



**AGH**  
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków, 2021-05-19

Dr hab. inż. Tomasz Moskalewicz, prof. AGH

## RECENZJA

### pracy doktorskiej Pana mgr inż. Krzysztofa Szymkiewicza pt. „Effect of plasma and gas nitriding on microstructure of Ti-6Al-7Nb alloy”

#### 1. Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska została wykonana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego PAN w Krakowie pod opieką prof. dr hab. inż. Jerzego Morgiela.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Krzysztofa Szymkiewicza jest ustalenie wpływu rodzaju i warunków azotowania na mikrostrukturę i skład fazowy warstwy wierzchniej dwufazowego ( $\alpha+\beta$ ) stopu tytanu Ti-6Al-7Nb oraz warstwy przypowierzchniowej. Do obróbki powierzchniowej stopu tytanu stosowano azotowanie gazowe i azotowanie jarzeniowe przy różnych warunkach, tzn. na potencjale katody oraz na potencjale plazmy. Azotowanie gazowe wykonano w Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences, Ukraina w grupie Pani prof. Iryny Pohrelyuk, zaś azotowanie jarzeniowe zostało wykonane w Politechnice Warszawskiej w grupie Pana prof. dr. hab. inż. Tadeusza Wierzchonia.

W pracy doktorskiej przedstawiono wyniki i dyskusję wyników badań mikrostruktury warstw azotowanych i podłoża stopu tytanu w stanie dostawy i po różnych obróbkach azotowania oraz ustalono wpływ temperatury obróbki na chropowatość powierzchni dla warstw wytworzonych poprzez azotowanie jarzeniowe w procesie realizowanym na

potencjale katody. Zrealizowany program badań jest istotny z poznawczego punktu widzenia rozwiązania problemu naukowego dotyczącego wpływu rodzaju i warunków azotowania na rozwój mikrostruktury warstwy azotowanej na stopie tytanu Ti-6Al-7Nb. Ponadto, pomimo, że azotowanie jest dobrze poznaną obróbką powierzchniową stopów metali, takich jak stale i stopy tytanu, to przedstawione badania mają także znaczenie technologiczne i mogą być użyteczne dla poprawy właściwości powierzchni warstwy wierzchniej stopów tytanu dla zastosowań w inżynierii biomedycznej, zwłaszcza w aspekcie podwyższenia ich twardości, wytrzymałości zmęczeniowej, zdolności do przenoszenia obciążeń i odporności na zużycie ścierne, czy też poprawy odporności stopów tytanu na działanie środowiska korozyjnego.

Zasadniczym celem badań zawartych w pracy doktorskiej było określenie wpływu azotowania gazowego i jarzeniowego na mikrostrukturę i skład fazowy warstwy wierzchniej stopu oraz strefy przypowierzchniowej uzyskanej w wyniku tych obróbek. W celu optymalnych parametrów obróbki, powodujących jak najmniejszy wpływ na mikrostrukturę materiału rdzenia, proces azotowania realizowano dla czterech różnych temperatur z zakresu 620-830°C oraz dla stałego czasu wynoszącego 6 godzin. Wykonano szerokie i komplementarne badania mikrostruktury stopu tytanu, zarówno przed, jak i po obróbce powierzchniowej, oraz obserwacje morfologii powierzchni azotowanych próbek. Wyniki badań eksperymentalnych umożliwiły Doktorantowi ocenę wpływu zastosowanych warunków azotowania gazowego i jarzeniowego na mikrostrukturę badanego stopu tytanu.

Rozprawa doktorska ma klasyczny układ i liczy 109 stron. Podzielona jest na dziewięć rozdziałów obejmujących wprowadzenie, charakterystykę stopów tytanu i metod modyfikacji powierzchni stopów tytanu, podsumowanie przeglądu literatury, tezę i cel pracy, materiał badany i metodykę badań, wyniki badań, dyskusję wyników badań oraz wnioski. W pracy zamieszczono 66 rysunków oraz 7 tabel. Ponadto Doktorant zamieścił wykaz oznaczeń i skrótów, spis literatury uwzględniający 87 pozycji (w tym jedna pozycja ze współautorstwem Doktoranta), spis rysunków, spis tabel oraz streszczenie w języku angielskim i polskim.

