

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

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Kowalskiej  
pt. „ *Wpływ przetapiania laserowego na strukturę i właściwości warstwy wierzchniej  
stopu tytanu alfa*”.

Podstawę formalną recenzji stanowiła decyzja Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria  
Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 23.05.2023 roku.

### Ocena problematyki badawczej

Udokumentowane, długoletnie badania eksperymentalne potwierdzają duży potencjał inżynierii powierzchni w zakresie kształtowania mikrostruktury i poprawy właściwości tytanu oraz stopów tytanu do różnych zastosowań. Stopy tytanu oprócz wielu zalet, na ogół charakteryzują się dużym współczynnikiem tarcia i małą odpornością na zużycie ściernie. Wymienione cechy ograniczają zastosowanie tych materiałów w technice, dlatego naukowcy koncentrują się na projektowaniu warstwy wierzchniej decydującej o właściwościach użytkowych. Przez wiele lat przy konstituowaniu warstwy wierzchniej skupiano się głównie na obróbkach mechanicznych, cieplnych i cieplno-chemicznych. Rozwój technik laserowych stworzył nowe możliwości wykorzystania tego uniwersalnego narzędzia w inżynierii powierzchni. Procesy modyfikacji warstwy wierzchniej metali wiązką laserową, takie jak hartowanie, stopowanie, przetapianie, czy ablacja laserowa znajdują coraz większe zastosowanie w przemyśle i w pewnych obszarach wypierają tradycyjne obróbki powierzchniowe. Jest to związane z szybkim rozwojem technik laserowych, zaletami tych procesów, niskimi kosztami oraz szerszym dostępem do laserów dużej mocy.

Niniejsza rozprawa wpisuje się w tę tematykę. Należy się zgodzić z Autorką, że w literaturze (potwierdza to baza Scopus) jest niewiele prac, dotyczących metody przetapiania laserowego w warunkach kriogenicznych. Co ciekawe duży udział w istniejących już pracach mieli polscy naukowcy. Są to jednak publikacje sprzed kilkunastu lat. W czasopiśmie Inżynieria Materiałowa ukazały się jedynie pojedyncze artykuły z tej tematyki w odniesieniu do stopów tytanu. W pracach z lat 2008 - 2011 prowadzono badania, które obejmowały procesy przetapiania laserowego stopów Ti6Al4V i Ti6,8Mo4,5Fe1,5Al. Stwierdzono, że bardzo krótkie impulsy lasera, pozwoliły na znaczne nagrzanie w krótkim czasie i następnie szybkie schłodzenie stopu, a tym samym uzyskanie warunków

odpowiadających ultraszybkiemu chłodzeniu. Jedne z kluczowych dla Doktorantki z punktu widzenia tematyki rozprawy, były wyniki zaprezentowane w artykule pt.: Modyfikacje powierzchni implantów metalicznych autorów: I. Przybyszewska-Doroś, B. Walkowicz, który się ukazał w 2005 roku również w czasopiśmie Inżynieria Materiałowa. Wskazały one na możliwość poprawy odporności na degradację i wzrost biogodności w wyniku zastosowania techniki przetapiania laserowego powierzchni implantów, za pomocą lasera CO<sub>2</sub> z równoczesnym chłodzeniem w ciekłym azocie.

Autorka za główny cel pracy przyjęła eksperymentalne opracowanie technologii przetapiania laserowego jednofazowego stopu tytanu alfa w warunkach kriogenicznych oraz dobór parametrów procesu (moc i prędkość posuwu wiązki laserowej). Przetapianie laserowe prowadziła za pomocą lasera diodowego dużej mocy, przy jednoczesnym chłodzeniu próbek w ciekłym azocie. Zastosowana technologia przetapiania laserowego miała zwiększyć twardość i odporność na ścieranie warstwy wierzchniej bez pogorszenia odporności na korozję badanego stopu tytanu.

Uwzględniając powyższe fakty uważam podjętą w rozprawie tematykę badawczą za interesującą naukowo w kontekście poprawy właściwości użytkowych tytanu i stopów tytanu metodami inżynierii powierzchni, wykorzystującymi techniki laserowe.

