

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Grzesik

KATEDRA FIZYKOCHEMII I MODELOWANIA PROCESÓW

Kraków, 3.11.2021

R E C E N Z J A

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Serafin
pt.:

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

Niniejsza recenzja została sporządzona na zlecenie dr hab. inż. Macieja Motyki, prof. PRz, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza, z dn. 29.09.2021.

1. Tematyka badawcza realizowana w ramach pracy doktorskiej

Pani mgr inż. Daria Serafin w pracy doktorskiej, pt. „Wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania wysokotemperaturowego układów jedno- i dwuskładnikowych” opisała wyniki badań własnych zmierzających do określenia wpływu obróbki ścierno-mechanicznej wybranych materiałów na przebieg procesu ich utleniania. Problematyka badawcza wprawdzie nie jest całkowicie nowa, ale zagadnienie to poznano dotychczas w bardzo małym stopniu, głównie z powodu



braku systematycznych badań w tym zakresie. U podłoża pracy tkwiło założenie, 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 działanie środowiska utleniającego”. Potwierdzenie tej tezy stworzyłoby podstawy do opracowania nowej, efektywnej i taniej metody ochrony materiałów przed utlenianiem w wysokich temperaturach. W takim przypadku wyniki uzyskanych badań niezależnie od ich wartości naukowej, mogłyby mieć potencjalnie olbrzymie znaczenie praktyczne. Oznacza to, że tematyka badawcza recenzowanej rozprawy jest nie tylko niezwykle aktualna, ale również w najwyższym stopniu interesująca.

2. Struktura formalna dysertacji

Recenzowana praca ma typowy układ złożony z dwu zasadniczych części. Pierwsza z nich jest wstępem teoretycznym, zawierającym również przegląd literaturowy. W tej części pracy Autorka opisała wybrane zagadnienia z zakresu korozji wysokotemperaturowej i przedstawiła istniejące w literaturze doniesienia na temat wpływu mechanicznego przygotowania powierzchni materiałów na przebieg procesu ich utleniania. Druga część pracy doktorskiej zawiera opis podjętych działań w celu ustalenia roli obróbki ścierno-mechanicznej w przebiegu utleniania wybranych metali i stopów dwuskładnikowych, a także dyskusję uzyskanych wyników oraz wnioski. Rozprawę doktorską obejmującą 139 stron formatu A4 zamyka wykaz literatury (189 pozycji) oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Warto zaznaczyć, że cytowane prace są ściśle związane z przedstawianymi zagadnieniami, a duża ich liczba (ponad 60 pozycji) została opublikowana w ostatnich 10 latach.

3. Omówienie merytorycznej zawartości pracy

Podstawowym celem badań, których realizacji podjęła się Pani mgr inż. Daria Serafin w ramach pracy doktorskiej było określenie wpływu procesu mechanicznego przygotowania powierzchni wybranych trzech metali, tj. żelaza, niklu i miedzi, oraz czterech dwuskładnikowych stopów niklu z miedzią, żelazem i chromem (Ni70-Cu30, Ni48-Fe52, Ni80-Fe20, Ni80-Cr20) na szybkość ich utleniania. Pierwszym etapem zmierzającym do osiągnięcia tego celu było wytworzenie próbek z wyżej wymienionych materiałów, których powierzchniom nadano różny stopień chropowatości, stosując jeden z trzech następujących procesów: polerowanie, szlifowanie lub piaskowanie proszkiem Al_2O_3 . Tak przygotowane próbki w dalszej kolejności utleniano izotermicznie w powietrzu w zakresie temperatur od 650 do 1050 °C, przy czym dobór konkretnej temperatury utleniania był uzależniony od rodzaju materiału. Utlenianie prowadzono w piecu termograwimetrycznym, umożliwiającym rejestrację zmian masy badanych próbek w funkcji czasu. Po zakończeniu procesu utleniania badano morfologię tworzących się zgorzelin oraz ich skład chemiczny i fazowy.

Uzyskane wyniki w recenzowanej pracy doktorskiej pozwoliły Autorce na wyciągnięcie 4 wniosków ogólnych i 9 wniosków szczegółowych, z których najważniejszym z punktu widzenia celu pracy – zdaniem recenzenta – jest ten mówiący, że „Procesy mechanicznego przygotowania powierzchni mają wpływ na kinetykę procesu utleniania oraz w znaczący sposób zmieniają mikrostrukturę i skład chemiczny zgorzeliny tlenkowej tworzącej się na powierzchni pierwiastków i dwuskładnikowych stopów metalicznych na skutek zmiany mechanizmu dyfuzji reagentów w trakcie procesu utleniania”.

4. Uwagi merytoryczne i ocena edytorskiej strony pracy

Przedstawiona do recenzji praca zawiera bogaty i interesujący materiał doświadczalny, będąc cennym i innowacyjnym opracowaniem.

