

Prof. dr hab. inż. Lucyna Jaworska

Kraków, 10.11.2020

Wydział Metali Nieżelaznych

Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica

w Krakowie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej

mgr inż. Kamila Bochenka

pod tytułem

Wpływ dodatku renu i tlenku glinu na właściwości mechaniczne i odporność na utlenianie związków międzymetalicznych na bazie NiAl wytwarzanych metodą metalurgii proszków

Uwagi ogólne

Praca doktorska magistra inż. Kamila Bochenka powstała w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Promotor pracy Pan Profesor dr hab. inż. Michał Basista jest cenionym naukowcem, specjalizującym się w badaniach procesów wytwarzania materiałów kompozytowych i badaniach właściwości, szczególnie mechanicznych tych materiałów. W ostatnich latach Pan Profesor Michał Basista koncentruje swoje badania na tematyce nowych materiałów do zastosowań w wysokich temperaturach.

W tym właśnie obszarze badawczym została ulokowana praca Doktoranta. Przedmiotem badań były spieki na bazie NiAl z dodatkiem renu i tlenku glinu. Jest to ciekawy temat, jego realizacja pozwala przybliżyć się do wytworzenia nowej grupy materiałów konstrukcyjnych, przeznaczonych dla lotnictwa, głównie silników odrzutowych.

Rozprawa dotyczy rozwiązań zarówno problemów technologicznych jak i naukowych. Badania związane są z modyfikacją właściwości spieków na osnowie fazy międzymetalicznej NiAl za pomocą dodatków renu i tlenku glinu. Zagadnienie wprowadzania renu do fazy międzymetalicznej NiAl, zwłaszcza dla materiałów otrzymywanych drogą metalurgii proszków jest tematem nowym.

Doktorant za cel pracy przyjął **zaprojektowanie składu chemicznego i wytworzenie metodą metalurgii proszków materiału kompozytowego na bazie NiAl z dodatkiem renu**

i tlenku glinu o wysokiej gęstości względnej, zbadanie kluczowych pod względem aplikacyjnym właściwości mechanicznych wytworzonego materiału, analizę mikrostruktury oraz wpływu dodatków na oporność materiału na utlenianie w wysokich temperaturach. W pracy Doktorant postawił następującą tezę badawczą:

Ścisłe określone ilości dodatków Re i Al₂O₃ wynikające z analizy diagramu fazowego i ustalony w wyniku badań zestaw parametrów procesu technologicznego spowodują znaczący wzrost wybranych właściwości mechanicznych NiAl bez znacznego pogorszenia odporności na utlenianie w wysokich temperaturach.

Magister inż. Kamil Bochenek przeprowadził badania w następującym zakresie:

- optymalizacji procesu mielenia proszków przy użyciu młyna planetarnego wraz z kontrolą wielkości cząstek po procesie mielenia,
- optymalizacji procesów wytwarzania, zastosowania różnych metod konsolidacji – spiekania pod ciśnieniem (HP) oraz spiekania aktywowanego prądem elektrycznym (SPS),
- analizy mikrostruktury – badania SEM, EDS, WDS, XRD, TEM,
- badań właściwości mechanicznych – wytrzymałości na zginanie, odporności na kruche pękanie, wytrzymałości na rozciąganie, twardości i mikrotwardości,
- badań odporności na utlenianie w wysokich temperaturach.

Część prezentowanych w rozprawie wyników została uzyskana w ramach realizacji dwóch projektów OPUS finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki pt.: „Wpływ resztkowych naprężeń cieplnych na proces pęknięcia i wybrane właściwości mechaniczne kompozytów metalowo-ceramicznych - badania doświadczalne i modelowanie” oraz „Multiscale numerical modeling of sintering processes”, w których Doktorant pełnił funkcję wykonawcy.

W świetle poczynionych uwag wstępnych recenzentka wyraża pogląd, że zarówno temat pracy doktorskiej magistra inż. Kamila Bochenka jak i zakres badań i ich analizę należy ocenić bardzo wysoko. Praca spełnia wymagania przyjęte w obszarze Inżynierii Materiałowej i na pewno wyniki badań są bardzo wartościowe.

Charakterystyka rozprawy

Rozprawa zredagowana jest w poprawnie, jej struktura odpowiada monografii. Praca składa się ze streszczenia w języku polskim, angielskim, wprowadzenia, czterech rozdziałów opisujących wyniki badań, wniosków końcowych i bibliografii. W pierwszym rozdziale przedstawiono stan wiedzy na temat NiAl, możliwości modyfikacji tej fazy, metod otrzymywania, odporności NiAl na utlenianie oraz w ostatnim podrozdziale modyfikacji NiAl poprzez wprowadzenie Re. W kolejnym rozdziale sformułowano cel i tezę pracy. Kolejny rozdział zawiera metodykę badań. W rozdziale czwartym przedstawiono wyniki badań własnych oraz dyskusję wyników. Rozdział piąty to wnioski końcowe. Na końcu opracowania znajduje się bibliografia. Ogólnie można stwierdzić, że korzystano z aktualnych pozycji literaturowych, zamieszczonych zarówno w uznanych czasopismach rzeczowych, materiałach informacyjnych znanych organizacji, książkach i normach ISO. Cytowana literatura, obejmuje okres ostatnich 30-lat (z wyjątkiem kilku starszych pozycji) i świadczy o dobrym rozpoznaniu tematu rozprawy przez Doktoranta.