### **Ocena formalna rozprawy**

Praca doktorska została napisana w języku polskim i przygotowana w tradycyjnej formie, obowiązującej dla monografii naukowej. Obszerne opracowanie liczy 200 stron i składa się z 9 głównych rozdziałów, tworzących dwie wyodrębnione części poprzedzone wstępem. Zawiera także spis tabel i rysunków, wykaz norm oraz krótkie streszczenia w języku polskim i angielskim, a także bibliografię. Składa się ona ze 158 pozycji, które dotyczą badań mikrostruktury, właściwości tytanu i stopów tytanu oraz ich obróbkę powierzchniowych, w tym z wykorzystaniem lasera. Niestety choć publikacje zostały właściwie dobrane pod kątem tematyki, tylko 5 w bibliografii pochodzi z okresu ostatnich pięciu lat. Brak jest w niej również powołań na prace Doktorantki. Autorka opiera się na wiedzy ujętej w dużej mierze w książkach i monografiach. Publikacje w wydawnictwach i czasopismach zagranicznych stanowią zaledwie 40 % pozycji literaturowych. W tym kontekście należy zauważyć, że dokonanie przeglądu bardziej aktualnej literatury, w szczególności zawartej w artykułach w renomowanych czasopismach, np.: ujętych w bazie Scopus, znacznie wzbogaciłoby rozprawę, a Doktorantce pozwoliło na realną ocenę wartości uzyskanych wyników na tle obowiązującego stanu wiedzy.

Praca rozpoczyna się od Wstępu i części poświęconej analizie stanu zagadnienia, po której Autorka przedstawia tezę oraz cel pracy, jej zakres i w kolejnych rozdziałach badany materiał, stosowaną metodykę, uzyskane wyniki badań wraz z ich omówieniem oraz wnioski. Taka konstrukcja rozprawy oraz układ treści nie budzi dużych zastrzeżeń, a duża liczba rysunków (128, w tym 112 w części empirycznej) stanowi materiał ułatwiający zrozumienie i interpretację uzyskanych wyników. Wydaje się jednak, że praca byłaby bardziej uporządkowana, gdyby podrozdziały, dotyczące opisu mikrostruktury (składu fazowego,

rozmiaru ziaren), chropowatości powierzchni nie przeplatały się z podrozdziałami zawierającymi wyniki badań właściwości.

Podczas Redagowania pracy Doktorantka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć. Z obowiązku recenzentki należy wymienić przykładowe uchybienia zauważone podczas lektury rozprawy, a także pytania, których są źródłem:

1. Tytuł Podrozdziału 6.9 „Badania dyfrakcyjne oraz mikrostruktury na TEM” powinien zostać zmieniony, po pierwsze badania dyfrakcyjne są w tym przypadku wykorzystywane do analizy mikrostruktury, po drugie raczej z wykorzystaniem TEM lub w oparciu o badania w TEM.
2. W celu utrzymania przyjętej konwencji w Rozdziale 7, tytuł Podrozdziału 7.12 powinien brzmieć Odporność na korozję warstw przetopionych laserowo.
3. Str. 4, współczynnik tarcia nie może być wysoki lub niski, podobnie jak właściwości tribologiczne.
4. W pracy badano jeden stop tytanu, dlatego w odniesieniu do niego powinna być stosowana liczba pojedyncza, np.: na str. 5 - we wstępie w podanym celu pracy , str. 60 - w celu nr 2.
5. Str. 10, co oznaczają pojęcia linia likwidoidu i solidoidu?
6. Str. 34, 47 (rys. 14) „właściwości trybologiczne” zamiast tribologiczne.
7. Autorka używa niezbyt fortunnego sformułowania „pogorszenie” np.: falistości i chropowatości (str. 52).
8. Str. 57, obok siebie występują powołania [145], [146-152].
9. Próbką oznaczona numerem 21 nie została opisana, Autorka nie zaliczyła, jej do grupy badanych próbek, ale również nie ma jej w grupie odrzuconych, str. 63.
10. W Podrozdziale 7.4 na rys. 54-57 brak jest opisu wyników mikroanalizy rentgenowskiej Nie wiadomo czy składy chemiczne podane są w % atomowych czy masowych.
11. Autorka nie jest konsekwentna przy opisie markerów na zdjęciach z TEM, podaje je w mikro i nanometrach mimo, że zastosowane powiększenia są takie same.
12. Brak definicji parametrów Ra i Rz i uzasadnienia ich wyboru w badaniach chropowatości powierzchni.
13. Co oznacza pojęcie linia rdzeniowa w badaniach XPS, np.: str. 137?
14. Co oznacza stwierdzenie „Widać wyraźną różnicę w intensywności cechy linii” , str. 160?
15. Co Autorka miała na myśli pisząc „Może wskazywać na znaczną modyfikację otoczenia chemicznego atomów Ti”, str. 163?

