Gliwice, 12 listopada 2024

Dr hab. inż. Jarosław Marcisz

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytut Technologiczny

ul. Karola Miarki 12-14

44-100 Gliwice

E-mail: Jaroslaw.Marcisz@git.lukasiewicz.gov.pl; Tel.: +48 507 816 561

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Adama Gołaszewskiego pt. *„Kształtowanie mikrostruktury i właściwości stali w wyniku przemiany bainitycznej po wygrzewaniu w zakresie dwufazowym”,* opracowana na podstawie pisma Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej z dnia 30.10.2024 (w związku z Uchwałą RND Inżynieria Materiałowa PW nr 527/II/2024 z dnia 25.10.2024 w sprawie wyznaczenia recenzentów przedmiotowej rozprawy doktorskiej). Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Jerzy Szawłowski, prof. PW.

Tematyka, zakres i teza pracy

Recenzowana praca została wykonana na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej pod opieką merytoryczną prof. Jerzego Szawłowskiego. Tematyka pracy dotyczy jednego z priorytetowych kierunków rozwoju Politechniki, tj. obszaru projektowania, badań i eksploatacji nowych gatunków stali, w tym wytwarzanych z zastosowaniem zaawansowanych zabiegów obróbki cieplnej.

Dążenie do optymalizacji procesów wytwarzania poprzez projektowanie składu chemicznego i dobór parametrów obróbki cieplnej w połączeniu z zaawansowanymi analizami w zakresie przemian fazowych to wciąż aktualny trend w inżynierii materiałowej. Nowe możliwości wynikają m.in. z dostępności coraz bardziej zaawansowanych urządzeń, które zapewniają precyzyjne sterowanie i kontrolę parametrów procesu.

Materiałem badań w pracy były trzy gatunki stali komercyjnych, dobrane do innowacyjnych (zaprojektowanych w pracy doktorskiej) zabiegów obróbki cieplnej. Przeprowadzono analizę możliwości wytworzenia struktury bezwęglikowego bainitu z austenitem resztkowym w osnowie ferrytycznej w stalach średniowęglowych do ulepszania cieplnego (komercyjnych).

Badania prowadzone w ramach niniejszej pracy wykazały, że możliwe jest wytworzenie ultradrobnoziarnistej struktury ferrytyczno-bainitycznej z

austenitem resztkowym w gatunkach stali do ulepszania cieplnego: 35CrSiMn5-5-4, 38CrAlMo6-10 oraz 30NiMnSiCr7-5-4-4.

Badane stale w opinii Doktoranta posiadają odpowiednią zawartość węgla oraz dodatki stopowe umożliwiające wytworzenie wielofazowej struktury typowej dla stali TRIP, a zmodyfikowany proces obróbki cieplnej obejmujący wstępne hartowanie z przemianą izotermiczną i dalsze hartowanie bainityczne z zakresu międzykrytycznego doprowadzą do rozdrobnienia mikrostruktury. W pracy stale wytworzone przy użyciu tej technologii nazwano Ultradrobnoziarnistymi Stalami o Plastyczności Indukowanej Przemianą Martenzytyczną (ang. *Ultra Fine Grained Transformation Induced Plasticity Steels – UFG TRIP steels*).

Celem pracy była analiza możliwości kształtowania mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali poprzez sterowanie zawartością składników fazowych stosując nowoczesne metody obróbki cieplnej, nierozpowszechnione dotychczas pośród stopów żelaza.

Doktorant w rozdziale 3 zatytułowanym „Teza i zakres pracy" sformułował następującą tezę: „**W średniowęglowych stalach stopowych do ulepszania cieplnego możliwe jest uzyskanie mikrostruktury o submikronowej wielkości ziarna i właściwościach typowych dla stali TRIP**". Dla potwierdzenia tezy określił trzy następujące cele szczegółowe pracy:

1. Opracowanie technologii obróbki cieplnej stali prowadzącej do uzyskania wysokiej wytrzymałości i plastyczności w wyniku przemiany bainitycznej.
2. Wytworzenie mikrostruktury typowej dla stali TRIP w stalach do ulepszania cieplnego.
3. Określenie właściwości mechanicznych badanych stali o strukturze ferrytyczno-bainitycznej.

