



Katowice, 27.09.2024

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. **Anny Baran-Sadlei**

pt. „**Rozpad odkształconego plastycznie martenzytu  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) w stopie tytanu Ti-6Al-4V**”

Podstawą formalną wykonania recenzji było pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza dr hab. inż. Macieja Motyki, prof. PRZ z dnia 12.07.2024 roku.

### Ogólna charakterystyka pracy

Praca doktorska mgr inż. Anny Baran-Sadlei pt. „Rozpad odkształconego plastycznie martenzytu  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) w stopie tytanu Ti-6Al-4V” została przygotowana pod kierunkiem naukowym Pana dr hab. inż. Macieja Motyki, prof. Politechniki Rzeszowskiej oraz Pana dr inż. Witolda Chromińskiego z Politechniki Warszawskiej jako promotora pomocniczego.

Opiniowana praca doktorska napisana została w tradycyjnej formie, obowiązującej dla monografii naukowych, liczy 105 stron tekstu i można wyróżnić cztery jej podstawowe części:

- pierwszą: studium literatury wraz z podsumowaniem w postaci Analizy stanu zagadnienia prowadzącymi do określenia tezy i celu pracy (rozdz. 1-2, str. 9-34),
- drugą zawierającą opis metodyki badawczej (rozdz. 3, str. 35-42),
- trzecią obejmującą wyniki badań własnych wraz z ich analizą (rozdz. 4, str. 43-90),
- oraz czwartą przedstawiającą dyskusję wyników badań z podsumowaniem (rozdz. 5, str. 91-94), zakończoną wnioskami (rozdz. 6, str. 95-96).

Wyniki badań własnych zostały przedstawione w pracy w oparciu o 10 tabel i 65 rysunków. Bibliografia zamieszczona po części doświadczalnej (str. 97) zawiera 137 pozycji literaturowych w dobrym stopniu charakteryzujących stan wiedzy związanej z tematyką rozprawy, w tym 2 współautorstwa Doktorantki. Ponad 50% przywołanych prac powstało w okresie ostatnich 10 lat a cytowania i omówienie wyników badań opublikowanych\* w bieżącym roku świadczą o systematycznym uzupełnianiu stanu wiedzy przez Doktorantkę. Pracę kończy spis tabel i rysunków oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Oceniając cały układ pracy, uważam, że jest on właściwy i odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskim.

### **Szczegółowa ocena pracy**

Pierwszą część pracy (*Rozdział 1.1*) Doktorantka rozpoczyna co prawda od przedstawienia zagadnień fundamentalnych, wręcz „historycznych”, dotyczących przemian fazowych w tytanie i w stopach tytanu, niemniej istotnych do wprowadzenia w tematykę badawczą pracy i co ważne, w części dotyczącej przemiany martenzytycznej, której pośrednio dotyczy praca, uzupełnionych o najnowsze „osiągnięcia” w postaci modeli zarodkowania i wzrostu płytek martenzytu a także schematów możliwości jego powstawania i rozkładu w warunkach nagrzewania ciągłego (rys. 1.6-1.8). Druga część *Studium literatury* (*Rozdział 1.2*), znacznie istotniejsza w kontekście sformułowania tezy i celu pracy, dotyczy roli fazy martenzytycznej w kształtowaniu mikrostruktury dwufazowych stopów tytanu w procesach cieplno-plastycznych oraz wytwarzania przyrostowego.

### **Ocena doboru tematyki oraz celu i zakresu pracy**

Znajomość zagadnień dotyczących przemiany martenzytycznej w stopach tytanu, choć wydawać by się mogło dobrze poznanej i stanowiącej podstawę obróbki cieplnej kształtującej właściwości mechaniczne stopów tytanu od połowy ubiegłego wieku, w ostatnich latach ponownie stała się atrakcyjna za sprawą:

1. intensywnego rozwoju nowych technologii wytwarzania elementów z tytanu i stopów tytanu, znacznie bardziej efektywnych pod względem zużycia energii oraz czasu a więc, co szczególnie ważne - tańszych, a przy tym różniących się diametralnie warunkami procesu w porównaniu do powszechnie stosowanych do tej pory technologii uznawanych za konwencjonalne. Jedną z częściej badanych technik kształtowania przyrostowego jest selektywne topienie laserowe (SLM-selective laser melting). Mikrostruktura stopów otrzymanych tą technologią, ze względu na wysoki gradient temperatury oraz znacznie większą prędkość krystalizacji a także złożony cykl cieplny, na który składa się kierunkowe topienie laserowe i krzepnięcie stopionego proszku oraz wielokrotne nagrzewanie i chłodzenie przetopionych laserowo warstw, chociaż martenzytyczna ale jednak wyraźnie różniąca się od martenzytu w tytanie wytworzonym klasycznymi operacjami cieplno-plastycznymi, nie została jeszcze w pełni scharakteryzowana podobnie jak nie zostały opracowane i w pełni wyjaśnione mechanizmy jej powstawania. Znajomość warunków powstawania a przede wszystkim rozpadu fazy martenzytycznej prowadzących do uzyskania odpowiedniej mikrostruktury, zapewniającej odpowiedni poziom właściwości wytrzymałościowych i plastycznych wydają się mieć kluczowe znaczenie w znalezieniu rozwiązań problemów, które niosą ze sobą nowe technologie, a jednym z nich są zbyt niskie właściwości plastyczne, wytwarzanych tymi metodami stopów. Biorąc pod uwagę podobne (aktywowane cieplnie) mechanizmy rozpadu martenzytu w stopach tytanu wytwarzanych technologiami uznawanymi za konwencjonalne, uznaje się za zasadne prowadzenie szczegółowych badań w zakresie objętych tematyką pracy,
2. wykazania istotnej i nowej roli fazy martenzytycznej pośrednio wpływającej także na poprawę plastyczności a nawet podatności do kształtowania na zimno stopów tytanu. Wcześniej taka postać mikrostruktury uważana była za niepożądaną w zastosowaniach inżynierskich a wręcz unikaną, a obecnie jest preferowana na początkowym etapie obróbki cieplno-plastycznej jako:

sprzyjająca globularyzacji i sferoidyzacji fazy  $\alpha$  (tworzącej się jako efekt rozpadu martenzytu), wpływająca dodatkowo na ograniczenie rozrostu ziarna tej fazy i mogąca skutkować uzyskaniem w procesach odkształcania na gorąco mikrostruktury ultradrobnoziarnistej czy też w prowadzonych na ciepło procesach dużych odkształceń - jednorodnej struktury submikrokryształicznej a nawet nanokryształicznej. Przykładem wykorzystania efektów rozpadu fazy martenzytycznej w trakcie przeróbki plastycznej na gorąco stopów tytanu, do rozdrobnienia ziarna, jest również obróbka termowodorowa, gdzie martenzyt uzyskiwany jest w procesach nawodorowania.

Temat pracy, podjęty przez Doktorantkę, wpisuje się w obszar badań nad odkształcalnością dwufazowych stopów tytanu prowadzonych, na Politechnice Rzeszowskiej, przez zespół kierowany przez Promotora pracy, wykazujących m.in. że rozpad martenzytu podczas procesu odkształcania na gorąco stopów tytanu może prowadzić do rozdrobnienia ziarna, zwiększając ich podatność do odkształcania w warunkach nadplastyczności. Doktorantka słusznie zdiagnozowała, że informacje dotyczące wpływu odkształcenia plastycznego na rozkład martenzytu w stopach tytanu są jednostkowe, ograniczone do pojedynczych stopów i różnych sposobów odkształcania. Większość dotychczasowych analiz procesu rozpadu fazy martenzytycznej przeważnie uwzględniała jedynie warunki obróbki cieplnej, skupiając się tylko na określeniu wpływu temperatury i czasu odpuszczania. Brak kompleksowych opracowań dotyczących wpływu odkształcania plastycznego martenzytu na proces jego rozpadu stały się podstawą do sformułowania tematu pracy, a szczegółowa analiza stanu zagadnienia pozwoliła Doktorantce na sprecyzowanie tezy pracy, która brzmi: „**Odształcenie plastyczne - w temperaturze pokojowej i podwyższonej wpływa na mechanizm i kinetykę procesu rozkładu fazy martenzytycznej  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) w stopie Ti-6Al-4V oraz morfologię tworzących się krystalitów faz  $\alpha$  i  $\beta$** ”.