### **Ocena merytoryczna rozprawy**

W rozprawie zaplanowano dwa cele badań: naukowy i użyteczny. W ramach naukowego, Doktorantka wskazała dwa cele szczegółowe, które w pewnym zakresie się pokrywają. Cel użyteczny należałoby raczej sformułować jako dobór parametrów procesu technologicznego, a nie opracowanie technologii. Niemniej pod kątem merytorycznym

założone cele rozprawy nie budzą zastrzeżeń. Do ich realizacji Doktorantka stosowała szereg technik badawczych wykorzystywanych w dyscyplinie inżynieria materiałowa takich jak, mikroskopia świetlna, SEM + EDS, TEM, badania z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej, XPS, a także pomiary chropowatości powierzchni. Dokonała również opisu właściwości mechanicznych (w oparciu o pomiary twardości na przekrojach próbek), właściwości tribologicznych (metodą ball-on-plate) oraz odporności na korozję stopu tytanu. Wyniki tych badań zostały wykorzystane do porównawczej oceny właściwości w stanie wyjściowym i po topieniu laserowym z zastosowaniem różnych parametrów tego procesu.

W pierwszej części pracy, w Rozdziale 1 Doktorantka przedstawia informacje z zakresu stopów tytanu. W mojej opinii mają one charakter bardzo podstawowy, a w szczególności pierwszy akapit podrozdziału 1.1 wykazuje podobieństwo do informacji dostępnych w Wikipedii. W rozdziale tym widoczna jest pewna niekonsekwencja ze strony Autorki. Wskazując na cechy ograniczające zastosowanie stopów tytanu wymienia (zresztą słusznie) małą odporność na zużycie ściernie i erozję, ale na str. 21 pisze już, że „doskonała odporność na korozję i erozję jest jednym z czynników decydującym o aplikacji tych materiałów w zakładach odsalania wody morskiej”.

Trudno jest także zgodzić się z Doktorantką, co do konkluzji, dotyczącej osiągnięcia już pułapu właściwości biologicznych oraz mechanicznych stopów tytanu przez dobór składu chemicznego, fazowego, obróbkę plastyczną i cieplną. Potwierdzać to w rozprawie mają cytowane publikacje [15; 54; 76] odpowiednio z 2001, 2006 oraz 2007 roku. Konkluzja ta była podstawą uzasadnienia potencjału obróbek powierzchniowych, który jest oczywiście niepodważalny, ale z perspektywy minionego okresu nie jest prawdziwa. Przeczy jej chociażby liczba publikacji wykazanych w bazie Scopus dla hasła „titanium and titanium alloys” w 2007 roku było ich 2805, natomiast w 2022 aż 9138, w tym dla obróbek powierzchniowych tych materiałów odpowiednio 237 i 591. Przedstawione dane są imponujące, a dotyczą tylko pojedynczych lat, a nie całego okresu od 2007 do 2022 roku. Jest wiele obszarów ciągle eksplorowanych pod kątem projektowania składów chemicznych, mikrostruktury i właściwości stopów tytanu dla konkretnych aplikacji. Wykorzystuje się przy tym zarówno metody numeryczne (np.: dobór składu chemicznego stopów charakteryzujących się modułem Younga zbliżonym do kości- stop TNTZ), jak i badania eksperymentalne (np.: druk 3D, metody dużego odkształcenia plastycznego). W tej tematyce mieszczą się również publikacje prezentujące wyniki innych prac autorów z rodzimej dla Doktorantki Jednostki. Podsumowując, chciałabym ponownie podkreślić istotność aktualnego przeglądu literaturowego w rozprawach doktorskich.

