



Warszawa, dn. 23.09.2024 r.

dr hab. inż. Stanisław Józwiak – prof. WAT
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2,
00-908 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr. inż. Anny Baran-Sadleja
pt. „Rozpad odkształconego plastycznie martenzytu α' (α'') w stopie tytanu
Ti-6Al-4V”

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza, w związku z uchwałą z dnia 12 lipca 2024 roku.

1. Ogólna charakterystyka pracy.

Praca doktorska Pani mgr. inż. Anny Baran-Sadleja, napisana pod kierownictwem Dra hab. inż. Macieja Motyki, Prof. PRz oraz promotora pomocniczego Dra inż. Witolda Chromińskiego z Politechniki Warszawskiej, dotyczy zagadnień związanych z przebudową faz martenzytycznych powstałych w dwufazowym stopie tytanu Ti-6Al-4V w warunkach szybkiego chłodzenia z uwzględnieniem obróbki plastycznej zarówno w temperaturze otoczenia jak i podwyższonej. Przedstawiona do recenzji rozprawa, napisana w języku polskim, posiada układ klasyczny i składa się z 2 zasadniczych części, przeglądu literatury oraz części badawczej, zakończonej podsumowaniem i wnioskami. Praca liczy 116 stron, na które składa się 6 rozdziałów oraz bibliografia, spis tabel i rysunków wraz ze streszczeniami w języku polskim i angielskim.

2. Ocena doboru tematyki, celu i zakresu rozprawy

We wprowadzeniu oraz przeglądzie literaturowym Autorka wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z przemianami fazowymi zachodzącymi w tytanie i jego stopach, ze szczególnym uwzględnieniem stopów dwufazowych $\alpha + \beta$. Część literaturowa, wsparta 137 pozycjami zawierającymi głównie czasopisma specjalistyczne wydane w większości w ostatnich dziesięciu latach, napisana jest poprawnie i z dającą się zauważyć myślą przewodnią ściśle związaną z tematem rozprawy, a mianowicie z zagadnieniami przebudowy (rozpadu) faz martenzytycznych α' oraz α'' , powstałych w wyniku szybkiego chłodzenia z zakresu występowania roztworu stałego β . Problematyce wpływu fazy martenzytycznej na kształtowanie finalnej morfologii struktury $\alpha + \beta$ stopów tytanu Dyplomantka poświęciła kolejny rozdział, w którym starała się przybliżyć wpływ temperatury oraz sposobu plastycznego odkształcania materiału na uzyskiwaną budowę stopu. Należy także odnotować odniesienie się Autorki do opisu wpływu technik przyrostowych na zmiany strukturalne zachodzące w stopach tytanu w czasie chłodzenia zachodzącego z bardzo dużymi szybkościami.

Na podstawie analiza stanu zagadnienia dokonanego w oparciu o przedstawiony spis literatury Dyplomantka wyciągnęła konkluzję, iż „brak jest w literaturze opracowań, w których przeprowadzono kompleksową analizę wpływu odkształcania plastycznego martenzytu na proces jego rozpadu, zwłaszcza w szeroko stosowanym dwufazowym $\alpha+\beta$ stopie Ti-6Al-4V”. Wniosek ten stał się podstawą do przyjęcia tezy, zakładającej iż „odkształcenie plastyczne – w temperaturze pokojowej i podwyższonej – wpływa na mechanizm i kinetykę procesu rozpadu fazy martenzytycznej α' (α'') w stopie Ti-6Al-4V oraz morfologię tworzących się krystalitów faz α i β ”. Powyższa hipoteza, wsparta szerokim programem badań z uwzględnieniem wielu technik badawczych, miała pomóc Autorce w osiągnięciu postawionych celów pracy, do których należą:

1. Mikrostrukturalny opis procesu rozpadu martenzytu w dwufazowych stopach tytanu – na przykładzie stopu Ti-6Al-4V,
2. Określenie stopnia oddziaływania odkształcania plastycznego martenzytu na kinetykę i produkty jego rozpadu,

3. Ocena wpływu sposobu i temperatury odkształcenia plastycznego: na kinetykę jego odpuszczania w temperaturze 600, 750 i 900°C,
4. Ocena roli dyfuzji pierwiastków stopowych w trakcie rozpadu martenzytu odkształconego i nieodkształconego.

W tym miejscu recenzującemu nasunęła się pierwsza uwaga. Doktorantka założyła naprawdę szeroki i imponujący program badań (przedstawiony na rys.2.6), uwzględniający wysokorozdzielcze techniki mikroskopowe. Wykorzystanie tych metodyk jest całkowicie uzasadnione w aspekcie oceny wpływu odkształcenia plastycznego na zachodzącą przebudowę fazową faz martenzytycznych α' oraz α'' , niemniej jednak w przedstawionym przeglądzie literatury Autorka nie zamieściła jakichkolwiek informacji dotyczących mechanizmów odkształcania zachodzących w tych fazach, czy też efektów zjawisk aktywowanych cieplnie. A przecież istnieją publikacje (jak chociażby przykładowo: L. Zeng, T.R. Bieler / *Materials Science and Engineering A* 392 (2005) 403–414, doi:10.1016/j.msea.2004.09.072, czy też H. Wang, et al., *Acta Materialia* 235 (2022) 118104, doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118104), które podejmują dyskusję w tych obszarach i niewątpliwie pomogłyby w późniejszej analizie uzyskanych wyników.

Kolejny fragment opiniowanej dysertacji poświęcono opisowi badanego materiału oraz zastosowanych metodyk badawczych. Należy podkreślić bardzo ambitny program zaproponowanych obróbek cieplno – plastycznych mających pomóc w osiągnięciu założonych celów pracy. W tym świetle, recenzującemu wydaje się, iż próby wyciskania hydrostatycznego, prowadzące do uzyskania bardzo dużego odkształcenia plastycznego, pomimo potencjalnie bardzo ciekawych wyników z poznawczego punktu widzenia w aspekcie przebudowy faz martenzytycznych, nadmiernie rozszerzały program badań przyjęty do realizacji niniejszej rozprawy. Niemniej jednak i w tej części pracy zauważono kilka nieścisłości i błędów formalnych. Przykładowo, Autorka jako literaturę na podstawie której zamieszczono tabelę 3.1 podaje pozycję [103], w której takich danych niestety nie ma. Prawdłowo powinno być odniesienie do pozycji [104]. Ponadto pomiary twardości Dyplomantka przeprowadziła, jak zapisano w pkt.3.2.6. zgodnie z normą ASTM E92. Rzeczywiście norma ta zatytułowana:

„Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials” dotyczy tej metodyki badawczej, ale w zakresie pomiarów makrotwardości. Pomiary mikrotwardości są natomiast opisane w normie ASTM E384 - Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. Niemniej jednak nasuwa się jeszcze jedno pytanie, dlaczego Recenzowana opiera stosowane metodyki badawcze o normy ASTM, a nie stosuje się do polskich norm, dotyczących tej metodyki, a mianowicie normy PN-EN ISO 6507-1 „Metale. Pomiar twardości sposobem Vickersa. Część 1 Metoda badań”.

Dalsza część pracy zawiera opis uzyskanych wyników badań oraz ich analizę. Należy podkreślić bardzo starannie dobraną i czytelnie przedstawioną dokumentację, szczególnie z obszaru analiz mikroskopowych stopów odkształcanych w temperaturze pokojowej, a następnie poddawanych obróbce cieplnej w założonej temperaturze 600, 750 i 900°C. Doktorantka niezbitnie wykazała, iż niezależnie od temperatury procesu obróbki cieplnej martenzytyczna struktura α' przebudowuje się na drodze fragmentacji i sferoidyzacji w ziarna fazy α , na granicy których wydziela się faza β , tym intensywniej im wyższa jest temperatura procesu. Szkoda, iż takich analiz nie wykonano dla próbek odkształcanych plastycznie w zaproponowanych temperaturach podwyższonych. Wyniki analiz obserwacji mikroskopowych, w tym analiz EDS oraz EBSD, w celu jednoznacznej identyfikacji fazowej poszczególnych stanów materiału, Oceniana wsparła wynikami dyfrakcji rentgenowskiej XRD potwierdzając tworzenie wydzieleni fazy β po plastycznym odkształceniu na zimno struktur martenzytycznych, poddanych następnie procesowi obróbki cieplnej w temperaturze 600, 750 i 900°C. Przeprowadzona analiza fazowa potwierdziła także obserwacje mikroskopowe, stwierdzające iż w próbkach odkształcanych na gorąco nie zaobserwowano refleksów pochodzących od fazy β , co sugeruje iż defekty strukturalne powstałe w trakcie odkształcania plastycznego faz martenzytycznych przyspieszają procesy dyfuzyjne prowadzące do tworzenia fazy β .

Dalsza część pracy zawiera analizę właściwości mechanicznych badanego materiału, ocenianych na podstawie próby ściskania stopu w stanie dostawy i po szybkim chłodzeniu z temperatury 1050°C, prowadzonym w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 600, 750 i 900°C, a także pomiarów twardości

metodą Vickersa przy obciążeniu 300G, czyli podczas próba twardości przy małej sile obciążającej – zgodnie z PN-EN ISO 6507-1. Niestety, pomimo szeregu uzyskanych wyników, szczególnie w przypadku pomiarów twardości, Autorka nie pokusiła się o próbę powiązania otrzymanych wartości właściwości mechanicznych ze strukturą dla danego stanu materiałowego, co zgodnie z paradygmatem obowiązującym w inżynierii materiałowej: technologia → struktura → właściwości, niewątpliwie wzbogaciłoby przedstawione analizy.

Przedstawioną do recenzji rozprawę Pani Anny Baran-Sadleja kończy podsumowanie, na podstawie którego Doktorantka sformułowała osiem wniosków końcowych. Do najważniejszej konkluzji wynikającej z przedstawionych wyników badań zaliczam potwierdzeniu wpływu odkształcenia plastycznego na proces rozpadu fazy martenzytycznej α' na drodze rekonfiguracji defektów struktury w płytkach martenzytu w granice małego kąta, a następnie ich przekształcenie w granice dużego kąta, co prowadzi do fragmentacji płytek i sferoidyzacji powstałych krystalitów fazy α , a następnie tworzeniu fazy β , w postaci wydzieleń na ich granicach. Nie zgadzam się natomiast ze stwierdzeniem, iż nie udało się jednoznacznie zweryfikować wpływu stopnia odkształcenia na zjawiska dyfuzyjne zachodzące w procesie rozpadu martenzytu. Przecież porównanie informacji zawartych na rys. 4.21, 4.23 i 4.42 z defektami struktury ewidentnie wskazuje na zdecydowanie najbardziej wyraźne efekty dyfuzji składników stopowych w próbce poddanej wyciskaniu hydrostatycznemu, czyli najsilniej odkształconej plastycznie.

3. Uwagi krytyczne

Przedstawiona do oceny praca, a w szczególności analiza uzyskanych wyników nasunęła recenzującemu kilka pytań i wątpliwości, zarówno o charakterze merytorycznym jaki polemicznym:

1. Na stronie 49 Doktorantka stwierdza, iż „Metodą TEM nie stwierdzono wpływu odkształcenia plastycznego na zmianę gęstości dyslokacji w płytkach martenzytu w porównaniu z martenzytem nieodkształconym”. W takim razie jak tłumaczyć wzrost twardości próbki hartowanej z 373HV_{0,3} do 406HV_{0,3} po odkształceniu? Jak jednocześnie tłumaczyć, iż prawie 40%

odkształcenie stopu w stanie dostawy praktycznie nie powoduje wzrostu twardości (tabela 4.3)?

2. Autorka analizując zmiany strukturalne obserwowane po obróbce cieplnej realizowanej w temperaturze 600° nie wyklucza, pomimo jakichkolwiek dowodów, występowania fazy Ti_3Al , której przypisuje wzrost twardości. Przywołane odnośniki literaturowe [119-123] niestety nie potwierdzają takiej sugestii. W pracy [121] nie ma słowa o fazie międzymetalicznej Ti_3Al , natomiast, natomiast obróbki cieplne opisywane w pozostałych pracach prowadzone były poniżej temperatury 600°C i w znacznie dłuższych czasach. Przykładowo w pracy [122] wydzielenia Ti_3Al obserwowano po wyżarzaniu w temperaturze 575°C w czasie 2, 144 i 576 godzin, w pracy [120] po obróbce w cieplnej w 400°C/8h, w [123] - 545°C/200h. Wyniki te są zgodne z wykresem CTP zamieszczonym w pracy <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05618-2>, z którego wynika, iż w temperaturze 600°C faza Ti_3Al w stopie Ti_6Al_4V nie tworzy się. W związku z powyższym wniosek ósmy wydaje się nieuprawniony.
3. Na stronie 75 Doktorantka słusznie zauważa, iż odkształcenie martenzytycznej struktury α' zwiększa udział granic wąskokątowych. Jak natomiast wytłumaczyć wzrost udziału granic niskiego kąta wraz z temperaturą prowadzonej obróbki cieplnej, co ewidentnie można zaobserwować na rys.4.46 – 4.48, szczególnie dla stanu odkształconego plastycznie w temperaturze pokojowej.
4. Wątpliwości budzi także stwierdzenie zawarte na stronie 79, iż „Mniejsza intensywność pików dla martenzytu odkształconego może wynikać ze zmian orientacji krystalograficznej płytek martenzytu, spowodowanych procesem odkształcenia, ...”. Przecież zmiana orientacji związana z utworzeniem tekstury odkształcenia skutkowałaby wzrostem intensywności wybranego, uprzywilejowanego refleksu płaszczyznowego. W tym przypadku mamy do czynienia z zachowaniem stosunku intensywności z jednoczesnym poszerzeniem refleksów dyfrakcyjnych, co świadczy o zmniejszeniu wielkości krystalitów.
5. Nie zgadzam się z wnioskami dotyczącymi właściwości wytrzymałościowych wyciągniętych na podstawie rysunku 4.56. O ile odkształcenie plastyczne (a