Jako główne cele pracy, umożliwiające potwierdzenie przyjętej tezy, Doktorantka wskazała: **mikrostrukturalny opis rozpadu martenzytu w dwufazowych stopach tytanu na przykładzie stopu Ti-6Al-4V oraz określenie stopnia oddziaływania oraz sposobu i temperatury odkształcenia plastycznego na kinetykę i produkty rozpadu martenzytu**. Należy podkreślić, że Doktorantka podjęła się trudnego zadania. Ustalenie szczegółów procesu rozpadu martenzytu ( $\alpha'$  ( $\alpha''$ )  $\rightarrow$   $\alpha$  +  $\beta$ ) jest traktowane jako duże wyzwanie i wymaga stosowania zaawansowanych metod badawczych a czasem również eksperymentów. Głównie ze względu na to, że fazy  $\alpha$  i  $\alpha'$  mają tę samą (heksagonalną) strukturę krystalograficzną, podobne parametry sieci a także podobną płytkową morfologię, co w dużym stopniu utrudnia ich rozróżnienie. Ponadto rozpad martenzytu jest procesem ciągłym a jego przebieg zależy od wielu parametrów, m.in.: składu chemicznego stopu, struktury krystalicznej martenzytu, morfologii martenzytu, stopnia zdefektowania martenzytu, temperatury i czasu odpuszczania czy parametrów odkształcania (stopień, szybkość), co dodatkowo utrudnia ocenę efektów procesu. Poza tym, pod względem składu chemicznego faza  $\alpha'$  wykazuje w porównaniu do fazy  $\alpha$  podwyższoną zawartość wanadu i obniżoną aluminium, co również jest charakterystyczne dla fazy  $\beta$ .

Biorąc pod uwagę, że martenzyt odgrywa ogromną rolę w kształtowaniu końcowej mikrostruktury i właściwości odkształcanych plastycznie stopów tytanu a znajomość mechanizmów jego rozkładu w warunkach procesów technologicznych stanowi istotne

zagadnienie które wymaga uzupełnienia, a także wobec wyzwań, w zakresie charakterystyki morfologii, mechanizmów powstawania i rozpadu nowych faz martenzytycznych, stawianych przez rozwijające się technologie druku 3D, **temat, cel i zakres recenzowanej pracy doktorskiej uważam za aktualny, istotny i wpisujący się w trendy współczesnej inżynierii materiałowej.**

W drugiej części pracy (*Rozdział 3. Badania własne*) Doktorantka charakteryzuje materiał do badań oraz zaproponowane warianty procesów obróbki cieplno-plastycznej, na podstawie których zamierza przedstawić różnice w mechanizmach rozpadu martenzytu, a także wybrane metody badawcze. **Wybór stopu Ti-6Al-4V do badań uważam za jak najbardziej słuszny.** Jest to jeden z najczęściej i najszerszej (w wielu gałęziach przemysłu) stosowanych a także najlepiej scharakteryzowanych stopów tytanu, często w literaturze określany jako „workhorse”. Właściwości tego stopu stanowią zazwyczaj odniesienie dla większości nowo opracowywanych stopów tytanu, nie tylko z grupy  $\alpha+\beta$ , więc uzupełnienie charakterystyk jego mikrostruktury i właściwości wydaje się być w pełni uzasadnione.

Zaproponowany przez Doktorantkę program badań uwzględnia realizację 4 schematów obróbki cieplno-plastycznej stopu Ti-6Al-4V o martenzytycznej strukturze wyjściowej (3 z nich zamieszczono na rys. 3.1) umożliwiających analizę oddziaływania na rozpad martenzytu:

- wyłącznie procesu odpuszczania ( $T = 600, 750$  i  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1$  i  $2$  h) (*wariant 1*),
- odpuszczania poprzedzonego odkształceniem plastycznym na zimno (prowadzonym w warunkach jednoosiowego ściskania z prędkością  $1$  mm/min, przy odkształceniu ok.  $20\%$ )(*wariant 2*),
- procesu odkształcania prowadzonego w temperaturze odpuszczania (w warunkach jednoosiowego ściskania z prędkością  $1$  i  $0,1$  mm/min, przy odkształceniu względnym na poziomie ok  $70\%$ )(*wariant 3*),
- oraz odpuszczania poprzedzonego wyciskaniem hydrostatycznym (w warunkach trójosiowego stanu naprężeń ściskających), prowadzonym w  $T = 600^{\circ}\text{C}$  (czyli najniższej, przyjętej w pracy temperaturze odpuszczania), z prędkością  $40$  mm/s i odkształceniem rzeczywistym, po zrealizowanym tylko jednym przepuszczeniu, wynoszącym  $1,4$  (*wariant 4*).

Tak szeroko przyjęty eksperyment powinien pozwolić na określenie roli odkształcenia plastycznego, prowadzonego w różnych warunkach, jako czynnika determinującego efekty rozpadu fazy martenzytycznej i tym samym wpływającego na końcową postać mikrostruktury badanego stopu.

Do realizacji celów i zakresu pracy Doktorantka zaproponowała i zastosowała metodykę badawczą, która obejmowała:

- badania przemian fazowych (dylatometryczne i kalorymetryczne (Różnicowa kalorymetria skaningowa – DSC),
- badania mikrostruktury przy zastosowaniu technik mikroskopii świetlnej LM (pole jasne, kontrast Nomarskiego) oraz technik transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej (TEM, STEM, SEM, EDS, EBSD, TKD),
- badania składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD,
- wyznaczenie właściwości mechanicznych badanego stopu na podstawie krzywych ściskania,
- oraz pomiary twardości.