W kolejnych Rozdziałach 2 i 3 Autorka wyjaśnia znaczenie warstwy wierzchniej oraz metody jej charakterystyki. Przedstawia podstawowe pojęcia stosowane inżynierii powierzchni w oparciu o odpowiednią normę i inne źródła literaturowe. Sam zamysł jest warty uwagi, niemniej odnosi się wrażenie, że definicje ujęte w normie nie są kompatybilne z przedstawionymi w innych pozycjach literaturowych, na które Autorka się powołuje. Sądzę, że dla przejrzystości tego rozdziału lepiej byłoby pozostać przy danych z normy. W tym

kontekście pojawia się pytanie, czy tytuł Rozdziału 2 jest właściwy. Podrozdziały 2.2 i 2.3 zawierają istotne informacje z punktu widzenia tematyki rozprawy, dotyczące mechanizmów degradacji oraz metod wytwarzania warstw. Niemniej zwłaszcza ten ostatni ma charakter bardzo syntetyczny uwzględniając mnogości metod obróbki powierzchniowej również tytanu i stopów tytanu.

W Rozdziale 3 dokonano przeglądu metod badań warstw powierzchniowych. Przegląd ma różny stopień zaawansowania naukowego i zdążają się informacje prawdziwe, ale natury podstawowej, np.: „Urządzenia do pomiarów mikrotwardości nazywane są mikrotwardościomierzami”. Łatwiej byłoby także czytelnikowi zapoznać się z rodzajem metod, gdyby uporządkowano je pod kątem charakteryzowania jednej cechy/właściwości ze wskazaniem rozdzielczości dostępnych metod, np.: dotyczy to topografii powierzchni. W trakcie zapoznawania się z tym rozdziałem pojawia się pytanie, na które Doktorantka powinna odpowiedzieć, jakie defekty struktury krystalicznej mogą występować w warstwach i powłokach na tytanie i jego stopach oraz jakie metody badawcze mogą być stosowane do ich analizy?

W mojej opinii jednym z ciekawszych fragmentów analizy stanu zagadnienia jest Rozdział 4, poświęcony technikom laserowym. Autorka wskazuje istotne parametry pracy lasera oraz opisuje zjawiska, które towarzyszą oddziaływaniu wiązki lasera z materiałem. Wymienia także stosowane metody zwiększenia absorpcji promieniowania, określając ich wpływ ilościowo. W Podrozdziale 4.2 dokonuje porównania parametrów pracy dostępnych laserów przemysłowych, a w Podrozdziale 4.3 stosowanych w technologiach materiałowych. Opisując technologie z przetopieniem warstwy wierzchniej odnosi się również do wyników uzyskanych w literaturze dla stopowanego laserowo stopu Ti6Al4V. Na podstawie analizy literaturowej oraz wstępnie wykonanych badań, Doktorantka sformułowała w pracy tezę, która pod względem merytorycznym nie budzi zastrzeżeń, natomiast powinna być nieco inaczej sformułowana, bowiem nie można zwiększyć właściwości, ale odporność na zużycie tribologiczne już tak. Poprawne są również przyjęte cele badań, choć pierwszy jest także źle zredagowany pod względem stylistycznym. Rozdział II zawierający tezę i cele jest bardzo ważną częścią pracy, widać jednak pewny pośpiech w jego pisaniu, czego potwierdzeniem jest również rys. 17 (literówki), na którym przedstawiono zakres badań. Nie jest dla mnie też jasne co Autorka rozumie pod sformułowaniem „Badania powierzchni mikrostruktury warstwy wierzchniej”?

