



Kraków, dn. 06. 11. 2020

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr. inż. Kamila BOCHENKA,
pt. „*Wpływ dodatku renu i tlenku glinu na właściwości mechaniczne i odporność na utlenianie związków międzymetalicznych na bazie NiAl wytwarzanych metodą metalurgii proszków*”
(wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN,
z dnia 24.09.2020)

Informacja wstępna

Związek międzymetaliczny NiAl o uporządkowanej strukturze typu B2 posiada wysoką temperaturę topnienia, niską gęstość, wysoką przewodność cieplną i wytrzymałość oraz dobrą odporność na utlenianie, dlatego też znajduje zastosowanie w przemyśle lotniczym. Ze względu na niższą cenę oraz masę jest poważnym kandydatem do zastąpienia w konstrukcjach silników odrzutowych elementów wykonywanych z drogich i cięższych superstopów na bazie niklu. Niska odporność na kruche pękanie i plastyczność w temperaturze pokojowej, nieodłączne dla uporządkowanej struktury B2 NiAl ze względu na ograniczoną liczbę systemów poślizgu, oraz niezadowalająca wytrzymałość powyżej 850°C są głównymi ograniczeniami stosowania tych związków międzymetalicznych jako wysokotemperaturowego materiału konstrukcyjnego. Jednym ze sposobów poprawy ich plastyczności w temperaturze pokojowej oraz wzrostu wytrzymałości w wysokich temperaturach jest dodatek pierwiastków stopowych oraz kontrola mikrostruktury. Stwierdzono, że niewielka ilość fazy γ o strukturze regularnej ściennie centrowanej powstała w wyniku dodatku Fe, Co, i Cr posiada silny efekt nie tylko na poprawę obrabialności na gorąco lecz również na właściwości plastyczne w temperaturze pokojowej. Poprawa plastyczności następuje w wyniku modyfikacji ziaren B2 współistniejących z ziarnami fazy γ , natomiast poprawa obrabialności na gorąco wynika ściśle z układu równowagi Ni-Al-X i udziału poszczególnych faz B2, γ i γ' w danej temperaturze. Również rodzaj metody wytwarzania związku międzymetalicznego NiAl ma wpływ na jego właściwości ze względu na możliwość kontroli wielkości ziarna, wprowadzenie dodatkowych cząstek wzmacniających i jak wspomnianą wcześniej modyfikację składu chemicznego poprzez dodatek pierwiastków stopowych. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie w badaniu związku NiAl wytwarzanego szeroko pojętą metalurgią proszków. Głównym tego powodem jest duża liczba dostępnych metod proszkowych, dynamiczny rozwój urządzeń i technologii związanych z tą dziedziną, a w szczególności możliwość wytwarzania elementów o kształtach i wymiarach bliskich produktowi finalnemu, co eliminuje drogie obróbki skrawaniem (toczenie, frezowanie, szlifowanie itp.) w dużym stopniu poprawiając ekonomikę procesu wytwarzania. Ponadto,

metalurgia proszków oferuje wytwarzanie materiałów typu kompozyty, przesycone roztwory stałe, amorficzne, co zazwyczaj jest trudne lub kosztowne stosując inne technologie.

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są związki międzymetaliczne NiAl domieszkowane Re i cząstkami Al_2O_3 , wytwarzane metalurgią proszków co wpisuje ją w najnowsze trendy badań materiałowych, które jak dotychczas są w niewielkim stopniu prezentowane w literaturze a posiadają szerokie możliwości aplikacyjne w szczególności w przemyśle lotniczym.