**Dobór metod badawczych jest adekwatny do podjętej tematyki i pozwala na charakterystykę badanego stopu z punktu widzenia realizacji celów rozprawy.** Na podkreślenie zasługuje to, że Doktorantka mając świadomość ograniczeń podstawowych technik stosowanych do charakteryzowania rozkładu martenzytu (SEM, TEM, XRD), do opisu mikrostruktury wykorzystwała także względnie nową i znacznie rzadziej stosowaną metodę dyfrakcji transmisyjnej linii Kikuchi'ego (TKD) pozwalającą, dzięki 10x większej rozdzielczości przestrzennej w porównaniu ze standardową techniką EBSD, na bardziej miarodajną i pełniejszą charakterystykę płytkowej mikrostruktury badanego stopu. Dodatkowo Doktorantka jest w stanie wskazać zaawansowane techniki badawcze, które mogłyby być pomocne w określeniu subtelnych różnic w składzie badanych faz stopu Ti-6Al-4V (str. 81), nawet jeśli na tym etapie pracy badawczej nie ma potrzeby lub możliwości ich użycia oraz wskazać metodykę pomocną do wyjaśnienia roli parametrów mikrostruktury w kształtowaniu właściwości mechanicznych, odkształconych plastycznie i następnie odpuszczonych stopów (str. 88) wyznaczając tym samym kierunki dalszych możliwych badań.

W trzeciej, najobszerniejszej części pracy (*Rozdział 4. Wyniki badań i ich analiza*) Doktorantka przedstawiła i omówiła wyniki wykonanych badań i pomiarów w zakresie:

- *charakterystyki przemian fazowych*: analiza wyznaczonych metodą DSC zakresów temperatury przemiany fazowej  $\alpha' (\alpha'') \rightarrow \alpha + \beta$  badanego stopu w stanie hartowanym oraz z dodatkowym odkształceniem plastycznym nie wykazała istotnego wpływu odkształcenia martenzytu na efekt cieplny przemiany i jej zakres temperatury. Porównanie przebiegu krzywych DSC (Rys 4.3 i 4.4b str. 45) badanego stopu ze stopem WT3-1 jako „przyjętym do badań na wstępnym etapie” (choć nie uwzględnia tego ani schemat programu badań ani opis materiału do badań) nie wydaje się konieczne, tym bardziej że po analizie przebiegu krzywych trudno zgodzić się z przedstawionym pod rysunkiem stwierdzeniem, że: „wykazano podobne relacje pomiędzy krzywymi w stanie dostawy...”,
- *charakterystyki mikrostruktury*: w stanie dostawy i hartowanym a także dodatkowo: odkształconym plastycznie w temperaturze pokojowej i odpuszczonym, odkształconym w temperaturze podwyższonej z różną prędkością oraz wyciskany hydrostatycznie i odpuszczonym. W pracy, dla przedstawionego wcześniej *wariantu 1* dodatkowo dla T odpuszczania 750 i 900°C analizowano w szerszym zakresie wpływ czasu odpuszczania (0,5; 1; 1,5 i 2 h). Biorąc pod uwagę niejednorodność odkształcania, charakterystyczną dla stopów tytanu w warunkach procesu ściskania analiza zmian mikrostruktury dotyczyła także stopnia odkształcenia i uwzględniała strefę martwą, przejściową i pasmo zlokalizowanego płynięcia plastycznego. Ujawnienie mikrostruktury stopów tytanu na poszczególnych etapach procesów cieplno-plastycznych jest niewątpliwie sprawą trudną i to się Doktorantce w dużej mierze udało. Jednak elementami edycyjnymi, które nieco utrudniają analizę zmian składników mikrostruktury są: zbyt ciemne obrazy (rys. 4.14-4.16a,b), zestawienia przy różnych powiększeniach (rys. 4.5-4.7, rys. 4.16-4.19, 4.25-4.26, 4.31-4.32), zbyt małe obrazy w porównaniu z rysunkiem przedstawiającym miejsce analizy (rys.4.31-4.33) czy też brak widocznych markerów (rys. 4.44-4.49). Przykładowo, na podstawie przedstawionych obrazów, trudno jednoznacznie odnieść się do kwestii wpływu odkształcenia w postaci „zasadniczego zwiększenia grubości płytek” (rys. 4.15 i 4.18) (str. 52) /nie podano o jaką fazę

chodzi/ oraz „zmniejszenia ich stopnia wydłużenia”. Wyniki analizy SEM/EDS przedstawione na rys.4.41 i 4.42 przy zdecydowanie różnych powiększeniach również utrudniają analizę pod względem mikrojednorodności składu. Prawdopodobnie wyniki w stanie po odpuszczaniu (rys. 4.42) analizowane dla znacznie mniejszego obszaru (patrz rys. 4.41) również wykazałyby jednorodność. Prowadzona na podstawie tej metody analiza zmian składu chemicznego dla wszystkich wariantów obróbki cieplno-plastycznej prowadzona w oparciu o mapy rozkładu pierwiastków pozwoliła na uwzględnienie roli dyfuzji pierwiastków stopowych w procesach rozpadu martenzytu. Nie stwierdzono wpływu ściskania w temperaturze pokojowej na stopień jednorodności składu chemicznego w obszarze płytek martenzytu ale ustalono, że efekt dyfuzji pierwiastków w badanym stopie po dodatkowym odpuszczaniu jest wyraźnie potęgowany odkształceniem. Co prawda metodą TEM nie stwierdzono wpływu odkształcenia plastycznego na zmianę gęstości dyslokacji, ale na podstawie map (IPF/TKD) ustalono, że odkształcenie plastyczne wpływa na reorganizację defektów struktury krystalicznej w granice małego kąta oraz skutkuje większą niejednorodnością orientacji płytek w porównaniu do stanu nieodkształconego. Wykazano również wpływ odkształcenia na skłonność do fragmentacji i sferoidyzacji płytek fazy  $\alpha$  po odpuszczaniu w temperaturze 750°C (2 h) i wyższej. W przypadku odkształcenia w temperaturze podwyższonej wskazano na odmienny mechanizm rozpadu fazy martenzytycznej. Ustalono, że rozpad martenzytu w tych warunkach opóźnia lub ogranicza aktywowany cieplnie rozrost ziaren fazy  $\alpha$ , czego efektem jest drobnoziarnista mikrostruktura, złożona z wydzieleni fazy  $\alpha$  o sferoidalnym kształcie, w przypadku niższej stosowanej temperatury odkształcania lub równoosiowych ziaren fazy  $\alpha$ , po odkształcaniu w  $T = 900^\circ\text{C}$ . Pomimo nie stwierdzenia podobnego efektu rozdrobnienia mikrostruktury badanego stopu (metodą LM/DIC) w przypadku ściskania w  $T = 600^\circ\text{C}$  z większą prędkością przesuwu trawersy (1 mm/min) (str. 65), co uwzględniono na schemacie 5.1 wskazując na jej pasmowy, włóknisty charakter, na podstawie analizy SEM (opis rys. 4.34, str. 67) udało się ocenić efekt rozdrobnienia większy dla większej szybkości odkształcenia oraz określić rozmiar sferoidalnych ziaren fazy  $\alpha$  (<200 nm). Efekt rozpadu martenzytu w warunkach wyciskania hydrostatycznego i odpuszczania uznano za porównywalny dla stanu po odkształceniu w próbie ściskania w temperaturze pokojowej i odpuszczaniu.

- *charakterystyki właściwości*: wyniki badań właściwości przedstawione zostały w oparciu o krzywe ściskania w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze podwyższonej, na podstawie których wyznaczono: wytrzymałość na ściskanie, odkształcenie względne oraz szacunkowo granicę plastyczności a także pomiary twardości HV dla wszystkich wariantów zrealizowanej obróbki cieplno-plastycznej. Charakterystykę właściwości uzupełniono o analizę przełomów próbek o różnej strukturze wyjściowej poddanych odkształceniu plastycznemu w temperaturze pokojowej. Ustalono m.in, że odpuszczanie odkształconego w temperaturze pokojowej oraz wyciskanego hydrostatycznie w temp. 600°C stopu o wyjściowej strukturze martenzytycznej skutkuje spadkiem twardości wraz ze wzrostem temperatury odpuszczania, co powiązano ze zwiększeniem udziału, w mikrostrukturze badanego stopu, plastycznej fazy  $\beta$ .

Praca zakończona jest 8 bardzo ogólnymi i luźno powiązаныmi, niemniej potwierdzającymi tezę pracy, wnioskami (*Rozdział 6*). W pierwszym Doktorantka zwraca uwagę na możliwość odkształcenia plastycznego badanego stopu w temperaturze pokojowej. Drugi wniosek, mimo, że na str. 87 pracy pada stwierdzenie, że „podatność hartowanego stopu na umocnienie odkształceniowe jest mała (na poziomie <10%)”, nawiązuje do umocnienia odkształceniowego martenzytu  $\alpha'$  i przedstawia mało precyzyjne wartości wskazując na poprawę właściwości po odkształceniu. Następnie Doktorantka odnosi się kolejno do efektów strukturalnych towarzyszących rozpadowi martenzytu takich jak: „wzrost grubości płytek fazy martenzytycznej” (wyłącznie w trakcie odpuszczania hartowanego stopu), fragmentacja i sferoidyzacja płytek martenzytu po odkształceniu w temperaturze pokojowej oraz po wyciskaniu hydrostatycznym w temperaturze 600°C z następującym po nich odpuszczaniem, szczególnie prowadzonym w najwyższej przyjętej temperaturze (900°C) czy formowanie równoosiowych ziaren, będących efektem odkształcenia plastycznego i aktywowanej cieplnie rekrytalizacji dynamicznej w procesach odkształcania prowadzonych w podwyższonej temperaturze, tożsamej z temperaturą odpuszczania. Dodatkowo, wskazuje na możliwość silnego, jednak ograniczonego do bardzo małej objętości próbki, rozdrobnienia ziarna fazy  $\alpha$  w wyniku rozpadu martenzytu w warunkach odkształcenia (próba ściskania) w temperaturze 600°C jako mechanizmu mogącego stanowić istotę metody kształtowania ultradrobnoziarnistej mikrostruktury stopu Ti-6Al-4V o martenzytycznej strukturze wyjściowej (niepotwierdzonego jednak w warunkach prowadzonego w tej temperaturze wyciskania hydrostatycznego), a w ostatnim wniosku Doktorantka przyczynę wzrostu twardości nieodkształconego stopu po odpuszczaniu w temperaturze 600°C dość odważnie wiąże z wydzielaniem się bardzo drobnej fazy, prawdopodobnie Ti<sub>3</sub>Al, której obecność zauważono również w mikrostrukturze badanego stopu po odpuszczaniu w wyższej temperaturze (rys. 4.30 str. 62), niezależnie od odkształcenia (str. 58), i której nie udało się jednoznacznie zidentyfikować.

Za największe osiągnięcia pracy uznają:

- kompleksową charakterystykę zmian mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego oraz twardości stopu Ti-6Al-4V o wyjściowej strukturze martenzytycznej odkształcanego w różnych warunkach (na zimno, w podwyższonej temperaturze (z różną szybkością) oraz w warunkach dużych odkształceń) uwzględniającą wpływ obróbki cieplnej, także w odniesieniu do stanu nieodkształconego,
- zastosowanie do charakterystyki mikrostruktury stopów tytanu technik (TDK), które w porównaniu z „tradycyjnymi” pozwalają na znacznie dokładniejszą analizę w zakresie orientacji płytek faz powstałych w wyniku rozpadu martenzytu i dzięki którym wykazano m.in. obecność (niewielkiej ilości) fazy beta również dla stopu w stanie hartowanym oraz hartowanym i odkształconym (czego nie udało się wykazać na podstawie wcześniejszych analiz),
- opracowanie schematu zmian mikrostruktury stopu Ti-6Al-4V o martenzytycznej strukturze wyjściowej w warunkach procesów cieplno-plastycznych, w trakcie których dochodzi do rozpadu martenzytu.

Moja ocena merytoryczna przedstawionej do recenzji pracy jest pozytywna. Praca zawiera wiele interesujących wyników i analiz, które wskazują na konieczność prowadzenia dalszych badań, na co sama Doktorantka niejednokrotnie zwraca uwagę. Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Baran Sadleir napisana jest językiem zrozumiałym. Prezentowane wykresy i tabele są czytelne. Opisy rysunków i tabel są w większości właściwe. Ilustracje i rysunki są w większości starannie przygotowane i dobrej jakości. Niemniej Doktorantka nie ustrzegła się błędów edytorskich, które w niewielkim stopniu wpływają na całościową ocenę pracy.

### Uwagi edytorskie

- liczne błędy tzw. literówki, również te, będące prawdopodobnie efektem korekty edytora tekstu i stąd m.in.: *rozpad spienialny* zamiast spinoidalny (str. 21), *warunki opuszczania* zamiast odpuszczania (w tabeli 4.4, 4.5, 4.6), *stan niedokształcony* zamiast nieodkształcony (tab. 4.7), *odkształcalnie plastyczne* zamiast odkształcanie plastyczne (rys. 4.54), *martenzyt odkształceniowy* zamiast odkształcony (str. 32),
- nieco poniżej normy dbałość o poprawność gramatyczną i składnię budowanych zdań np. str. 27: „*analizowali właściwości mechaniczne wyroby ze stopu Ti-6Al-4V spiekanymi metodami ...*”, str. 29: „*stop który opracowano go 80 lat temu*”, str. 45: „*w (...) stopie WT3-1, przyjętym do badań na wstępnym etapie przeprowadzonych badaniach*”, str. 52: „*(...) powoduje przede wszystkim zwiększenie grubości płytek fazy  $\alpha$ , których grubość po odpuszczaniu w najwyższej temperaturze na ok. 3 mm*” czy : „*Nie pozwalają na jednoznaczna stwierdzić wpływu:* (str.74), „*w wyniku zachodzącej w tej temperaturze przemianie  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$*  (str. 92),
- str 13. Przemiana odwrotna powinno być  $Ti\beta\rightarrow Ti\alpha$  zamiast  $Ti\alpha\rightarrow Ti\beta$  (w 2 miejscach),
- str 16. Szybkość chłodzenia powinna być podana w  $^{\circ}C/s$ ,
- str. 28. Mało precyzyjne i nie oddające istoty tłumaczenie *compositionally graded materials* jako „*materialy o różnym składzie*”,
- tabela 4.6. Wyniki pomiarów twardości przedstawione po odpuszczaniu w temp. 750 i 900 $^{\circ}C$  dla stopu po wyciskaniu hydrostatycznym są identyczne jak dla stopu odkształconego plastycznie w temperaturze pokojowej (czyli jak w tabeli 4.5) dla tych samych warunków odpuszczania. Prawdopodobnie jest to błąd kopiowania,
- nieprawidłowe przywołania rysunków i tabel: na str. 49 z kontekstu zdania wynika, że *granice bliźniacze* zidentyfikowano w *plytkach martenzytu* przedstawionego na rys. 4.9c a nie jak podano 4.11c, na str. 56 porównanie map rozmieszczenia V przedstawiono na rys. 4.20-4.23d a nie jak wskazano w tekście 4.20-4.23c, na str. 58 „*substruktury przekształcające się w granice małego kąta*” pokazano na rys. 4.26d a nie jak wskazano 4.27d, na str. 78 „*nieliczne obszary występowania fazy  $\beta$  po odpuszczaniu w  $T=600^{\circ}C$* ” przedstawiono na rys. 4.49 b a nie jak wskazano c, str. 82: refleks od płaszczyzny  $\beta$  dla wariantu odkształcania w  $T=750^{\circ}C$  z prędkością 0,1 mm/min zidentyfikowano tylko na dyfraktogramie nr 3 a nie jak podano 4, na str. 87 dwukrotne przywołanie rys. 4.55 zamiast 4.56, tabela na str. 89: powinno być 4.7 zamiast 4.6,
- dość niefortunny opis rys. 3.2 Fragment próbki (...) zniszczonej w procesie wyciskania hydrostatycznego,



- na rys. 4.3 wyznaczony zakres temperatury przemiany fazowej  $\alpha+\beta\rightarrow\beta$  wynosi 880-996°C a nie jak w opisie 870-990°C,
- rys. 4.19 dotyczy wariantu odpuszczania w temperaturze 900°C a nie jak podano na rysunku 750°C,
- w podpisie pod rys. 4.42 nie uwzględniono odkształcenia, powinno być: stop w stanie hartowanym, wyciskany hydrostatycznie i odpuszczony,
- na rys. 4.51-4.53 nie przedstawiono, zgodnie z opisem pod dyfraktogramami, stanu dostawy,
- rys. 4.43 e: W skróconym zapisie wskaźników fazy  $\alpha$  brakuje kropek,
- str. 52. Analizowana w badaniach T. odpuszczania to 750°C a nie jak podano 700°C,
- str. 67. Z tekstu wynika że mikrostruktura drobnoziarnista uzyskana została w stopie odkształcanym z prędkością  $1\text{ s}^{-1}$  a w podpisie rysunku  $0,01\text{ s}^{-1}$ ,
- na rys. 4.59 nieprawidłowo zaznaczono wyniki dla stanu H+O750 oraz H+OP+O900.

