



Prof. dr hab. inż. Jolanta Baranowska

Szczecin, 08.05.2021

Katedra Technologii Materiałowych

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr. inż. Krzysztofa Szymkiewicza
pod tytułem:

„Effect of plasma and gas nitriding on microstructure of Ti-6Al-7Nb alloy”

Podstawa wykonania recenzji

1. Pismo Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk pani dr hab. Joanny Wojewoda-Budka prof. PAN o numerze identyfikacyjnym IMIM/DP/86/2020 z dnia 18 marca 2021 r. informującej o powierzeniu mi recenzji ww. pracy przez Radę Naukową IMIM uchwałą z dnia 8 marca 2021.
2. Wymagania zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U.2003 nr 65 poz. 595).

Ogólna charakterystyka tematyki badawczej

Praca doktorska mgr. inż. Krzysztofa Szymkiewicza dotyczy badań mikrostrukturalnych warstw azotowanych na stopie tytanu Ti-6Al-7Nb wytworzonych metodą gazową i plazmową z przeznaczeniem do obróbki wyrobów medycznych. Stopy tytanu są jednymi z najszerzej wykorzystywanych materiałów metalowych na wyroby medyczne takie jak np. implanty. Pojawiają się coraz to nowe stopy mające na celu modyfikację negatywnych skutków związanych z stosowaniem materiałów metalicznych, głównie z przechodzeniem składników tych stopów do organizmów biologicznych, zwłaszcza tych o np. kancerogennym oddziaływaniu. Ten aspekt adresowany jest w pracy doktorskiej, która z jednej strony skupia się na stopie bezwanadowym, a z drugiej poprzez obróbkę powierzchniową szuka możliwości ograniczenia przechodzenia do organizmu szkodliwego aluminium. Tym samym praca wpisuje się w nowoczesne trendy rozwojowe w obszarze materiałów do zastosowań medycznych. Dlatego podjętą tematykę należy ocenić jako aktualną i ważną zarówno z badawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia.



Charakterystyka rozprawy i zawartości naukowej

Praca podzielona jest na dziewięć rozdziałów i zawiera zestawienie literatury, rysunków i tablic oraz uzupełniona jest o streszczenie polskie i angielskie. Cała dysertacja napisana jest w języku angielskim i liczy łącznie 109 stron.

W rozdziale pierwszym, stanowiącym wstęp do całej pracy, Doktorant przedstawia ogólne uzasadnienie podjętej tematyki badawczej, skupiając się na dwóch aspektach związanych ze stopem tytanu oraz technologiach azotowania stosowanych w badaniach. Te dwa zagadnienia są później szczegółowo rozwijane w kolejnych dwóch rozdziałach.

Rozdział drugi przedstawia stan wiedzy związanej ze stopami tytanu stosowanymi w wyrobach medycznych skupiając się na takich zagadnieniach jak skład chemiczny stosowanych stopów i jego znaczenie z punktu widzenia zastosowań na implanty oraz na możliwości kształtowania mikrostruktury tych stopów na drodze obróbki cieplnej i mechanicznej. Tematyka jest dobrze opisana, najważniejsze zagadnienia z tego zakresu są zidentyfikowane i poparte właściwe dobranym materiałem bibliograficznym.

Rozdział trzeci prezentuje stan wiedzy z zakresu obróbki powierzchniowej stopów tytanu. Omówione są zagadnienia mikrostrukturalne związane z wytwarzaniem powłok metodami CVD i PVD oraz warstw dyfuzyjnych na drodze azotowania. Nie do końca jest jasne jaki jest cel tego rozdziału. Po lekturze odnosi się wrażenie, że Autor nie do końca przemyślał koncepcję prezentacji stanu wiedzy z zakresu obróbki powierzchniowej stopów tytanu. Część opisu dotycząca metod CVD i PVD jest raczej pobieżna. Nie podjęto próby szerszej, krytycznej analizy występujących w literaturze przykładów tego typu obróbek czy choćby podsumowania z punktu widzenia celu prowadzonych badań – czyli poprawy biologicznego oddziaływania stopów tytanu z organizmami żywymi. Równie dobrze ten fragment analizy stanu zagadnienia mógłby zostać w pracy pominięty. W drugiej części tego rozdziału Autor skupia się na obróbce dyfuzyjnej – azotowaniu, przedstawiając stan wiedzy z tego zakresu. Niestety jest on ograniczony tylko do technologii stosowanych w pracy. Nie poruszono np. zagadnień związanych z plazmową obróbką pulsacyjną, która również jest stosowana do azotowania stopów tytanu, co powoduje, że w tej części rozdział jest dość jednostronny. W dalszej części opisu Autor skupia się na mikrostrukturze warstw azotowanych stopów tytanu identyfikując istniejące w literaturze modele wzrostu warstw, oraz wskazuje na znaczenie świadomego kształtowania budowy warstwy azotowanej z punktu widzenia zastosowań medycznych i ta część jest istotna merytorycznie z punktu widzenia tematyki ocenianej pracy doktorskiej.