Ocena merytoryczna i metodologiczna rozprawy

Istotą recenzowanej pracy było określenie wpływu dodatku renu i tlenu aluminium na właściwości mechaniczne i odporność na utlenianie związków międzymetalicznych na bazie NiAl wytwarzanych metodą metalurgii proszków. Głównym kryterium ukierunkowującym prowadzone badania była **poprawa odporności na kruche pękanie (K_{IC})** oraz wytrzymałość na zginanie projektowanych materiałów, co w konsekwencji doprowadziło do zawężenia badań szczegółowych (mikrostruktury, wytrzymałości na rozciąganie i odporności na utlenianie) do czterech typów materiałów, początkowo wytwarzając aż dwadzieścia osiem kombinacji materiałowych. Wytwarzanie materiałów drogą metalurgii proszków polegało na mieleniu w młynie planetarnym proszków wyjściowych NiAl, Re, Al_2O_3 o odpowiednio zaprojektowanych składach chemicznych opracowanych na podstawie przeglądu literatury i badań własnych, a następnie ich zagęszczaniu z wykorzystaniem dwóch metod: prasowania na gorąco oraz spiekania aktywowanego polem elektrycznym (SPS ang. Spark Plasma Sintering). W celu charakterystyki wytwarzanych materiałów zastosowano szereg komplementarnych metod badawczych typu: pomiar średniej wielkości cząstek, pomiar gęstości materiałów zagęszczonych, rentgenowska analiza składu fazowego, analiza mikrostrukturalna i składu chemicznego z wykorzystaniem skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, określenie właściwości mechanicznych, w tym odporność na kruche pękanie, moduł Younga, wytrzymałość na zginanie, statyczna próba rozciągania, makrotwardość i nanoindentacja. Badania zakończono testami odporności na utlenianie dla wybranych składów chemicznych i temperatur. W tym miejscu należy nadmienić, że wybrane spektrum badawcze jest odpowiednie i zapewnia uzyskanie miarodajnych informacji na temat zjawisk fizycznych zachodzących w wytwarzanych materiałach. Na szczególną uwagę zasługują bardzo szczegółowe badania właściwości mechanicznych oparte na normach europejskich i starannie przygotowanych próbkach do badań (nacięcie karbu do testów odporności na kruche pękanie), co w przypadku próbek uzyskanych drogą metalurgii proszków jest bardzo rzadko prezentowane w literaturze. Często spotyka się, że badania właściwości mechanicznych tego typu próbek sprowadzają się do pomiarów wytrzymałości na ściskanie i twardości, tłumacząc to ograniczeniami z wielkością otrzymywanych próbek. **Dlatego też, przedstawione wyniki dotyczące wszystkich właściwości wytrzymałościowych należy uznać za miarodajne i są bardzo dużym osiągnięciem w recenzowanej pracy doktorskiej. Można się spodziewać w przeszłości dużej liczby cytowań tych wyników, jako wzorcowych dla czystych związków międzymetalicznych NiAl oraz z dodatkami Re i Al_2O_3 otrzymywanych drogą metalurgii proszków.** Na uwagę zasługuje również wysokiej jakości dyskusja wyników dotyczących mechaniki pęknięcia badanych materiałów na podstawie zdjęć przełomów po testach wytrzymałościowych. Zdecydowanie mniej miejsca w recenzowanej rozprawie poświęcono

badaniom mikrostrukturalnym zarówno w aspekcie roli dodatku Re na mechanizm umocnienia badanych związków NiAl, jak i opisu granic ziaren i granic międzyfazowych, które pomogły by w wytłumaczeniu zjawiska wzrostu wytrzymałości bez wyraźnej obniżki plastyczności. Jednakże te zagadnienia planowane są do kontynuacji w przyszłych pracach badawczych, o czym poinformowano we wnioskach rozprawy. Ważnym aspektem rozprawy było konsekwentne dążenie do wytypowania na podstawie badań najlepszego składu stopu zapewniającego zarówno wysoką odporność na kruche pękanie jak i dobrą wytrzymałość na zginanie i utlenianie w podwyższonych temperaturach. **Ustalono, że optymalna ilość dodatku Re wynosi 1,5% obj. w próbce mielonej 4 godziny i zagęszczanej poprzez prasowanie na gorąco, której odporność na kruche pękanie wynosi $12,69 \text{ MPa}\sqrt{m}$. Jeszcze lepszy wynik $15,19 \text{ MPa}\sqrt{m}$ uzyskano dla materiału z dodatkiem Al_2O_3 w ilości 0,5 %obj. do stopu z dodatkiem 0,7 %obj. Re mielonego 8 godzin.** Wstępne badania odporności na utlenianie wykazały, że wprowadzenie niewielkich dodatków Re nieznacznie pogarsza odporność na utlenianie w temperaturze 1300°C , w porównaniu do związku NiAl bez dodatku Re. Widać więc jak istotne w tych badaniach było precyzyjne określenie zarówno optymalnego składu chemicznego jak i parametrów wytwarzania. Podsumowując należy stwierdzić, że zarówno od strony merytorycznej jak i metodologicznej rozprawa została zaplanowana i zrealizowana prawidłowo. Zastosowane techniki wytwarzania jak i metody badawcze pozwoliły na zrealizowanie założonego celu jak i udowodnienie postawionej tezy mówiącej, że *ściśle określone ilości dodatków Re i Al_2O_3 wynikające z diagramu fazowego i ustalony w wyniku badań zestaw parametrów procesu technologicznego spowodują znaczący wzrost właściwości mechanicznych NiAl bez znaczącego pogorszenie odporności na utlenianie w wysokich temperaturach.*

Ocena edytorska pracy

Przedstawiona rozprawa posiada układ klasyczny z wydzielonymi streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz wprowadzeniem. Następnie występuje sześć rozdziałów dotyczących: stanu wiedzy opracowanego na podstawie literatury, celu i tezy pracy, metodyki badań, wyników i dyskusji badań, wniosków końcowych, pracę kończy bogata bibliografia licząca 158 pozycji. Taki podział rozprawy czyni ją przejrzystą i wygodną do analizy dla czytelnika. Zamieszczone w pracy rysunki, zarówno reprodukowane z innych prac jak i własne są w większości czytelne, jednakże opisy rysunków z prac angielskojęzycznych są w języku angielskim, co czasem prowadzi do niejasności o czym poinformowano w dalszej części recenzji. Całość pracy napisana jest przystępnym językiem, chociaż występuje niewielka ilość błędów językowych i edytorskich.

