

Kraków, 4 V 2021 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Damiana Kality pt. "**Microstructure, mechanical properties and superplasticity in Ti-Nb-X alloys manufactured by powder metallurgy**"

### 1. Wstęp

Recenzowana praca pt. "Microstructure, mechanical properties and superplasticity in Ti-Nb-X alloys manufactured by powder metallurgy" napisana jest w języku angielskim. Osobiście nie jestem zwolennikiem pisania prac doktorskich w języku angielskim, gdyż nie sprzyja to wdrażaniu terminów naukowych i technicznych do języka polskiego i ich rozpowszechnianiu. Nie uważam jednak, żeby wybrany język miał jakikolwiek wpływ na wartość merytoryczną rozprawy. Jednak moim zdaniem Doktorant powinien był dołączyć do pracy bardziej obszerne streszczenie w języku polskim.

Tematyka pracy jest oryginalna i wpisuje się w światowe trendy rozwojowe inżynierii materiałowej. Z jednej strony dotyczy nowoczesnych i przyszłościowych materiałów, jakimi są stopy na bazie tytanu, a z drugiej strony wykorzystuje, również przyszłościowe, metody wytwarzania tych stopów, do których zalicza się metody proszkowe (mechaniczna synteza) oraz technologię LENS (*ang. Laser Engineered Net Shaping*), która jest rozwinięciem szybko rozwijających się laserowych technik przyrostowych. W przeciwieństwie do klasycznych technik ubytkowych, element tworzony jest poprzez nakładanie kolejnych warstw materiału. Technologie przyrostowe uważane są obecnie za jedną z najbardziej perspektywicznych metod wytwarzania o olbrzymim potencjale zastosowań w wielu gałęziach przemysłu. Do niedawna metody te traktowane jako swego rodzaju naukowa "ekstrawagancja" kojarzona głównie z materiałami polimerowymi, obecnie wdrażane są jako regularna technologia produkcji w przemyśle lotniczym i samochodowym w najbardziej rozwiniętych krajach świata. Natomiast technika mechanicznej syntezy, chociaż znana od lat 60. XX wieku, jest wciąż rozwijana i stosowana do nowoczesnych stopów, do których zaliczyć można stopy wytworzone w ramach recenzowanej pracy. Stopy Ti-Nb-X (X oznacza Mo lub Ta) należą do zaawansowanej grupy materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych. Wykazują efekt supersprężystości oraz wysoką odporność korozyjną, co stwarza potencjalne szerokie możliwości zastosowań, np. w medycynie na implanty. Zarówno metody proszkowe jak i przyrostowe oferują szerokie możliwości otrzymywania elementów o skomplikowanych kształtach, których otrzymanie za pomocą konwencjonalnych technik, takich jak odlewanie,

przeróbka plastyczna i późniejsza obróbka ubytkowa byłoby trudne lub nawet niemożliwe.

Należy więc uznać, że rozprawa mgr. Damiana Kality dotyczy bardzo aktualnej i ważnej tematyki, a jednocześnie trudnej ze względu na prochłonność związaną z samym wytwarzaniem materiałów, jak i późniejszą ich charakterystyką za pomocą najnowocześniejszych metod badawczych. Z całą pewnością rozprawa reprezentuje nowoczesne podejście do inżynierii materiałowej obejmując relację pomiędzy materiałem, procesem (mechaniczna synteza, metody przyrostowe), mikrostrukturą i końcowymi własnościami, co w języku angielskim określa się jako *material- processing- structure- properties relationship*. Uważam, że praca przedstawia ciekawe wyniki o znaczeniu zarówno podstawowym jak i aplikacyjnym oraz obrazuje własny, twórczy, wkład Autora do poszerzenia wiedzy dotyczącej wytwarzania i własności stopów na bazie tytanu. Podejście Doktoranta do rozwiązania postawionego w pracy celu uważam za trafne i merytorycznie poprawne. Uwagę zwraca również dobre opanowanie przez Doktoranta rutynowych (i nie tylko rutynowych) technik badawczych stosowanych w szeroko rozumianej inżynierii materiałowej, co będzie stanowić solidną podstawę do rozwijania nowych zainteresowań badawczych już po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych.

Głównym celem pracy było opracowanie technologii wytwarzania stopów Ti-Nb-X (X=Mo, Ta) za pomocą różnych metod proszkowych, tj. klasycznej metalurgii proszków oraz technologii druku 3D, wykazujących optymalną kombinację wytrzymałości, plastyczności i superplastyczności.

Przy redakcji pracy, Autora przyjął tradycyjny układ, tzn. podzielił pracę na część "teoretyczną", dotyczącą literaturowego przeglądu literatury obrazującej aktualny tzw. stan zagadnienia oraz doświadczalną, prezentującą wyniki badań oraz dyskusję wraz z końcowymi wnioskami. Na uwagę zasługuje znaczne rozbudowanie części eksperymentalnej. W tej części Doktorant wydzielił rozdziały poświęcone charakterystyce stosowanych materiałów i metod ich wytwarzania (rozdział 4), przedstawił wyniki badań z podziałem na rodzaj stosowanej metody wytwarzania (metoda proszkowa – rozdział 5.1, metoda przyrostowa – rozdział 5.2), natomiast dyskusję wyników i końcowe wnioski przedstawił odpowiednio w rozdziałach 6. i 7. Łącznikiem pomiędzy częścią przeglądową i badawczą jest rozdział "Aim of the research" ujmujący zwięźle cel pracy wynikający logicznie z analizy obecnego stanu wiedzy zawartego w części literaturowej. Taki tradycyjny układ jest zaletą tej pracy, gdyż przyczynia się do większej przejrzystości prezentowanych wyników. Objętość pracy jest bardzo duża i znacznie przekracza średnie objętości rozpraw doktorskich. Zważywszy, że napisana jest z pojedynczym odstępem linii, objętościowo odpowiada wielu znanym mi monografiom habilitacyjnym

## **2. Omówienie i ocena części "teoretycznej"**

Przegląd literatury obejmuje niewiele ponad jedną czwartą całej objętości rozprawy (ok. 30 stron wraz z ilustracjami). Z uwagi na obszerność poruszanych zagadnień obejmujących charakterystykę stopów tytanu z uwzględnieniem przemian fazowych oraz wpływu dodatków stopowych na te przemiany i ogólnie własności tych stopów, a także charakterystykę metod wytwarzania wykorzystanych w pracy, objętość tego rozdziału wydaje mi się zbyt ograniczona na wnikliwe przedstawienie, choćby skrótowo, tzw. stanu zagadnienia dotyczącego aż tylu różnych wątków. Doktorant stanął przed bardzo trudnym zadaniem, ponieważ przedstawianie złożonych zagadnień w skondensowanej formie niesie ze sobą

ryzyko pomijania zagadnień ważnych i uwypuklania mniej ważnych. Zdaję sobie sprawę, że wobec tak obszernego materiału eksperymentalnego, poszerzanie części poświęconej przeglądowi literatury mogłoby zwiększyć objętość rozprawy do rozmiarów trudnych do zaakceptowania. Muszę jednak przyznać, że Doktorant opierał się na solidnej i obszernej bibliografii pochodzącej już z XXI wieku i w dużym stopniu z ostatniego dziesięciolecia. Do części literaturowej odnosi się 160 cytowanych prac z ogólnej liczby 204. Można więc z całą pewnością stwierdzić, że Doktorant w sensie dosłownym przedstawił bieżący "stan zagadnienia".

Wobec mocno skrótowego opisu stopów tytanu Autor skoncentrował się na opisie zjawisk pamięci kształtu i supersprężystości oraz na przemianach fazowych metastabilnej fazy  $\beta$  w fazy bardziej stabilne. Takie zawężenie uważam za słuszne, gdyż odnosi się bezpośrednio do wytwarzanych i badanych stopów. Nie wiem tylko, z jakiego powodu Doktorant pominął przemianę masywną fazy  $\beta$  w heksagonalną fazę  $\alpha_m$  o strukturze heksagonalnej, która ma miejsce przy małych zawartościach dodatków stopowych? Natomiast bardzo dobrze została opisana przemiana fazy  $\beta$  w fazę  $\omega$  poparta ilustracjami zaczerpniętymi z literatury. Podobnie opis wpływu atomów międzywęzłowych (O, N) na zjawisko supersprężystości w stopach Ti-Nb uważam za mocną stronę przeglądu literatury.

W rozdziale 2.4 Doktorant zwięźle scharakteryzował metody wytwarzania, które zastosował podczas realizacji swoich badań. Opis jest skrótowy, ale wystarczający do zrozumienia przez czytelnika, który nie zajmuje się na codzień metodami wytwarzania. Autor opisał więc metodę mechanicznego wytwarzania stopów (mechanical alloying) oraz scharakteryzował podstawowe metody konsolidacji proszków po procesie mechanicznej syntezy. Dobrym pomysłem było poświęcenie osobnego podrozdziału (podrozdział 2.4.2) własnościom stopów opartych o układ Ti-Nb wytwarzanych metodami proszkowymi, gdyż wiąże się on bezpośrednio z częścią eksperymentalną rozprawy. Podrozdział 2.4.3 Autor poświęcił metodom przyrostowym, które też zostały wykorzystane przez Doktoranta w badaniach. Podobnie jak przy metodach proszkowych, osobny podrozdział (2.4.4) Autor poświęcił wykorzystaniu metod przyrostowych do wytwarzania stopów Ti-Nb, co doskonale nawiązywało do badań własnych Doktoranta i pozwalało na sformułowanie celu badań na tle badań opisanych w literaturze przedmiotu.

Do części teoretycznej pracy mam niewiele uwag poza już wymienionymi. Mam kilka uwag dotyczących języka, ale nie czuję się w pełni kompetentny do ich szczegółowego omawiania. Razi mnie jednak używanie słowa "precipitations" zamiast "precipitates" – "precipitation" to zjawisko wydzielania, natomiast "precipitate" to produkt wydzielania. Ta uwaga dotyczy także części eksperymentalnej.

Inne krytyczne drobne uwagi:

- w tekście pisanim nie powinno używać się skróconych form, takich jak "what's" lecz pełne "what is" (str. 22);
- na str. 17 zamiast  $a+\beta$  powinno być  $\alpha+\beta$ ;
- nagminne stosowanie dywizu zamiast półpauzy.

Pomimo wskazanych niedopatrzeń oraz wymienionych krytycznych uwag, część poświęconą przeglądowi literatury oceniam pozytywnie – czyta się ją płynnie, a jako całość napisana jest w sposób zrozumiały, logiczny i bez wątplenia bardzo dobrze wprowadza czytelnika do lektury części badawczej.

## Omówienie i ocena części badawczej

Istotą pracy było wytworzenie stopów podwójnych Ti-Nb i potrójnych Ti-Nb-Mo/Ta o zoptymalizowanej kombinacji takich własności jak wytrzymałość, plastyczność oraz superelastyczność oraz dokonanie ich dogłębnej charakterystyki pod kątem mikrostruktury i wybranych własności mechanicznych. Doktorant wybrał, i porównał ze sobą, dwie metody wytwarzania – metodę proszkową (mechaniczna synteza) z późniejszą konsolidacją proszków poprzez spiekanie plazmowe i prasowanie na gorąco oraz nowatorską metodę laserowego formowania przyrostowego LENS. Tę ostatnią metodę Doktorant wykorzystywał w ramach współpracy z Wojskową Akademią Techniczną w Warszawie. W obu metodach Doktorant wykorzystywał komercyjne proszki czystych pierwiastków Ti, Nb, Mo i Ta. Parametry obu procesów zostały przedstawione w rozdziale 4. W tym miejscu przydałoby się jednak wyjaśnienie, dlaczego stosowane w obu metodach stosowane proszki różniły się wielkością (tabele 4.1 i 4.2).

Do charakterystyki materiałów Doktorant wykorzystał zaawansowane techniki badawcze rutynowo stosowane w inżynierii materiałowej, takie jak rentgenowska analiza fazowa (XRD), mikroskopia świetlna, elektronowa mikroskopia skaningowa, transmisyjna i skaningowo-transmisyjna (SEM, TEM i STEM) połączona z analizą składu chemicznego metodą energodispersyjną (EDS), kalorymetria różnicowa (DSC) do określenia temperatury przemiany martenzytycznej, a do badań mechanicznych wykorzystał próbę ściskania, przy czym do wyznaczenia własności supersprężystych zastosował obciążenia cykliczne. Zaznaczyć trzeba, że w przypadku SEM Doktorant wykorzystywał różne sposoby obrazowania, tj. z wykorzystaniem zarówno elektronów wtórnych jak i wstecznie rozproszonych. W obu rodzajach mikroskopii Doktorant umiejętnie wykorzystał metody dyfrakcyjne: w mikroskopii transmisyjnej była to dyfrakcja selektywna (SAED), a w mikroskopii skaningowej technika dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (Electron Backscatter diffraction – EBSD). Z technik nierutynowych, do analizy zawartości tlenu w stopach, Doktorant wykorzystał metodę fuzji w gazie obojętnym (Inert Gas Fusion – JGF). Na uwagę zasługuje także wykonanie ciekawego eksperymentu obserwacji *in-situ* rozciąganych próbek pozwalających na rejestrację zmian mikrostruktury w odkształcanej próbce w pierwszych stadiach odkształcenia.

Powiązanie metody wytwarzania (*processing*) z mikrostrukturą (*structure*) oraz z własnościami (*properties*) jest bardzo nowoczesnym podejściem do wybranego tematu. Część badawcza jest bardzo obszerna. Myślę, że pracę można było nieco skrócić rezygnując z zamieszczania wyników badań stopów trójskładnikowych. Badania te są ciekawe, ale mogłyby być opublikowane osobno bez uszczerbku dla rozprawy doktorskiej, tym bardziej, że na str 92 Autor pisze, że znalezienie optymalnych warunków wytwarzania stopów trójskładnikowych wymaga jeszcze przyszłych badań. W pracy doktorskiej nie powinno się zamieszczać wszystkiego, co się zrobiło, tylko dokonać selekcji wyników pod kątem jasno i precyzyjnie zakreślonego celu. W tym kontekście uważam, że opis eksperymentu mechanicznej syntezy z użyciem pojemnika i kul wykonanych z tlenku cyrkonu jest niepotrzebny. Ponieważ eksperyment ten dał negatywne wyniki, więc należało skwitować go jednym zdaniem i stwierdzić, że dlatego wybrano materiał w postaci węgla wolframu.

Opis wyników badań Doktorant zamieścił w rozdziale 5 liczącym aż 50 stron, a dyskusję wyników w rozdziale 6. Wyniki są opracowane bardzo starannie i zasługują na uznanie. Przedstawione mikrostruktury są bardzo wysokiej jakości, wykresy są czytelne, dyfrakcje

elektronowe są opisane w sposób profesjonalny. Dyskusja wyników zamieszczona na 15 stronach w rozdziale 6 jest bardzo dokładna i wnikliwa. Zaletą tej dyskusji jest odwoływanie się Doktoranta do licznych pozycji literaturowych. Pozwala to na umieszczenie wyników Doktoranta w szerszym kontekście i łatwiejszą ocenę tzw. wartości dodanej do ogólnej wiedzy o unikatowych materiałach wytworzonych w ramach rozprawy doktorskiej. Część wyników została już opublikowana, a część jest przygotowana do publikacji, co potwierdza element nowości w zaprezentowanych badaniach.

Głównym osiągnięciem pracy jest wytworzenie unikatowych stopów metalicznych w formie litej o dużej czystości i jednocześnie wykazanie, że do otrzymania najlepszych własności tych stopów konieczna jest jeszcze ich późniejsza obróbka cieplna prowadząca do ujednorodnienia chemicznego wytworzonych stopów. Zarówno w materiałach wytworzonych metalurgią proszków, jak i z wykorzystaniem technologii LENS, zaobserwowano nierównomierny rozkład niobu. W celu poprawy jednorodności materiałów zastosowano dodatkowe wyżarzanie w temperaturze 1250°C przez okres 24 godzin.

Innym ważnym osiągnięciem jest skuteczne zastosowanie technologii LENS i porównanie jej z konwencjonalną metalurgią proszków. Doktorant zaobserwował, że najlepsze własności supersprężyste wykazywał stop Ti-19Nb wytwarzany przyrostowo, co nie było jeszcze odnotowane w literaturze. Można się spodziewać, że technologie przyrostowe będą odgrywać coraz większą rolę i w tym kontekście praca mgr. Kality stanowi ważny kamień milowy w rozwoju tej technologii

Pomimo bardzo ciekawych wyników i bardzo dobrego ich opracowania praca zawiera pewne luki i niedoskonałości, na które chciałbym Doktorantowi zwrócić uwagę. Wymienię je w punktach.

1. Na rys. 5.9 Autor zamieścił bardzo ładne struktury przekrojów mielonych proszków wykorzystując kontrast kompozycyjny elektronów BSE. Dlaczego nie pokusił się o wykonanie analizy EDS – oczywiście próbki różniły się zawartością Nb, ale ciekawym byłoby sprawdzić jak zmienia się stężenie Nb w Ti oraz stężenie Ti w Nb przy różnej zawartości Nb w stopie i tym samym czasie mielenia.
2. Nie znalazłem informacji ile proszku otrzymywano po mechanicznej syntezie i czy proszek był przesiewany przed konsolidacją?
3. Na rysunku 5.15 (także na rys. 5.19, 5.31, 5.38 i 5.43) pokazano histogramy rozkładu wielkości ziarna w wytwarzanych stopach. W jaki sposób je uzyskano?
4. Na rys. 5.20 krzywa ściskania dla stopu Ti-26Nb wykazuje wypukłość do dołu. Jak to wytłumaczyć? Podobna sytuacja występuje na rys. 5.32.
5. Nie jest wyraźnie napisane, czy wyniki analizy chemicznej EDS zamieszczonej w Tabeli 5.6 pochodzą z SEM czy TEM. Czy był sens zajmować się dyskusją zawartości węgla, skoro sam Autor pisze, że analiza węgla za pomocą EDS jest obciążona bardzo dużym błędem. Piki od węgla występują bardzo często w próbkach badanych przez EDS, zarówno w SEM jak i TEM – ich pochodzenie może być różne.
6. Brakuje rys. 5.30c, czyli obrazu w ciemnym polu. Akurat w tym przypadku obrazy w ciemnym polu byłyby bardzo przydatne, gdyż refleksy od fazy  $\omega$  wykazują wyraźne rozciągnięcia, co zapewne związane jest z kształtem tych wydzieleni. Należało to udokumentować i odnotować fakt rozciągnięcia refleksów w tekście. Takie zjawiska bardzo często występują w stopach umacnianych wydzieleniami faz o uporządkowaniu

dalekiego zasięgu. Podobna sytuacja występuje na rys. 5.56. Tutaj też brakuje ciemnego pola, chociaż tym razem Autor komentuje kształt refleksów od fazy  $\omega$  pisząc słusznie, że jest to spowodowane zjawiskiem określanym jako *diffused scattering*. Związane to jest z kształtem wydzielen, prawdopodobnie elipsoidalnym. Należało to udokumentować obrazami w ciemnym polu.

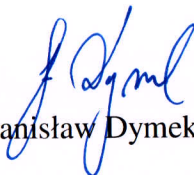
Powyższe uwagi mają oczywiście charakter marginalny z punktu widzenia celu pracy, który został osiągnięty.

### **Podsumowanie**

Podsumowując, należy stanowczo podkreślić, że zaprezentowane badania eksperymentalne przedstawiają bardzo wysoki poziom naukowy, a jakość opracowania wyników (obrazy mikrostruktur, wykresy, tabele) jest w pełni satysfakcjonująca. W badaniach tak wielu wariantów próbek Doktorant włożył sporo pracy. Główną wartością pracy jest powiązanie procesów wytwarzania materiałów z tworzoną mikrostrukturą i wynikającymi z nich własnościami. Do niewątpliwych zalet pracy należy ciekawa tematyka znajdująca się w głównym nurcie rozwoju inżynierii materiałowej, jasno postawiony i zrealizowany cel pracy oraz bogaty zestaw technik badawczych wykorzystanych przez Doktoranta. Zastosowane metody badawcze wskazują na umiejętność Doktoranta samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Pomimo poruszania trudnych zagadnień praca została napisana zrozumiałym językiem w przejrzysty sposób. Materiał ilustracyjny zamieszczony w pracy jest adekwatny do prezentowanej treści i ułatwia jej zrozumienie. Dyskusja wyników jest obszerna, a wnioski logicznie wynikają z dyskusji i przeprowadzonych badań.

Moje uwagi krytyczne są w większości szczegółowe i nie mają wpływu na wartość naukową rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Stwierdzam zatem, że opiniowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego, jakim było wytworzenie stopów z układu Ti-Nb oraz ich wnikliwa charakterystyka. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim.

Kraków, 4 V 2021 r.



Stanisław Dymek