Rozdział czwarty stanowiący podsumowanie przeglądu literatury, tak na prawdę stanowi podsumowanie, ale części dotyczącej azotowania, a właściwie wiedzy na temat mikrostruktury po azotowaniu stopów tytanu. Autor poprawnie zidentyfikował i wykazał potrzebę działań naukowych w obszarze badania warstw azotowanych na stopie tytanu Ti-6Al-7Nb. Jednakże, w moim odczuciu zabrakło tam szerszego podsumowania części opisującej stan wiedzy, z uzasadnieniem dlaczego akurat takie, a nie inne technologie azotowania stanowią przedmiot badań oraz przedstawiania naukowych przesłanek stojących u podstaw postawionej tezy.

W rozdziale piątym przedstawiono tezę pracy i główny cel badań. Teza zakłada że azotowanie plazmowe w potencjale katody jest najbardziej efektywne z punktu widzenia wytworzenia ochronnej warstewki TiN na stopie Ti-6Al-7Nb przy obróbce niskotemperaturowej w porównaniu do azotowania gazowego i plazmowego z aktywnym ekranem. Generalnie teza jest sformułowana poprawnie, choć jak już wspomniano wcześniej argumentacja co do jej podstaw nie została w pełni doprecyzowana. Jako podstawowy cel pracy Doktorant postawił badania mikrostruktury i budowy fazowej azotowanego stopu tytanu Ti-6Al-7Nb.

Rozdział szósty przedstawia metodykę badań oraz plan badań. Metodyka została dobrana poprawnie w stosunku do założonego celu pracy. Niestety opis prowadzonych prac eksperymentalnych jak i realizacji badań materiałowych w wielu miejscach jest bardzo ogólnikowy z pominięciem istotnych szczegółów technicznych. I tak:

- a) Informacje na temat grzania próbek podczas procesu azotowania są dość niejasne i czasami mylące. W opisie stanowiska do azotowania gazowego, zabrakło informacji o sposobie grzania próbek i dokładności kontroli temperatury w strefie grzania. W odniesieniu do obróbki plazmowej w opisie eksperymentu autor podaje, że temperatura próbek była utrzymywana przez dostosowanie gęstości prądu. Natomiast na str. 92, Autor nagle informuje, że próbki były grzane od strony uchwytu do wymaganej temperatury.
- b) Z opisu nie wynika jak mierzono czas procesu. Czy 6 h to był czas przetrzymywania w temperaturze procesu czy całego procesu? Zazwyczaj dobrym rozwiązaniem w przypadku opisu procesów technologicznych jest przedstawienie schematu realizacji procesu z zaznaczeniem wszystkich stosowanych odcinków czasowych i uzyskiwanej w nich temperatury czy stosowanych szybkości grzania.
- c) Dlaczego w przypadku active screen zastosowano inną atmosferę?
- d) W opisie metodyki badań zabrakło opisu sposobu przeprowadzenia obróbki cieplnej na próbkach referencyjnych, która wskazana jest w planie badań na rys. 6.7. W rozdziale 7.2.1 pojawia się wprawdzie informacja o czasie i temperaturze wygrzewania, ale brakuje informacji co do szybkości grzania i chłodzenia. Na ile były one skorelowane z przebiegiem obróbek powierzchniowych?
- e) Opis preparatyki próbek do mikroskopii świetlnej jest bardzo lakoniczny. Jakie stosowano frakcje przy polerowaniu zglądu i jaką mieszaninę użyto do trawienia (proporcja, stężenie, temperatura etc.). Jak próbki inkludowano i w czym? Czy stosowano jakieś techniki zabezpieczania powierzchni przed przygotowaniem zglądów?
- f) Zgodnie z informacją podaną w opisie, grubość zmierzono metodą mikroskopii optycznej. W jaki sposób to było zrobione? Ile pomiarów? Jakaś statystyka?
- g) Nie wiadomo, dlaczego nie zaplanowano i nie przeprowadzono badań chropowatości (AFM) na próbkach referencyjnych. Bez tego te badania nie mają większej wartości badawczej. Ponadto nie jest również jasne dlaczego ograniczono te badania tylko do próbek azotowanych plazmowo w potencjale katody? W oparciu o jakie kryteria dobrano pole skanowania do wyznaczenia chropowatości metodą AFM?

