

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. inż. Damiana Migasa pt.: „Effect of selected reactive elements on high temperature oxidation behavior of γ - γ' Co-based superalloys”

wykonanej na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej

pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Grzegorza Moskała, prof. Politechniki Śląskiej jako Promotora

i Pani dr inż. Agnieszki Tomaszewskiej jako Promotor pomocniczej

Dyscyplina: inżynieria materiałowa

Dziedzina nauk: inżynieryjno-techniczne

1. PODSTAWA FORMALNA WYKONANIA RECENZJI

Powołanie na recenzenta na podstawie art. 190 ust. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz. U. z 2023 r. poz. 742); § 24 pkt 1 Statutu Politechniki Śląskiej oraz uchwały nr 62/2023 Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 11 lipca 2023 r.

2. UWAGI WSTĘPNE

Rozprawa dotyczy bardzo interesującego, ale zarazem złożonego, zagadnienia projektowania grupy materiałów strukturalnych specjalnego przeznaczenia, które powinny wykazywać równocześnie bardzo dobre własności żarowytrzymałe i żaroodporne w wymagających warunkach pracy: wysoka temperatura ekspozycji oraz szybkie i, częste zwykle oraz duże, zmiany temperatury. Modelowym zastosowaniem tej grupy są narażone na najwyższe temperatury części gazowych turbin samolotowych. Dotychczasowe rozwiązania, wykorzystywane w praktyce, sięgają po materiały złożone, których główny, żarowytrzymały komponent produkowany jest z nadstopów na osnowie niklu o strukturze typu γ - γ' , zawierających wiele dodatków, a pozostałe dwie części, nakładane jako

dwuwarstwowe powłoki tworzące tzw. barierę termiczną (tzw. TBC – *Thermal Barrier Coatings*), mają za zadanie poprawiać właściwości żaroodporne (warstwa wewnętrzna, tzw. *Bond Coat*, zwykle związek międzymetaliczny β -NiAl lub stop NiCoCrAl z dodatkami) oraz izolować cieplnie nadstop od gorących gazów (warstwa zewnętrzna, tzw. *Top Coat*, zwykle tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru, $ZrO_2 + 8\% \text{ obj. } Y_2O_3$) tak, by najwyższa temperatura nadstopu w warunkach pracy nie przekraczała 1150 °C. Naturalnym ograniczeniem dla dalszego podwyższenia temperatury pracy tych materiałów, ważnego także z punktu widzenia osiągania lepszych parametrów środowiskowych, jest fakt, iż nadstopy na osnowie niklu pracują w temperaturach bardzo bliskich ich temperatury solidus.

Jednym z kierunków badawczych prowadzonych w tym kontekście jest rozpoznanie możliwości zastosowania materiałów na osnowie kobaltu. Otrzymanie przed prawie dwudziestoma latami stopów o strukturze γ - γ' , o wyższej temperaturze solidus od nadstopów na osnowie niklu, otworzyło nowe pole badawcze. Ważnym wątkiem badawczym jest określenie wpływu dodatków różnych pierwiastków na właściwości stopów, a całkowicie oczywistym zagadnieniem – zbadanie wpływu tzw. pierwiastków aktywnych (Y, Hf, Zr,...), znanych jako dodatki bardzo wydajnie poprawiające odporność materiałów z grup *chromia* i *alumina formers* na wysokotemperaturową korozję.

Autor Rozprawy skorzystał z udokumentowanych w literaturze przedmiotu wyników badań wcześniej przeprowadzonych przez innych autorów oraz z doświadczenia i dorobku Grupy Badawczej kierowanej przez Pana Prof. PŚI Grzegorza Moskala i podjął udaną próbę poszerzenia stanu wiedzy o materiałach o strukturze typu γ - γ' na osnowie kobaltu jako potencjalnych materiałów do zastosowania w wysokich temperaturach, w atmosferze gorących, agresywnych gazów. Punktem wyjścia dla badań były stopy zawierające glin i wolfram.

3. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY I ZAWARTOŚCI ROZPRAWY

Recenzowana praca, napisana w języku angielskim (ze Streszczeniem także w języku polskim), a licząca 120 stron, składa się z siedmiu rozdziałów.