W Rozdziale 5 Doktorantka prezentuje badany materiał, ale nie uzasadnia wyboru rodzaju stopu Ti, a także nie wskazuje konkretnego zastosowania. Dopiero w Rozdziale 6, dotyczącym metodyki badawczej, a dokładnie w Podrozdziale 6.10. „Badania korozji elektrochemicznej”, Autorka wyjaśnia dobór elektrolitu/roztworu pod kątem zastosowań stopu tytanu na instalacje do odsalania wody morskiej. W tym samym rozdziale (Podrozdział 6.1) w Tabeli 6 podane zostały zastosowane podczas obróbek parametry procesu przetapiania laserowego, w tym: głębokość zanurzenia w ciekłym azocie, moc i szybkość przesuwu wiązki lasera, a także energię liniową oraz ilość podawanego argonu. Dobór tych parametrów był

kluczowy z punktu widzenia tematyki rozprawy. Niemniej Autorka nie podaje kryteriów wstępnego wyboru, dodatkowo wśród 23 badanych próbek nie ma różniących się tylko jednym parametrem. Wielość zmiennych, dotyczących wykonanych obróbek powierzchniowych utrudnia interpretację uzyskanych wyników.

Rozdział 7 zawiera wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę. Dotyczyły one oceny wpływu obróbki powierzchniowej, wykorzystującej proces przetapiania laserowego w warunkach kriogenicznych na topografię powierzchni, mikrostrukturę, właściwości fizykochemiczne oraz podatność na degradację, w szczególności odporność na zużycie ścierne i korozję. Zastosowana technologia przetapiania laserowego miała zwiększyć twardość i odporność na ścieranie warstwy wierzchniej bez pogorszenia odporności na korozję badanego stopu Ti. Autorka rozpoczęła prezentację wyników od analizy w różnej skali topografii powierzchni próbek po obróbce laserowej. Zawiera ona aż 64 mikrostruktury zaprezentowane na 10 rysunkach. Ten bogaty materiał badawczy jest trudny do oceny, a Autorka jej nie ułatwia. Choć dokumentacja zdjęciowa jest bardzo obszerna, to opis uzyskanych wyników dosyć syntetyczny (1 strona) i ogólny oraz miejscami nie w pełni zrozumiały, np.: „Topografia powierzchni zależy od prędkości przesuwu wiązki lasera oraz szybkości jej przesuwu”.

Badania mikrostruktury stopu tytanu w stanie wyjściowym (Podrozdział 7.2) stanowią wstęp do opisu zmian jakie zaszły w warstwie przetopionej w trakcie obróbki powierzchniowej (Podrozdział 7.3). Autorka w sposób poglądowy przedstawiła obrazy przekrojów porzecznych uzyskane podczas obserwacji w mikroskopie świetlnym, które pozwoliły na ocenę grubości stref przetopienia i wpływu ciepła. Trudno jest je jednak zweryfikować w oparciu o zdjęcia uzyskane przy innych powiększeniach przy użyciu SEM. Dyskusyjne jest również stosowanie tej techniki przy markerze 5mm. Już w tym podrozdziale, Doktorantka zauważa istnienie „białej warstwy” na powierzchni niektórych próbek poddanych obróbce laserowej. Sugeruje, że może być ona związana z obecnością tlenków i azotków. Jednak wyniki jakościowej i półilościowej analizy składu chemicznego metodą EDS nie potwierdzają obecności azotu. Autorka nie odnosi się do tego faktu w pracy.

Podrozdział 7.5 zawiera wyniki badań mikrostruktury i składu fazowego przy użyciu TEM. Potwierdzają one jednofazową budowę stopu po przetapianiu laserowym oraz rozdrobnienie płytek fazy alfa. Autorka początkowo wybrała do dalszej analizy trzynaście próbek, a w kolejnych etapach koncentrowała się na czterech (7; 11; 22 oraz 23). Zakładając, że wybrane cztery próbki były rzeczywiście najlepszej jakości, to w przypadku badań TEM Doktorantka nie jest jednak konsekwentna, ponieważ pojawia się inna próbka nr 8, natomiast nie ma próbek nr 7 i 11, za to mikrostruktura próbki 23 jest przedstawiona na czterech rysunkach. W tekście brak jest wymaganego komentarza, a analiza tej części pracy wymaga od czytelnika dużego skupienia i poszukiwania intencji Autorki. Notabene próbka nr. 8 wyparła próbkę nr. 11 w Podrozdziałach ( 7.9 i 7.10).

