

Dr hab. inż. Andrzej Gruszczyk

Gliwice, 20. 05. 2019 r.

43-180 Orzesze

ul. Łukasiewicza 4

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Michała Baranowskiego

na temat „Oddziaływanie lutu Ni-Cr-Pd ze stopem Hastelloy X w próżni”

opracowana w związku z uchwałą Rady Wydziału Inżynierii Produkcji Politechniki

Warszawskiej

Żaroodporne stopy niklu stanowią grupę materiałów konstrukcyjnych o bardzo ważnym znaczeniu w budowie obiektów pracujących w skrajnie trudnych warunkach np. wysokotemperaturowych sekcji silników lotniczych i raketowych. Trwałość i niezawodność tych konstrukcji w bardzo dużym stopniu zależna jest od zastosowanych w ich budowie technik łączenia. Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że optymalną z punktu widzenia trwałości i niezawodności jest technika lutowania wysokotemperaturowego. O właściwym przebiegu tego procesu i uzyskaniu wysokiej jakości połączeń decyduje szereg złożonych procesów warunkowanych właściwościami łączonych materiałów i spoiw oraz parametrami procesu. Dostępna wiedza na temat mechanizmów tworzenia oraz struktury i właściwości mechanicznych złączy żaroodpornych stopów niklu, wykonanych z zastosowaniem lutów na osnowie niklu, dotyczy głównie przypadku stosowania spoiw typu Ni-Cr-Si-B. Autor recenzowanej pracy podjął kompleksowe badania procesu łączenia żaroodpornego stopu niklu Hastelloy X spoiwem Ni-Cr-Pd-B, z wysoką zawartością palladu, Palnicro 36M. Temat recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Michała Baranowskiego należy więc uznać za istotny i aktualny, jednocześnie dość trudny ze względu na złożony charakter zjawisk zachodzących w procesie lutowania wysokotemperaturowego i trudności aparaturowe dotyczące np. precyzyjnej identyfikacji zjawisk związanych z dyfuzją boru.

Opiniowana praca doktorska ma tradycyjny układ i składa się z 10 rozdziałów zamieszczonych na 178 stronach. W części literaturowej opracowania dokonano przeglądu i analizy około 130, dotyczących tematu pracy, publikacji. Większość tych materiałów wydano w ostatnich kilkunastu latach a cztery cytowane prace są współautorstwa Autora. Istotę problemów związanych z procesem lutowania superstopu Hastelloy X z zastosowaniem lutu Palnicro 36M zawarto w podsumowaniu stanu zagadnienia (rozdział 6). Analiza literatury i jej podsumowanie stworzyły dobre podstawy do sformułowania celu pracy oraz sensownego

zakresu badań nakierowanego na wyjaśnienie istoty oddziaływania ciekłego stopu Ni-Cr-Pd-B ze stałym podłożem nadstopu Hastelloy X.

Zasadniczy cel recenzowanej pracy sformułowano w sposób bardzo zwięzły jako „poznanie i opis mechanizmów oddziaływania lutu Palnico 36M ze stopem Haselloy X w próżni”. Tak określone mu celowi podporządkowano wykonane w pracy eksperymenty, badania i analizy obejmujące:

- badania wpływu temperatury i czasu na skład gazów reszkowych komory pieca próżniowego w próbach zwilżania stopu Hastelloy lutem Palnico 36M,
- badania zwilżalności i rozpląwności dla układu Hastelloy X-Palnico 36M z wyznaczeniem wpływu temperatury na kąt zwilżania w warunkach nagrzewania ciągłego oraz kinetyki zwilżania w warunkach zbliżonych do procesu lutowania,
- badania obszaru przyległego do granicy faz lut-podłoże oraz oddziaływania ciekłego lutu Palnico 36M na stałe podłoże stopu Hastelloy X z wykorzystaniem próbek profilowanych i próbek z markerami,
- określenie wpływu parametrów lutowania na strukturę materiału rodzimego oraz strukturę i wymiary charakterystycznych stref złącza z punktowym, liniowym i powierzchniowym określeniem składu chemicznego metodą mikroanalizy rentgenowskiej EDS i identyfikacją faz metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD,
- wyznaczenie wpływu czasu lutowania na wartości MBC (Maksimum Brazing Clearance) dla złącza Hastelloy-Palnico 36M,
- badania właściwości mechanicznych wyróżniających się stref złącza lutowanego metodą DSI (Depth-Sensing Indentation).