W rozdziale siódmym Doktorant przedstawił wyniki badań. W kolejnych podrozdziałach omówione zostały takie zagadnienia jak mikrostruktura i budowa fazowa materiału wyjściowego oraz mikrostruktura materiału po obróbce cieplnej stanowiących materiał referencyjnych do późniejszych badań próbek po obróbce cieplno-chemicznej. W sposób zwięzły pokazano główne cechy mikrostrukturalne tych próbek. Kolejne podrozdziały zawierają wyniki badań warstw azotowanych pochodzących z różnych procesów obróbki dyfuzyjnej. W każdym z podrozdziałów omówiono ogólny wygląd próbek po procesie, ich mikrostrukturę i budowę fazową. Badania mikrostrukturalne wykonano przy różnych powiększeniach na mikroskopie optycznym, skaningowym oraz transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Budowę fazową oceniono przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej oraz dyfrakcji elektronowej. Dodatkowo przeprowadzono analizę składu chemicznego w obszarze przypowierzchniowym warstwy azotowanej, wyznaczając liniowy rozkład stężeń takich pierwiastków jak Ti, Al i Nb. Zachowanie tego samego schematu prezentacji wyników było bardzo dobrym podejściem, umożliwiającym proste i przejrzyste porównanie wyników uzyskanych dla warstw pochodzących z różnych procesów. Zaprezentowane wyniki szczegółowo dokumentują mikrostrukturę

otrzymanych warstw, zwłaszcza te dotyczące transmisyjnej mikroskopii elektronowej, stanowiąc silną stronę całej pracy doktorskiej. Jednakże pewne opisy i analizy wymagają doprecyzowania:

- a) Autor analizuje zmiany mikrostrukturalne w objętości próbek spowodowane temperaturą. W tym celu słusznie porównuje próbki wyjściowe, obrabiane cieplnie i cieplno-chemiczne. Jednakże prezentowane rozważania nie są poparte pełnymi pomiarami ilościowymi i bazują na subiektywnej ocenie zaprezentowanych mikrostruktur. Jest to tym trudniejsze, że np. mikrostruktury pokazane na rys. 7.8 są raczej nie najwyższej jakości. Ponadto mikrostruktury dla warstw azotowanych prezentowane są przy innym powiększeniu, niż te dla materiału referencyjnego.
- b) Przy analizie mikrostruktury i składu chemicznego warstwy azotowanej, Autor wprowadził przejrzysty sposób oznaczania zidentyfikowanych stref (L1, L2 i L3). Nie jest jasne dlaczego nie skorzystał z tych oznaczeń przy opisie identyfikacji fazowej w poszczególnych obszarach warstw azotowanych omawianych w rozdziałach 7.3.2 i 7.4.3. Zamiast tego wprowadził serie dodatkowych pojęć typu: „*outer sub-layer*”, „*compound layers*”, „*middle part of the coatings*”, „*diffusive zone*”, które nie pozwalają w prosty sposób powiązać tych wyników z wcześniejszą analizą składu chemicznego.
- c) Przy analizie składu chemicznego na przekroju próbki azotowanej gazowo w temperaturze 830°C uzyskano bardzo niski poziom zliczeń impulsów (wyraźnie odbiegający od pozostałych próbek) i co ważniejsze obserwuje się wyraźny spadek zawartości tytanu w głąb materiału obrabianego – przeciwnie niż to ma miejsce w innych próbkach. Czy Autor ma jakąś koncepcję wyjaśnienia tego zjawiska?
- d) Na powierzchni próbek azotowanych plazmowo w potencjale katody w temperaturze 620°C i 680°C otrzymano na powierzchni pierścienie barwne sugerujące zmienną grubość warstwy lub inny jej skład. Wskazują one na nierównomierny, choć charakterystyczny dla tego typu procesów, rozkład plazmy na powierzchni próbek. Czy zrobiono badania porównawcze na przekroju całej próbki celem porównania budowy fazowej i grubości otrzymanych warstw? Dotyczy to również pozostałych dwóch temperatur, gdzie obserwowano pojawienie się przy krawędzi próbek pierścieni o odmiennej barwie.
- e) Mikrostruktura próbek azotowanych w potencjale katody bardzo wyraźnie odbiega od pozostałych próbek i materiału referencyjnego. Autor sugeruje, że jest to wynikiem powierzchniowego zwiększenia temperatury w efekcie bombardowania jonami azotu. Jak wyglądała mikrostruktura w większej odległości od powierzchni? Czy rzeczywiście zmiany miały tylko charakter przypowierzchniowy?
- f) Jak już wspomniano wcześniej w pracy jedyną serią próbek, dla której wyznaczono chropowatość powierzchni była ta, azotowana plazmowo w potencjale katody. Z czego wynikało takie selektywne badanie oraz czym się kierował Doktorant dobierając różne pola skanowania metoda AFM? Zalecenia dla pomiaru chropowatości precyzuje PN-ISO 4288:1998 i odcinek pomiarowy zależy od chropowatości. Przedstawione w pracy pomiary nie korespondują z tymi zaleceniami. Tak na prawdę nie wiadomo po co zrobiono te pomiary? Co z nich miało wynikać? Zwłaszcza, że nie są odniesione do chropowatości wyjściowej ani do tej uzyskiwanej w technologiach konkurencyjnych.
- g) Pewną wątpliwość budzi informacja zawarta na stronie 50, dotycząca artefaktów zaznaczonych na rys 7.5 c i d, wynikających zdaniem autora, z procesu przygotowania próbek. Jest to dość lakoniczne przedstawione. Nie jest jasne skąd wynika przypuszczenie, że jest to efekt preparatyki i dlaczego tych artefaktów nie ma na zdjęciach a i b?