Oceniając wysoko wartość naukową uzyskanych pionierskich rezultatów badań nie sposób jednak nie zauważyć braku wyników otrzymanych dla kilku próbek przygotowanych w taki sam sposób i utlenianych w identycznych warunkach. Nie sugeruję konieczności przeprowadzania na szeroką skalę badań statystycznych, gdyż takowe w zakresie korozji wysokotemperaturowej są bardzo kosztowne i w konsekwencji stosunkowo rzadko wykonywane, ale w pracy wskazane byłoby sprawdzenie chociażby powtarzalności uzyskiwanych wyników badań kinetycznych. Jest to o tyle istotne, iż w oparciu o te właśnie wyniki formułowane są wnioski mające potwierdzić główną tezę pracy, a które niekoniecznie muszą okazać się tożsame z wnioskami zamieszczonymi w pracy. W celu poparcia tego zastrzeżenia dla przykładu warto przeanalizować dane dotyczące próbek polerowanych i szlifowanych, zamieszczone na rysunkach: 28a,c; 33a-c; 36a-c; 45a,c; 50a-c; 58a-c. We wszystkich tych przypadkach uzyskane kinetyki utleniania próbek polerowanych i szlifowanych albo się pokrywają, albo różnią od siebie w bardzo małym stopniu. Z mojego doświadczenia wynika, iż zmiany masy rejestrowane w nowoczesnych aparaturach mikrotermogravimetrycznych o wysokiej czułości, wyższej od tej jaką posiada aparatura stosowana przez Autorkę, dla próbek wykonanych z tego samego materiału w dokładnie taki sam sposób i utlenianych w tych samych warunkach, mogą się różnić nawet o 20%. Różnice tego rzędu są obserwowane we wszystkich przypadkach wskazanych powyżej. W konsekwencji uzasadnionym wydaje się być wniosek, iż polerowanie i szlifowanie próbek wykonanych z badanych materiałów nie ma wpływu na kinetykę procesu utleniania. Z kolei, jedynie kinetyki utleniania próbek szlifowanych i polerowanych przedstawione na rysunkach: 28b i 45b zasadniczo różnią się pomiędzy sobą i sprawdzenie powtarzalności w tym przypadku mogłoby wykluczyć ewentualne pojawienie się błędu grubego. W tym miejscu warto też dodać, że wyniki utleniania uzyskane dla stopu Ni80-Cr20, ze względu na zastosowanie innej niż w przypadku wszystkich pozostałych materiałów metody pomiarów masy, tj. metody nieciągłej są znacznie mniej precyzyjne i w konsekwencji wyciąganie na ich podstawie jednoznacznych wniosków jest niezwykle ryzykowne. Podsumowując tę część pracy można

stwierdzić, że brak jest podstaw, aby bezsprzecznie uznać, że zmiana chropowatości powierzchni większości badanych próbek uzyskana na drodze polerowania i szlifowania ma wpływ na szybkość procesu ich utleniania.

Odmienną sytuację od wyżej opisanej można zaobserwować podczas utleniania próbek poddanych piaskowaniu. W większości przypadków przebiegi kinetyczne piaskowanych próbek różnią się od analogicznych kinetyk uzyskanych dla próbek szlifowanych i polerowanych. Różnicy tej nie można jednak przypisać tylko i wyłącznie zmianie chropowatości powierzchni, gdyż w procesie piaskowania wprowadzane są ziarna Al_2O_3 do przypowierzchniowej warstwy badanych materiałów, co w niektórych przypadkach prowadzi do zmiany składu fazowego powstających zgorzelin. W tym przypadku całkowicie zgadzam się z Autorką, która zauważyła, iż „Istotnym czynnikiem... mogło być zanieczyszczenie próbek piaskowanych cząstkami Al_2O_3 Zanieczyszczenie próbek piaskowanych tlenkiem aluminium oraz jego wchodzenie w reakcje tworzenia tlenku mieszanego zmieniło mechanizm powstawania powłoki tlenkowej, przez co samo rozwinięcie powierzchni początkowej próbki przestało mieć charakter decydujący.” Zgadzając się z Autorką w omawianej kwestii warto jednak zwrócić uwagę na nie dostrzeżoną możliwość różnego wpływania Al_2O_3 na kinetykę utleniania badanych materiałów. Otóż, po pierwsze obecność Al_2O_3 w przypowierzchniowej warstwie materiałów jeszcze przed procesem utleniania rzeczywiście może powodować powstawanie wewnętrznej warstwy zgorzeli bogatej w glin, stanowiącej barierę dyfuzyjną, określaną przez Autorkę jako „tlenek mieszany” dla odrzadniowej dyfuzji reagentów, hamując tym samym szybkość utleniania. Wyniki badań przedstawione m.in. na rysunkach 28a-c; 33a,b; 45a-c; 63a-c można interpretować w oparciu o zachodzenie tego mechanizmu. Po drugie, ziarna Al_2O_3 mogą się zachowywać jak obojętne markery nie wpływając praktycznie na szybkość utleniania (dotyczy to wyników zamieszczonych np. na rys. 36a). I w końcu, tlenek glinu rozpuszczając się w zgorzelinie może być traktowany jako domieszka z punktu widzenia teorii Hauffego-Wagnera, wpływając na stężenie rodzimych defektów punktowych tlenków wchodzących w skład

