

dr hab. inż. Beata Leszczyńska-Madej, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Metali Nieżelaznych
al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Kraków, 01.07.2019

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Urbańczyk-Gucwa pt. „Wpływ wydzielení faz wtórnych na rozdrobnienie struktury stopów CuFe₂ i CuCr_{0,6} odkształcanych metodami SPD”
opracowana na zlecenie Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej

1. Tematyka pracy

Tematyka recenzowanej pracy jest aktualna i mieści się w obszarze zagadnień związanych z możliwością rozdrobnienia mikrostruktury przy wykorzystaniu metod dużych odkształceń plastycznych. Procesy wytwarzania materiałów cechujących się silnym rozdrobnieniem mikrostruktury stanowią nadal jeden z najbardziej rozwijających się obszarów badań w inżynierii materiałowej. Duże zainteresowanie materiałami o rozdrobnionym ziarnie wynika ze specyficznych właściwości takich materiałów, które są odmienne od właściwości tych samych materiałów, ale odkształcanych przy zastosowaniu tradycyjnych procesów przeróbki plastycznej. Do wytwarzania materiałów o submikronowej wielkości ziaren stosuje się powszechnie metody intensywne odkształceń plastycznych, tzw. metody SPD wykorzystujące duże odkształcenia plastyczne. Podstawowymi metodami zawartymi w tej grupie procesów są: metoda równokanałowego kąтового prasowania (ECAP), metoda cyklicznego wyciskania ściskającego (CWS), czy też metoda hydrostatycznego ściskania ze skręcaniem (HPT). Znane są także inne metody umożliwiające rozdrobnienie mikrostruktury, jak chociażby metoda wyciskania hydrostatycznego, czy naprzemienne kucie, stosuje się również kombinacje metod SPD z tradycyjnymi procesami przeróbki plastycznej i inne.

W recenzowanej pracy badania prowadzono na dwóch stopach miedzi utwardzanych wydzieleniowo: CuFe₂ oraz CuCr_{0,6}, które odkształcono przy zastosowaniu dwóch niekonwencjonalnych technik opracowanych w Politechnice Śląskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, a mianowicie metody walcowania z poosiowym ruchem walców (RCMR) oraz ściskania z oscylacyjnym skręcaniem (COT). Zastosowano również obróbkę cieplną dla uzyskania synergii pomiędzy wysoką wytrzymałością mechaniczną i przewodnictwem elektrycznym.

Zaprezentowane w pracy wyniki mają duże walory poznawcze. Zastosowane do odkształcenia utwardzanych wydzieleniowo stopów CuFe₂ i CuCr_{0,6} dwie niekonwencjonalne metody

odkształcenia (wałcowanie z poosiowym ruchem walców - RCMR oraz ściskanie z oscylacyjnym skręcaniem – COT) są ciągle mało rozpoznane, a doniesienia literaturowe na ten temat są nieliczne. Dlatego też stwierdzam, że dobór tematyki pracy jest właściwy, a zagadnienia w niej poruszane mają duży aspekt poznawczy i wpisują się w tematykę badań rozwijanych na świecie.

2. Charakterystyka pracy i jej ocena merytoryczna

Recenzowana praca podzielona jest na 8 rozdziałów, liczy 165 stron maszynopisu łącznie z wykazem literatury obejmującym 214 pozycji, zawiera 157 rysunków i 30 tabel. Rozprawa napisana jest pod kierunkiem dr hab. inż. Kingi Rodak, prof. w PŚ.

Warto podkreślić, że znaczna część pozycji w wykazie literatury opublikowanych zostało w ostatnich latach, a także fakt, że wśród cytowanych pozycji literaturowych 11 jest współautorstwa Doktorantki.

Struktura rozprawy jest przejrzysta, treść poszczególnych rozdziałów i podrozdziałów w pełni odpowiada ich tytułom. Podział rozprawy zaproponowany przez Doktorantkę można uznać za prawidłowy. Recenzowana praca jest napisana poprawnym językiem z użyciem na ogół poprawnej terminologii i została wydana na dobrym poziomie edycyjnym.

Pracę rozpoczyna spis ważniejszych oznaczeń i skrótów, co ułatwia późniejszą lekturę pracy. **W pierwszym rozdziale zatytułowanym „Wprowadzenie”** Doktorantka wprowadza czytelnika w tematykę pracy oraz wstępnie formułuje cel pracy.