W podsumowaniu pracy stwierdził:

„Nowoopracowana obróbka doprowadziła do osiągnięcia głównego celu stawianego nowym odmianom stali TRIP, a mianowicie do rozdrobnienia ziaren ferrytu poniżej 1 μm (w pracy uzyskano rozmiar ziaren ferrytu w zakresie 200-700 nm!). Otrzymaną mikrostrukturę UFG-TRIP cechuje ponadto średnia wielkość ziaren bainitu wynosząca około 150 nm, natomiast austenitu poniżej 100 nm. Stale po obróbce UFG-TRIP posiadają również niską twardość (250-350HV) i niski stosunek granicy plastyczności do wytrzymałości (0,6÷0,7), a także wysoki wskaźnik formowalności. Parametry te świadczą o dużej podatności materiału na kształtowanie. Jednocześnie badane stale mają wysoką wytrzymałość na rozciąganie (900÷1234MPa) oraz duże wydłużenie (24÷12%) i udarność KV(31÷74)."

Osiągnięte rezultaty oraz zdobyte doświadczenie Doktoranta stanowią podstawy do rozwoju w obszarze projektowania i wytwarzania materiałów, metod badań i interpretacji wyników eksperymentów i obserwacji mikrostruktury, właściwości mechanicznych i korelacji ww. cech materiału.

Charakterystyka rozprawy

Praca ma układ tradycyjny z wydzieloną częścią dotyczącą analizy stanu zagadnienia (przeglądu literatury), opisu materiału i zastosowanych metod badań oraz opisu wyników badań własnych wraz z ich analizą, podsumowaniem i wnioskami. Rozprawa została podzielona na następujące rozdziały: wprowadzenie, analiza stanu zagadnienia i rozdział w którym sformułowano tezę i cele pracy oraz dotyczący charakterystyki materiału, procesów technologicznych i metodyk badań. Następnie zaprezentowano wyniki badań i ich analizę oraz podsumowanie i wnioski. Sumarycznie praca zawiera 157 stron na których znajduje się 89 rysunków i 23 tablice. Wprowadzenie i analizę stanu zagadnienia opracowano na 35 stronach z materiałem ilustracyjnym w liczbie 20 rysunków. Następnie na 12 stronach opisano tezę i cel pracy, materiał badań oraz zastosowane metody badań dylatometrycznych, mikrostruktury i pomiarów właściwości mechanicznych oraz obliczeń termodynamicznych. Główny rozdział dotyczący prezentacji i interpretacji wyników badań i pomiarów przedstawiono na 80 stronach a podsumowanie łącznie z wnioskami na 7 stronach. Proporcje poszczególnych rozdziałów pracy są prawidłowe a na uwagę zasługuje obszerny i istotny rozdział dotyczący uzyskanych wyników badań i pomiarów.

W analizie literatury wskazano 122 pozycje, w tym 5 publikacji autorstwa Doktoranta oraz 1 patent, którego Doktorant jest głównym autorem, podobnie jak wszystkich publikacji. Zakres i obszar tematyczny pozycji literaturowych został prawidłowo dobrany w aspekcie zrealizowanych badań i analiz w pracy doktorskiej.

Układ pracy został opracowany prawidłowo, co ułatwiło ocenę i analizę uzyskanych rezultatów. Obszerny materiał eksperymentalny stanowiący rezultaty pracy poddany został przez Doktoranta wnikliwej analizie, stanowiącej podstawę do opracowania wniosków oraz potwierdzenia przyjętej tezy pracy i osiągnięcie założonych celów. Można stwierdzić, że sposób opracowania wyników badań, zrealizowanych z zastosowaniem prawidłowo dobranych metod badawczych oraz ich analiza, świadczy o dobrym przygotowaniu do samodzielnej pracy eksperymentalnej i naukowej. Na uwagę zasługuje fakt kompleksowego podejścia do rozwiązania postawionych problemów naukowych, w szczególności analiza charakterystyk materiałowych na podstawie uzyskanych wyników badań dylatometrycznych, mikrostruktury oraz dyfraktometrycznych i właściwości mechanicznych w statycznej próbie rozciągania, udarności oraz ich zmian, zależnie od zastosowanych parametrów obróbki cieplnej. W pracy stosowano także programy komputerowe w obszarze symulacji przemian fazowych badanych gatunków stali.

Zaplanowany i zrealizowany szeroki zakres eksperymentów i badań oraz dobrane metody były adekwatne do postawionego problemu badawczego. W szczególności wykonano badania mikrostruktury z zastosowaniem mikroskopii świetlnej (MS), skaningowej mikroskopii elektronowej (SME) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TME), co jest szczególnie istotne w analizie przemian fazowych podczas innowacyjnych procesów obróbki cieplnej, której celem było mi.in. wytworzenie złożonej mikrostruktury zawierającej fazy o wymiarach

nanometrycznych. Zastosowane metody badań i techniki pomiarowe pozwoliły na kompleksową ocenę morfologii mikrostruktury, jej charakterystykę ilościową i jakościową oraz właściwości mechaniczne w statycznej próbie rozciągania, twardość i udarność.

Na podstawie przedstawionej analizy wyników badań i pomiarów można stwierdzić, że zaplanowane cele pracy zostały osiągnięte, a sformułowana teza w założonym zakresie merytorycznym udowodniona. Do najistotniejszych osiągnięć Doktoranta zaliczyć można:

- wytypowanie gatunków stali komercyjnych, w tym z zastosowaniem obliczeń termodynamicznych, do wytworzenia materiału charakteryzującego się założonym składem fazowym i strukturalnym zapewniającym m.in. występowanie efektu TRIP,
- opracowanie parametrów obróbki cieplnej kilkuetapowej w celu doboru morfologii i udziału założonych składników strukturalnych i fazowych, głównie na podstawie badań dylatometrycznych i wyników eksperymentów w skali laboratoryjnej,
- charakterystyka ilościowa i jakościowa składników strukturalnych i fazowych powstałych w materiale w rezultacie zaprojektowanych cykli obróbki cieplnej stali, w tym z zastosowaniem metod mikroskopowych (MS, SME, TME), rentgenowskich, magnetycznych,
- wyznaczenie właściwości mechanicznych w statycznej próbie rozciągania, pomiary twardości i udarności oraz korelacja uzyskanych wyników pomiarów ze składem fazowym stali,
- stosowanie zaawansowanych metod badań i interpretacja uzyskanych wyników, w szczególności analizy wyników badań dylatometrycznych, mikrostruktury z zastosowaniem TME, symulacji numerycznych przemian fazowych.

Opiniowana rozprawa zawiera fragmenty, wymagające dyskusji i dodatkowych wyjaśnień. Autor stosuje skróty myślowe i/lub sformułowania wymagające zdefiniowania. Poniżej przedstawiono główne uwagi, sugestie i komentarze, które z punktu widzenia tematyki pracy są istotne i wymagają uściśleń oraz odpowiedzi.

Komentarz 1
W eksperymentach stosowano jedną wartość temperatury wygrzewania izotermicznego (przemiany bainitycznej) równą 300 ° C, pomimo znacząco zróżnicowanych temperatur Ms badanych stali w zakresie 215-320 ° C. Powszechnie znana jest zasada, że szerokość listew bainitu maleje ze spadkiem temperatury przemiany, co wskazuje że obróbka cieplna w temperaturze bliskiej Ms (nieznacznie wyższej) jest korzystna z punktu widzenia rozdrobnienia mikrostruktury, ale znacząco wydłuża czas procesu.

a/ Proszę o wyjaśnienie dlaczego stosowano wyłącznie temperaturę 300°C jako temperaturę izotermicznego wygrzewania dla wszystkich gatunków stali i wariantów obróbki cieplnej, w szczególności dla różnych temperatur wytrzymania badanych materiałów w zakresie dwufazowym $\alpha+\gamma$.
b/ Na jakiej podstawie przyjęto założenie, że poniżej temperatury 300°C w badanych gatunkach stali jest możliwe wytworzenie nanokrystalicznego bainitu (szerokość listew <100 nm) ?
Jaką zawartość węgla uzyskano w austenicie (w zakresie $\alpha+\gamma$), który poddany został przemianie w celu uzyskania nanobainitu w 300°C ?

Komentarz 2
W stalach dla których w trakcie wytwarzania stosuje się przemianę izotermiczną przechłodzonego austenitu w bainit, poza resztkowym austenitem listwowym (o szerokości listew poniżej 100 nm) występuje także resztkowy austenit blokowy (w postaci ziaren o średniej cięciwie od kilkuset nm do kilku μm).
Czy w badanych gatunkach stali i po zastosowanej obróbce cieplnej stwierdzono występowanie austenitu w postaci odrębnych ziaren poza listwami (filmem/warstwą pomiędzy listwami bainitu) ?
Proszę w aspekcie powyższego komentarza i pytania podać „progi detekcji" – stanowiące minimalne rozmiary elementów mikrostruktury, możliwe do analizy ilościowej z zastosowaniem metod wyznaczania ułamka objętości austenitu resztkowego (XRD, metoda magnetyczna) ?

Komentarz 3
Doktorant stwierdził, że *„materiał efektywnie pracuje tylko w zakresie wydłużenia równomiernego"*. Stale konstrukcyjne np. dla budownictwa powinny charakteryzować się określonym ilorazem Re/Rm, udarnością (w tym w minus 40°C) czy wytrzymałością zmęczeniową. W odniesieniu do tego stwierdzenia nasuwa się pytanie o potencjalne zastosowania proponowanych gatunków stali, biorąc pod uwagę, że podstawowym parametrem dla materiałów konstrukcyjnych jest wartość granicy plastyczności, a w trakcie użytkowania konstrukcji nie dopuszcza się/nie zakłada się wystąpienia odkształcenia plastycznego - przekroczenia naprężeń powyżej Re ($R_{p0,2}$) (poza sytuacjami awaryjnymi, co także jest istotne z punktu widzenia bezpieczeństwa konstrukcji).

Komentarz 4
W pracy wyznaczono udarność KV stali w temperaturze otoczenia. Proszę o opinię nt. zachowania się materiału w temperaturach ujemnych (np. w -40°C) oraz o ocenę temperatury przejścia w stan kruchy (TPSK), biorąc pod uwagę obecność trzech podstawowych faz/składników strukturalnych w badanych stalach: ferryt, bainit i austenit resztkowy ?

Komentarz 5
W pracy analizowano parametr „wskaźnik formowalności", zdefiniowany jako iloczyn R_m i A_5 (całkowitego). Formowanie/kształtowanie badanych stali zakłada, że efekt TRIP może zachodzić (w różnym stopniu) i w ten sposób powstaje nowy materiał zawierający martenzyt/bainit powstały w wyniku przemiany austenitu resztkowego wywołanej odkształceniem. Czy Doktorant zakłada stosowanie opracowanych materiałów także w stanie np. po częściowej przemianie austenitu resztkowego w wyniku kształtowania (odkształcenia

plastycznego)? Jakie wówczas przewiduje właściwości stali, w szczególności wytrzymałość, ciągliwość/udarność ?

Komentarz 6
Doktorant stwierdził, że istotnymi pierwiastkami z punktu widzenia przemiany austenitu w bainit bezwęglikowy są krzem i aluminium i że zawartość tych pierwiastków powinna wynosić co najmniej 1% (%masowe) (nie do końca precyzyjnie podano czy sumarycznie czy każdego z nich). Zawartość w szczególności Si jest istotna z punktu widzenia efektywności ograniczenia (lub całkowitego uniemożliwienia) wydzielania węglików i jest zależna od zawartości węgla w stali. Proszę o informację czy przeprowadzono analizę (np. obliczenia termodynamiczne) aby wyznaczyć minimalną zawartość Si (dla badanych gatunków stali-np. na etapie wyboru tych gatunków) w celu zagwarantowania całkowitego zahamowania procesu wydzielania węglików podczas chłodzenia i przemiany izotermicznej w temperaturze 300°C.

Komentarz 7
W badaniach dylatometrycznych stosowano szybkość chłodzenia 50°C/s. W eksperymentach stosowano chłodzenie w kąpieli cynowej. Czy wyznaczano szybkość chłodzenia podczas eksperymentów obróbki cieplnej w piecu grzewczym (w cynie) ? Jaki jest wpływ szybkości chłodzenia na stan austenitu przechłodzonego w aspekcie dalszej przemiany izotermicznej w bainit ?

Uwagi ogólne / usterki edycyjne
Uwagi ogólne:
Sformułowania austenit szczątkowy oraz austenit resztkowy są używane w pracy zamiennie co sugeruje jednoznaczność tych określeń. Niektórzy autorzy publikacji rozróżniają te określenia w aspekcie m.in. ilości tej fazy i celu jej wytwarzania. Austenit szczątkowy o niższych zawartościach w odniesieniu do resztkowego występuje w stalach po hartowaniu, które często są poddawane obróbce podzerowej aby maksymalnie ograniczyć lub zmniejszyć w sposób kontrolowany zawartość tej fazy. Z kolei austenit resztkowy wytwarzany często w sposób kontrolowany stanowi pożądaną fazę mikrostruktury i jego zawartości mogą być wyższe np. kilkanaście od kilkadziesiąt procent objętości.

W pracy stosowane jest pojęcie „ziaren" np. w kontekście rozdrobnienia struktury, podczas gdy w rzeczywistości autor analizuje „listwy bainitu". Istotna jest precyzyjna definicja składnika fazowego w szczególności w aspekcie określenia wymiarów. W przypadku ziaren równoosiowych lub o zbliżonym kształcie często wyznacza się średnią cięciwę, średnicę równoważną czy współczynnik wydłużenia podczas gdy dla listew parametrem podstawowym jest ich szerokość i ewentualnie długość.

W *Streszczeniu* w ostatnim akapicie stwierdzono że „Stale po obróbce UFG-TRIP posiadają również niską twardość...." a kilka wierszy poniżej napisano że „badane stale mają wysoką wytrzymałość na rozciąganie...". Twardość stali jest z reguły proporcjonalna do wytrzymałości tzn. wysoka twardość=wysoka wytrzymałość. Czy w badanych stalach i po zastosowanej obróbce cieplnej jest inaczej ?

Usterki edycyjne/stylistyczne:
Wykresy w pracy powinny być w języku polskim (lub z dodanym tłumaczeniem) (str. 29, 32, 36, 38, 41, 42)
Niektóre opisy wykresów są w jęz. angielskim, inne są w jęz. polskim a są także w dwóch językach (np. str. 33, 34)
Str. 21. „Bainit jest mikrostrukturą krystaliczną ....."
Str. 21. „...wleczenia domieszek..."
Str. 21 „ listwy rosną za pomocą ścinania..."
Str. 24. Powinno być mol^{-1} (lub 1/mol)
Str. 28. „...stale powiększającej **się**..."
Str. 29. „...wykresu tej zależności..."
Str. 30 powinno być „między". Stosowane są skróty ang. wt. % zamiast % masowe / wagowe w jęz. polskim
Str. 37. „... w okolicznościach dynamicznych [68]."
Str. 42. Litera d) na fotografii na rys. 27.
Str. 45. „...długozasięgowe naprężenia wewnętrzne."
Str. 59. „...cynow**ą**.."
Str. 59 „szybkości **rozciągania 10-3 s-1**" ; powinno być: szybkości **odkształcenia $10^{-3}s^{-1}$**.
Str. 59. Jakie wymiary próbek udarnościowych z karbem V stosowano ?
Str. 68. „MNS" powinno być MnS
Str. 73. powinno być „z**a**wartości"
Str. 78. Powinno być „14 godzi**n**"
Str. 79. Brak skali/liczb na osi OX – rys. 46 (temperatura, °C)
Str. 80. Brak jednostki (opisu osi OY), HV(?)
Str. 105. Powinno być „cieplnego"
Str. 107. „Wyższy jest również jest ..."
Str. 125. „w Tabeli 17" ; „z przemianą"
Str. 128. „wiązek bainitu", lepiej „**pakietów** listew bainitu"
Str. 129. Brak błędu pomiaru - XRD (AGH) – tablica 18
Str. 130. „2,0 **%** dla 800..."
Str. 133. Podpis pod rys. 84. – „hartowani**u**"
Str. 137. „...materiał **efektywnie pracuje** tylko w zakresie wydłużenia równomiernego..." – skrót myślowy
Str. 138. „.. z przedobróbką" (?)
Str. 139. „...udarność z 20 **KV** do 45 **KV**." Powinno być [**J**]
Str. 143. „...o 2 **KV** w stosunku do udarności .... i wynosiła 12,4 **KV**. „ j.w. [**J**]
Str. 146. Powinno być: „Jednocześnie"
Str. 147. „Wiązki bainitu mają grubość rzędu 100-200 nm..." Czy chodzi o pakiety czy może o pojedyncze listwy bainitu, sądząc po rozmiarze (szerokości) ?
Str. 147. Powinno być: „granicę plastyczności"
Str. 149. Powinno być: „Bibliografia"
Str. 149. [16] R. S. (brak nazwiska)
Str. 152. [50] powinno być „in"
Str. 153. [71] W. S. (brak nazwiska), Kuziak R. .....
Str. 155. [91] Powinno być H. K. D. H. Bhadeshia...
Str. 157. [115] tytuł ang. niedokończony (?)

Podsumowując, stwierdzam że wskazane powyżej komentarze i uwagi o charakterze polemicznym i uzupełniającym oraz edytorskie nie zmieniają pozytywnej oceny pracy, która stanowi samodzielne opracowanie naukowe rozwiązujące postawioną tezę. Przedstawione komentarze nie obniżają istotnie wartości naukowej zamieszczonych w rozprawie oryginalnych wyników badań, dotyczących perspektywicznych materiałów konstrukcyjnych. W mojej opinii Doktorant wykazał umiejętność rozwiązania problemu badawczego w szerokim kontekście zakresu działań, od rozpoznania stanu wiedzy, przez zaprojektowanie/wytypowanie materiału z zastosowaniem modeli termodynamicznych i dobór metod badawczych oraz zaplanowanie i wykonanie eksperymentów, po wnikliwą analizę i dyskusję uzyskanych wyników oraz opracowanie wniosków. Na szczególną uwagę zwraca fakt podjęcia wieloaspektowego zagadnienia badawczo i w konsekwencji uzyskany w ramach realizacji pracy efekt w postaci parametrów obróbki cieplnej dedykowanych dla wskazanych trzech gatunków stali komercyjnych. Zrealizowany w ramach pracy doktorskiej zakres badań i analiz, potwierdza dojrzałość Doktoranta do samodzielnego prowadzenia projektów badawczych, w tym o charakterze aplikacyjnym.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2020 roku poz. 85, z późn. zm.) i wnioskuję o dalsze procedowanie przewodu mgr. inż. Adama Gołaszewskiego, w tym przyjęcie i dopuszczenie niniejszej rozprawy do publicznej obrony przed Radą Naukową Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Warszawskiej.