W rozdziale 1 pt. „Wprowadzenie” (2 strony) Doktorant przedstawił krótkie uzasadnienie wyboru tematyki badawczej na tle aktualnego stanu wiedzy z zakresu dwufazowych ( $\alpha+\beta$ ) stopów tytanu stosowanych w inżynierii biomedycznej, różnych możliwości azotowania tych stopów ze wskazaniem konieczności realizacji tej obróbki przy niższej temperaturze od stosowanej obecnie, a także zwrócił uwagę na niejednoznaczną charakterystyką mikrostruktury azotowanego stopu Ti-6Al-4V opisywaną w literaturze. W rozdziale 2 zatytułowanym „Stopy tytanu” (9 stron) obejmującym kilka podrozdziałów

Autor zamieścił podstawowe dane literaturowe dotyczące ogólnej charakterystyki dwufazowych ( $\alpha+\beta$ ) stopów tytanu koncentrując się na mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych. W podrozdziale 2.1 opisał wpływ obróbki cieplnej na mikrostrukturę stopu Ti-6Al-4V. W podrozdziale 2.2. przedstawił wpływ różnych wariantów obróbki cieplnej na mikrostrukturę stopu Ti-6Al-7Nb z uwzględnieniem wygrzewania w zakresie dwufazowym  $\alpha+\beta$  oraz wygrzewania w zakresie występowania tylko fazy  $\beta$ .

W rozdziale 3 pt. „Metody modyfikacji powierzchni stopów tytanu” (17 stron) Autor wyróżnił dwa podrozdziały: 3.1 Metody CVD i PVD oraz 3.2. Azotowanie. W podrozdziale 3.1 przedstawił ogólną charakterystykę metod PVD i CVD, scharakteryzował mikrostrukturę i właściwości powłok uzyskiwanych tymi metodami, a także opisał mechanizmy wzrostu powłok. W podrozdziale 3.2 opisał różne metody azotowania z uwzględnieniem azotowania gazowego oraz azotowania jarzeniowego na potencjale katody i na potencjale plazmy. Na podstawie krytycznego przeglądu literatury Doktorant przedstawił także model mikrostruktury warstwy wierzchniej stopów tytanu oraz porównał mikrostrukturę warstwy wierzchniej różnych stopów tytanu po azotowaniu gazowym i plazmowym. Należy zaznaczyć, że Doktorant podjął się tutaj trudnego zadania opisu mikrostruktury warstwy wierzchniej azotowanych stopów tytanu ponieważ proces ten, wg różnych danych literaturowych, jest wykonywany nie tylko różnymi metodami, ale także przy różnych warunkach samego procesu, takich jak temperatura, skład atmosfery gazowej i ciśnienie gazu w komorze roboczej, czas procesu itd. Mikrostruktura warstwy wierzchniej może się więc zmieniać nie tylko w zależności od mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego obrabianego podłoża, ale także od metody azotowania, a zwłaszcza jego parametrów.

Rozdział 4 stanowi syntetyczne podsumowanie przeglądu literatury z zakresu mikrostruktury warstwy wierzchniej azotowanych dwufazowych ( $\alpha+\beta$ ) stopów tytanu stosowanych w inżynierii biomedycznej, tj. Ti-6Al-4V i Ti-6Al-7Nb. W rozdziale tym Autor przedstawił także uzasadnienie podjęcia tematyki badawczej polegające na scharakteryzowaniu i wyjaśnieniu tworzenia się mikrostruktury warstwy wierzchniej stopu Ti-6Al-7Nb po azotowaniu gazowym oraz jarzeniowym na potencjale plazmy i na potencjale katody, realizowanych przy niższej temperaturze (620°C, 680°C, 740°C i 830°C) niż procesy azotowania zwykle opisywane w literaturze.

Takie poznawcze podejście do przeglądu literatury wpłynęło korzystnie na jakość rozprawy doktorskiej ponieważ ułatwiło zrozumienie wpływu parametrów azotowania na mikrostrukturę warstwy wierzchniej i zrozumienie konieczności dalszych badań pomimo bardzo bogatej literatury z tego zakresu. W mojej opinii przegląd literatury przedstawiony

w pracy stanowił dobrą podstawę do optymalizacji parametrów azotowania i wyjaśniania ich wpływu ma mikrostrukturę warstwy wierzchniej stopu tytanu Ti-6Al-7Nb. Podsumowując przegląd literatury przedstawiony w rozprawie doktorskiej został opracowany poprawnie i wskazuje na obszerną wiedzę teoretyczną Doktoranta z zakresu inżynierii materiałowej.

## 2. Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy

Rozdział 5 rozprawy doktorskiej zawiera tezę i cel badań. Autor postuluje, że azotowanie plazmowe na potencjale katody jest najbardziej wydajną metodą wytwarzania warstw ochronnych TiN na stopie tytanu Ti-6Al-7Nb w „niskiej” temperaturze w porównaniu z azotowaniem gazowym i azotowaniem jarzeniowym na potencjale plazmy.