Wykonując w/w badania Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością nowoczesnych technik badawczych, zdolnością do posługiwania się zaawansowaną aparaturą technologiczną i badawczą oraz pomysłowością w rozwiązywaniu problemów badawczych. Również sposób prowadzenia badań nie budzi zastrzeżeń a zakres uzyskanych w pracy wyników pozwala na formułowanie istotnych wniosków praktycznych i wystarczającą dla praktyki przemysłowej identyfikację mechanizmów zachodzących w procesie lutowania próżniowego stopu Hastelloy X z zastosowaniem lutu Palnico 36M. Na szczególną uwagę zasługują ustalenia wiążące parametry procesu lutowania próżniowego ze strukturą i właściwościami złącza stopu Hastelloy X lutowanych spoiwem Palnico 36M. Ważne są również wyniki dokumentujące dyfuzję boru i innych składników stopowych oraz związane z tym procesy tworzenia się charakterystycznych stref złącza, zaniku twardych faz borkowych w lutowinie i tworzenia się nowych w obszarze bezpośrednio przyległym do lutowiny i na granicach ziarn stopu Hastelloy X.

Uwagi, które nasuwają się po lekturze rozprawy „Oddziaływanie lutu Ni-Cr-Pd ze stopem Hastelloy w próżni” z jednej strony mają charakter porządkowy i dotyczą nieścisłości, braku precyzji i usterek terminologicznych z drugiej strony uwagi dotyczące istoty problemu

tnz. mechanizmu oddziaływania lutu Palnico 36M ze stopem Hastelloy w procesie lutowania próżniowego mają w pewnej mierze polemiczny charakter. Obserwowana w opracowaniu skłonność do skrótowego ujęcia problemów często nie sprzyja precyzji wypowiedzi. Przykładem może być temat rozprawy i cel pracy, gdzie proces lutowania pozostaje w sferze domysłu, ale również zagadnienia bardziej szczegółowe dotyczące np. opisu właściwości lutów i połączeń lutowanych stopami z palladem. Ilustrować to mogą następujące fragmenty opracowania:

„Pallad z większością metali tworzy roztwory stałe. Posiada również bardzo korzystną charakterystykę płynięcia, tym samym poprawia rozpląwność i zwilżalność” (rozd. 3.2),

”Wąski zakres krystalizacji stopu wpływa korzystnie na jego lejność, czyli zdolność do wypełnienia szczeliny lutowniczej” (rozd. 3.2),

„W zestawieniu z lutem Palnico 36M połączenia charakteryzują się bardzo dobrą zwilżalnością” (rozd. 4.3),

„Nikiel γ utworzony przez roztwór stały charakteryzuje się najmniejszą mikrotwardością” (rozd. 5.1).

W rozdziale 4.1.2 wątpliwości budzi fragment dotyczący zwilżania reaktywnego z reakcją chemiczną i tworzeniem fazy charakteryzującej się gorszą zwilżalnością niż podłoże. Zilustrowano to przykładem zwilżania SiC ciekłym srebrem Ag? W równaniu (12) błąd, literówka.

W rozdziale 4.1.3 błąd w zależności (15). Skoro wzniesienie kapilarne wyznaczono z warunku równowagi sił oddziaływań grawitacyjnych i powierzchniowych we wzorze powinno być γ_{LV} .

W części badawczej pracy uwagi o porządkowym charakterze dotyczą wprowadzenia w rozdziale 8.2.2 pojęć „strefy granicznej połączenia” i „fazy podstawowej”, które zdefiniowano dopiero w rozdziale 8.3.1 (rys. 8.30). W rozdziale 8.3.4 strefę graniczną podzielono na „część podłoża” i „część lutu” a wyjaśnienie znajduje się w następnym rozdziale 8.4.1 (rys. 8.66). W rozdziale 8.1 dotyczącym analizy gazów resztkowych zastosowano niewłaściwe terminy „naciek”, „gazowanie” a czas oznaczono literą τ . W pozostałych rozdziałach czas oznaczano literą t .