W rozdziale 2, liczącym 32 strony, zatytułowanym **„Przegląd literatury”** Autorka pracy zwięźle opisała mechanizmy umocnienia, wpływ obróbki cieplnej i cieplno-plastycznej na mikrostrukturę i właściwości stopów CuFe i CuCr18, a także scharakteryzowała materiały nano- i ultradrobnoziarniste uzyskiwane przy zastosowaniu metod intensywnych odkształceń plastycznych i wybrane techniki dużych odkształceń plastycznych. Cennym elementem niniejszej pracy jest podrozdział 2.5 zatytułowany **„Efekty odkształcania stopów CuFe i CuCr metodami SPD”**, w którym to zawarto przegląd dotychczasowych wyników badań nad wpływem różnych metod SPD na możliwości rozdrobnienia mikrostruktury tych stopów przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego przewodnictwa elektrycznego.

Ta część pracy jest na ogół dobrze napisana, jednak uważam że podrozdział, w którym Doktorantka opisuje **„Wybrane techniki dużych odkształceń plastycznych”** powinien być bardziej rozwinięty. Na początku rozdziału Doktorantka prawidłowo definiuje warunki, jakie powinny być spełnione, aby dana metoda mogła zostać sklasyfikowana, jako metoda SPD, czyli przede wszystkim stosowanie urządzeń o specjalnej konstrukcji, które zapewniają wywieranie bardzo dużych odkształceń plastycznych oraz zachowanie spójności materiału przy jednoczesnym zachowaniu jego wymiarów. W dalszej części pisze, że *„istnieją również techniki SPD, w których następuje zmiana początkowego wymiaru i kształtu próbki...”*. Bardziej odpowiednim byłoby nazwać te metody *„innymi metodami”*, gdyż podczas odkształcenia nie zostaje zachowany podstawowy warunek, a mianowicie zachowanie wymiaru i kształtu odkształcanego materiału. Dodatkowo brak jest schematów poszczególnych metod. We fragmencie poświęconym opisowi metody ECAP Doktorantka pisze, że *„odkształcenie materiału w całej objętości jest równomiernie rozmieszczone i jednakowe”*. Chciałabym poprosić o komentarz do tego stwierdzenia. Wyniki badań przedstawiane w literaturze

wskazują, że w materiałach odkształcanych w procesie ECAP następuje lokalizacja odkształcenia, a ujednorodnienie wzrasta ze wzrostem ilości przepustów i uzależnione jest także od zastosowanej drogi odkształcenia.

W moim odczuciu pewien niedosyt budzi brak rozdziału poświęconego krytycznej analizie stanu zagadnienia. Rozdział taki w sposób naturalny uzasadniałby celowość podjętej tematyki, a także zamierzenia i cele badawcze.

W rozdziale trzecim Autorka przedstawiła **cel i zakres badań**. Jako cel pracy przyjęto „...*poznanie zjawisk, jakie zachodzą w mikrostrukturze stopów CuFe₂ i CuCr_{0,6} utwardzanych wydzieleniowo po zastosowaniu odkształcania z wykorzystaniem metod SPD - walcowania z poosiowym ruchem walców (RCMR) oraz ściskania z oscylacyjnym skręcaniem (COT)*”. W szczególności określenie zmian mikrostrukturalnych, ustalenie zależności pomiędzy parametrami odkształcania (wartość odkształcenia), mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi oraz fizycznymi; określenie wpływu faz wtórnych na proces rozdrabniania ziarna oraz określenie mechanizmu rozdrabniania ziarna w stopach CuFe₂ i CuCr_{0,6}. W rozdziale tym przedstawiono również schemat badań, który znacząco ułatwia lekturę pracy. Jako efekt końcowy przeprowadzonych badań założono opracowanie **modelu rozdrobnienia struktury** badanych stopów.

W pracy nie sformułowano tezy pracy, co prawda nie jest ona wymagana, jednak przy tak dużym materiale badawczym i końcowym opracowanym modelu rozdrobnienia mikrostruktury można było sformułować oryginalną tezę.

Rozdział czwarty zatytułowano „Badania własne”. Opisano w nim metodologię wytworzenia stopów do badań (CuFe₂ i CuCr_{0,6}) – na rys. 18 i 19 zobrazowano mikrostrukturę stopów po procesie odlewania. Po procesie odlewania materiał kuto na gorąco, kolejno walcowano z zastosowaniem walcowania międzyoperacyjnego i poddano procesowi ciągnięcia z zastosowaniem wyżarzania międzyoperacyjnego.