Natomiast głównym celem pracy było ustalenie wpływu azotowania na mikrostrukturę oraz skład fazowy zarówno warstwy wierzchniej stopu, jak i strefy przypowierzchniowej uzyskanej w wyniku tych obróbek.

W celu rozwiązania postulowanego problemu Doktorant zrealizował następujący program badań:

- wykonał obróbkę powierzchniową stopu Ti-6Al-7Nb polegającą na azotowaniu gazowym oraz azotowaniu jarzeniowym realizowanym na potencjale katody i na potencjale plazmy, *Obróbki wykonano dla czterech różnych temperatur, tj. 620°C, 680°C, 740°C, 830°C i stałego czasu ekspozycji 6 godzin, pozostałe parametry zmieniały się w zależności od rodzaju obróbki. Dobór takich warunków był zamierzony, tak, aby z jednej strony zbadać ich wpływ na mikrostrukturę rdzenia stopu, zaś z drugiej strony ustalić temperaturę nie zmieniającą istotnie mikrostruktury rdzenia i nie wpływającą istotnie na jego właściwości mechaniczne. W ten sposób Doktorant uzyskał bogaty materiał do badań składający się z 12 wariantów próbek azotowanych oraz próbek materiału w stanie dostawy.*
- zbadał mikrostrukturę azotowanego stopu przy użyciu mikroskopii świetlnej (LM), skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM), *W tym celu wykonano zglądy metalograficzne do obserwacji mikrostruktury przy użyciu LM i SEM oraz lamelki przy użyciu urządzenia FIB do badań za pomocą TEM.*
- wykonał badania składu chemicznego warstwy wierzchniej stopu przy użyciu spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (TEM-EDS),
- wykonał badania składu fazowego za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i dyfrakcji elektronów,
- wykonał obserwacje morfologii powierzchni przy użyciu SEM i wyznaczył chropowatość powierzchni stopu po azotowaniu przy użyciu mikroskopii sił atomowych.

*Doktorant wyznaczył parametr Ra chropowatości powierzchni warstw azotowanych uzyskanych po obróbce jarzeniowej na potencjale katody przy różnej temperaturze obróbki wynoszącej 620°C, 680°C, 740°C i 830°C.*

Taki zakres badań mikrostruktury uważam za właściwy do rozwiązania problemu badawczego postulowanego w pracy. Natomiast badania topografii powierzchni będą zastrzeżenia, ponieważ Doktorant scharakteryzował tylko jeden parametr Ra chropowatości powierzchni, który nie opisuje topografii powierzchni. Nie jest wyjaśnione dlaczego nie zbadano innych parametrów topografii powierzchni, chociażby takich jak średnie kwadratowe odchylenie chropowatości powierzchni i czynnik rozwinięcia powierzchni? Ponadto dlaczego do badań parametru Ra zastosowano AFM, który umożliwia badania na małych obszarach próbki, a nie inne urządzenie, np. profilometr optyczny, który umożliwia pomiary tego parametru na nieporównywanie większych obszarach? Badania takie byłyby bardzo cenne, zwłaszcza, że badane materiały mają perspektywiczne znaczenie do zastosowań w inżynierii biomedycznej.

Bardzo ważne z poznawczego punktu widzenia było zrealizowanie przez Doktoranta części programu badań polegającego na komplementarnym scharakteryzowaniu mikrostruktury warstw azotowanych przy użyciu dyfrakcji promieniowania X, dyfrakcji elektronów i mikroanalizy składu chemicznego EDS. W pracy została zamieszczona duża ilość wyników badań mikrostruktury warstw azotowanych wytworzonych różnymi metodami i przy różnej temperaturze. Należy podkreślić bardzo dobrą jakość prezentowanych wyników badań w postaci obrazów mikrostruktury warstw azotowanych z przekroju porzecznego. Wyniki badań mikrostruktury są przedstawione jasno, w sposób prosty i przejrzysty. Doktorant opisał je w sześciu podrozdziałach - zaczynając od opisu mikrostruktury stopu w stanie dostawy, poprzez mikrostrukturę stopu otrzymaną w analogicznych warunkach obróbki jak proces azotowania, przechodząc do mikrostruktury warstw azotowanych otrzymanych kolejno po azotowaniu gazowym oraz azotowaniu jarzeniowym na potencjale katody i na potencjale plazmy, kończąc na podrozdziale, w którym porównał grubości stref w warstwie azotowanej po różnych obróbkach przy różnej temperaturze, tj. strefy przypowierzchniowej  $\delta$ -TiN i bariery dyfuzyjnej  $\delta$ -TiN+ $\alpha$ ''-Ti(N).