Dyskusja wyników zawarta jest w Rozdziale ósmym. Szczegółowej analizie podano wyniki badań w zakresie budowy fazowej, grubości warstw ze szczególnym uwzględnieniem obszaru bez aluminium

oraz aspekty związane ze zmianami powierzchniowymi i mikrostrukturalnymi w objętości próbek. Wyniki dotyczące badań mikrostruktury warstwy azotowanej i grubości poszczególnych stref pozwoliły na zaproponowanie modelu formowania warstwy azotowanej stopu tytanu Ti-6Al-7Nb, odmiennego do tego dla stopu zawierającego wanad oraz na potwierdzenie postawionej tezy. Ta część stanowi najważniejsze osiągnięcie pracy z naukowego punktu widzenia. Jednakże przy tej okazji być może należałoby postawić pytanie dlaczego zastąpienie wanadu niobem mogłoby wpłynąć na obserwowane różnice mikrostrukturalne?

Uwagi krytyczne w tym rozdziale dotyczą ponownie oceny rozwinięcia powierzchni oraz porównania mikrostruktur w objętości próbek:

- a) dyskusja o chropowatości powierzchni powinna być poparta skwantyfikowanymi pomiarami. Ponadto dyskusyjna jest kwestia czy chropowatość zależy od temperatury procesu. Należałoby się zastanowić czy nie ma na to wpływu gęstość mocy, która szczególnie może być istotna w przypadku procesów plazmowych z bezpośrednim wyładowaniem na powierzchni próbek.
- b) Dyskusja zmian wielkości ziarna powinna być poparta bardziej usystematyzowanymi i skwantyfikowanymi pomiarami. W pracy zabrakło porównania ilościowego.

W Rozdziale dziewiątym Doktorant zawarł wnioski z prowadzonej pracy. Jest ich sześć i dotyczą obserwowanych zmian mikrostrukturalnych w badanych warstwach, są one sformułowane poprawnie i poparte uzyskanymi wynikami. Jednak w tej części zabrakło mi wniosku dotyczącego osiągnięcia celu pracy i potwierdzającego tezę pracy.