Kolejny Podrozdział 7.6, zawiera wyniki pomiarów twardości na przekrojach próbek po przetopieniu laserowym. Odniesienie do twardości materiału wyjściowego wskazuje na duże

umocnienie warstwy wierzchniej wszystkich badanych próbek w wyniku zastosowanej obróbki powierzchniowej. Co ciekawe, wzrost twardości (HV0,03) sięga nawet 100%. Warto porównać uzyskane w pracy wyniki z dostępnymi w literaturze, dotyczącymi badań wpływu dużego odkształcenia plastycznego na właściwości mechaniczne stopów tytanu i tytanu o czystości technicznej. Dla przykładu dla Ti Grade 2 po odkształceniu równym 4,6 (dostępnym metodą wyciskania hydrostatycznego) uzyskano wzrost twardości (HV0,2) o ok. 50%. Był on skutkiem zmniejszenia rozmiaru ziaren ze skali mikro do skali nano (ok. 60nm). Zgadzam się zatem z konkluzją Autorki, że oprócz rozdrobnienia ziaren, musiał istnieć dodatkowy element umacniający. Mógł być on związany z obecnością twardego azotku tytanu, co potwierdziły badania XRD. Otrzymane rozkłady mikrotwardości Doktorantka mogła wykorzystać do zweryfikowania, wyznaczonych na etapie badań mikrostrukturalnych głębokości stref przetopienia i wpływu ciepła, co dodatkowo wzbogaciłoby pracę i było podstawą konkluzji łączących poszczególne podrozdziały i metody badawcze. Największą twardością w strefie przetopienia charakteryzowała się próbka nr.23, jednocześnie miała prawie najmniejszą chropowatość powierzchni, bardziej gładka po obróbce laserowej była tylko próbka 22, ale także posiadała znacznie mniejszą twardość. Jednak, Autorka zdaje się tego nie zauważać i przykładowe wykresy (Podrozdział 7.7), obrazujące chropowatość powierzchni po obróbce laserowej prezentuje właśnie dla próbki 22.

W Podrozdziale 7.8, Autorka wraca do charakterystyki właściwości próbek po obróbce laserowej w odniesieniu do stanu wyjściowego i przedstawia wyniki badań odporności na zużycie. Jakościowo i ilościowo wielkość zużycia ściernego zależy między innymi od rodzaju pary trącej, w tym kontekście nie jest jasne, dlaczego w przeprowadzonych testach przeciwpróbka wykonana była z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>? Uzyskane wyniki potwierdziły korzystny wpływ zastosowanej obróbki powierzchniowej (niezależnie od jej parametrów) na odporność na zużycie ściernie badanego stopu tytanu. Na tym etapie, powiązanie wyników zużycia tribologicznego z chropowatością powierzchni i twardością badanych próbek, znacząco uporządkowałoby pracę, zwłaszcza uwzględniając zmieniające się badane próbki i różne parametry procesu.

W Podrozdziale 7.9 Doktorantka przedstawia wyniki oceny wielkości ziaren metodą XRD, przy wykorzystaniu zależności Sherrera. Należy jednak pamiętać, że badania dotyczą mikrokryształicznej struktury płytkowej. Chciałabym prosić Doktorantkę o analizę ograniczeń zastosowanej metody przy ocenie wielkości krystalitów i w tym kontekście refleksję czy była właściwa dla badanych w rozprawie próbek. Autorka stosując metodę XRD wyznaczyła także skład fazowy stopu tytanu po obróbce laserowej (Podrozdział 7.10). Szkoda, że badania te nie zostały poszerzone o analizę wielkości naprężeń wewnętrznych w warstwie wierzchniej po obróbce laserowej. Duże prędkości nagrzewania i chłodzenia powierzchni wywołują powstawanie naprężeń cieplnych. Rodzaj i wartość tych naprężeń zależą od typu obróbki, gradientu temperatury oraz przemian fazowych zachodzących w czasie procesu. Wszystkie obróbki związane z przetopieniem powierzchni na ogół prowadzą do powstania naprężeń rozciągających, dotyczy to również stosowanego w pracy przetapiania laserowego

w warunkach kriogenicznych i może być źródłem ograniczeń w zakresie stosowania tej metody. Z całą pewnością jest to powód, dla którego wartość naprężeń wewnętrznych po tego rodzaju obróbce powinna być kontrolowana.