Na początku Rozprawy znajduje się wykaz opublikowanych prac oraz prezentacji konferencyjnych z udziałem Autora (jako pierwszego współautora), wskazanych jako związanych z treścią pracy. Ponadto, na stronie 4 przedstawiono w postaci listy przewodnik po najważniejszych skrótach używanych w pracy terminów.

We następującym po Spisie treści Wprowadzeniu (*Introduction* - rozdział 1) określone są tematyka i cel pracy oraz wskazane główne etapy osiągania celu. Autor jako cel wskazuje systematyczne zbadanie wpływu dodatków różnych pierwiastków aktywnych (La, Nd, Dy, Y), w ilości 0.1 % at., na

mikrostrukturę i właściwości stopów Co-Al-W, ze szczególnym uwzględnieniem określenia ich zachowania w warunkach narażenia na wysokotemperaturowe utlenianie. Wymienia także zestaw metod badawczych, których zastosowanie pozwoli na osiągnięcie celu. Należą do nich mikroskopia elektronowa (skaningowa i transmisyjna, odpowiednio: SEM i TEM), spektrometria promieniowania X z dyspersją energii (EDS), mikroskopia optyczna (LM), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), dyfraktometria rentgenowska (XRD) oraz oprogramowanie CALPHAD.

Rozdział 2 (*Theoretical background*) poświęcony jest uzasadnieniu wyboru tematu i osadzeniu go w aktualnej, w chwili jego podjęcia i realizacji, literaturze przedmiotu.

Podrozdział 2.1 (*Superalloys*) zawiera syntetyczne omówienie najważniejszych właściwości nadstopów, ze szczególnym zwróceniem uwagi na nadstopy na osnowie kobaltu, podzielone na dwie grupy: „konwencjonalne” i „nowe”. Wskazane zostały najważniejsze przyczyny zainteresowania grupą „nowych” stopów z układu Co-Al-W, związane z problemem niedopasowania parametrów sieci między fazami γ i γ' , relacją między temperaturą solvus i temperaturą topnienia, problemami dotyczącymi zapewnienia jednorodności strukturalnej podczas krzepnięcia oraz koniecznością osiągnięcia odpowiednich właściwości mechanicznych.

W podrozdziale 2.2 (*Fundamentals of high temperature oxidation*) zebrano najistotniejsze z punktu widzenia realizacji pracy wiadomości dotyczące jakościowego i ilościowego podejścia do procesu wysokotemperaturowego utleniania, sięgając do opisów na gruncie termodynamiki, kinetyki reakcji i procesów oraz mechanizmów transportu materii. Podsumowano także funkcjonujące modele narastania podczas wysokotemperaturowej korozji w atmosferze gorących gazów zgorzeli tlenkowej na wieloskładnikowych materiałach i podkreślono, iż w doborze ich składu powinna być brana pod uwagę możliwość doprowadzenia do utworzenia ciągłych warstw ochronnych złożonych z tlenków Cr_2O_3 lub Al_2O_3 .

Podrozdział 2.3 poświęcony jest szczegółowemu opisowi wyjściowego dla pracy stanu wiedzy na temat utleniania nadstopów typu γ/γ' na osnowie kobaltu. Obszerną analizę tego stanu dopełnia konkluzja, iż niewystarczającą uwagę poświęcono badaniom wpływu pierwiastków aktywnych na utlenianie tych stopów.

W kolejnym podrozdziale, 2.4 (*Reactive elements effect*), odniesiono się do tzw. efektu pierwiastków aktywnych, polegającego na znacznej poprawie własności żaroodpornych materiałów, na których powstają zgorzeli ochronne, spowodowanej dodatkami niewielkich ilości tych pierwiastków (0.05 – 0.5 % at.) oraz przejawami tego efektu, czyli: 1) zmniejszeniem szybkości narastania zgorzeli i - przede wszystkim, 2) poprawą przyczepności zgorzeli ochronnej do podłoża. Wymieniono też – za literaturą przedmiotu - cztery najczęściej wskazywane przyczyny poprawy przyczepności: 1)

zapobieganie segregacji siarki na granicy zgorzelina-podłoże; 2) tworzenie „ujść” dla wakancji; 3) poprawę właściwości mechanicznych zgorzeliny; 4) mechaniczne kotwiczenie zgorzeliny do podłoża przez tlenek wrastający w podłoże. Ponadto, w podrozdziale tym podsumowano wiedzę na temat wpływu pierwiastków aktywnych na wysokotemperaturowe utlenianie stopów na osnowie kobaltu.