Następnie w sześciu krótkich podrozdziałach Doktorant przedstawił wartościową dyskusję wyników badań. Autor starał się w niej porównać i wytłumaczyć uzyskane wyniki badań mikrostruktury po różnych rodzajach azotowania z uwzględnieniem różnej temperatury obróbki, a także próbował porównać je z wynikami innych prac. Przedstawił model budowy

warstwy azotowanej, a także model wzrostu warstwy TiN podczas trzech różnych obróbek zastosowanych w pracy doktorskiej. Modele te są cenne i ułatwiają zrozumienie tworzenia się mikrostruktury warstw. Doktorant starał się także krytycznie odnieść uzyskane wyniki badań do istniejących danych literaturowych, co jest pozytywne. Mimo, że literatura dotycząca azotowania stopów tytanu jest bardzo bogata, a samo zjawisko jest dobrze poznane, starał się znaleźć różnice w wynikach badań własnych i wynikach badań innych autorów. Natomiast pewnym problemem i trudnością jest bezpośrednie porównywanie wyników badań z wynikami uzyskanymi w innych pracach, w których prawie zawsze występują jakieś zmienne, chociażby różnice w składzie chemicznym i mikrostrukturze stosowanych podłoży, czy stanowisk stosowanych do obróbki i zwłaszcza parametrach azotowania (między innymi temperatura, czas, skład i ciśnienie atmosfery roboczej). Dobrze by było takie różnice przy takim bezpośrednim porównywaniu podać, co niestety często zostało przez Doktoranta pominięte i jest nie tylko uproszczeniem, ale także dużym niedopatrzeniem, a nawet może wprowadzać czytelnika w błąd. Na końcu pracy doktorskiej Autor zamieścił 6 krótkich wniosków.

Podsumowując, wyniki badań i ich dyskusja są przedstawione zgodnie ze standardami przyjętymi w dyscyplinie naukowej inżynieria materiałowa, są cenne i w przyszłości mogą ułatwić dobór rodzaju azotowania oraz jego parametrów do konkretnych zastosowań.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej zaliczam:

- ustalenie wpływu rodzaju azotowania na mikrostrukturę i skład fazowy warstwy powierzchniowej,
- ustalenie wpływu temperatury azotowania na mikrostrukturę i skład fazowy warstwy powierzchniowej.

Natomiast czytelnik ma pewien niedosyt wynikający z ciekawości naukowej dotyczącej wpływu mikrostruktury warstw azotowanych uzyskanych po różnych obróbkach na wybrane właściwości, zwłaszcza te istotne dla konkretnych zastosowań w inżynierii biomedycznej, w które „celuje” Autor. Zgodnie z klasycznym podejściem inżynierii materiałowej wytwarzanie-mikrostruktura-właściwości, brakuje tych ostatnich, chociażby podstawowych, takich jak twardość, moduł Younga, czy naprężenia własne.

Podczas czytania rozprawy doktorskiej nasunęły mi się także inne dodatkowe uwagi i pytania, najważniejsze z nich przedstawiam poniżej.

## Uwagi

- Rozwój dwufazowych  $\alpha+\beta$  stopów tytanu nie zawierających V do zastosowań w inżynierii biomedycznej to tylko jedna z wielu różnych możliwości poprawy właściwości biologicznych stopów tytanu. Pod koniec XX wieku zostały opracowane liczne stopy tytanu  $\beta$  i metastabilne  $\beta$  do zastosowań na implanty kostne o większej biozgodności i mniejszym module Younga, bardziej zbliżonym do tkanki kostnej, od stopów dwufazowych. Pisząc o stopach tytanu do zastosowań w inżynierii biomedycznej trudno o nich nie wspomnieć. W pracy doktorskiej brak jest informacji o stopach  $\beta$  poza jednym wspomnieniem stopu zbliżonego do  $\beta$  Ti-13Nb-13Zr (na str. 8), bez podawania żadnych informacji.
- Ponadto „nadużyciem” jest nazywanie stopu Ti-6Al-7Nb stopem nowym ponieważ został on opracowany w latach 80 XX wieku.
- Na dyfraktogramach elektronowych (rys. 7,2b,c; 7,19e,f; 7,29e,f) brak jest podania skali.
- Faza  $\alpha_2$ -(Ti,Nb)<sub>3</sub>Al pojawia się dopiero w dyskusji wyników na str. 91 i we wniosku 6.
- Opis mikrostruktury stopu Ti-6Al-7Nb przedstawiony w pracy doktorskiej nie jest do końca zgodny z tym co rzeczywiście widać na rys. 2.7, np. trudno zauważyć wydłużone ziarna na rys. 2.7a, czy płytki fazy  $\alpha$  na rys. 2.7d, raczej jest ona wydzielona po granicach ziaren fazy  $\beta$ .
- Zależności grubości poszczególnych stref warstwy azotowanej od temperatury obróbki na rys. 7.31 i 7.32 powinny być przedstawione linią przerywaną, ponieważ pomiar nie był ciągły.
- Brak podania warunków przygotowania zglądów metalograficznych, oprócz ogólnej procedury na str. 41. Nie wiadomo na jakich zglądach wykonano badania mikrostruktury stopu, czy jest to przekrój poprzeczny, czy wzdłużny dostarczonego pręta?
- Firma Bibus Metals była tylko dostawcą stopu. W pracy brak jest pełnych informacji o stopie – gdzie został wyprodukowany, jaka była jego obróbka i podstawowe charakterystyki mechaniczne.