W celu opisu składu chemicznego warstw wytworzonych w wyniku przetapiania laserowo wykonano w pracy badania XPS (Podrozdział 7.11). Autorka bardzo wnikliwie i szczegółowo przedstawia sposób analizy tych wyników dla stanu trawionego i nietrawionego, poświęcając im aż 27 stron. Koncentruje się jednak tylko na 3 próbkach (11; 22; 23) i nie uzasadnia ich wyboru. Ujawnienie rozdrobnienia ziaren (TEM) oraz potwierdzenie obecności azotu i w konsekwencji azotku tytanu kolejną obok XRD metodą, stanowi kluczowy wynik przeprowadzonych badań. Autorka dokonuje pierwszego podsumowania i próby skorelowania uzyskanych wyników. Dyskutowałbym jednak z opinią, że „Zmiana kształtu linii fotoemisyjnych koreluje ze zmianami twardości, głębokości przetopienia i chropowatości powierzchni. Natomiast wyznaczona różna zawartość TiN w warstwach po przetopieniu na pewno ma wpływ na ich twardość. Choć jak pokazały wyniki dla próbek 22 i 23 nie może to być jedyny parametr. Pojawia się też pytanie na jakiej podstawie stwierdzono, że w przypadku stosowanej obróbki azot łączy się z innym pierwiastkami stopowymi obecnymi w stopie.

Ostatnia część badań, przedstawiona w Podrozdziale 7.12, dotyczyła opisu właściwości korozyjnych. Autorka wykazała, że najlepszą odpornością w badanym środowisku charakteryzowała się próbka 23, którą Autorka porównuje ze stanem wyjściowym i tym razem z próbkami 7; 8 i 22 po obróbce laserowej. Mimo tej samej zawartości TiN próbka 22 posiada mniejszą odporność na korozję od próbki 23, a pozostałe próbki 7 i 8, co może być zaskakujące, mają nawet mniejszą odporność od stopu tytanu w stanie wyjściowym. Doktorantka nie próbuje jednak interpretować i szukać uzasadnienia otrzymanych wyników w oparciu o już dostępne jej dane, dotyczące np.: chropowatości powierzchni i obserwacji mikropęknięć. Pojawia się też pytanie jakie konkluzje można wysnuć z Rys. 123 do 128.

Rozdziały 8 i 9 stanowią ważną część pracy. Doktorantka krótko omówiła w nich uzyskane wyniki badań oraz dokonała podsumowania. Dopiero na tym etapie rozprawy pojawia się uzasadnienie wyboru stopu tytanu pod kątem jego składu fazowego. Autorka powiązała kolor powierzchni próbek oraz jej jakość po przetapianiu laserowym z parametrami tego procesu. W pierwszym przypadku jednak nie wskazuje jakie zjawiska mogą decydować o zmianie barwy tytanowych próbek. Zdaniem Autorki powierzchnie próbek nr 22 i 23 charakteryzowały się najmniejszą chropowatością i najlepszą jakością (najmniej mikropęknięć) i obie mają tę samą zawartość TiN. Co ciekawe zostały poddane obróbce powierzchniowej z zastosowaniem różnej mocy i prędkości przesuwu wiązki lasera. Próbka nr. 22 ma jednak dużo większą twardość i lepszą odporność na korozję. Wnioski jakie wysnuwa Autorka w oparciu o przeprowadzone eksperymenty są natury ogólnej, niemniej w punkcie drugim powinny być uszczegółowione o podanie konkretnych parametrów procesu przetapiania laserowego w warunkach kriogenicznych, które pozwalają na uzyskanie warstwy wierzchniej o dużej twardości, odporności na ścieranie i nie pogorszonej odporności na korozję.



