel. +48 32 603 44 30 / fax +48 603 44 00
maria.sozanska@polsl.pl





Wymagania im stawiane materiałom w zakresie składu chemicznego i fazowego, mikrostruktury, właściwości mechanicznych oraz odpowiedniej odporności na niszczenie w warunkach korozji wysokotemperaturowej, są niezwykle wysokie i rygorystyczne. Wynika to z faktu, że odporność na korozję wysokotemperaturową zależy od wielu czynników i umiejętne ich wykorzystanie w praktyce stanowi ogromne wyzwanie. Na pozytywny wynik końcowy w postaci otrzymania materiału o zaprojektowanej odporności na korozję wysokotemperaturową składają się dwa podstawowe aspekty, z jednej strony jest to gruntowana znajomość zagadnień teoretycznych, a z drugiej - opracowanie i wdrożenie technologii.

Temat pracy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Serafin wpisuje się w bardzo oczekiwany przez inżynierów - praktyków nurt badań nad doбором materiałów do pracy w środowiskach korozji wysokotemperaturowej, w szczególności oceną wpływu przygotowania powierzchni na kinetykę tych procesów. Mimo, że przygotowanie powierzchni materiałów do eksploatacji w środowisku korozji wysokotemperaturowej jest bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na jej przebieg, to w wielu przypadkach jest pomijane albo traktowane wycinkowo. Jednocześnie tematyka tej pracy świetnie wpisuje się w krąg problematyki badawczej z zakresu inżynierii materiałowej rozwijanej od wielu lat z powodzeniem w Politechnice Rzeszowskiej.

Biorąc pod uwagę złożoność czynników charakteryzujących przygotowanie powierzchni Pani Daria Serafin zajęła się w swojej pracy oceną odporności korozyjnej stopów o zróżnicowanym składzie chemicznym i strukturze. Badania zrealizowano na modelowych materiałach jedno- i dwuskładnikowych po mechanicznym przygotowaniu powierzchni (piaskowanie, szlifowanie, polerowanie). Materiał do badań stanowiły jednoskładnikowe fazy złożone z Fe, Cu i Ni oraz fazy dwuskładnikowe Ni₃₀-Cu₇₀, Ni₄₈-Fe₅₂, Ni₈₀-Fe₂₀ i Ni₈₀-Cr₂₀.

Rozprawę doktorską Pani mgr inż. Darii Serafin charakteryzuje walor aktualności nie tylko w zakresie wybranej tematyki badań, zastosowanych materiałów, ale także w aspekcie zastosowania metod badawczych, w szczególności w zakresie oceny ich niszczenia korozyjnego oraz charakterystyki morfologii powierzchni i struktury.

2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca rozpoczyna się *Wprowadzeniem* (rozdział 1, strony 7-9), napisana jest jasno i wyraźnie rozdzielona na dwie części: przegląd piśmiennictwa zakończony określeniem tezy i celu pracy (rozdziały 2- 4, strony od 11 do 50) oraz badań własnych zakończonych krótką dyskusją wyników i wnioskami (rozdziały 5 - 8, strony od 51 do 125). Rozdział 9 pracy zawiera spis literatury 127-136. Praca kończy się streszczeniami w języku polskim (strona 137) i angielskim (strona 139). Ogólnie praca liczy 139 stron. Autorka powołuje się na 189 pozycji literaturowych, w tym 4 publikacji z IF jest współautorką, w trzech z tych publikacji jest pierwszym autorem.

Wskazuje to na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, w tym co jest godne również uwagi, w pracach autorów polskich. Klasyczny układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pani mgr inż. Darii Serafin.

Cześć studialna pracy jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na szerokim przeglądzie bazowych i najnowszych pozycji literaturowych oraz monograficznych, dotyczących charakterystyki korozji wysokotemperaturowej i rozwoju wiedzy na temat czynników wpływających na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego stopów metali (rozdział 2.1 - *Teorie utleniania* oraz 2.2 – *Charakterystyka procesu utleniania wysokotemperaturowego*). Część literaturowa pracy kończy się krótkim opisem czynników charakteryzujących przygotowanie powierzchni materiału na przebieg reakcji utleniania (rozdział 3 - *Stan zagadnienia w świetle literatury*).

W tej części pracy, na uwagę zasługuje dobre, chociaż czasami zbyt ogólnikowa i szablonowe, przedstawienie charakterystyki utleniania stopów metali oraz czynników decydujących o kinetyce utleniania w wysokiej temperaturze. Interesujące i wartościowe jest zestawienie schematyczne procesów powstawania warstwy tlenkowej w zależności od czasu, szczególnie ze względu na szeroki i właściwy dobór źródeł literaturowych. Pani mgr inż. Daria Serafin opisała szczegółowo wpływ składu chemicznego i mikrostruktury stopu, warunków procesu (temperatury, składników fazowych, czasu i składu chemicznego) na skład chemiczny i fazowy, morfologię składników oraz odporność na korozję wysokotemperaturową stopów metali. Autorka słusznie stwierdza, że trudno istnieje zależność pomiędzy sposobem przygotowania powierzchni a dobrą odpornością na korozję wysokotemperaturową i wskazuje na możliwości rozwiązania tego problemu.