Kolejno, celem zróżnicowania morfologii cząstek (kształtu, rozmieszczenia oraz odległości między nimi), stopnia koherencji wydzielen z osnową, przeprowadzono obróbkę cieplną, która składała się z procesów przesycania oraz starzenia w różnej temperaturze i czasach. Przeprowadzona obróbka cieplna obejmowała:

- przesycanie z temperatury 1000°C przez: 1 h, 3 h, 6 h i 12 h z chłodzeniem w wodzie,
- starzenie z zastosowaniem zróżnicowanej temperatury i czasów: 500°C/2h, 600°C/2h, 650°C/2h, 700°C/2h i 700°C przez 24h.

W **rozdziale 4.2** Doktorantka scharakteryzowała stanowiska do odkształcenia w procesie walcowania z poosiowym ruchem walców (RCMR) oraz ściskania z oscylacyjnym skręcaniem (COT) podając jednocześnie parametry procesu odkształcenia. W przypadku odkształcenia w procesie RCMR - odkształcenie wywołane redukcją wysokości wynosiło $\varepsilon_{hi} = 80\%$, a całkowite odkształcanie zastępcze $\varepsilon_{ft} = 5$, z kolei w procesie COT - całkowite efektywne odkształcanie wynosiło odpowiednio: $\varepsilon_{fc} = 10$, $\varepsilon_{fc} = 20$ oraz $\varepsilon_{fc} = 40$.

W dalszej części opisano metodologię badawczą (**Rozdz. 4.3**) zwracając uwagę na pojawiającą się niejednorodność podczas odkształcenia metodami SPD (wcześniej na stronie 31 Autorka dysertacji pisała o tym, że w procesie ECAP odkształcenie jest „w całej objętości równomiernie rozłożone i jednakowe”). Przedstawiono mikrostrukturę oraz mapy mikrotwardości na przekroju próbek. Z uwagi na występującą niejednorodność zaproponowano miejsce, z którego wycięto próbki do dalszych badań. Dla próbek odkształcanych w procesie RCMR badania

mikroskopowe i właściwości mechanicznych przeprowadzono w obszarach położonych w odległości około 0,8h próbki (na kierunku poprzecznym do kierunku walcowania), z kolei dla próbek odkształczanych metodą COT dalsze badania przeprowadzono w odległości 0,8 promienia próbki, zgodnie z kierunkiem działania siły ściskającej. W obu przypadkach są to miejsca cechujące się największym odkształceniem. Praca zapewne zyskała by jeszcze bardziej na wartości, gdyby dla porównania, dla wybranych wariantów, przedstawiono wyniki badań dla innych obszarów próbek.

Kolejno Doktorantka opisała techniki badawcze mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych i fizycznych - termiczną analizę różnicową stopów DTA, mikroskopię świetlną, skaningową mikroskopię elektronową, transmisyjną mikroskopię elektronową, badania dezorientacji, pomiary średniej średnicy ziaren/podziaren, rentgenowską analizę fazową, badania tekstury, pomiary mikrotwardości, statyczną próbę rozciągania, pomiary konduktywności. Opis zastosowanych technik badawczych jest zwięzły i nie budzi zastrzeżeń. Z uwagi na gabaryty próbek przeprowadzono rozciąganie „*mikropróbek*” na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej o napędzie śrubowym MTS QTest/10 przy początkowej prędkości rozciągania wynoszącej $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Wyniki uzyskane w takiej próbie trudno jest odnieść do wyników próbek zestandaryzowanych.

Szereg różnorodnych badań zaproponowanych do charakterystyki badanych materiałów budzi uznanie. Przeprowadzone badania w większości są bardzo czasochłonne i wymagające, a dodatkowym ograniczeniem są gabaryty badanych próbek.

W rozdziale piątym Doktorantka przedstawiła uzyskane wyniki badań doświadczalnych i ich opis. Przy opisie przyjęła następujący podział: „*Obróbka cieplna stopów CuFe₂ i CuCr_{0,6}*” (podrozdział 5.1), „*Odkształcanie stopów CuFe₂ metodami RCMR i COT*” (podrozdział 5.2) oraz „*Odkształcanie stopów CuCr_{0,6} metodami RCMR i COT*” (podrozdział 5.3).