zgorzeliny. Efekt wpływu domieszki na kinetykę wzrostu zgorzelin widoczny powinien być jednak jedynie w przypadku prowadzenia reakcji utleniania w temperaturach porównywalnych lub wyższych od temperatury Tamanna (temperatury topnienia: FeO - 1420 °C; Cu₂O - 1235 °C; NiO – 1990 °C). Ponieważ w takich tlenkach jak Cu₂O, CuO i NiO dominującymi defektami są wakacje kationowe, więc trójwartościowa domieszka wprowadzona substytucyjnie do sieci krystalicznej tych tlenków winna zwiększyć stężenie defektów punktowych, zwiększając tym samym szybkość utleniania. Obecności takiej sytuacji można spodziewać się w przypadku wyników prezentowanych chociażby na rys. 33c i 36b,c. Warto podkreślić, iż wpływu domieszki glinu na zwiększenie szybkości utleniania nie można jednak oczekiwać w przypadku zgorzelin zbudowanych z FeO, z powodu ekstremalnie dużego stężenia defektów rodzimych w tym tlenku.

Podsumowując wyżej przedstawioną propozycję interpretacji wyników kinetyki utleniania można stwierdzić, iż pozwala ona na pełniejsze wyjaśnienie rezultatów badań w porównaniu z wyjaśnieniami zamieszczonymi w pracy. Niemniej jednak nawet taka interpretacja jest jedynie hipotezą i aby być zaakceptowaną musiałaby być potwierdzona dodatkowymi długotrwałymi eksperymentami utleniania badanych materiałów, przeprowadzonymi w funkcji ciśnienia tlenu i temperatury. Wymagałoby to wykonania niezwykle dużej ilości testów, co zdecydowanie wykracza poza zakres typowej pracy doktorskiej, stanowiąc raczej podstawę prac habilitacyjnych. Z tego też powodu recenzent przyjmuje wyjaśnienia przedstawione przez Autorkę, traktując je jednak jedynie jako nie objaśniającą wszystkich obserwowanych zjawisk hipotezę roboczą.

Do polemiki z Autorką skłania również fragment rozdziału analizy wyników badań, dotyczący morfologii produktów utleniania stopów dwuskładnikowych. Analiza ta nie wspomina bowiem o możliwości wyjaśniania pewnych cech morfologii zgorzelin w oparciu o tzw. dysocjacyjny mechanizm wzrostu zgorzelin. Czy zdaniem Autorki badane zgorzeliny nie powstają według tego mechanizmu i można go pominąć w rozważaniach?

Pewien niedosyt budzi też precyzja formułowania wniosków ogólnych, w szczególności z punktu widzenia głównego celu pracy. Jest to jednak wynikiem sposobu interpretacji wyników, o czym pisałem powyżej.

W poruszonych powyżej sprawach chętnie usłyszałbym komentarz Autorki. W szczególności proszę o: odpowiedź w sprawie powtarzalności uzyskiwanych wyników; analizę wpływu domieszki glinu na szybkość wzrostu tlenków Cu_2O i NiO ; wyjaśnienie zmian morfologii zgorzelin narastających zgodnie z dysocjacyjnym mechanizmem wzrostu zgorzelin.

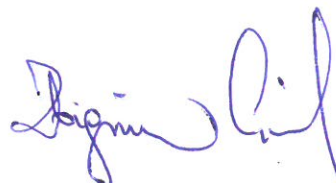
Przechodząc do oceny strony edytorskiej pracy, należy stwierdzić że jest ona napisana poprawną polszczyzną, a błędy stylistyczne i redakcyjne są nieliczne. Zdarzają się jednak w pracy niefortunne sformułowania, które należałoby zmienić, np. „utlenianie pierwiastków” lepiej zastąpić przez „utleniania czystych metali”; „tlenku metalicznego” zastąpić „tlenku metalu”; „Diagram Ellinghama-Richardsona przedstawiający standardowy potencjał termodynamiczny ... w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalnego tlenu” zastąpić zdaniem „Diagram Ellinghama-Richardsona przedstawiający standardowy potencjał termodynamiczny ... w funkcji temperatury”.

5. Podsumowanie

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani Darii Serafin jest bardzo interesująca i stanowi istotny krok na drodze określenia wpływu mechanicznego przygotowania powierzchni na kinetykę utleniania zarówno czystych metali, jak i stopów dwuskładnikowych. Moje szczegółowe uwagi zamieszczone w niniejszej recenzji nie obniżają wartości pracy, gdyż mają one jedynie charakter polemiczny. Praca ta stanowi oryginalne osiągnięcie Autorki, a opisane eksperymenty i uzyskane wyniki wyraźnie wskazują, iż Pani mgr inż. Daria Serafin cechuje się dużą sprawnością i samodzielnością w prowadzeniu badań.

W świetle wyżej przedstawionych faktów stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia ustawowe wymagania w zakresie

przyznawania tytułu doktora nauk technicznych, w związku z czym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Darię Serafin do publicznej obrony recenzowanej rozprawy.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Dariusz Serafin', written in a cursive style.