Spostrzeżenia i uwagi krytyczne

Jak w większości rozpraw doktorskich, które są pierwszą poważną monografią młodych naukowców, i w tym przypadku nie ustrzeżono się od błędów merytorycznych lub pewnych niekonsekwencji myślowych. Poniżej przedstawiono najważniejsze spostrzeżenia i uwagi krytyczne w tym zakresie:

1. Na str. 10 napisano, że związek aluminidku niklu NiAl należy do grupy związków o strukturze B2 wewnątrznie centrowanej bcc. Uważam to określenie za błędne. Nie stosuje się opisu struktura regularna wewnątrznie centrowana, a jedynie regularna

- ściennie (A1) lub przestrzennie centrowana (A2). Ze względu na to, że w związku NiAl występuje jeden atom Al na narożach komórki elementarnej i jeden atom Ni w środku komórki jest to typ uporządkowania B2. Dlatego należy powiedzieć, że związek posiada strukturę regularną przestrzennie centrowaną typu B2, lub o uporządkowaniu typu B2.
2. Na str. 14 stwierdzono, że znaczny wzrost odporności NiAl na kruche pękanie w zależności od mikrostruktury i wielkości ziarna, K_{IC} osiąga wartości od 20 do 50 $MPa\sqrt{m}$ [55], [61]. Skąd aż tak duże wartości, jeśli na stronie 13 autor stwierdza, że wartość K_{IC} dla czystego NiAl wynosi od 4 do 7 $MPa\sqrt{m}$ dla polikryształów i od 4 do 10 $MPa\sqrt{m}$ dla monokryształów w zależności od kierunku krystalograficznego. Proszę o komentarz w tej sprawie.
 3. Na str. 18 zamieszczono błędny opis Rys. 4. Autor pisze, że wykres przedstawia krzywe pełzania NiAl otrzymanego w wyniku mechanicznej syntezy i skonsolidowanego różnymi technikami, po czym dalej tłumaczy legendę z angielskojęzycznej wersji, gdzie krzywe dotyczą również materiałów odlewanych i obrabianych cieplnie lub cieplno-mechanicznie.
 4. Na str. 53 w Tabeli 4 brak jest jednostek w jakich przedstawiono wielkość cząstek proszku NiAl.
 5. Tytuł podrozdziału 4.1.3 *Metallurgia proszków* na str. 57, jest bardzo ogólnym terminem zawierający wszystkie zjawiska związane z wytwarzaniem materiałów z wykorzystaniem proszków. Myślę że bardziej odpowiedni w tym miejscu byłby np. tytuł *Zagęszczanie mielonych proszków*.
 6. W dyskusji dotyczącej pojawiania się cząstek WC w zagęszczonych próbkach, jako główną przyczynę określono rodzaj atmosfery mielenia, w powietrzu lub heptanie wpływającą na intensywność wycieranie się kul i ścianek naczynia oraz skład chemiczny mieszaniny proszków postulując, że dodatek renu polepsza właściwości smarne, co przyczynia się do mniejszej kontaminacji cząstkami WC. Te ważne spostrzeżenia zostały udokumentowane relatywnie niewielką ilością badań strukturalnych. Przynajmniej na Rys. 22, 23 i 24 przedstawiających mikrostruktur SEM próbek po zagęszczaniu powinny być dołączone spektra EDS pokazujące jakościowo miejsca występowania poszczególnych faz. Pozwoliło by to na dokładniejszy opis mikrostruktury z próbą określenia morfologii i rozkładu faz.
 7. Wyniki badań mikrostrukturalnych TEM przedstawione na Rys. 27 zawierają dużą ilość nieścisłości. Rys. 27a przedstawia mikrostrukturę stopu NiAl 4h oraz mapy rozkładu pierwiastków, na których dwie mapy przypisane są do Ni $K\alpha$, pierwsza z nich powinna być opisana jako Al $K\alpha$. Natomiast na Rys. 27b przedstawiającym mikrostrukturę próbki NiAl 4h 1.8Re, widoczne są cząstki tlenków aluminium, które raczej nie powinny występować w tej próbce. Brak jest w tekście dyskusji o pochodzeniu tych tlenków.
 8. Str. 69, występuje zwrot „zgodnie z diagramem dwufazowym NiAl-Re”, czy nie powinno być zgodnie z diagramem równowagi fazowej NiAl-Re?
 9. Rozdział 4.2.3. zawiera wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej szeregu próbek o różnych składach chemicznych i po różnych etapach wytwarzania. Żaden zamieszczony dyfraktogram nie posiada opisu pików, od których płaszczyzn krystalograficznych

pochodzą i od której fazy. Zamieszczone legendy z informacją o numerze karty PDF są bardzo małe i bardzo trudne do odczytania. Powyższe niedociągnięcia czynią, że rozdział ten jest bardzo trudny do analizy przez czytelnika.