W podrozdziale 5.1 Autorka zaprezentowała wyniki badań stopów CuFe₂ i CuCr_{0,6} po obróbce cieplnej. Na wstępie Doktorantka metodą analizy termicznej różnicowej (DTA) wyznaczyła temperaturę początku (T_P) oraz temperaturę końca przemian fazowych (T_K) w badanych stopach w stanie po przesycaniu (podrozdział 5.1.1). Kolejno przedstawiła wyniki badań mikrostruktury i właściwości stopu CuFe₂ oraz CuCr_{0,6} po obróbce cieplnej (odpowiednio podrozdziały 5.1.2 oraz 5.1.3). Mikrostrukturalnej charakterystyki stopów Doktorantka dokonała przy wykorzystaniu technik skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej wraz z analizą składu chemicznego w mikroobszarach. Wykonano także dyfrakcje elektronowe z wydzieleniem obecnych w stopach. Celem pełnej identyfikacji faz przeprowadzono także analizę fazową XRD. W moim odczuciu do pełnej charakterystyki mikrostrukturalnej badanych materiałów zabrakło obrazów mikrostruktury wykonanych przy mniejszych powiększeniach z zastosowaniem technik mikroskopii świetlnej, czy też skaningowej mikroskopii elektronowej. Cennym aspektem pracy byłaby ocena wielkości ziarna przed procesem deformacji RCMR i COT.

Przeprowadzone badania stopu CuFe₂ po przesycaniu, bez względu na wariant, nie wykazały różnic w mikrostrukturze. Obserwowano małą ilość dyslokacji oraz pojedyncze wydzielenia Fe, które nie przeszły do roztworu. Badania składu fazowego potwierdzone badaniami dyfrakcyjnymi dowiodły występowania w mikrostrukturze: Cu, Fe α oraz Fe₃P. Nie wykazano również różnic w poziomie mikrotwardości, która średnio wynosi 60HV_{0,2}. Konduktywność utrzymuje się na poziomie 20%IACS-28%IACS. Po analizie wyników do dalszych badań

utwardzania wydzieleniowego wybrano próbki przesycane z temperatury 1000°C przez 3h argumentując to faktem, że najniższa wartość konduktywności może sugerować największe rozpuszczanie żelaza w osnowie, przy czym identyczny wynik uzyskano dla próbki przesycanej z temperatury 1000°C przez 6h. Dla tego wariantu przesycania określono również średnią średnicę równoważną cząstek Fe, która wynosi 0,27µm oraz średnią odległość między cząstkami. W dalszej części przedstawiono wyniki stopu po starzeniu z zastosowaniem różnych wariantów temperatury i czasu. Stop starzony w temperaturze 500°C/2 h cechuje się występowaniem koherentnych wydzieleni Fe z osnową. Wraz ze wzrostem temperatury starzenia następuje stopniowa utrata koherentnego charakteru wydzieleni z osnową. Najwyższa zastosowana temperatura starzenia 700°C i czas 24h skutkowałą całkowitym zanikiem wydzieleni koherentnych. Spostrzeżenia udokumentowano zdjęciami mikrostruktury (Rys. 38). W moim odczuciu, celem łatwiejszej interpretacji i porównania poszczególnych wariantów zarówno po przesycaniu, jak i starzeniu zamieszczone zdjęcia powinny być wykonane przy identycznym powiększeniu, a zdjęcia wykonane z zastosowaniem np. większego powiększenia stanowiłyby uzupełnienie prezentowanych wyników. Pomiary mikrotwardości dowiodły, że wraz ze wzrostem temperatury starzenia mikrotwardość maleje z 93 HV0,2 (po 500°C/2 h) do 74 HV0,2 (po 700°C/24 h). Z kolei maksymalna wartość konduktywności elektrycznej wyniosła 57% IACS dla próbki po starzeniu w temperaturze 700°C/24 h. Na podstawie uzyskanych wyników po starzeniu Doktorantka do dalszych badań wybrała dwa warianty próbek, a mianowicie materiał starzony w temp. 500°C przez 2h oraz w temp. 700°C przez 24h. Wybór tych wariantów zapewnił obecność w mikrostrukturze zarówno wydzieleni koherentnych, jak i niekoherentnych. Reasumując, do dalszych badań wybrano trzy warianty próbek ze stopu CuFe2:

- przesycane z temperatury 1000°C/3 h z chłodzeniem w zimnej wodzie (oznaczono je jako P),
- starzone w temperaturze 500°C/2 h (oznaczono je jako S1),
- starzone w temperaturze 700°C/24 h (oznaczono je jako S2).

Dla wybranych do dalszych badań wariantów próbek przeprowadzono również statyczną próbę rozciągania na mikropróbkach.