Wynikiem krytycznej analizy literatury i jej podsumowania jest sformułowanie przez Panią mgr inż. Darię Serafin celu, tezy i zakresu pracy:

1. „*Celem pracy było więc określenie wpływu procesu mechanicznego przygotowania powierzchni (polerowanie, szlifowanie, piaskowanie) pierwiastków oraz dwuskładnikowych stopów metalicznych na kinetykę procesu utleniania wysokotemperaturowego w atmosferze powietrza oraz mikrostrukturę i skład chemiczny tworzącej się powłoki tlenkowej*” (strona 49).
2. „*Założono, że 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 działania środowiska utleniającego. Założono, że zmiana chropowatości i stanu materiału wywołanego obróbką ścierno-mechaniczną wpływa również na mechanizm dyfuzji reagentów w trakcie procesu utleniania*”.

Ponieważ mechanizm ten jest zależny od temperatury założono, że wpływ chropowatości i zmian mikrostruktury wywołany mechanicznym przygotowaniem powierzchni będzie się różnił w zależności od temperatury przeprowadzonej próby utleniania izotermicznego” (strona 49).

3. „Zakres pracy obejmował:

- *przygotowanie powierzchni próbek wykonanych z pierwiastków metalicznych i dwuskładnikowych, modelowych stopów metali z procesach polerowania, szlifowania i piaskowania;*
- *analizę chropowatości powierzchni próbek za pomocą profilometrii kontaktowej i analizy fraktalnej;*
- *izotermiczne utlenianie próbek w atmosferze powietrza;*
- *analizę próbek po utlenianiu izotermicznym: skaningowa mikroskopia elektronowa, optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym, dyfrakcja rentgenowska;*
- *dyskusje uzyskanych wyników i określenie wpływu mechanicznego sposobu przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych” (strona 50).*

Cel i tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym i jednocześnie na tyle ogólną, że można oczekiwać różnych dróg jej udowodnienia. Jednocześnie chcę zwrócić uwagę na fakt, że sposób przedstawienia w pracy celu, tezy i zakresu jest jednak dość zawity językowo i może nie być jasny dla czytelnika. Mimo tego uważam, że Pani Daria Serafin postawione zadania w studium literatury rozwiązała w sposób poprawny, wykazała tym samym dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu. Program badań i zastosowane metody badań są całkowicie adekwatne do postawionych zadań.

Główny problem rozprawy doktorskiej związany z oceną wpływu przygotowania powierzchni (*piaskowanie, szlifowanie i piaskowanie*) na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego został potwierdzony poprzez badania zmiany masy próbek po izotermicznym utlenianiu w temperaturze 650°C, 700°C i 750°C przez 2 godziny, badania morfologii powierzchni i struktury (profilometria z analizą fraktalną, elektronowa mikroskopia skaningowa z mikroanalizą rentgenowską przy użyciu spektrometru z dyspersją energii - SEM+EDS, optyczna spektrometria emisyjna z wyładowaniem jarzeniowym – GD-OES, dyfrakcja rentgenowska - XRD).

Z punktu widzenia tematyki pracy na szczególną uwagę zasługują analizy zmian masy próbek podczas izotermicznego utleniania oraz towarzyszące ich badania struktury w połączeniu z charakterystyka morfologii powierzchni po różnych sposobach przygotowania próbek do badań. Jest to najbardziej obszerny zakres wyników badań.

Pierwsza część badań własnych (rozdział 5) w prezentowanej rozprawie doktorskiej dotyczy charakterystyki materiału do badań, jednoskładnikowych materiałów Fe, Cu i Ni oraz dwuskładnikowych Ni₃₀-Cu₇₀, Ni₄₈-Fe₅₂, Ni₈₀-Fe₂₀ i Ni₈₀-Cr₂₀, oraz charakterystyki metod badawczych.

Następną część pracy doktorskiej Pani mgr inż. Daria Serafin poświęciła szczegółowemu przedstawieniu wyników badań własnych (rozdział 6).

W „Analizie wyników”, a może raczej w „Podsumowaniu” (rozdział 7), przedstawionej rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Daria Serafin dokonuje analizy wszystkich otrzymanych wyników od analizy chropowatości powierzchni (podrozdział 7.1) po analizy wyników utleniania materiałów jedno- (podrozdział 7.2) i dwuskładnikowych (podrozdział 7.3) z uwzględnieniem odniesienia do literatury, dowodząc w całej pełni słuszności postawionej tezy. W tej części pracy Autorka w pełni wykazała umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych.

Wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań i ich dyskusja są przedstawione w sposób jasny i wykazujący, że postawione przez Panią mgr inż. Darię Serafin cele pracy zostały zrealizowane, a założenia oraz teza udowodnione.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Konsekwentne i precyzyjne zrealizowanie dobrze zaplanowanych badań oceny wpływu przygotowania powierzchni na proces utleniania wysokotemperaturowego wybranych materiałów modelowych jednoskładnikowych Fe, Cu i Ni oraz dwuskładnikowych Ni₃₀-Cu₇₀, Ni₄₈-Fe₅₂, Ni₈₀-Fe₂₀ i Ni₈₀-Cr₂₀.
2. Wskazanie warunków przygotowania powierzchni materiałów modelowych jedno- i dwuskładnikowych optymalnych z punktu widzenia odporności na wysokotemperaturowe izotermiczne utlenianie (w temperaturze 650°C, 700°C i 750°C przez 2 godziny).

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Proszę o wyjaśnienie, czym kierowano się stosując w opisie następujące stwierdzenia: materiał do badań został podzielony na dwie grupy, jedne określone zostały mianem pierwiastków (Fe, Ni i Cu), a drugie stopów (Ni₃₀-Cu₇₀, Ni₄₈-Fe₅₂, Ni₈₀-Fe₂₀ i Ni₈₀-Cr₂₀). Dlaczego zastosowano takie nazewnictwo? Może lepiej byłoby ujednotwić nazewnictwo? Jak?
2. Na podstawie jakich badań na próbkach po procesie izotermicznego utleniania stwierdzono na obrazach mikrostruktury (np. rys. 30-32, 35, 38-40, 47-49, 52, 54-56, 60, 61, 64, 67-69) obecność tlenków?

Są to obrazy mikrostruktury próbek na przekrojach poprzecznych wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Czasami towarzyszą im analizy składu chemicznego wzdłuż linii (od brzegu do środka próbki) przy użyciu spektrometru emisyjnego z wyładowaniem jarzeniowym GD-OES (np. rys.48, 49, 64, 67, 68) lub stężenia względne pierwiastków na powierzchni próbki (tzw. *mapping*) otrzymane przy użyciu spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii EDS (np. rys.40, 54, 57, 62, 65, 66, 68, 71)? W każdym z tych przypadków są to analizy pierwiastków chemicznych a nie faz tlenków. Skąd więc możliwe było precyzyjne wskazanie lokalnie faz tlenków na tych rysunkach?

Jedyny wynik dotyczący składu fazowego tlenków został przedstawiony na rys. 53 - jest to dyfraktogram rentgenowski próbki ze stopu Ni58-Fe52 po utlenianiu. Ale ten wynik nie może być w pełni przeniesiony do obszarów tlenków na obrazach mikrostruktury bowiem analiza dyfrakcyjna jest analizą z objętości (co najmniej ok. 2-3% objętościowych fazy) i nie pozwala na lokalne wskazanie tej fazy na obrazie mikrostruktury.

3. Na jakiej podstawie wyznaczono udziały procentowe (ułamek względny z objętości) tlenków w zgorzelinie (tabele 6, 7, 9)?
4. Przedstawiony zestaw badań mikrostruktury i właściwości mechanicznych oraz odporności na korozję wysokotemperaturową badanych materiałów jest właściwie dobrany na wstępnym etapie oceny, ale można by go rozszerzyć o inne jeszcze badania zaawansowane w przyszłości. Jakie i dlaczego?

Stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest wykonana poprawnie, napisana jest w miarę prostym i jasnym językiem. Zauważone nieścisłości (np. błędy stylistyczne, błędy w spisie treści, podpisach rysunków) nie są warte szczegółowego opisu w recenzji i zostały przedstawione bezpośrednio Autorce.


4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pani mgr inż. Daria Serafin zrealizowała zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy. Zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane. Postawiony na początku rozprawy doktorskiej we wstępie cel rozprawy został w pełni zrealizowany w oparciu o przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane i zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autorka rozprawy opanowała w stopniu zadowalającym warsztat badawczy niezbędny do realizacji pracy i wykazała niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i metod opracowywania wyników. Sformułowała wnioski o znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym.

Wartością dodaną do rozprawy doktorskiej zaprezentowanej przez Panią Darię Serafin jest opublikowanie części wyników badań w znakomitych czasopismach, z wysokimi IF (*Journal of Materials Science* IF=3.60; 2 artykuły w *Applied Surface Science* -IF=6.61; *Surface and Coating Technology* IF=4.06). Publikacje te wchodzą w skład bibliografii rozprawy doktorskiej. Budzi to moje uznanie – proszę przyjąć moje gratulacje.

Podsumowując moją opinię stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska Pani mgr inż. Darii Serafin p.t.: „**Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych**” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim, przewidziane odpowiednimi ustawami. Oceniam przedstawioną rozprawę doktorską pozytywnie i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Darii Serafin do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katowice, 30.10.2021 r.



prof. dr hab. inż.
Maria Sozańska