Szczegółowa charakterystyka rozprawy

Recenzowaną rozprawę rozpoczyna wprowadzenie do problematyki badań z uzasadnieniem jej aktualności. Doktorant w części literaturowej, którą stanowi rozdział 1 przedstawił właściwości fizyczne i mechaniczne NiAl, metody wytwarzania tej fazy, efekty umacniania tlenkami metali (ODS) oraz koncepcje modyfikacji NiAl drogą procesu wytwarzania oraz poprzez dodatek drugiej najczęściej plastycznej fazy. Większość analizowanych metod modyfikacji dotyczy poprawy odporności na kruche pękanie NiAl. W tych rozważaniach wskazano metodę kierunkowego krzepnięcia jako wiodącą metodę wytwarzania łopatek turbin z nadstopów niklu i jest to metoda która dla stopów NiAl-Cr-Mo pozwoliła uzyskać odporność na kruche pękanie około $22 \text{ MPa}\sqrt{m}$. W analizie literaturowej znalazły się także analizy dotyczące zastosowania metod metalurgii proszków jako metody alternatywnej w stosunku do metod odlewniczych powszechnych dla otrzymywania stopów NiAl. Rozdział pierwszy kończy analiza zagadnienia utleniania NiAl oraz przedstawiono koncepcję wprowadzenia renu jako dodatku poprawiającego ciągliwość NiAl. Następnie sformułowano cel, tezę i przedstawiono program badań. Rozdział trzeci zawiera informacje związane z metodyką badawczą, która obejmuje mielenie proszków, spiekanie HP i SPS metody mikroskopowe i spektrometryczne analizy mikrostruktury materiałów SEM, EDS, WDS, TEM, XRD, pomiary gęstości oraz badania właściwości mechanicznych – wytrzymałości na zginanie, odporności na kruche pękanie, modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie, twardości i mikrotwardości. Ostatni podrozdział 3.4 stanowi opis metody badań

odporności na utlenianie. Rozdział czwarty to wyniki badań i ich dyskusja. Zastosowano komercyjne proszki NiAl, Re oraz Al₂O₃ o wysokiej czystości 99% i wyższej. Doboru udziału renu dokonano na podstawie układu równowagi fazowej dla stopu NiAl-Re. Przyjęto 0,6% at., 1,25% at., 1,5% at., 2,5% at. renu. Udział dodatku Al₂O₃ przyjęto na podstawie kryterium poprawy odporności na kruche pękanie. Analizując informacje literaturowe przyjęto 10% obj. dodatku Al₂O₃, bazując na własnych wynikach badań przyjęto także zawartość Al₂O₃ od 0,5 do 2% obj. Przebadano materiałów o 28 składach fazowych. Mielenie przeprowadzano w młynku planetarnym z wyłożeniem i mielnikami wykonanymi z węgliku wolframu, stosując heptan i mieszanie na sucho. Jako optymalny czas spiekania określono 8 godzin. Warunki spiekania dobrano stosując kryterium najwyższej wartości gęstości względnej. Spiekanie przeprowadzono stosując metodę prasowania na gorąco oraz metodę SPS. Wszystkie spiekane materiały uzyskały gęstość względną powyżej 99%. Wyniki analizy mikrostruktury dla spieków NiAl wykazały obecność tlenków na granicach ziaren, które mogą być efektem zanieczyszczenia proszków lub efektem nieszczelności młynka planetarnego. Dodatkowo dla czystych NiAl bez dodatków zaobserwowano węgiel wolframu. Zastosowane metody badawcze nie wykazały zjawiska rozpuszczalności renu w NiAl (który powinien rozpuszczać się w zakresie 0,4-0,5% obj.), czego oczekiwano analizując układ równowagi fazowej dla systemu NiAl-Re. Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych pozwoliły wytypować NiAl8h 0.7Re 0.5Al₂O₃ jako materiał o najwyższych wartościach odporności na kruche pękanie, największej wytrzymałości na zginanie oraz największej wartości modułu Younga. Zaobserwowano, że zwiększenie udziału tlenku glinu wpływa na obniżenie odporności na kruche pękanie. Badania wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono dla spieków NiAl (bez mielenia), NiAl 8h oraz NiAl8h 0.7Re 0.5Al₂O₃. Oszacowana wartość odkształcenia w próbie rozciągania jest jednak znacznie poniżej poziomu wyznaczonego dla materiałów konstrukcyjnych w zastosowaniach lotniczych. Na podstawie testów nanoindentacji i zróżnicowania mikrotwardości na granicy ziaren renu i fazy międzymetalicznej podjęto próbę oceny możliwości dyfuzji, jednak wyniki pomiarów nie pozwalają na potwierdzenie hipotezy o tworzeniu się roztworu na granicy ziaren. Dla wybranych składów próbek przeprowadzono testy mające na celu określenie odporności na utlenianie. Test zrealizowano według własnego indywidualnego planu badawczego, który polegał na 50-cio krotnym umieszczaniu próbki, na okres jednej godziny, w temperaturze 900°C, 1100°C i 1300°C. Całkowity czas trwania testu dla jednej próbki trwał 150 godzin. Wyznaczono wykresy utleniania dla materiałów o zróżnicowanej zawartości renu, o następujących składach NiAl, NiAl 4h 0.7Re, NiAl 4h 1.8Re, NiAl 4h 3Re. Spieki w temperaturze 900 i 1100°C zachowywały się w sposób stabilny,