Podobną charakterystykę wykonano dla stopu CuCr0,6. W tym przypadku również obserwowano małą ilość dyslokacji oraz wykazano obecność nierozpuszczonych cząstek chromu – bez względu na zastosowane parametry przesycania. Badania składu fazowego potwierdzone badaniami dyfrakcyjnymi dowiodły występowania w mikrostrukturze: Cu oraz Cr. Nie wykazano również różnic w poziomie mikrotwardości, która średnio wynosi 40HV0,2. Konduktywność utrzymuje się na poziomie 40%IACS. Po analizie wyników do dalszych badań utwardzania wydzieleniowego wybrano próbki przesycane z temperatury 1000°C przez 3h argumentując to faktem, że najniższa wartość konduktywności elektrycznej może sugerować że w osnowie została rozpuszczona maksymalna liczba cząstek chromu. Kolejno określono średnią średnicę cząstek Cr_a i odległość pomiędzy cząstkami. Analogicznie, jak w przypadku stopu CuFe2, wzrost temperatury starzenia przyczynia się do stopniowej utraty koherentności prowadząc do całkowitej jej braku w następujących warunkach: temperatura starzenia 700°C i czas 24h. Spostrzeżenia udokumentowano zdjęciami mikrostruktury (Rys. 50), ponownie zamieszczone zdjęcia wykonane przy różnych powiększeniach, co nie ułatwia interpretacji i analizy.

Pomiary mikrotwardości dowiodły, że wraz ze wzrostem temperatury starzenia mikrotwardość maleje z 134 HV_{0,2} (po 500°C/2 h) do 55 HV_{0,2} (po 700°C/24 h). Z kolei konduktywność elektryczna była na podobnym poziomie i wynosiła 90-93% IACS. Na podstawie uzyskanych wyników po starzeniu, Doktorantka do dalszych badań wybrała dwa warianty próbek, a mianowicie materiał starzony w temp. 500°C przez 2h oraz w temp. 700°C przez 24h. Wybór tych wariantów zapewnił obecność w mikrostrukturze zarówno wydzieleni koherentnych, jak i niekoherentnych. Podsumowując do dalszych badań, analogicznie jak w przypadku stopu CuFe₂, wybrano trzy warianty próbek ze stopu CuCr_{0,6}:

- przesycane z temperatury 1000°C/3 h z chłodzeniem w zimnej wodzie (oznaczono je jako P),
- starzone w temperaturze 500°C/2 h (oznaczono je jako S1),
- starzone w temperaturze 700°C/24 h (oznaczono je jako S2).

Zarówno w przypadku stopu CuFe₂, jak i CuCr_{0,6} najwyższy poziom wytrzymałości na rozciąganie, granicy plastyczności i mikrotwardości uzyskano dla wariantu S1, z kolei najwyższą konduktywność dla wariantu S2.

W kolejnych podrozdziałach **pracy 5.2 oraz 5.3** Doktorantka zamieściła wyniki badań stopów CuFe₂ oraz CuCr_{0,6} odkształcanych metodami RCMR i COT. W opisie wyników uwzględniła takie parametry, jak: wpływ obróbki cieplnej, a w przypadku metody COT także wielkość odkształcenia.

Autorka recenzowanej rozprawy w tej części pracy przedstawiła bogatą dokumentację mikrostruktury wykonaną przy zastosowaniu techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej, wyniki badań SEM/EBSD, określiła średnicę równoważną ziaren/podziaren, udział małych, średnich i dużych kątów dezorientacji, funkcje rozkładu FRO, zmierzyła mikrotwardość, konduktywność, wyznaczyła parametry materiału ze statycznej próby rozciągania i dokonała obserwacji przełomów próbek po rozciąganiu.

Uzyskane wyniki badań dowiodły, że stop CuFe₂ po obróbce cieplnej i odkształceniu metodą RCMR cechuje się dużą gęstością dyslokacji, zidentyfikowano również wolne od dyslokacji podziarna. Doktorantka stwierdza, że wydzielenia koherentne spowalniają procesy odnowy mikrostruktury. Badania dowiodły także, że w stopie CuFe₂ po procesie RCMR dominują małe kąty dezorientacji, jednocześnie największy udział dużych kątów dezorientacji – powyżej 15° zidentyfikowano w materiale oznaczonym jako S1+RCMR – około 40%, również dla tego wariantu stwierdzono największe rozdrobnienie mikrostruktury – ok. 70% zmierzonych ziaren/podziaren charakteryzowało się wielkością poniżej 1µm. Wyniki uzyskane w statycznej próbie rozciągania oraz z pomiarów mikrotwardości wskazują na największe umocnienie próbki oznaczonej jako S1+RCMR, ta próbka cechowała się również największą konduktywnością elektryczną na poziomie 41%IACS.

