

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Damiana Migasa

pt. „Effect of selected reactive elements on high temperature oxidation behavior of γ - γ' Co-based superalloys”

promotor rozprawy dr hab. inż. Grzegorz Moskał, prof. PŚ

promotor pomocniczy dr inż. Agnieszka Tomaszewska

**wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Politechniki Śląskiej w Katowicach**

Podstawa formalna recenzji

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Damiana Migasa pt. „*Effect of selected reactive elements on high temperature oxidation behavior of γ - γ' Co-based superalloys*” została opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej (uchwała nr 62/2023 z dnia 11.07.2023 roku).

Ogólna charakterystyka rozprawy

Opiniowana dysertacja została opracowana pod opieką naukową promotora Pana dr hab. inż. Grzegorz Moskała, prof. PŚ oraz promotora pomocniczego Pani dr inż. Agnieszki Tomaszewskiej. Rozprawa doktorska została napisana w języku angielskim, liczy 220 stron tekstu i została podzielona na dwa zasadnicze rozdziały: część teoretyczną i część eksperymentalną. Część teoretyczna licząca 26 stron maszynopisu została poprzedzona spisem użytych w pracy symboli, streszczeniem rozprawy w języku polskim i angielskim oraz

wprowadzeniem. Część eksperymentalna liczy 63 stron (rozdział 5) i kończy się podsumowaniem (rozdział 6) oraz wnioskami (rozdział 7). Recenzowana praca zawiera 52 rysunki, które są wielokrotnie złożonymi ilustracjami oraz 15 tabel przedstawiające uzyskane wyniki badań eksperymentalnych. Praca kończy się spisem literatury obejmującym 182 pozycje. Treść pracy jest zgodna z tytułem rozprawy.

Ocena rozprawy i uwagi ogólne

Polityka klimatyczna Unii Europejskiej, dążąca do ograniczenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery, wymaga zmian w wielu sektorach gospodarki, głównie w energetycznym i transportowym. Jedną z możliwości ograniczenia niekorzystnego wpływu przemysłu energetycznego, czy też przemysłu lotniczego jest podwyższanie sprawności maszyn i urządzeń celem redukcji zużycia paliwa, a także w przypadku konstrukcji lotniczych dążenie do obniżania ich masy. Modyfikacja maszyn i urządzeń stosowanych w tych gałęziach gospodarki związana jest m.in. z opracowaniem nowoczesnych stopów o lepszych właściwościach użytkowych od dotychczas stosowanych materiałów. Jednym z nowoczesnych materiałów mogących potencjalnie znaleźć zastosowanie w tym obszarze są nadstopy na bazie kobaltu typu $\gamma - \gamma'$. Stopy te mogą stanowić odpowiedź na zapotrzebowanie przemysłu poszukującego nowoczesnych materiałów, mogących zastąpić ze względu na swoje właściwości, dostępność i cenę stosowane dotychczas nadstopy na bazie niklu. Nadstopy na bazie kobaltu w porównaniu do nadstopów niklu charakteryzują się szeregiem zalet, m.in. łagodnym spadkiem właściwości mechanicznych wraz ze wzrostem temperatury, wysoką stabilnością mikrostruktury i właściwości użytkowych, wyższą temperaturą topnienia oraz wyższą odpornością na zmęczenie cieplne. Jednakże w porównaniu do nadstopów niklu wykazują one niższą odporność na utlenianie, co jest związane głównie z brakiem tworzenia się ciągłej, ochronnej warstwy tlenkowej oraz niską przyczepnością zgorzeli do podłoża. Zdaniem Doktoranta jednym ze sposobów poprawy odporności na utlenianie nadstopów kobaltu oraz wzrostu przyczepności tlenków do podłoża, może być wprowadzenie do ich składu chemicznego pierwiastków reaktywnych (RE): lantanu (La), neodymu (Nd), dysprozu (Dy) czy też itru (Y). Podjęcie tej tematyki przez Pana mgr inż. Damiana Migasa należy uznać za uzasadnione, a przeprowadzone w ramach rozprawy badania mają istotny walor nie tylko naukowy, ale w przyszłości być może również praktyczny. Powyższa przyjęta tematyka badawcza miała

swoje odzwierciedlenie w przyjętej przez Doktoranta strategii zaprojektowania, realizacji oraz w kolejnych etapach przedstawionych w rozprawie badań.

Część literaturowa rozprawy doktorskiej została opracowana przez Doktoranta z wykorzystaniem 151 pozycji literaturowych ze 182 przywołanych w wykazie literatury. Pozycje te obejmowały zarówno artykuły opublikowane w renomowanych czasopismach krajowych i zagranicznych, książki, materiały konferencyjne, jak również pojedyncze strony www. W tym rozdziale około 80 pozycji, w tym cztery współautorstwa Doktoranta zostało opublikowanych w ostatnich 10 latach, co wskazuje na aktualności przywoływanej literatury. W części teoretycznej pracy doktorskiej Doktorant w sposób wyczerpujący przedstawił zakres wiedzy wprowadzający w przedmiotową problematykę badawczą, związany z: nadstopami na bazie niklu i kobaltu, podstawami wysokotemperaturowego utleniania, utlenianiem stopów kobaltu typu $\gamma - \gamma'$ oraz wpływem RE na ten proces. Nie można się jednak w tej części pracy zgodzić z Doktorantem, że mamy do czynienia z nowymi stopami, są to raczej nowoczesne materiały, tym bardziej, że w dalszej części rozprawy sam Autor wskazuje, że są to znane tworzywa metaliczne. Rozdział ten kończy się podsumowaniem, w którym Autor przekonuje czytelnika co do słuszności wybranej tematyki badawczej i na zakończenie tego rozdziału przedstawia tezę pracy. Zamieszczone w pracy studium literaturowe zostało przeprowadzone w sposób przejrzysty i logiczny, a omówiona w tym rozdziale problematyka koresponduje z tematem pracy oraz treścią części badawczej.

W celu osiągnięcia założonej tezy Doktorant, co zasługuje na podkreślenie, zrealizował szeroki wachlarz badań obejmujący, m.in.: wytworzenie analizowanych stopów, makro- i mikroskopowe obserwacje za pomocą mikroskopii świetlnej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, mikroanalizę składu chemicznego, skaningową kalorymetrię różnicową, pomiar twardości sposobem Vickersa oraz dyfrakcję rentgenowską. Eksperyment w recenzowanej pracy przeprowadzono na wytworzonym referencyjnym stopie kobaltu Co-9Al-9W oraz jego modyfikacji polegającej na wprowadzeniu do jego składu chemicznego pierwiastków reaktywnych (La, Nd, Dy, Y) każdy w ilości do 0,1%at. Uzyskane stopy poddane były cyklicznemu i izotermicznemu utlenianiu w temperaturze $700 \div 900^{\circ}\text{C}$ i czasie wygrzewania od 1 do 500 godzin. Pojedyncze stopy (stop referencyjny i 0.1Nd) były wygrzewane w temperaturze 1000°C . Przyjęty zakres i metodyka eksperymentu nie budzi wątpliwości, gdyż przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie szeregu wartościowych wyników obejmujących: opis mikrostruktury stopów w stanie lanym i po starzeniu, charakterystykę odporności na utlenianie cykliczne i izotermiczne badanych stopów oraz

wytworzonych na ich powierzchni warstw tlenkowych. Uzyskane wyniki badań własnych Doktorant w rozdziale 4 przedstawił za pomocą licznych rysunków, tabel oraz obrazów mikrostruktur. Pewne jednak zastrzeżenie można mieć do przyjętego przez Doktoranta zakresu temperaturowego utleniania analizowanych stopów oraz zastosowanej atmosfery. Czy wytworzone przez Doktoranta stopy kobaltu, sygnalizowane jako alternatywa dla nadstopów na bazie niklu nie powinny być wygrzewane w temperaturze odpowiadającej pracy tych nadstopów, tj. w temperaturze 1000, 1100, czy nawet 1200°C? Czy w celach porównawczych nie należałoby również odnieść uzyskanych wyników badań do danych dotyczących nadstopów niklu? Czy ewentualne zastosowanie wytworzonego stopu kobaltu jako elementu turbiny parowej nie wymagałoby przeprowadzenia badań w atmosferze pary wodnej? Proszę Doktoranta o komentarz. Na uwagę i podkreślenie w tym rozdziale zasługuje chronologiczne, kompleksowe i całościowe przedstawienie wyników badań eksperymentalnych zrealizowanych przez Doktoranta, które uzupełnia ponadto poprzez symulacje komputerowe wykorzystując bazy termodynamiczne zawarte w programach CAPLPHAD oraz Thermo-Calc. Szkoda jednak, że Doktorant nie przeprowadził badań przyczepności warstwy tlenkowych do podłoża wykorzystując np. metodę Scratch Test. Przeprowadzenie tego typu badań pozwoliłoby na uzyskanie przez Autora jednoznacznej odpowiedzi w tym temacie.

Przedstawione w rozdziale 4 wyniki badań Pan mgr inż. Damian Magas poddał krytycznej analizie, konfrontując uzyskane wyniki badań z danymi literaturowymi, w podzielonym na trzy podrozdziały rozdziale 5 (Discussion). Powyższy rozdział zasługuje na uwagę, gdyż zawarte w nim omówienie uzyskanych wyników badań wysokotemperaturowego utleniania stopów kobaltu oraz analiza mikrostruktury warstwy zgorzeli systematyzuje i poszerza wiedzę z tego zakresu. Zrealizowany program badań, uzyskane wyniki oraz ich analiza w pełni uzasadniają sformułowane wnioski (rozdział 7). Chociaż w opinii Recenzenta wniosek pierwszy zawarty w tym rozdziale powinien być bardziej jednoznaczny, ponadto nie do końca wniosek przedstawiony w punkcie siódmym znajduje odzwierciedlenie w prezentowanych w pracy wynikach.

Oceniając recenzowaną pracę doktorską od strony merytorycznej, stwierdzam, że zarówno zaplanowanie eksperymentu, dobór i zastosowanie technik badawczych, opracowanie i interpretacja wyników były wykonane prawidłowo i jako całość nie budzą większych zastrzeżeń. Strona redakcyjna pracy doktorskiej jest na bardzo wysokim poziomie. Praca napisana jest poprawnym językiem, a zastosowana terminologia techniczna poza pewnymi wyjątkami jest właściwa. Pojedyncze zauważone niezręczności stylistyczne (np. a few months

later, one year later, etc.), tzw. „literówki” oraz miejscami nazbyt rozbudowane zdania nie wpływają na wysoką ocenę recenzowanej rozprawy.

Uwagi dyskusyjne i szczegółowe

W trakcie szczegółowej analizy recenzowanej rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Damiana Migasa nasuwają się pewne spostrzeżenia natury polemicznej oraz uwagi szczegółowe, które przedstawiam poniżej:

1. Czy obecność w składzie chemicznym stopu Co-9Al-9W-0.1La i Co-9Al-9W-0.1Nd (tabela 3.1) dodatku miedzi mogła wpłynąć na właściwości tych stopów?
2. Czy zawartość siarki w analizowanych stopach przy maksymalnej zawartości 5.5 ppm może negatywnie wpływać na właściwości tych stopów?
3. Czy zastosowanie w czasie eksperymentu tzw. metody nieciągłej pomiaru masy nie jest obarczone dużym błędem pomiarowym i czy został może on oszacowany?
4. Czy przedstawione w pracy różnice w budowie makroskopowej badanych stopów oraz znaczące różnice w wielkości ziarna miały wpływ na odporność na utlenienie tych materiałów?
5. Czy pomiar twardości może być podstawą, jak sugeruje na stronie 52 rozprawy Doktorant, do stwierdzenia, że mamy stopy o zbliżonej mikrostrukturze i składzie chemicznym? Przecież możemy mieć zbliżone wyniki twardości dla różnych gatunków materiałów.
6. Na jakiej podstawie stwierdzono, że wszystkie analizowane stopy utleniają się zgodnie z prawem parabolicznym, skoro nie przedstawiono, przynajmniej w recenzowanej pracy, obliczeń współczynnika n ?
7. Skoro w tabeli 4.9 strona 63 wykazano, że tlenki na powierzchni referencyjnego stopu odpadły od podłoża, to czy wyniki zamieszczone w tabeli 4.7 są prawidłowe?
8. Na bazie jakich danych obliczono wartość energii aktywacji Q dla zakresu temperatury $700 \div 1000^\circ\text{C}$ dla stopu referencyjnego oraz stopu 0.1Nd? i dlaczego ograniczono się tylko do dwóch stopów?
9. Pewne zastrzeżenie mogą budzić pojedyncze wyniki mikroanalizy składu chemicznego uzyskane za pomocą techniki EDS, zamieszczone m.in. w tabeli 4.10, 4.19, 4.21, etc. Czy jednak bardziej właściwe nie byłoby przeprowadzenie analizy liniowej rozkładu

pierwiastków lub też nie należałoby przedstawić tych wyników jako średniej z n – pomiarów wraz z odchyleniem standardowym?

10. Czy zaobserwowane przez Doktoranta lokalne nadtapianie stopów kobaltu w obszarach zawierających fazy bogate w RE, wydzielanie się tych faz międzymetalicznych na granicach ziaren oraz występowanie zubożonej w wydzielenia γ' strefy nie ograniczają możliwości ich zastosowania jako materiałów żaroodpornych i żarowytrzymałych?
11. Nie zawsze Doktorant w tekście rozprawy powołując się na dane literaturowe jednoznacznie wskazuje dane źródło.

Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że Autor recenzowanej rozprawy w pełni rozwiązał podjęte zadanie badawcze oraz potwierdził sformułowaną tezę. Moje szczegółowe uwagi zamieszczone w niniejszej recenzji nie obniżają wysokiej oceny pracy doktorskiej, gdyż mają one charakter polemiczny. Praca ta stanowi oryginalne osiągnięcie Autora, a opisane eksperymenty i uzyskane wyniki badań wyraźnie wskazują, że Doktorant wykazał się niezbędną wiedzą, umiejętnością korzystania z różnorodnych metod i technik badawczych, a także posiadał zdolność samodzielnego zaprojektowania i prowadzenia badań naukowych

Reasumując stwierdzam, że po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pana mgr inż. Damiana Migasa pt. „*Effect of selected reactive elements on high temperature oxidation behavior of γ - γ' Co-based superalloys*”, jednoznacznie spełnia ona wymagania ustawowe stawiane przez obowiązującą ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej.

Golmiski Grzegorz