### Uwagi ogólne i pytania wynikające głównie z ciekawości recenzenta i mogące stanowić podstawę dyskusji naukowej

- na str. 52 Doktorantka komentuje: „*plytki fazy  $\alpha$  powstającej w wyniku rozpadu martenzytu zachowują jego płytkową morfologię tak samo jak w stanie nieodkształconym*”. A w kolejnym zdaniu. „*Obrazy SEM (rys. 4.17 c, d) wskazują jedynie na możliwość zmiany kształtu wydzielen martenzytu w próbie statycznej ściskania*”. Jaki zatem kształt mają analizowane „wydzielenia” w tym stanie i czy są to płytki martenzytu czy fazy  $\alpha$ ?
- Jakie „cechy charakterystyczne”, mogące pomóc w ich rozróżnieniu, posiadają fazy  $\alpha'$  i  $\alpha$  w stopach tytanu i użycia jakiej metodyki to wymaga?.
- (str. 58) Na podstawie czego stwierdzono obecność fazy  $\beta$ , wskazanej strzałką na rys. 4.24. i 4.25. Czy prowadzono analizę fazową metodą dyfrakcji elektronowej?
- na str. 62 Doktorantka stwierdza: „analiza wyników (...) wykazała obecność „nanometrycznej „trójbocznej” fazy ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ )”. Co kryje się pod pojęciem „trójbocznej” fazy i na jakiej podstawie zidentyfikowano tę fazę jako  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (str. 62, rys. 4.30c)? Zdecydowanym ułatwieniem byłoby wskazanie na rysunku strzałką, których wydzielen dotyczy to stwierdzenie.
- (str. 67) Co oznacza pojęcie „rozmiar  $d_\alpha$ ” i jaką metodą została wyznaczona ta wielkość?
- w rozdziale 4.2.4 przedstawiono „Mapy orientacji płytek martenzytu (...)”. Czy po 2 godz. odpuszczania w temperaturze 900°C (z analizy TEM str. 59 wynika, że również niższej) nadal można się spodziewać w mikrostrukturze badanego stopu fazy  $\alpha'$ ? Może bezpieczniej byłoby użyć opisu: Mapy orientacji płytkowej mikrostruktury stopu w stanie....?
- Czy Doktorantka słusznie używa zamiennie pojęć odpuszczanie-wyżarzanie bardzo często w 1 zdaniu lub następujących po sobie zdaniach: „po odpuszczaniu w temperaturze 900 °C (rys. 4.19) zaobserwowano fragmentację płytek fazy  $\alpha$ , szczególnie po wyżarzaniu w czasie 2 h (str. 55), czy na str. 62 „po hartowaniu i odpuszczaniu w 750 i 900°C” i dalej „Obrazy dla wyżarzania w temperaturze 900°C” lub str. 70” „... po odpuszczaniu w temperaturze 600 i 750°C, oraz ich fragmentację po godzinie wyżarzania w temperaturze 900°C. Celowym wydaje się uporządkowanie terminologii stosowanej w literaturze do opisu obróbki cieplnej stopów tytanu.

- Analizując wyniki pomiarów twardości przedstawione w tab. 4.4 i 4.5 można zauważyć, że czas odpuszczania 1 i 2h, niezależnie od temperatury, praktycznie nie wpływa na poziom twardości (co jest zgodne z danymi literaturowymi). Jedynie w temperaturze 750°C relacja ta jest inna i to zarówno w stanie po hartowaniu i odpuszczaniu jak i po hartowaniu, odkształceniu i odpuszczaniu. Co może być przyczyną takiej zmiany?
- Z czego wynika różnica pomiędzy twardością stopu Ti-64 w stanie po hartowaniu przedstawioną w tab. 4.3 i 4.7?

Przedstawione uwagi oraz komentarze nie wpływają na poziom merytoryczny ocenianej pracy i najczęściej odnoszą się do wybranych sformułowań czy też sposobu przedstawienia niektórych wyników badań. Mają charakter informacyjny czy też dyskusyjny i nie zmieniają pozytywnej oceny całości rozprawy.

### **Ocena końcowa**

W podsumowaniu mojej opinii stwierdzam, że praca mgr inż. Anny Baran-Sadlei pt. „Rozpad odkształconego plastycznie martenzytu  $\alpha'$  ( $\alpha''$ ) w stopie tytanu Ti-6Al-4V” stanowi uzupełnienie aktualnej wiedzy w zakresie inżynierii materiałowej i jest oryginalnym osiągnięciem Autorki przedstawiającym w sposób kompleksowy możliwość kształtowania składników fazowych mikrostruktury stopu Ti-6Al-4V w procesach cieplno-plastycznych, w efekcie rozpadu martenzytu. Doktorantka zrealizowała postawione w pracy cele, potwierdzając tym samym założoną tezę.

Opisane eksperymenty i uzyskane wyniki badań wskazują, że Doktorantka wykazała zarówno niezbędną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa jak i umiejętność stosowania różnorodnych metod i technik badawczych, a także posiadała zdolność samodzielnego planowania, realizacji oraz analizy wyników eksperymentu naukowego.

Rozprawa stanowi opracowanie naukowe, które według mnie spełnia wymagania naukowe stawiane w tym zakresie w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku – „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. W związku z powyższym, wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza o dopuszczenie mgr inż. Anny Baran-Sadlei do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia naukowego doktora.

*Anna Sadleir*