W kolejnych podrozdziałach zamieszczono wyniki stopu CuFe₂ po różnych wariantach obróbki cieplnej i dla odkształcenia wynoszącego odpowiednio: $\epsilon_{fc}=10, 20$ i 40. W przypadku stopu po przesycaniu i kolejno odkształceniu w procesie COT obserwuje się rozdrobnienie mikrostruktury ze zwiększeniem stopnia odkształcenia, równie znamienne są pasma obserwowane w mikrostrukturze. Wzrost odkształcenia powoduje wzrost właściwości mechanicznych. Udział dużych kątów dezorientacji dla wszystkich wariantów nie przekracza 20%. Konduktywność mieści się w zakresie 22-26%IACS.

W przypadku próbek, które przed odkształceniem były starzone (wariant S1) stwierdzono wzrost udziału frakcji dużych kątów dezorientacji ze wzrostem odkształcenia. Dla wariantu S1 i odkształcenia $\varepsilon_{fc}=40$ udział dużych kątów dezorientacji wynosił niemal 50%, a średnia średnica ziarna/podziarna jest mniejsza od $0,4\mu\text{m}$. Obserwowano również ujednorodnienie mikrostruktury ze wzrostem odkształcenia i tworzenie się nowych podziaren/ziaren w wyniku przecinania się mikropasm. Konduktywność mieści się w zakresie 47-50%IACS. Wzrost odkształcenia powoduje wzrost właściwości mechanicznych.

W przypadku wariantu S2+COT mikrostrukturę stopu CuFe_2 cechuje duża niejednorodność, nie stwierdzono jej ujednorodnienia ze wzrostem odkształcenia, dominują małe kąty dezorientacji, a w substrukturze dominują ziarna i podziarna pozbawione dyslokacji, a także obszary w których widoczne są skutki zachodzenia procesów odnowy mikrostruktury. Wyznaczone właściwości mechaniczne dla odkształcenia $\varepsilon_{fc}=10$ i 40% są porównywalne, a konduktywność dla każdego z wariantów jest jednakowa i wynosi 33%IACS.

Podobny zakres badań przeprowadzono dla stopu $\text{CuCr}_{0,6}$ (**podrozdział 5.3**). Uzyskane wyniki badań dowiodły, że stop $\text{CuCr}_{0,6}$ po przesycaniu i kolejno odkształceniu metodą RCMR cechuje się przewagą granic małego kąta (do 5°) – ok. 50%, udział granic dużego kąta to około 25%, mikrostruktura jest niejednorodna. Zastosowanie starzenia po przesycaniu skutkowało wzrostem udziału dużych kątów dezorientacji – powyżej 15° . W próbce oznaczonej jako S1+RCMR – około 60% badanej populacji stanowiły duże kąty dezorientacji, również dla tego wariantu stwierdzono największe rozdrobnienie mikrostruktury – średnia średnica ziarna/podziarna wynosi około $0,34\mu\text{m}$. Wyniki uzyskane ze statycznej próby rozciągania oraz z pomiarów mikrotwardości wskazują na największe umocnienie próbki oznaczonej jako S1+RCMR. Konduktywność próbek po przesycaniu i kolejno starzeniu była dwukrotnie wyższa, aniżeli po przesycaniu i odkształceniu RCMR i wynosiła 83-86%IACS.

W przypadku stopu $\text{CuCr}_{0,6}$ przesycanego i kolejno odkształcanego w procesie COT nie stwierdzono wpływu wielkości odkształcenia na rozdrobnienie mikrostruktury i wzrost populacji dużych kątów dezorientacji (powyżej 15°) - w całym zakresie odkształcenia duże kąty dezorientacji stanowią około 13% badanej populacji, a średnia średnica ziarna wynosi około $0,5\mu\text{m}$. Również właściwości mechaniczne i konduktywność utrzymują się na zbliżonym poziomie.

W przypadku próbek, które przed odkształceniem były starzone (wariant S1) stwierdzono wzrost udziału frakcji dużych kątów dezorientacji ze wzrostem odkształcenia. Dla wariantu S1 i odkształcenia $\varepsilon_{fc}=40$ udział dużych kątów dezorientacji wynosił niemal 30%, a średnia średnica ziarna/podziarna – około $0,3\mu\text{m}$. W substrukturze obserwuje się gęste sploty dyslokacyjne, charakterystyczna jest także pasmowość. Właściwości mechaniczne zwiększają się ze wzrostem stopnia odkształcenia, a konduktywność utrzymuje się na zbliżonym poziomie – 84%IACS.