Uwagi o charakterze merytorycznym dotyczą głównie interpretacji uzyskanych w pracy ciekawych wyników badań. O strukturze i właściwościach połączeń lutowanych stopu Hastelloy spoiwem Palnico 36M decydują procesy dyfuzji. Czynnikiem wymuszającym dyfuzję boru w kierunku stopu Hastelloy jest różnica jego stężenia w lucie i podłożu, ale istotna jest również różnica zawartości składników stopowych tworzących z borem trwałe związki. Dotyczy to przede wszystkim chromu i molibdenu. Lut nie zawiera molibdenu a zawartość chromu jest na poziomie 10,5%. Stop Hastelloy X zawiera około 22% chromu i 9% molibdenu. Według [I.Barin: Thermochemical Data of Pure Substances] entalpie swobodne tworzenia wybranych związków z borem w temperaturze lutowania 995°C wynoszą dla NiB $\Delta G = -34,3\text{kJ/mol}$, dla CrB $\Delta G = -69,7\text{kJ/mol}$, dla MoB $\Delta G = -110,5\text{kJ/mol}$. Wyższe

powinowactwo chemiczne boru do chromu i molibdenu oraz wyższa zawartość Cr i Mo w stopie Hastelloy wymuszają dyfuzję boru w kierunku podłoża. Zachodzi zjawisko podobne do tworzenia się warstw miękkich w czasie obróbki cieplnej i eksploatacji różnoimiennych złączy spawanych (stal niskostopowa – stal wysokostopowa) instalacji energetycznych, gdzie węgiel dyfunduje w kierunku stali z wyższą zawartością chromu. Obszar złącza nazwany w pracy „fazą podstawową” jest miękką strefą roztworu stałego z niską zawartością boru, który dyfundując w kierunku podłoża w części „strefy granicznej”, przyległej do fazy podstawowej, tworzy drobne wydzielenia z chromem i molibdenem w całej objętości ziarna stopu Hastelloy X (rys. 8.66 i 8.74, tabela 8.9). W dalszych strefach podłoża bor dyfunduje głównie po granicach ziarn. Do granic ziarn bogatych w bor dyfunduje również molibden i chrom tworząc bogate w molibden fazy z borem (rys.8.75, tabela 8.10). W tej sytuacji bliższe prawdy jest umieszczenie granicy faza ciekła-faza stała między strefą graniczną a fazą podstawową (rys. 8.66). Kontrowersyjna jest również zawarta w dyskusji wyników (rozdz. 9) teza, że cyt. „za zwilżanie podłoża odpowiada faza podstawowa lutownicy”. Do utworzenia tej strefy złącza potrzebny jest czas bo jest to wynik procesów dyfuzyjnych a zwilżanie stopu Hastelloy X ciekłym lutem Palnicro 36M przebiega szybko (rys. 8.10).

W opisie badań zwilżania stopu Hastelloy X ciekłym lutem Palnicro 36M (rozdz. 8.2.1) Autor podkreśla, że dokonywał pomiarów skrajnego równowagowego kąta zwilżania, jednocześnie dodając, że test zwilżania prowadzono w warunkach szybkiego nagrzewania ?

Istotny wydaje się również, nie poruszony w pracy, problem dotyczący składu chemicznego stosowanego w badaniach stopu Hastelloy X. Według tabeli 2.3 stop ten zawierać może do 0,5% Al i do 0,15%Ti. Wyniki analizy kontrolnej nie wykazały obecności wymienionych składników w stopie (tabela 7.1). Aluminium i tytan tworzą trwałe związki z tlenem. Nasuwa się więc pytanie, jaki byłby wpływ podwyższonej, ale mieszczącej się w dopuszczalnych granicach, zawartości tych składników w stopie Hastelloy X na przebieg lutowania próżniowego?

Wymienione w recenzji uwagi i sugestie mają częściowo charakter dyskusyjny i nie wpływają istotnie na wartość pracy i nie budzącą wątpliwości pozytywną ocenę całości opiniowanej pracy. Być może będą przydatne w dalszej pracy naukowej i przygotowaniu publikacji wyników badań.

Podsumowując przedstawioną recenzję rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Baranowskiego na temat „Oddziaływanie lutu Ni-Cr-Pd ze stopem Hastelloy X w próżni” stwierdzam, że Autor:

- wniósł wkład w metodykę badań zjawisk towarzyszących procesowi lutowania wysokotemperaturowego żaroodpornych stopów niklu,
- rozwiązał podjęty problem badawczy i wykazał się samodzielnością w prowadzeniu badań naukowych,

- przyczynił się o rozwoju uprawianej przez siebie dziedziny nauki związanej ze zjawiskami powierzchniowymi i oddziaływaniami międzyfazowymi w procesie lutowania wysokotemperaturowego.

Spełnił w ten sposób wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami, wobec czego wnioskuję o dopuszczenie opiniowanej pracy doktorskiej do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Produkcji Politechniki Warszawskiej.