charakteryzujący się nieznacznymi zmianami masy, natomiast w 1300°C wraz ze wzrostem zawartości renu zaobserwowano wzrost prędkości utleniania i zjawisko łuszczenia się warstwy tlenku glinu, tworzącego się na powierzchni utlenianych materiałów. Wykonano, także badania wytrzymałości na zginanie po zakończeniu wszystkich cykli utleniania. Wytrzymałość na zginanie wzrasta w stosunku do wytrzymałości na zginanie przed utlenianiem. W rozdziale 5 przeprowadzono dyskusję wyników. Dodatkowo w pracy zostały postawione hipotezy dotyczące procesu pęknięcia, utleniania oraz zjawisk zachodzących na granicach faz, nie zostały one jednak do końca wyjaśnione i będą stanowiły problemy do zbadania w przyszłych badaniach Doktoranta.

Tak duży zakres badań świadczy o solidnym przygotowaniu merytorycznym do realizacji tego trudnego i złożonego tematu. Świadczy również o dużej wiedzy Autora pracy doktorskiej, w zakresie znajomości metod badawczych stosowanych w metalurgii proszków i ogólnie w inżynierii materiałowej oraz umiejętności interpretacji wyników badań.

W ocenianej pracy dopatrzyłam się kilku niezręczności w zakresie stosowanego słownictwa. Praca w rozdziale „Wnioski końcowe” zawiera podsumowanie i dyskusję wyników, natomiast nie ma wniosków. Doktorant w tej części pracy nie odniósł się w sposób czytelny do celu i tezy pracy. Pomimo wskazanych problemów dotyczących struktury rozprawy, uważam, że praca jest napisana ładnym i poprawnym stylistycznie językiem.

Do części doświadczalnej rozprawy mam następujące sugestie i pytania:

- dlaczego nie obliczono wielkości ziarna na mikrostrukturach spieków rys.20, 21, i 22? Wydaje się to potrzebne ze względu na odwoływanie się w tekście do wielkości ziaren, str. 75, 76, 77.
- Bardzo ważnym elementem badań jest kontrola stanu proszków (w stanie wyjściowym) w tym przypadku NiAl oraz renu, zwłaszcza w zakresie obecności tlenu, głównie z uwagi na powtarzalność procesów dla różnych partii proszków. Zwłaszcza dla nie powszechnie stosowanych proszków, obserwuje się wyraźne odchyłki od przedstawianych przez dostawców proszków atestów.
- Zastosowano bardzo szeroki plan badawczy, uważam wprowadzenie metody SPS do badań za niepotrzebne rozszerzenie tego planu, z uwagi na nieliczną liczbę próbek spiekanych tą metodą, czy są jakieś konkretne wnioski wynikające ze spiekania SPS?

Te drobne uwagi jednak nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy.

Ocena rozprawy

W opinii recenzentki praca magistra inżyniera Kamila Bochenka jest napisana poprawnie, badania zostały przeprowadzone prawidłowo od strony eksperymentalnej. Najsilniejszą stroną pracy są części pracy dotyczące badań właściwości mechanicznych i oceny procesu utleniania badanych materiałów.

Podsumowując mogę stwierdzić, że postawiony cel pracy został zrealizowany, a teza potwierdzona. Podkreślić należy, że Autor w sposób prawidłowy sformułował problem naukowy i przedstawił jego rozwiązanie. Przyjęty sposób postępowania wskazuje na dużą wiedzę Autora w zakresie metalurgii proszków, metod badań właściwości materiałów i badań procesu utleniania.

Opinia końcowa

Recenzowaną pracę oceniam bardzo wysoko. Doktorant potwierdził znajomość podjętej tematyki, a także godne są podkreślenia Jego umiejętności w zakresie prowadzenia eksperymentów i wyciągania wniosków. **Praca zasługuje na wyróżnienie.**

Na podstawie przeprowadzonej analizy pracy doktorskiej pod tytułem „Wpływ dodatku renu i tlenku glinu na właściwości mechaniczne i odporność na utlenianie związków międzymetalicznych na bazie NiAl wytwarzanych metodą metalurgii proszków” przedłożonej przez magistra inżyniera Kamila Bochenka wyrażam opinię, że spełnia ona wymagania ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (art.13 ust 1). Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 poz.1669) i w związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN o dopuszczenie Pana mgr inż. Kamila Bochenka do publicznej obrony.