Doktorantka bowiem wykazała w rozprawie, że niektóre próbki miały mniejszą odporność na korozję po obróbce laserowej niż w stanie wyjściowym.

Pamiętając, że badania naukowe często dostarczają informacji w formie pytań, namawiam Autorkę do dalszego pogłębienia analizy relacji między parametrami procesu obróbki laserowej, mikrostrukturą (topografia powierzchni, wielkość ziarna, skład fazowy i chemiczny, głębokość stref oddziaływania lasera) i właściwościami, pod kątem interpretacji otrzymanych wyników. Mam też nadzieję, że poniższe pytania, które odnoszą się do pracy i w głównej mierze mają charakter „porządkujący” będą załączkiem takiej dyskusji, dlatego chciałabym poznać również opinię Doktorantki w następujących kwestiach:

1. Jakie jest kryterium zaliczenia stopu Ti Grade 7 do grupy tytanu o czystości technicznej?
2. Na str. 9 znajduje się sformułowanie, że „warstwa tlenkowa na tytanie zbudowana jest w głównej mierze z tlenków tytanu”. Co zdaniem Autorki wchodzi jeszcze w skład tych warstw?
3. W jakich aplikacjach wysokotemperaturowych stopy tytanu zastępują stopy niklu, informacja na str. 9?
4. Jak można wpływać na kształt i rozmiar ziaren w stopach tytanu i czy mogą posiadać one tylko mikrostrukturę płytkową, str.11?
5. Str. 12, dlaczego procesowi przesycania stopów Ti ma towarzyszyć wolne chłodzenie, czy z punktu widzenia zasad obróbki cieplnej po procesie hartowania stosuje się starzenie, str.13?
6. Które stopy tytanu alfa czy beta są bardziej wytrzymałe i dlaczego?
7. Co oznacza pojęcie „obojętność biologiczna” w odniesieniu do właściwości tytanu?
8. Dlaczego zdaniem Autorki, rozrost ziarna podczas obróbek powierzchniowych powoduje obniżenia właściwości plastycznych, str. 25?
9. Jaki był cel stosowania różnej głębokości zanurzenia próbek w ciekłym azocie?
10. Jakże konkretnie parametry procesu przetapiania laserowego w warunkach kriogenicznych decydowały o powstaniu wad na powierzchniach próbek o numerach od 12 do 20?
11. Z czego może wynikać różny kolor powierzchni próbek po obróbce laserowej, czy ma na niego wpływ tylko obecność azotu?
12. Jaki jest związek między utworzeniem dyspersyjnych wydzieleni TiN, a hartowaniem stopu Ti, I akapit na stronie 175?
13. Ile testów korozyjnych (np.: badania potencjodynamiczne) prowadzono dla próbek w każdym stanie?
14. Jakie mechanizmy odpowiadają za wzrost twardości w strefie przetopienia i jakie w strefie wpływu ciepła oraz jakie parametry procesu obróbki laserowej decydują o głębokości tych stref?
15. Które wyniki uzyskane w pracy potwierdzają obecność TiN w formie dyspersyjnych wydzieleni?

### Ocena końcowa

W opinii końcowej chciałabym stwierdzić, że praca niewątpliwie zawiera dużo wartościowych wyników, niemniej jej wnikliwa analiza jest nieco utrudniona, co może wynikać z pewnego pośpiechu w redagowaniu rozprawy. Widać to również w nieuporządkowanym sposobie opisu uzyskanych danych, które są źródłem wielu pytań, w tym mających również charakter dyskusji naukowej. Należy jednak podkreślić, że przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego z zakresu inżynierii powierzchni stopów tytanu. Stwierdzam zatem, że przedłożona do recenzji praca doktorska pt.: *Wpływ przetapiania laserowego na strukturę i właściwości warstwy wierzchniej stopu tytanu alfa*" spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a jej Autorka mgr inż. Patrycja Kowalska zasługuje na stopień doktora nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



Halina Garbacz