Podrozdział 2.5 (*Summary*) ma kluczowe znaczenie dla dalszej części Rozprawy, gdyż stanowi krytyczne podsumowanie stanu wiedzy w zakresie jej przedmiotu, które prowadzi do postawienia tezy Rozprawy, brzmiącej następująco:

Wprowadzenie pierwiastków aktywnych: La, Nd, Dy lub Y, do stopu Co-9Al-9W (% at.) może w pewnym stopniu poprawić jego odporność na wysokotemperaturowe utlenianie w warunkach cyklicznie zmiennych temperatur oraz ekspozycji izotermicznych, natomiast nie prowadzi do istotnej zmiany mechanizm utleniania i nie sprzyja tworzeniu się warstwy ochronnej tlenku glinu.

Rozdział 3 (*Experimental*) poświęcony jest szczegółowemu opisowi zastosowanego podejścia badawczego. Rozpoczyna się on wskazaniem wybranych składów stopów oraz określeniem podejścia jako dwuetapowego. Pierwszy etap polegał na wytworzeniu i scharakteryzowaniu właściwości stopów, a drugi na określeniu ich właściwości żaroodpornych. Następnie opisano metodę wytwarzania stopów, podano wyniki analizy ich składu chemicznego oraz fazowego, a także zaprezentowano szczegółowe informacje na temat sposobu badania przebiegu utleniania w warunkach izotermicznych i cyklicznie zmiennych temperatur. W dalszej kolejności zebrano podstawowe informacje na temat zastosowanych metod badawczych i urządzeń, procedury przygotowania próbek oraz oprogramowania CALPHAD, wykorzystanego do obliczeń przewidywanych równowag fazowych w badanych układach.

W Rozdziale 4 (*Results*) kolejno przedstawiono sukcesywnie i w sposób systematyczny otrzymane wyniki.

W pierwszej kolejności określono skład i mikrostrukturę otrzymanych materiałów, wytworzonych poprzez wytapianie indukcyjne w próżni i odlewanie grawitacyjne oraz poddanych obróbce cieplnej (przesycaniu oraz starzeniu). Analizy składu przeprowadzone metodą XRF wykazały różne ilości dodatków pierwiastków aktywnych: najmniejsze stężenie – dla Dy (0.06 % at.), a największe dla Y (0.11 % at.). We wszystkich materiałach zawierających różne rodzaje dodatków pierwiastków aktywnych stwierdzono występowanie wydzieleni faz międzymetalicznych zawierających te pierwiastki (Tab. 4.4, str. 52). Przeprowadzone analizy metodą DSC oraz obliczenia z użyciem oprogramowania CALPHAD pozwoliły na określenie zakresów temperaturowych obróbki cieplnej oraz temperatury starzenia, a także zbadanie wpływu Al i W na temperatury tworzenia różnych faz.

Badania przebiegu utleniania izotermicznego przeprowadzone w zakresie temperatur 700-900 °C w powietrzu, w czasie ekspozycji do 500 godzin, metodą dyskretną wykazały korzystny wpływ

dotyków pierwiastków aktywnych, przy czym był on najbardziej widoczny dla dodatków La i Nd. Stwierdzono złożoną strukturę obszaru powierzchniowego pozostającego pod wpływem zachodzącego procesu utleniania, przejawiającą się występowaniem: 1) zewnętrznej warstwy zgorzeli tlenkowej; 2) strefy wewnętrznego utleniania; 3) przypowierzchniowej warstwy w stopie, zubożonej w fazę γ' .

W przypadku utleniania w warunkach cyklicznie zmiennych temperatur uwidocznił się wpływ temperatury reakcji na wyniki badań, zwłaszcza w kontekście intensywności procesu odpryskiwania zgorzeli. Również w tych warunkach pierwiastki aktywne poprawiały właściwości żaroodporne badanych materiałów, jednak w sposób bardziej wyraźnie zróżnicowany.

Obserwacje mikrostruktury zgorzeli oraz struktury obszarów w stopie w pobliżu granicy ze zgorzeliną i analizy składu, różnymi metodami (SEM, TEM, EBSD) pozwoliły na szczegółowe i precyzyjne scharakteryzowanie badanych próbek. Autor skonkludował te wyniki jako dające podstawę do stwierdzenia, iż mechanizm narastania zgorzeli na wszystkich stopach był podobny, a niewielkie różnice wystąpiły zwłaszcza w przypadku stopów z dodatkami La i Nd.

W Rozdziale 5 (*Discussion*) przeprowadzono ich dyskusję, a w Rozdziale 6 (*Summary and Outlook*) dokonano podsumowania i zaproponowano kierunki dalszych badań. W Rozdziale 7 (*Conclusions*) sformułowano wnioski końcowe. Odniesienie do tych rozdziałów zostanie przedstawione w kolejnych częściach Recenzji (OCENA ROZPRAWY oraz UWAGI DOTYCZĄCE OCENY ROZPRAWY I DOROBKU KANDYDATA)

Rozprawę kończy obszerny, zawierający 182 pozycje, Spis literatury (*References*).

4. OCENA ROZPRAWY

(zgodnie z wytycznymi odnoszącymi się do *Opinii w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora* zawartymi w Poradniku Rady Doskonałości Naukowej z 2022 roku)

1. *Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora:*

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora adekwatną do wymagań w tym zakresie.

Uzasadnienie: Kandydat wykazał się znajomością szerokiego spektrum zagadnień teoretycznych z inżynierii materiałowej. Obejmuje ona podstawy termodynamiki, opis procesów na gruncie modeli kinetycznych, teoretyczne aspekty procesu utleniania, a także zdolność do zintegrowanego

wykorzystania tej znajomości do rozwiązania problemu badawczego. Ta wiedza pozwoliła Kandydatowi na zaplanowanie i realizację Rozprawy.

2. *Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora:*

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Pana mgr inż. Damiana Migasa.

Uzasadnienie: Kandydat wykazał się warsztatem pracy naukowca, specjalisty w dyscyplinie inżynierii materiałowej. Przeprowadził krytyczną analizę literatury przedmiotu i na jej podstawie sformułował zagadnienia badawcze, określił tezy Rozprawy, zaprojektował skład materiałów do badań, zaplanował program badawczy, przeprowadził badania i dokonał interpretacji ich wyników w oparciu o ich analizę w świetle aktualnego stanu wiedzy w przedmiocie badań, korzystając z obszernego odniesienia się do literatury naukowej, uwzględniając najbardziej aktualne publikacje.

3. *Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej..*

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego przez Pana mgr inż. Damiana Migasa, a także zawiera rekomendacje dotyczące zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej.

Uzasadnienie: Zagadnienie badawcze, z którym zmierzył się Autor należy zaliczyć do bardzo trudnych, nie tylko z uwagi na fakt, iż projektowanie i badanie materiałów przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach wymaga sięgania do wiedzy z różnych obszarów nauki o materiałach, ale również dlatego, że podjęta tematyka nie mieści się w głównym nurcie tego typu badań materiałów metalicznych, czyli koncentrowaniu się na poprawie właściwości relatywnie dobrze poznanych, należących do grup tzw. *chromia* lub *alumina formers*. Zajęcie się stopami Co-Al-W jest dużym wyzwaniem dotyczącym szeroko rozumianego warsztatu naukowego.

Oryginalność rozwiązanie problemu naukowego przez Pana mgr inż. Damiana Migasa przejawia się następująco:

1) w odniesieniu do materiałów wyjściowych: zaprojektowanie składów stopów, z wykorzystaniem analizy układu Co-Al-W na gruncie termodynamiki, przy pomocy profesjonalnych narzędzi informatycznych (CALPHAD) oraz szczegółowej ich charakterystyki, z zastosowaniem różnych, komplementarnych metod (SEM, EDS, XRF, DSC), pozwalających na uzyskanie informacji także

dotyczącej efektów lokalnych (wydzielenia, obszary graniczne), co jest, niestety, zbyt rzadko stosowanym podejściem;

2) w odniesieniu do wpływu pierwiastków aktywnych: pierwszy, według najlepszej wiedzy Recenzenta, tak szeroki program badawczy, uwzględniający porównanie wpływu czterech różnych pierwiastków (La, Nd, Dy, Y), w trzech różnych temperaturach (700, 800 i 900°C), w dwóch warunkach przeprowadzenia procesu utleniania - izotermicznych i cyklicznie zmiennych temperatur, przy czym w drugim przypadku, w dwóch wariantach – długo- i krótko- czasowych;

3) w odniesieniu do badań utleniania: systematyczne podejście do interpretacji wyników ilościowych poprzez bardzo szczegółowe badania utlenianych próbek w celu określenia ich struktury, mikrostruktury, a także - rozkładu pierwiastków.

4) w bardziej szczegółowym odniesieniu do wyników - stwierdzenie, iż dodatki pierwiastków aktywnych powodują: 1) powstawanie cieńszej zgorzeliny tlenkowej; 2) zwiększenie ilości Al w strefie wewnętrznego utleniania, związane z tworzeniem warstw lub dużych wysp tlenków bogatych w Al; 3) zwiększenie rozmiaru (grubości) strefy zubożonej w fazę γ' przy granicy stop-zgorzelina; 4) wewnętrzne utlenianie tych pierwiastków oraz Al w strefie zubożonej w fazę γ' i głębiej w stopie; 5) lokalne wrastanie tlenku w podłoże i efekt kotwiczenia (w wyniku wewnętrznego utleniania); 6) powstawanie wolframianów pierwiastków aktywnych w strefie wewnętrznego utleniania; 7) tworzenie fazy międzymetalicznych z Co i innymi składnikami, zwłaszcza na granicach ziarn stopów - mogą one wpływać negatywnie na temperaturę pracy stopu poprzez lokalne nadtapianie (temperatura topnienia tych faz jest niższa niż temperatura topnienia roztworu γ -Co). Ponadto, bardzo istotne jest stwierdzenie, iż korzystne efekty wywołane obecnością pierwiastków aktywnych nie są wystarczające, ze względu na fakt, iż zwykle nie tworzy się ochronna zgorzelina, do której powstania konieczna jest dla badanych stopów ciągłość warstwy tlenku Al_2O_3 , a w praktyce – najczęściej tak nie jest (warstwy tlenków ochronnych obserwowano jedynie lokalnie).

Oryginalność rozwiązania w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej jest związane z praktycznym wymiarem tematyki pracy, czyli zastosowaniem badanych materiałów w przemyśle lotniczym. Oczywiście, rezultaty przeprowadzonych badań mają charakter wstępny, ale stanowią wartościowy materiał z aplikacyjnego punktu widzenia.

5. UWAGI DOTYCZĄCE OCENY ROZPRAWY I DOROBKU KANDYDATA

Rozprawa stanowi dokumentację pracy naukowej, zawierającej dwa obszary, do których Autor wniósł znaczny twórczy wkład: poznawczy oraz praktyczny.

Badania przeprowadzono według prawidłowego schematu i poprawnej logiki: (1) zdefiniowano problem badawczy; (2) określono punkt wyjścia; (3) sformułowanie koncepcję badań (w tym: cel pracy i metodologię); (4) omówiono przebieg kolejnych etapów realizacji pracy i otrzymane wyniki; 5) wyciągnięto wnioski końcowe.

Podkreślenia wymaga, iż zajęcie się podjętą tematyką badawczą wymagało wszechstronności i bardzo dobrego przygotowania. Autor udowodnił, że panuje nad badaną tematyką oraz potrafi sprawnie stosować rozwinięte instrumentarium badawcze.

Lektura pracy nasunęła mi następujące uwagi i pytania:

- uwagi ogólne:

1) w całej pracy są odwołania do tworzenia zgorzeliny ochronnej Al_2O_3 . To nie jest dostatecznie precyzyjne określenie typu zgorzeliny, gdyż tlenek Al_2O_3 może występować w różnych odmianach polimorficznych, a tylko jednej z nich, $\alpha-Al_2O_3$, przypisuje się właściwości ochronne. Należy dodać, że: - zwykle tworzenie tlenku $\alpha-Al_2O_3$ w narastających zgorzelinach jest poprzedzone powstawaniem niestabilnych, nieochronnych odmian tego tlenku (najczęściej – γ , δ , θ), a podczas ekspozycji następuje ich transformacja w fazę α ; - nawet, gdy uznamy, że w danych warunkach ciśnienia i temperatury tylko tlenek $\alpha-Al_2O_3$ jest stabilny, to inne czynniki, kinetyczne lub związane z mechanizmem przemiany, mogą sprzyjać stabilizacji niestabilnych odmian polimorficznych tlenku Al_2O_3 ;

2) w wielu miejscach, w których omawiane są wyniki badań innych autorów, brakuje konkretnego odniesienia literaturowego – dla przykładu: na pierwszej stronie rozdziału *Introduction* są co najmniej trzy takie miejsca. Ponadto, nie zawsze sięgano do pierwotnego materiału źródłowego, które warto jednak podawać, nawet jeśli wspólnie z innym, z którego informację o źródle zaczerpnięto – na przykład dotyczy to odniesienia do teorii Wagnera (na str. 20 podano tylko poz. lit. [56], czyli książkę poświęconą utlenianiu);

3) należy zwrócić uwagę, iż badania mechanizmu utleniania, tak z wykorzystaniem metody markerów, jak i izotopów utleniacza (znaczników – *tracer method*) dostarczają informacji bezpośredniej o tym, gdzie znajduje się marker lub jaki jest rozkład znaczonego izotopu, a wyciąganie wniosku dotyczącego mechanizmu narastania zgorzeliny wymaga dość ostrożnej interpretacji, uwzględniającej zarówno specyfikę samego doświadczenia (metody) jak i inne czynniki, np. jaką budowę ma zgorzelina i na ile jest ona zwarta. Ta uwaga dotyczy wątku badania mechanizmu utleniania, poruszonego na str. 20 i 21;

4) w analizie literatury przedmiotu, przy omawianiu wpływu dodatków, wskazywano jakich dodatków dotyczyły badania, ale nie podawano ich zawartości w badanych materiałach. To bardzo utrudnia

płynne śledzenie analizy, gdyż - jak powszechnie wiadomo - zawartość dodatków jest istotna. Ma to szczególne znaczenie w przypadku zawartości pierwiastków aktywnych, które dodawane są w małych ilościach;

5) na podstawie przedstawionych wyników trudno uznać, iż są podstawy, by włączać w udokumentowany materiał badawczy odniesienie do tzw. efektu siarki. Sam Rys./Fig. 5.1 nie stanowi wystarczającej ewidencji doświadczalnej. Ponadto, efekt siarki głównie dotyczy sytuacji na granicy faz zgorzelina-podłoże: jego istota polega na zapobieżeniu przez pierwiastki aktywne procesowi segregacji siarki podczas wysokotemperaturowej ekspozycji do warstwy powierzchniowej materiału o grubości rzędu nanometra/nanometrów, a takich badań nie przeprowadzono (zwykle stosuje się w nich zaawansowane, nowoczesne metody analizy powierzchni);

6) w nawiązaniu do pkt. 4): krótkiego uzasadnienia wymaga wybór nominalnej zawartości pierwiastków aktywnych, dla wszystkich pierwiastków jednakowej i wynoszącej 0.1 % at.. Autor zdaje sobie sprawę, że to może wywołać wątpliwości i wskazuje na str. 38, iż niekoniecznie jest on optymalny. Kluczowa dla określenia optymalnej zawartości dodatków pierwiastków aktywnych wydaje się być analiza ich rozpuszczalności w poszczególnych fazach układu. W literaturze przedmiotu dominuje pogląd, iż do osiągnięcia korzystnego efektu powinno się ograniczać do ilości nie przekraczającej granicy rozpuszczalności, a tworzenie przez pierwiastki aktywne z innymi składnikami stopów wydzieleń nowych faz jest niekorzystne. To skutkuje zindywidualizowanym określeniem zawartości dodatków, w zależności od ich rodzaju i materiału, do którego są dodawane. Na przykład, w przypadku itru zwykle są to zawartości nie większe niż 0.1 % wag., a w przypadku Hf mogą być nawet kilkukrotnie wyższe. Trzeba też zwracać uwagę na jednostkę stężenia, którą operujemy, gdyż przy wytapianiu korzystamy zwykle ze skali wagowej, a w analizach teoretycznych - najczęściej z atomowej. Dość istotne jest również doświadczenie w wytapianiu materiałów – jak widać z wyników analiz otrzymanych stopów, są dość duże różnice w zawartości rzeczywistej pierwiastków aktywnych (prawie o czynnik 2), a zakładać należy, że intencją było przygotowanie wsadów zapewniających podobne zawartości (0.1 % at.). W tym kontekście, szkoda, że Autor, mając dostęp do oprogramowania profesjonalnego, nie podjął próby określenia granicy rozpuszczalności poszczególnych pierwiastków aktywnych w badanych materiałach – to nie jest łatwe zadanie, ale być może próba pozwoliłaby na skorygowanie podejścia. Tym bardziej, że w otrzymanych materiałach występowały fazy, wskazujące na przekroczenie granicy rozpuszczalności w fazach dominujących w stopach. Autor odnosi się do danych literaturowych, które wskazują na niskie rozpuszczalności, ale nie uwzględnił tego wątku we własnej pracy. Ta uwaga jest istotna z punktu widzenia planowania ewentualnych dalszych badań nad materiałami tej grupy;

7) podpisy rysunków i (dużo rzadziej) tabel są nierzadko niewystarczające lub niejasne. Np. powinny być określone przyczyny oznakowania wybranych obszarów numerami i podane, gdzie szukać związanych z tym dalszych informacji, np. w przypadku składu chemicznego – w której tabeli. Również: na Rys//Fig. 4.12-4.15 powinna być podana informacja o czasie trwania jednego cyklu ekspozycji (1 cycle = 25 hr, 1 cycle = 1 hr). W publikacjach naukowych przyjmuje się bowiem zasadę, iż podpisy pod rysunkami i (zwykle – nad) tabelami zawierają pełną informację tak, by nie należało poszukiwać w tekście dodatkowych wyjaśnień (były tzw. *self-explaining*);

8) ilościowa interpretacja badań termograwimetrycznych z wykorzystaniem tzw. prawa parabolicznego i stałej parabolicznej szybkości utleniania, k_p , wymaga określenia, jaki czy i ew. jaki sens fizyczny ma wartość k_p . Teoria procesu utleniania pozwala interpretować ją na gruncie procesów cząstkowych zachodzących podczas narastania zgorzeliny tylko w szczególnych przypadkach, gdy spełnione są określone założenia. W przypadku utleniania stopów badanych w pracy, te warunki nie są spełnione. Wtedy, gdy kinetykę utleniania można opisać prawem parabolicznym, stałą szybkości nazywamy efektywną stałą szybkości utleniania, $k_{p\text{eff}}$. Ponadto, już od dawna przyjmuje się w środowisku badającym proces utleniania podejście zaproponowane przez Pieraggi'ego (B. Pieraggi, Oxidation of Metals, 27, 177–185 (1987), D. Monceau, B. Pieraggi, Oxidation of Metals, 50, 477–493 (1998)), by stałe paraboliczne szybkości określać w układzie współrzędnych $\Delta m/A = f(t^{1/2})$. W tym kontekście także: jeśli określa się temperaturową zależność stałej szybkości utleniania i nadaje jej formę zależności Arrheniusa (Rys/Fig. 4.9) oraz wylicza tzw. pozorną energię aktywacji (Tab. 4.8), warto ją odnieść do konkretnych procesów, które mogą determinować szybkość utleniania;

9) niewątpliwie, w sytuacji tak złożonego procesu utleniania, warto wykonywać badania kinetyki utleniania metodą ciągłą, nawet przez krótsze czasy ekspozycji oraz dodatkowe badania dla krótszych okresów utleniania. Jest bowiem oczywiste, że podczas procesu utleniania następuje ewolucja zgorzeliny oraz obszaru przy granicy zgorzelina-podłoże, a jej zbadanie pozwala na wskazanie kolejnych stadiów tej ewolucji i - w konsekwencji - na zbudowanie bardziej dokładnego obrazu przebiegu procesu utleniania;

10) nieco szkoda, że nie dokonano w pracy porównania ilościowego wyników typu kinetycznego otrzymanych w warunkach izotermicznych i cyklicznie zmiennych temperatur. Mogłyby one dostarczyć ciekawego materiału do dyskusji;

11) Autor jest tego świadomy, ale warto uwypuklić, iż wyniki badań dowodzą, że stopy im poddane nie stanowią konkurencyjnych materiałów żaroodpornych, wobec materiałów dotychczas funkcjonujących;

12) duże uznanie budzą osiągnięcia Autora w formie publikacji i ustnych wystąpień konferencyjnych. Ocenę tę wzmacnia uwarunkowanie związane z obiektywnie długim czasem pozyskiwania wyników. Z tej perspektywy wysoko należy ocenić dorobek Autora pracy.