Charakterystyka strony redakcyjnej rozprawy

Praca napisana jest w sposób poprawny, jasnym i zrozumiałym językiem. Organizacja pracy i podział na rozdziały jest właściwy. Główne uwagi natury redakcyjnej dotyczą małej konsekwencji w posługiwaniu się terminologią techniczną przyjętą przez Doktoranta. Dotyczy to zwłaszcza przyjętego na początku pracy pojęcia „*nitriding affected zone*”, które następnie podlega licznym przemianom pojawiając się np. jako „*surface affected zone*” (s. 30), czy „*near-surface affected zone*” (wniosek 1) czy po prostu jako „*coating*” (s.22) .

Można się również dopatrzeć drobnych błędów redakcyjnych takich jak:

- niespójność w opisie (s. 26) i rysunku 3.11. W tekście raz jest mowa o fazie δ Ti₂N, a raz δ TiN. Podobnie na stronie 29: na dole tekstu – δ Ti₂N, a na stronie 31 tym razem δ Ti₂N,
- strona 50 (pierwszy akapit) – Autor chyba miał na myśli rys. 7.1, a nie 7.5, gdy mówił o wyjściowej strukturze?
- strona 18 – rys. 3.1. Nie jest jasne na czym polega wyobrażony na rysunku proces. Zabrakło próby zilustrowania rzeczywistego schematu procesu CVD. Ten schemat niczego nie obrazuje.

Literatura jest właściwie dobrana i dobrze ilustruje omawiane zagadnienia. Ponad połowę stanowią odnośniki do literatury z ostatnich 10 lat, w tym tylko jednej Doktoranta, co budzi pewien niedosyt. Natomiast opisy pozycji literaturowych często są niekompletne:

- a) brak stron czasopism – 4, 8, 27, 28, 32, 72,
- b) tylko początkowa strona – 42, 50, 54, 71, 75, 85

Ponadto w przypadku cytowań pozycji książkowych dobrą praktyką jest podawanie także zakresów stron z cytowaną treścią.

Podsumowanie

Mgr inż. Krzysztof Szymkiewicz w swojej pracy zmierzył się z interesującym i ważnym z praktycznego punktu widzenia zagadaniem. Zaproponował racjonalny i generalnie nie budzący zastrzeżeń plan pracy (poparty w większości właściwą metodyką badawczą), który był konsekwentnie realizowany wskazując na dobry warsztat naukowy Doktoranta. Do najważniejszych osiągnięć badawczych należy określenie modelu formowania mikrostruktury warstw azotowanych stopu tytanu Ti-6Al-7Nb i wykazanie jego odmienności w stosunku do stopów z wanadem oraz wykazanie szczególnej efektywności obróbki plazmowej prowadzonej w potencjale katody w formowaniu przy powierzchni ochronnej warstwy bez aluminium. Pewne zastrzeżenie budzi niewystarczająca w wielu przypadkach szczegółowość opisu stosowanej metodyki oraz brak większej docieklivości w analizie uzyskiwanych wyników badań. Autor mocno skupiony był na celu pracy, ograniczając się do wybranych zagadnień i szukania argumentów potwierdzających postawioną tezę. Spowodowało to pewne spłylenie zagadnienia i nie pozwoliło na wykorzystanie w pełni naukowego potencjału tematyki. Zrozumiałe jest jednak, że nie wszystko można zbadać ze względu na ograniczony czas i dyscyplina w prowadzeniu badań jest jak najbardziej cechą pozytywną. Niemniej jednak zostawia to pewien niedosyt. Pomimo pewnych uwag krytycznych praca ma wyraźny charakter poznawczy w obszarze dotyczącym formowania mikrostruktury warstw azotowanych różnymi metodami. Dużą wartość dodaną stanowi zastosowanie spójnych badań mikrostrukturalnych do próbek azotowanych z różny procesów, co pozwala na ich obiektywne porównanie. Na podkreślenie zasługuje również wysoka jakość badań mikrostruktury zwłaszcza z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Pomimo wszystkich przytoczonych uwag recenzowaną pracę doktorską oceniam pozytywnie. Postawiony przez doktoranta cel pracy został osiągnięty, a teza udowodniona. Doktorant wykazał się dobrą znajomością tematyki badawczej z obszaru dyscypliny inżynieria materiałowa, umiejętnością prowadzenia pracy eksperymentalnej oraz analizy wyników i wnioskowania.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim zawartym w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) wraz z późniejszymi zmianami i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Krzysztofa Szymkiewicza do publicznej obrony pracy doktorskiej przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie.

Jolanta Baranowska