## Pytania o charakterze dyskusyjnym

1. Charakterystyka mikrostruktury powłok została wykonana systematycznie i starannie. Natomiast do mikroanalizy składu chemicznego pierwiastków lekkich, takich jak azot, właściwszą metodą od EDS jest spektroskopia strat energii elektronów przechodzących przez próbkę i nie ulegających ugięciu (EELS). Takie badania z pewnością uzupełniłyby

i wzbogaciłyby opis mikrostruktury warstwy azotowanej oraz umożliwiłyby jednoznaczne oznaczenie grubości poszczególnych stref warstwy azotowanej, a także całkowitej jej grubości. Nasuwa się pytanie dlaczego taka analiza nie została przedstawiona w pracy, skoro nawet sam Doktorant wspomina na str. 27, że mikroanaliza EDS jest utrudniona ponieważ linia widmowa N-K $\alpha$  pokrywa się z linią widmową Ti-L $\alpha$ ?

2. W pracy doktorskiej zabrakło informacji na jakie konkretne zastosowania w inżynierii biomedycznej możliwe jest stosowanie azotowanego stopu Ti-6Al-7Nb?
3. Autor podaje, że do azotowania wybrano względnie niski zakres temperatur od 830°C do 620°C oraz krótki czas ekspozycji 6 godzin, tak aby proces wytworzenia warstw ochronnych nie obniżył dużej wytrzymałości rdzenia. Natomiast w pracy brak jest wyników właściwości mechanicznych stopu przed i po obróbce. Czy zastosowana obróbka zmieniła właściwości mechaniczne podłoża, czy też nie?
4. Wiele z faz z układu Ti-N i Ti-Al-N ma bardzo zbliżone parametry struktury krystalicznej. Jakie fazy były rozpatrywane podczas wskaźnikowania dyfraktogramów elektronowych? Czy rozpatrywano fazy z układu Ti-Al-N?

### 3. Opinia końcowa

Przedstawione w recenzji uwagi o charakterze dyskusyjnym nie wpływają na moją wysoką ocenę rozprawy doktorskiej. Uważam, że wyniki w niej zawarte mają dużą wartość naukową i mogą zostać w przyszłości wykorzystane do optymalizacji warunków azotowania stopów tytanu. Doktorant rozwiązał problem badawczy postulowany w pracy wykazując się przy tym umiejętnością realizowania badań naukowych i charakterystyki mikrostruktury przy użyciu komplementarnych metod badawczych. Doktorant wykazał, że zastosowane w pracy warunki azotowania gazowego i jarzeniowego na potencjale katody powodują wytworzenie cienkiej warstwy zbudowanej z trzech stref  $\delta$ -TiN/ $\alpha'$ -Ti martenzyt/ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, natomiast wzrost strefy TiN następuje zarówno na powierzchni swobodnej, jak też w kierunku rdzenia. Ponadto wykazał, że azotowanie na potencjale plazmy prowadzi do wytworzenia analogicznej sekwencji stref, ale wzrost strefy TiN następuje wyłącznie na powierzchni i jest kontrolowany strumieniem jonów tytanu z rozpylanej klatki katodowej. Doktorant znacząco poszerzył wiedzę z zakresu wpływu rodzaju i warunków azotowania ma mikrostrukturę i skład fazowy stopu tytanu Ti-6Al-7Nb. W mojej opinii praca doktorska Pana mgr inż. Krzysztofa Szymkiewicza pt. „Effect of plasma and gas nitriding on microstructure of Ti-6Al-7Nb alloy” jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego i spełnia wymagania Ustawy



o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) stawiane rozprawom doktorskim. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk o dopuszczenie Pana mgr inż. Krzysztofa Szymkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Tomasz Moskalewicz