10. Na str. 75 przedstawiono dyskusje wyników badania właściwości wytrzymałościowych zamieszczonych w Tabeli 8. Wiadomym jest, że jednym ze sposobów umocnienia materiałów jest zmniejszenie wielkości ziarna, o czym oczywiście wspomina się w tekście, jednakże występuje również stwierdzenie, że „*Wielkość ziarna w spieczonych materiałach nie została zmierzona*”, rodzi się więc pytanie, co było powodem nie przeprowadzenie pomiarów wielkości ziarna?

W tym miejscu należy dodać, że wszystkie powyższe uwagi mają charakter ściśle dyskusyjny i nie wpływają na pozytywne całokształt przedłożonej rozprawy.

Ocena dorobku

Pan mgr inż. Kamil Bochenek jest absolwentem Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, a po ukończeniu studiów tj. od roku 2011 roku jest zatrudniony w IPPT PAN, obecnie na stanowisku starszego specjalisty. W Pracowni Zaawansowanych Materiałów Kompozytowych IPPT PAN prowadzi zarówno prace badawcze jak również obsługuje szerokie spektrum urządzeń do wytwarzania materiałów oraz ich charakterystyki. Od 2011 odbył trzy staże naukowe, w tym dwa miesięczne w jednostkach zagranicznych (Słowacja, Austria) i jeden dwutygodniowy w jednostce krajowej (IMIM PAN w Krakowie). Brał udział pięciu projektach badawczych w większości związanych z wytwarzaniem i charakterystyką materiałów kompozytowych. Mgr inż. Kamil Bochenek jest współautorem 11 prac opublikowanych w większości w czasopiśmie posiadających wysoki Impact Factor (IF), w dwóch pracach dotyczących ściśle rozprawy doktorskiej i opublikowanych w bardzo dobrym czasopiśmie Materials Science Engineering A jest pierwszym autorem, co świadczy o bardzo dużym potencjale publikacyjnym podjętej tematyki. Dane bibliometryczne w postaci liczby cytowań wg Scopus 121 (bez autocytowań 112) oraz wskaźnika Hirscha 5, należy uznać za bardzo wysokie na tym etapie kariery naukowej. Ponadto prezentował w postaci referatów trzy prace na liczących się konferencjach międzynarodowych, co ważne wszystkie wystąpienia dotyczyły zagadnień zawartych w rozprawie doktorskiej, były więc omawiane w szerokim gronie naukowców. Podsumowując stwierdzam, że dorobek naukowy mgr. inż. Kamila Bochenka jest na bardzo wysokim poziomie i w zupełności wystarcza do ubiegania się o stopień doktora.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Kamil Bochenek przedłożył interesującą pracę doktorską dotyczącą wytwarzania i charakterystyki nowoczesnych i obiecujących pod względem aplikacyjnym materiałów kompozytowych na osnowie związku międzymetalicznego NiAl z dodatkami Re i Al₂O₃, posiadających podwyższoną odporność na kruche pękanie z zachowaniem zadowalającej odporności na utlenianie w wysokich temperaturach. Jak wspominałem w ocenie merytorycznej i metodologicznej, w moim przekonaniu praca zawiera bardzo cenne dla dalszego rozwoju niniejszej tematyki dane właściwości mechanicznych badanych materiałów, uzyskane na podstawie znormalizowanych metod i perfekcyjnego przygotowania próbek do badań. Zawiera pewne braki w zakresie badań

mikrostrukturalnych i struktury krystalicznej, jednakże to nie obniża jej całkowitej bardzo dobrej oceny, a zagadnienie to może być przedmiotem dalszej bardziej zaawansowanej działalności badawczej doktoranta. Dodatkowo, doktorant wykazał się wnikliwą interpretacją uzyskanych wyników po testach wytrzymałościowych opartą na dużej wiedzy teoretycznej i wiarygodnych doniesieniach literaturowych. Dotychczasowy dorobek naukowy doktoranta nie budzi żadnych zastrzeżeń i jest na bardzo wysokim poziomie.

Mając na względzie powyższe stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie Inżynieria materiałowa, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. inż. Kamila Bochenka do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN