Prof. dr hab. inż. Halina Garbacz
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Świeca
pt. *„Nanokrystaliczne stopy NiTi wytworzone przez walcowanie na zimno w stanie martenzytycznym”*

Podstawę formalną recenzji stanowiła decyzja Rady Dyscypliny Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego z dnia 12.07.2023 roku.

Ocena problematyki badawczej

Materiałem, któremu Autor poświęcił dysertację jest stop TiNi, który od lat sześćdziesiątych XX wieku, kiedy naukowcy amerykańscy zaobserwowali występowanie w nim efektu pamięci kształtu, stanowi przedmiot badań z obszaru inżynierii materiałowej. Należy podkreślić duże doświadczenie i osiągnięcia publikacyjne oraz projektowe Uniwersytetu Śląskiego, rodzimego ośrodka Doktoranta, w tej tematyce. O stopniu zaawansowania badań może świadczyć chociażby fakt zrealizowania w latach 2012–2015, projektu badawczo-wdrożeniowego INNOTECH „Produkcja stopów i wyrobów medycznych NiTi z pamięcią kształtu”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w wyniku którego wdrożono w Polsce produkcję stopów NiTi z pamięcią kształtu. Recenzowana rozprawa jest kolejnym opracowaniem przygotowanym w Instytucie Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego, analizującym złożone relację między mikrostrukturą i właściwościami stopów NiTi.

Nitinol zaliczany jest do grupy materiałów inteligentnych, a jego szczególne właściwości wynikają z termosprężystej przemiany martenzytycznej. Ze względu na wysokość charakterystycznych temperatur przemiany praktyczne zastosowanie znalazły stopy o zawartości 50 do 51% atomowo Ni. Pomimo wielu prac dotyczących doboru składu chemicznego, kształtowania mikrostruktury i właściwości, materiał ten nie przestaje być przedmiotem zainteresowań naukowców, zwłaszcza w kontekście zastosowania w bioinżynierii. Badania dotyczą między innym zagrożeń wynikających z długotrwałej eksploatacji stopów NiTi w organizmie ludzkim, a także poprawy właściwości mechanicznych, odporności na zużycie i korozję. Stąd zagadnienia związane z możliwością kształtowania

mikrostruktury i właściwości materiału z pamięcią kształtu, poprzez niekonwencjonalne technologie ich wytwarzania czy modyfikacji powierzchni są obszarem ciągłej eksploracji.

Pomimo dobrej biokompatybilności stopów NiTi wykazujących efekt pamięci kształtu, zastosowanie tych materiałów na długoterminowe implanty budzi jednak wątpliwości ze względu na wysoką zawartość niklu i ryzyko uwalniania jego jonów w wyniku korozji w agresywnym środowisku płynów ustrojowych. Istnieją trzy możliwości poprawy biokompatybilności stopów NiTi. Pierwszą z nich jest zastępowanie niklu w stopie pierwiastkami mniej toksycznymi, jednak dodatki stopowe znacząco zmieniają temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej, wykluczając tym samym możliwość zastosowania tych stopów w medycynie.

Innym sposobem poprawy biokompatybilności stopów NiTi może być modyfikacja ich powierzchni. Dzięki opracowaniu nowoczesnych metod obróbki powierzchniowej, możliwe było między innymi ograniczenie szkodliwego zjawiska przechodzenia składników stopu do organizmu ludzkiego, a także kontrolowanie biozgodności tego materiału.

Trzecia ścieżka badań jest związana z rozwojem metod dużego odkształcenia plastycznego, który stworzył możliwość uzyskania litych nanokrystalicznych materiałów na bazie tytanu o nowych, unikatowych właściwościach, w tym dużej wytrzymałości i większej biozgodności niż gruboziarniste odpowiedniki. Z tego punktu widzenia zastosowanie w pracy walcowania z różnym odkształceniem w temperaturach kriogenicznych do kształtowania stopu NiTi było bardzo interesujące nie tylko pod kątem badań podstawowych. W przypadku przemiany martenzytycznej, zachodzącej w nanomateriałach, duża powierzchnia granic ziaren czy obecność nanocząstek podwyższają barierę energetyczną, powodując zmiany w stabilności cieplnej martenzytu i drodze jego przemiany. Niniejsza rozprawa wpisuje się w tematykę, dotyczącą wpływu warunków technologicznych wytwarzania nanokrystalicznych stopów NiTi na strukturę, przebieg zachodzących przemian w powiązaniu z możliwościami poprawy właściwości użytkowych tych materiałów. Jest ona częścią naukowej dyskusji na temat mechanizmów amorfizacji i późniejszej krystalizacji stopów z pamięcią kształtu NiTi oraz problemu jednorodności struktury uzyskanej w wyniku intensywnych odkształceń plastycznych. Uwzględniając powyższe fakty uważam tematykę badawczą rozprawy za aktualną naukowo, a jej podjęcie za uzasadnione w kontekście poprawy właściwości użytkowych stopu z pamięcią kształtu NiTi.

<u>Ocena formalna rozprawy</u>

Praca doktorska została napisana w języku polskim i przygotowana w tradycyjnej formie, obowiązującej dla monografii naukowej. Liczy 145 stron i składa się z 9 głównych powiązanych ze sobą rozdziałów, zawiera dodatkowo streszczenie w języku polskim i angielskim, bibliografię, spis rysunków oraz spis tabel. Rozdział 2 stanowi wstęp literaturowy, poświęcony analizie stanu zagadnienie, który zakończony podsumowaniem był podstawą do sformułowania przez Doktoranta tezy i celu rozprawy przedstawionych w Rozdziale 3. Stosowaną metodykę badawczą, materiał oraz wyniki badań wraz z ich dyskusją, Autor zawarł

w Rozdziałach od 4 do 8. Rozprawa zakończona jest wnioskami (Rozdział 9), wysnutymi na podstawie analizy przeprowadzonych badań. Kolejność rozdziałów nie budzi istotnych zastrzeżeń, choć zazwyczaj w rozprawach doktorskich Autorzy prezentują najpierw badany materiał, a potem dopiero zastosowaną metodykę badawczą. Przyjęte przez Doktoranta rozwiązanie choć rzadkie, nie zaburza jednak zrozumienia treści rozprawy. Analizowana w rozprawie bibliografia składa się 171 pozycji. W większości są to publikacje w renomowanych czasopismach anglojęzycznych ujętych w bazie JCR i prawie 30 % z nich, dotyczy powołań na prace z ostatnich 5 lat, w tym dwie współautorskie Doktoranta. Pozycje literaturowe są właściwie dobrane pod kątem merytorycznym, a aktualna bibliografia pozwoliła Doktorantowi na zapoznanie się z obowiązującym stanem wiedzy w kontekście tematyki rozprawy, a także dyskusję wyników w odniesieniu do już opublikowanych danych.

Praca jest zredagowana dosyć starannie, choć pojawiają niedociągnięcia różnej natury, które jednak nie ograniczają logicznych rozważań naukowych Autora zawartych w dysertacji. Do przykładowych uchybień można zaliczyć:

1. Brak konsekwencji w nazewnictwie faz $NiTi_2$ rys. 2-3 oraz Ti_2Ni str. 8.
2. Niezrozumiałe stwierdzenie„…niezwykle zależne od anizotropii….", str.12 ?
3. Niezrozumiałe zdanie na str. 15, ostatni akapit.
4. Str. 21, rys. 2-16, co de facto przedstawiono na rys. c i d?
5. Literówki, np.: podpisie rysunku 2-16 (nazwa roztworu), str. 32 - Podrozdział 4.2, pierwsze zdanie, str. 99 szczerszy zamiast szerszy obraz.
6. Bardziej poprawnym w języku polskim pojęciem jest „odkształcenie", zamiast anglicyzmu „deformacja".
7. Str. 25, polska nazwa metody ECAP, to przeciskanie przez kanał kątowy, a nie w kanale kątowym, str. 25.
8. W inżynierii materiałowej nie ma takiego parametru jak „granica wytrzymałości na rozciąganie", w opisie właściwości mechanicznych stosuje się natomiast, różniące się definicją, następujące parametry: granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie.
9. Doktorant wymienne stosuje w odniesieniu do materiałów po walcowaniu: X% deformacji, gniotu, zgniotu. Czy są to tożsame pojęcia?
10. Zamiast „struktura deformacyjna" lepiej jest stosować określenie struktura po odkształceniu lub struktura odkształconego materiału.
11. Tytuł Podrozdziału 7.1 powinien raczej brzmieć Wpływ temperatury walcowania na strukturę lub zmiany struktury, a nie deformację struktury, podobnie „obraz dyfrakcyjny obszaru silnie naprężonego" dotyczył silnie/mocno odkształconego, str. 73.
12. Niezrozumiałe zdanie str. 97 „Zastosowanie tak wysokiej względem temperatury końca temperatury krystalizacji spowodowało gwałtowny rozrost krystalitów ."
13. Błędy stylistyczne i niezrozumiałe sformułowania: „Struktura badanego materiału przedstawiała silnie steksturowany polikrystaliczny charakter…."- str. 75, „Aby udokładnić oraz sprawdzić poprawność wyznaczonych wartości…"- str. 89, „….uwyraźnienie się granic pomiędzy obszarami krystalicznymi oraz amorficznymi" – str. 95.

Ocena merytoryczna rozprawy

Celem rozprawy było wytworzenie nanokrystalicznego stopu NiTi na drodze walcowania w temperaturach kriogenicznych i charakterystyka jego struktury, mechanizmów odkształcania oraz opis procesów krystalizacji i rozrostu ziaren. Zamysł Autora został zrealizowany, niemniej uzyskanie nanokrystalicznego stopu NiTi wymagało zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej walcowanego materiału.

W Rozdziale 2 pracy dokonano przeglądu dotychczasowego stanu wiedzy, dotyczącej właściwości i ograniczeń gruboziarnistych, a także nanokrystalicznych stopów NiTi. Autor przeanalizował metody wytwarzania nanostruktury w stopach inżynierskich, ze szczególnym uwzględnieniem technik dużego odkształcenia plastycznego. Należy tu zaznaczyć, że w literaturze jest już bardzo wiele wyników badań potwierdzających możliwość uzyskania nanostruktury metodami wykorzystującymi duże odkształcenia plastyczne, bez spełnienia warunku niewielkiej zmiany wymiarów obrabianego materiału. Przykładem może być zastosowanie metody wyciskania hydrostatycznego, która jest bardzo efektywna w zakresie rozdrabniania ziaren do skali nanometrycznej tytanu o czystości technicznej i stopów tytanu. W podrozdziale 2.5 Doktorant dokonał podsumowania części literaturowej pracy, w oparciu o które spośród wielu opisanych w pracy technik wybrał do kształtowania nanostruktury w badanym stopie walcowanie w temperaturach kriogenicznych. Swój wybór uzasadnił wysokim prawdopodobieństwem zastosowania tej metody w warunkach przemysłowych. Z tego punktu widzenia, uwzględniając dodatkowo wskazane w rozprawie zalety, nie podważam dużego potencjału tej techniki, niemniej stwierdzenie Autora, że ze wszystkich technik dużego odkształcenia plastycznego stopów NiTi jest ona najbardziej obiecująca, uważam za zbyt kategoryczne. Jest wiele cech walcowania w temperaturach kriogenicznych, które mogą być korzystne z punktu widzenia rozdrobnienia zairen, jednak Doktorant w rozprawie nie dokonał porównania efektywności różnych metod w odniesieniu do badanego materiału (np.: w oparciu o przegląd literaturowy), a zatem brak jest mocnej podstawy przytoczonej konkluzji.

Lektura tej części pracy skłania do postawienia Doktorantowi pytań, w celu usystematyzowania wiedzy, odnoszących się do stwierdzeń zawartych w treści rozprawy:

1. Jaka jest rola wyżarzania po procesie odkształcenia plastycznego w kontekście zwiększenia naprężeń wewnętrznych, str.9?
2. Na jakim etapie umocnienie wydzieleniowe powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych NiTi, stwierdzenie str.11?
3. Jakie mechanizmy w nanometalach odpowiadają za zwiększenie wytrzymałości i jednoczesną poprawą plastyczności, str. 15?
4. Dlaczego amorfizacja towarzyszy procesom SPD stopów NiTi, a nie obserwuje się jej w innych stopach Ti po dużym odkształceniu?

5. Czy do uzyskania nanostruktury w stopie NiTi potrzebne jest wyżarzanie, czy nie można jej uzyskać odpowiednio dobierając wielkość odkształcenia, rys. 2-10?
6. Czym się różnią struktury końcowe po walcowaniu w temperaturze pokojowej i temperaturze kriogenicznej, rys. 2-21?

Sformułowana w Rozdziale 3 teza jest uzasadniona merytorycznie, choć jej druga część mniej ryzykowna naukowo. Wynikający z niej główny cel pracy był możliwy do osiągnięcia dzięki realizacji sześciu wskazanych przez Doktoranta zadań. Z punktu widzenia wyników uzyskanych w rozprawie główny cel powinien zakładać uzyskanie nanokrystalicznych stopów NiTi z pamięcią kształtu na drodze obróbki dwustopniowej (walcowania kriogenicznego i wyżarzania), a nie tylko walcowania kriogenicznego.

Autor do badań wybrał stop NiTi o zawartości 50,7 % at. Ni w formie drutu o strukturze gruboziarnistej (średniej wielkości ziarna 32 μm), który następnie poddawano walcowaniu, po uprzednim schłodzeniu do temperatury ciekłego azotu. Do scharakteryzowania składu fazowego, zmian mikrostruktury analizowanych materiałów, Doktorant stosował: rentgenowską analizę fazowa, skaningową kalorymetrię różnicową, mikroskopię optyczną świetlną, SEM+EDS i TEM. Właściwości mechaniczne były oceniane w oparciu o pomiary mikrotwardości metodą Vickersa. Zastosowana metodyka badawcza została właściwie dobrana z punktu widzenia tematyki rozprawy. Na podkreślenie zasługuje duża świadomość naukowa Doktoranta w obszarze nanomateriałów, która ujawniła się między innymi przy doborze metody preparatyki cienkich folii do badań TEM.

W Rozdziale 6 na podstawie obserwacji z użyciem TEM, określono wpływ stopnia odkształcenia oraz wyżarzania w temperaturze 450 °C przez 15 minut na zmiany mikrostrukturalne badanego materiału ze szczególnym uwzględnieniem stopnia rozdrobnienia ziarna. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej z grzaniem in-situ zbadany został także wpływ zastosowanej obróbki na przebieg przemiany martenzytycznej. Doktorant stosował zaawansowane metody charakteryzowania struktury, prowadził obserwacje w TEM w jasnym i ciemnym polu, analizował obrazy dyfrakcyjne, wysokorozdzielcze wraz z transformatami Fouriera, które pozwoliły na udokumentowanie obecności nanometrycznych krystalitów w osnowie amorficznej.

W Rozdziale 7, w oparciu o obserwacje próbek w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, Autor określił wpływ temperatury walcowania na stopień i mechanizmy deformacji stopów NiTi. Następnie, dzięki połączeniu badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz obserwacji TEM z grzaniem in-situ opisał kinetykę krystalizacji stopu odkształconego w temperaturach kriogenicznych, a także kinetykę wzrostu ziaren. Powiązanie wyznaczonych metodą DSC efektów cieplnych ze zmianami strukturalnymi w stopie NiTi, stanowi istotny element pracy, który wymagał od Doktoranta zarówno ugruntowanej wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej, jak i doświadczenia w interpretacji obrazów z TEM, a także umiejętności preparatyki próbek wymaganych podczas badań in-situ. Autor zdaje sobie także

sprawę z ograniczeń stosowanych metod (wpływ grubości i dwuwymiarowy charakter lameli w stosunku do materiału litego) w aspekcie analizowania szybkości wzrostu krystalitów oraz ziaren.

W kolejnym Rozdziale 8, Doktorant dokonał szczegółowej analizy wyników badań w oparciu o najnowsze doniesienia literaturowe. Podjął próbę interpretacji obserwowanych w badanym materiale zjawisk/przemian, zachodzących podczas walcowania, jak i późniejszego wyżarzania. Chciałabym się odnieść do jednego z wątków prowadzonej przez Autora analizy, dotyczącej mikrostruktury próbek po różnym stopniu odkształcenia poddanych obróbce cieplnej. Doktorant wykazał, że średnia wielkość ziaren po procesie rekrystalizacji maleje wraz ze wzrastającym stopniem odkształcenia plastycznego. Jest to powszechnie znana zależność łącząca wielkość odkształcenia (powyżej zgniotu krytycznego) z wielkością ziaren po procesie rekrystalizacji. Im większe odkształcenie tym więcej jest zarodków nowych zrekrystalizowanych ziaren i tym mniejsze ziarno po procesie rekrystalizacji. Niepotrzebnie zatem Doktorant dodatkowo analizuje ten aksjomat w rozprawie, zamiast stwierdzić fakt, że uzyskane wyniki potwierdzają tę zależność i podać dane liczbowe. Nie jest także dla mnie jasne, co Autor rozumie pod często pojawiającym się w pracy pojęciem „stopień deformacji", np.: w zdaniu „Można więc także stwierdzić, że w stopach NiTi negatywny wpływ na stopień deformacji ma mała gęstość granic ziaren (duża wielkość ziarna) w połączeniu z występowaniem wydzieleń drugiej fazy będących przeszkodą dla poślizgu dyslokacji" (str. 116).

Na uwagę zasługuje zaproponowany w Podrozdziale 8.2, w oparciu o uzyskane wyniki i ich analizę, schemat zmian strukturalnych zachodzących w stopie NiTi podczas kriowalcowania. Ma on dużą wartość poznawczą i może być przedmiotem dalszej weryfikacji. Podobnie w Podrozdziale 8.3 Autor nie tylko podsumowuje uzyskane wyniki, ale również podejmuje próby ich interpretacji. Przy czym zdaje sobie sprawę, że analiza kinematyki krystalizacji metodami kalorymetrycznymi odzwierciedla jedynie ogólny charakter zmian strukturalnych zachodzących w trakcie procesu krystalizacji, dlatego porównuje je z przeprowadzonymi w ramach rozprawy obserwacjami zmian występującymi w strukturze.

Podsumowując, wnioski płynące z tej dysertacji pozwalają lepiej zrozumieć mechanizmy odkształcenia stopów NiTi z pamięcią kształtu oraz proces walcowania w temperaturach kriogenicznych. Wiedza ta może być w przyszłości wykorzystana do wdrożenia produkcji nanokrystalicznych stopów z pamięcią kształtu na skalę przemysłową z zastosowaniem wymienionej metody. Badania powinny być jednak dalej kontynuowane. Kluczowe wydaje się określenie stabilności cieplnej uzyskanej nanostruktury oraz jej wpływu na specyficzne właściwości funkcjonalne tych materiałów. W przypadku Nitinoli prowadzone obróbki nie powinny wywoływać zmian strukturalnych, ograniczających występujący w tych stopach efekt pamięci kształtu. Stopy te, powinny być też podatne na kilku procentowe odkształcenie plastyczne związane z indukowaniem tego efektu. Stop NiTi jest już dostępny w małej skali na rynku w postaci prętów, rur, arkuszy i drutów o mikrostrukturach ultradrobnoziarnistych (UFG) lub nanokrystalicznych (NC), które wykazują najlepsze

właściwości funkcjonalne, niemniej nie są to materiały otrzymywane stosowaną w pracy metodą walcowania w temperaturach kriogenicznych i następnego wyżarzania.

W odniesieniu do empirycznej części rozprawy chciałabym poznać opinię Autora w kilku kwestiach związanych z interpretacją otrzymanych wyników i uzyskać odpowiedź na następujące pytania:

1. Dlaczego przed analizą składu fazowego materiał w stanie wyjściowym był grzany we wrzącej wodzie oraz na granicach ziaren której fazy zaobserwowano wydzielenia Ti2Ni, str. 40, rys. 5.4?
2. Z punktu widzenia właściwości badanego materiału, jaka jest konsekwencja stwierdzonego w oparciu o wyniki DSC braku przemiany martenzytycznej i odwrotnej w próbce po walcowaniu, str. 44?
3. Jaką metodą wykorzystywaną w rozprawie, można było dodatkowo zweryfikować wyznaczone w oparciu o obserwacje w TEM wielkości ziarna?
4. Dlaczego zdaniem Autora, zwiększenie wielkości odkształcenia podczas walcowania z 17 do 20 %, powoduje znaczący spadek rozmiaru nanometrycznych ziaren, a z 25 do 35 % skutkuje niewielkimi zmianami?
5. W Podrozdziale 7.4 analizowany był między innymi wpływ temperatury wyżarzania na rozrost ziarna. Proszę o wskazanie, która z badanych wyżarzanych próbek charakteryzowała się największą jednorodnością mikrostruktury? W analizie można wykorzystać parametr opisujący zmienność rozkładu wielkości ziarna, uwzględnić ilość fazy amorficznej oraz wydzieleń.
6. W Rozdziale 8, Autor wspomina powołując się na dane literaturowe, że tekstura jest bardzo często obserwowana w stopach NiTi z pamięcią kształtu jednak może stanowić problem w niektórych zastosowaniach [127–129]. Jakie zastosowania Doktorant miał na myśli?
7. Jaka jest efektywność walcowania w warunkach kriogenicznych w zakresie rozdrobnienia ziaren w stopie TiNi w porównaniu z innymi metodami, np.: walcowaniem na zimno czy ECAP lub HPT i czy zdaniem Autora, zastosowane w pracy wielkości odkształceń można zaliczyć do dużego odkształcenia plastycznego?

<u>Ocena końcowa</u>

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że rozprawa doktorska potwierdza ugruntowaną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa oraz umiejętność planowania i prowadzenia przez niego badań naukowych. Jej przedmiotem jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego z zakresu stopów z pamięcią kształtu i materiałów nanokrystalicznych, otrzymywanych z wykorzystaniem dużego odkształcenia plastycznego. Stwierdzam zatem, że przedłożona do recenzji praca pt.” *Nanokrystaliczne stopy NiTi wytworzone przez walcowanie na zimno w stanie martenzytycznym”* spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a jej Autor mgr inż. Paweł Świec zasługuje

na stopień doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Uważam również, że recenzowana praca ze względu na wysoki poziom badań strukturalnych, wnikliwość w zakresie interpretacji analizowanych zjawisk i procesów zasługuje także na wyróżnienie, jeśli spełnione są formalne warunki zdefiniowane przez Radę Dyscypliny Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego.

Halina Garbacz