taką wielkością opisujemy właściwości plastyczne materiału) dla stopu w stanie dostawy wynosi nie 40 a około 35%, to w przypadku próbki chłodzonej w wodzie z temperatury 1050°C wartość odkształcenia wynosi około 8%, a nie jak podaje Doktorantka 20%. Jednocześnie, dlaczego nachylenie odcinka sprężystego dla próbek w stanie dostawy i po zastosowanej obróbce cieplnej jest inne? Przecież wartość modułu Younga dla danego materiału, niezależnie od zastosowanej obróbki cieplnej jest stała. Przykładowo stal zarówno w stanie normalizowanym jak i hartowanym posiada tą samą wartość stałej sprężystości, wynoszącą około 210GPa.

6. Proszę o wyjaśnienie, w jaki sposób określano wartość wytrzymałości na ściskanie oraz odkształcenia plastycznego dla próbek ściskanych w temperaturze 600, 750 i 900°C
7. Mam także pytania dotyczące metodyki badań kalorymetrycznych przedstawionych na rysunku 4.3. A mianowicie, w jaki sposób określono dla przedstawionych przebiegów linię bazy oraz czy uwzględniono podczas badań przebieg dla pustego tygla?
8. Muszę także zwrócić uwagę na poprawność językową formułowanych myśli. W całej pracy występują zdania, których składnia ma niewiele wspólnego z językiem polskim. Przykładem niech będzie sformułowanie zawarte na stronie 81: „Analizie dyfraktometrycznej XRD poddano również stop Ti-6Al-4V hartowany, a następnie odkształcany w temperaturze podwyższonej (600, 750 i 900°C) – w próbie statycznej ściskania. w wodzie i ściskanego na gorąco (rys. 4.54).” Czy tą próbę prowadzono w wodzie w temperaturze 600-900°C?
9. Do uwag o charakterze polemicznym zaliczam natomiast prośbę o przeprowadzenie dyskusji dotyczącej poprawności stosowanej terminologii w aspekcie obróbki cieplnej stopów tytanu. Proszę o wyjaśnienie stosowania pojęć hartowanie i odpuszczanie lub/i przesycanie i starzenie w przypadku zjawisk zachodzących podczas szybkiego chłodzenia stopów dwufazowych z zakresu występowania fazy β . Czy uzyskiwanie struktury o morfologii martenzytu jest wystarczającym powodem do nazywania takiej obróbki hartowaniem?

4. Wniosek końcowy

Praca doktorska Pani Anny Baran-Sadleja dotyczy ciągle aktualnych i ważnych zagadnień z obszarów tematycznych, związanych z analizą wpływu technologii na zmiany struktury i właściwości szeroko użytkowanego w wielu dziedzinach techniki stopu tytanu Ti6Al4V. Pomimo uzyskania ciekawych rezultatów w aspekcie przebudowy odkształconych plastycznie faz martenzytycznych α' (α'') Doktorantka zdaje sobie sprawę ze złożoności poruszanych problemów, stwierdzając na str. 89 dysertacji o "konieczności dalszych badań w tym zakresie". Świadczy to o dojrzałości badawczej Recenzowanej oraz chęci doskonalenia warsztatu naukowego na drodze do osiągnięcia postawionych celów. W tym świetle przedstawione przeze mnie uwagi krytyczne nie wpływają na pozytywny odbiór pracy Pani mgr inż. Anny Baran-Sadleja, a jednocześnie mam nadzieję, iż część z postawionych przeze mnie pytań i komentarzy zostanie potraktowana jako sugestia i zachęta do podjęcia dalszych pogłębionych badań.

Reasumując stwierdzam, iż rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Baran-Sadleja, zatytułowana „Rozpad odkształconego plastycznie martenzytu α' (α'') w stopie tytanu Ti-6Al-4V” spełnia wymagania wynikające z Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późniejszymi zmianami) oraz wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