- uwagi szczegółowe - wyjaśnienie niektórych z nich może pozwolić na jej pełniejsze zrozumienie:

1) str. 65-69 - wyniki badań w warunkach cyklicznie zmiennych temperatur: komentarza wymagają różnice wyników dla poszczególnych temperatur między „eksperymentami” I, II i III. Warto by też było nanieść na jeden wykres i porównać wyniki krótko- i długo- czasowe dla okresu pierwszych 50 godzin (odpowiednio: 2 cykle i 50 cykli).

2) Fig. 4.3, str. 50 – nie jest jasne, do czego odnosi się numeracja 1, 2, 4, 5 wskazanych strzałkami obszarów (z tekstu to nie wynika);

3) z obserwacji przekrojów poprzecznych utlenianych próbek wyciągano wnioski dotyczące ciągłości lub nieciągłości warstwy tlenku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nasuwa się pytanie, czy i na ile rozważano możliwość, iż lokalne „niezaobserwowanie” tego tlenku („przerwy” w ciągłości warstwy) może wynikać z procesu przygotowywania zglądu, tym bardziej, że grubość warstwy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest bardzo niewielka w porównaniu w rozmiarami warstwy zewnętrznej tlenku i strefy wewnętrznego utleniania?

- uwagi dotyczące używanych pojęć i terminologii (najistotniejsze):

1) w Streszczeniu w języku polskim pojawia się termin „charakteryzacja”, który nie jest prawidłowy – powinno być „charakterystyka”, a którego użycie jest zapewne rezultatem uznania za uprawnione takiego tłumaczenia angielskiego terminu „characterisation”. Należy podkreślić, że w języku polskim (w języku angielskim sytuacja jest inna!) słowu „charakteryzacja” przypisane jest tylko znaczenie niezwiązane z opisem cech, a tylko z nadawaniem lub zmianą cech;

2) w odniesieniu do kinetyki procesów, w tym utleniania, należy używać terminu szybkość, nie prędkość (prędkość to wielkość wektorowa, związana z opisem ruchu);

3) str. 20, wiersz 2 od dołu: jest – “two-way diffusion”..., powinno być: “counter-current diffusion”

4) str. 20, wiersz 1 od dołu: jest – “reagents” (znaczenie – odczynniki)..., powinno być: “reactants” (znaczenie – reagenty);

5) str. 21 - siódmy wiersz od góry: jest „occur via inward diffusion of the metal”, powinno być „occurs via inward diffusion of the oxidant”;

6) str. 22, wiersz 13 od góry: jest – “The minimum required value of Al to form and maintain a protective Al₂O₃ scale”..., powinno być: “The minimum required concentration (lub activity) of Al to form and maintain a protective Al₂O₃ scale”

6. PODSUMOWANIE

Lektura recenzowanej *Rozprawy* i analiza jej treści oraz niewątpliwych osiągnięć Autora pozwalają na stwierdzenie z pełnym przekonaniem, iż stanowi ona w sferze badawczej i koncepcyjnej oryginalny wkład Pana mgr inż. Damiana Migasa w rozwój dyscypliny inżynierii materiałowej, będący Jego niekwestionowanych osiągnięciem.

Przedstawione uwagi dyskusyjne nie wpływają na jednoznacznie pozytywną ocenę wartości naukowej *Rozprawy*. Raczej są one wynikiem przekonania Recenzenta, iż wysoki poziom merytoryczny Autora pozwala na podjęcie z Nim dyskusji dotyczącej zagadnień związanych z przedmiotem pracy.

Reasumując: stwierdzam z pełnym przekonaniem, że *Rozprawa* oraz *Osiągnięcia* spełniają wszystkie wymagania formalne oraz kryteria merytoryczne stawiane rozprawom doktorskim oraz kandydatom do otrzymania stopnia doktora, a Pan mgr inż. Damian Migas zasługuje na stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Wniosuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Damiana Migasa do kolejnych etapów procedury.



Podpisał: dr hab. inż. Jerzy Jedliński, prof. AGH