W przypadku wariantu S2+COT mikrostrukturę stopu $\text{CuCr}_{0,6}$, podobnie jak CuFe_2 , cechuje duża niejednorodność, nie stwierdzono jej ujednorodnienia ze wzrostem odkształcenia, dominują małe kąty dezorientacji, a w mikrostrukturze dominują ziarna i podziarna pozbawione dyslokacji. Wyznaczone właściwości mechaniczne dla odkształcenia $\varepsilon_{fc}=10$ i 20% są porównywalne, a konduktywność dla każdego z wariantów jednakowa i wynosi 86%IACS.

Rozdział szósty pracy to **Dyskusja wyników**. W tym rozdziale Doktorantka podsumowała przeprowadzone badania zwracając uwagę na niejednorodność mikrostruktury po odkształceniu zarówno metodą COT, jak i RCMR oraz trudności z uzyskaniem dużej frakcji HABs. Doktorantka w tej części pracy odniosła swoje wyniki do danych publikowanych przez innych autorów. W rozdziale tym zamieszczono również zależność Halla-Petcha odpowiadającą uzyskanym wynikom eksperymentalnym w połączeniu z danymi literaturowymi (rys. 153 i 154). W obu przypadkach zaobserwowano znaczny rozrzut wyników. Wykresy te w takiej formie są mało czytelne, Doktorantka mogła spróbować przyjąć jakieś kryterium do swoich wyników i dopasować krzywą trendu. Dodatkowo pragnę nadmienić, że zależność Halla-Petcha opisuje zależność granicy plastyczności/twardości od średniego wymiaru ziarna, nie jak w pracy przedstawiono wytrzymałości na rozciąganie.

W rozdziale tym przedstawiono także wykresy obrazujące wpływ poszczególnych czynników mikrostrukturalnych na właściwości wytrzymałościowe (Rys. 155, 156). Doktorantka przedstawiła również model mechanizmu tworzenia się ultradrobnodziarnistych mikrostruktur stwierdzając jednocześnie, że w obu badanych stopach (CuFe_2 i $\text{CuCr}_{0,6}$) jest on podobny i niezależny od zastosowanej techniki odkształcania. Stwierdzono, że zasadniczy wpływ na rozdrobnienie mikrostruktury badanych stopów ma stan materiału przed procesem odkształcania. Stwierdzam, że dyskusja wyników jest prowadzona poprawnie, na dobrym poziomie merytorycznym.

Rozdział siódmy to **wnioski** wysunięte na podstawie przeprowadzonych badań oraz dyskusji wyników, a rozdział ósmy to **Literatura**.

Podsumowując tą część recenzji pragnę docenić bardzo duży wysiłek Doktorantki w przeprowadzenie tak obszernych i czasochłonnych badań zarówno mikrostruktury, jak i właściwości mechanicznych. Dodam również, że zaproponowana metodologia badawcza jest poprawnie dobrana do realizowanego zagadnienia. Uważam, że przy tak obszernym materiale można było zawęzić pracę tylko do jednej metody odkształcania i byłaby ona równie wartościowa. Faktem przemawiającym za tym jest to, że zaproponowanych metod nie można między sobą porównywać ze względu na zróżnicowany stan naprężeń i wynikający z tego sposób obciążenia próbek podczas odkształcania.

Uważam, że prezentowane w pracy zdjęcia mikrostruktury wykonane przy zastosowaniu techniki transmisyjnej mikroskopii elektronowej powinny być wykonane przy identycznym powiększeniu dla każdego wariantu, to znacznie ułatwiłoby analizę i interpretację wyników. Podkreślę jednak, że przedstawiona w pracy charakterystyka mikrostrukturalna badanych materiałów w pełni mnie satysfakcjonuje i jest wystarczająca. Pragnę również dodać, że bardzo cennym aspektem recenzowanej pracy jest zaproponowany model rozdrobnienia mikrostruktury stopów CuFe_2 i $\text{CuCr}_{0,6}$.

Analiza treści rozprawy pozwala stwierdzić, że Doktorantka opanowała zaawansowane techniki badawcze, zwłaszcza w obszarze badań mikrostrukturalnych, a także wybranych badań właściwości mechanicznych. Autorka prawidłowo i na dobrym poziomie prowadzi dyskusję wyników i dokonuje ich krytycznej oceny.

3. Uwagi redakcyjne

Mimo na ogół starannej redakcji pracy, Doktorantka nie ustrzegła się pewnych niedociągnięć i nieścisłości, najważniejsze z nich wymienię poniżej:

- W przypadku pomiarów konduktywności nie podano po ile pomiarów wykonano dla każdego wariantu próbki, nie podano również odchylenia standardowego;
- W pracy nie zamieszczono informacji, jakie kryterium posłużyło do opracowania warunków obróbki cieplnej, w szczególności starzenia;
- Na wykresach obrazujących wyniki mikrotwardości nie zamieszczono słupków błędów (rys. 33, 39, 45, 64, 75, 86, 97, 109, 121, 133, 145);
- Doktorantka zamiennie używa pojęcia twardość (na wykresach) i mikrotwardość w tekście;
- Na dyfraktogramach przedstawionych na rysunkach 34 i 47 czcionka jest zbyt mała, przez co wykresy są nieczytelne;
- Autorka stosuje zamiennie określenia „struktura” i „mikrostruktura”, stąd moje pytanie czym dla Doktorantki jest struktura, a czym mikrostruktura, słowa te nie są przecież synonimami i nie można ich zamiennie używać;
- Na str. 15 Autorka pisze np., że: *„Efekt Bauschingera jest opisany również jako spadek granicy plastyczności w próbie ściskania po poprzednim obciążeniu rozciągającym i na odwrót”* – lepszym określeniem byłoby: po uprzednim obciążeniu;
- Na str. 33 Autorka pisze: *„Koherentne wydzielenia Al₃Sc wpływają na ewolucję mikrostruktury podanej odkształcaniu i oddziałują na właściwości mechaniczne materiałów”*, myślę że zdanie to powinno mieć następującą treść: Koherentne wydzielenia Al₃Sc wpływają na ewolucję mikrostruktury poddanej odkształcaniu i oddziałują na właściwości mechaniczne materiałów;
- Na wykresach mikrotwardości przedstawionych na rys. 25c i 26c brak jest osi;
- Autorka nie podaje w pracy, jaką populację ziaren/podziaren objęto pomiarami;
- Na rys. 96 błędnie zamieszczono nawias;
- Proszę o wyjaśnienie określenia „podeszwa oderwania” przy opisie przełomów (str. 102);
- Brak jest systematyki w opisie jednostek na osiach, czasami Autorka podaje je w nawiasach, czasami tylko po przecinku;
- Na stronie 138, zamiast HE (wyciskanie hydrostatyczne) Doktorantka użyła skrótu „TE”;
- Część cytowanych pozycji literaturowych w opisie zawiera błędy, np. poz. [33], [95], [157], [158], [159], [186], dodatkowo Doktorantka błędnie podaje nazwisko Pani Profesor Marii Richert i Pana Profesora Jana Richerta pisząc je Richter.

Inne zauważone drobne usterki o charakterze redakcyjnym nie mają istotnego wpływu na końcową ocenę rozprawy, dlatego zostaną pominięte w recenzji. Z kolei wymienione uwagi nie mają wpływu na wartość merytoryczną pracy, która w ocenie recenzenta jest wysoka.

4. Ocena pracy i wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Urbańczyk-Gucwa pt. „*Wpływ wydzieleni faz wtórnych na rozdrobnienie struktury stopów CuFe₂ i CuCr_{0,6} odkształcanych metodami SPD*” przygotowanej pod kierunkiem dr hab. inż. Kingi Rodak, prof. w PŚ stwierdzam, że Doktorantka osiągnęła zamierzony cel pracy, zrealizowała obszerny i ciekawy program badawczy, a uzyskane wyniki są oryginalne i zawierają elementy nowości. Autorka rozprawy udowodniła, że posiada umiejętność projektowania badań, wykonywania eksperymentów przy zastosowaniu zaawansowanych i nowoczesnych technik badawczych, prowadzenia dojrzałej dyskusji otrzymanych wyników, a także formułowania poprawnych wniosków.

Biorąc pod uwagę wartość naukową rozprawy, szeroki zakres przeprowadzonych prac stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pt. „*Wpływ wydzieleni faz wtórnych na rozdrobnienie struktury stopów CuFe₂ i CuCr_{0,6} odkształcanych metodami SPD*” wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Kingi Rodak, prof. w PŚ i promotora pomocniczego dra inż. Jacka Chrapońskiego spełnia wymagania określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 r. (Dz. U. Nr 65 poz. 595) z późniejszymi zmianami w brzmieniu z dnia 15 września 2017 r. (Dz. U. 2017 r. poz. 1789.), zgodnie z Art. 175. 1. Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669).

W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Anny Urbańczyk-Gucwa do dalszych etapów przewodu doktorskiego na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej.

