



Kraków, dn. 16. 08. 2022

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. instytutu

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Matyi,

pt. „*Struktura i właściwości magnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni – Co – Mn – In wytwarzanych w technologii metalurgii proszków oraz topienia łukowego*”

(wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej, Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach)

Informacja wstępna

Stopy magnetyczne z pamięcią kształtu z układu *Ni-Mn-Ga* na podstawie struktury **Heuslera X₂YZ** są intensywnie badane przez ostatnie dziesięciolecia ze względu na występujące w nich wysokie i odwracalne odkształcenie indukowane polem magnetycznym (**Magnetic Field Induced Strain, MFIS**) spowodowane szczególną, bliźniaczą strukturą martenzytyczną w temperaturze pokojowej. Duże wydłużenie i wysoka prędkość cyklu odkształcenia jest uzyskiwana dzięki ruchowi granic bliźniaczych wariantów martenzytów, który jest indukowany przez pole magnetyczne lub naprężenia mechaniczne, co sprawia że materiały te, są idealnym kandydatem jako przełączniki i czujniki dla szybkich elementów wykonawczych, aktywnych elementów tłumiących lub elementy mikropomp stosowanych w medycynie. Co więcej, tego typu stopy lecz z układu *Ni-Mn-Sn, In, Sb* z dodatkami innych pierwiastków typu Co, Cu, Fe, Si, Al, ze względu na dużą różnicę namagnesowania pomiędzy fazą martenzytyczną i austenityczną wykazują duży efekt magnetokaloryczny podczas przemian magneto-strukturalnych (przemiany magnetycznej oraz odwracalnej przemiany martenzytycznej pierwszego rodzaju), który można zastosować w szeroko pojętym chłodnictwie jako chłodzenie magnetyczne, w zastępstwie konwencjonalnych chłodziarek sprężarkowych wykorzystujących szkodliwe gazy cieplarniane. Widocznym jest więc, że wachlarz zastosowań tych stopów jest bardzo szeroki i atrakcyjny, a ich właściwości są silnie uzależnione od składu chemicznego. Jednakże nie tylko skład chemiczny wpływa na ich właściwości funkcjonalne, również technologię wytwarzania i mikrostrukturę można zaliczyć do krytycznych czynników decydujących o ich właściwościach. Jak dotychczas, najwyższy odwracalny MFIS zaobserwowano w monokryształach, które są kłopotliwe i drogie w produkcji. Struktury polikrystaliczne są łatwiejsze do wytwarzania, jednakże zwykle posiadają niski poziom lub całkowity brak MFIS, ze względu na ograniczenia występujące na granicach ziaren, które blokują ruch granic bliźniaczych. Ponadto stopy te są kruche, ze względu na ograniczoną liczbę systemów poślizgu, co utrudnia ich kształtowanie plastyczne w szczególności w celu wytworzenia wymienników ciepła dla chłodziarek magnetycznych.

Dlatego też w ostatnich latach poszukuje się rozwiązań tych problemów, opracowując nowe procesy produkcji monokryształów, aby były bardziej odpowiednie do produkcji na skalę przemysłową, zmniejszenie ograniczeń związanych z granicami ziaren przez produkcję pianek z pamięcią kształtu o wysokiej porowatości i korzystnej teksturze krystalograficznej oraz szereg metod metalurgii proszków i technologii przyrostowych, zapewniających odpowiednio rozdrobnienie ziarna i wprowadzenie fazy plastycznej na granicach ziaren oraz wytwarzania elementów o skomplikowanych kształtach i wymiarach bliskich wyrobom finalnym.

Mając na względzie powyższe, recenzowana rozprawa doktorska dotycząca analizy struktury i właściwości magnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni–Co–Mn–In wytwarzanych w technologii metalurgii proszków oraz topienia łukowego, wypisuje się w najnowsze trendy badawcze w tej dziedzinie i należy uznać wybór tej tematyki badawczej za trafny i uzasadniony.

Ocena merytoryczna i metodologiczna rozprawy

Istotą recenzowanej pracy było opracowanie parametrów technologicznych procesów wytwarzania związanych z metalurgią proszków i przetapiania łukowego w celu uzyskania najbardziej odpowiednich proszków i materiałów litych stopu Ni-Co-Mn-In charakteryzujących się odpowiednią mikrostrukturą i strukturą krystaliczną zapewniającą korzystny zakres przemiany magneto-strukturalnej oraz polepszone właściwości wytrzymałościowe i plastyczne. Badany stop o składzie chemicznym $\text{Ni}_{45,5}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ (% at.) został wytworzony poprzez (i) proces mechanicznej syntezy (MS) w wysokoenergetycznym młynie kulowym stosując dwa rodzaje mieszaniny proszków czystych pierwiastków, różniące się wielkością cząstek manganu, (ii) spiekaniu mielonych proszków w 900°C przez 24 godz. następnie nagrzaniu do temperatury 930°C , wytrzymaniu przez 30 min oraz przesycaniu do wody z lodem oraz (iii) połączoną metodą MS i topienia łukowego. W tej trzeciej metodzie zastosowano proszek po mieleniu przez 70 godziny, który został sprasowany na zimno pod ciśnieniem 750 MPa, a następnie wypraska została kilkakrotnie przetopiona w atmosferze argonu w piecu łukowym. Dodatkowo, w celach porównawczych wytworzono próbki referencyjne – poprzez (iv) topienie litych pierwiastków techniką topienia łukowego i następującą homogenizacją w temperaturze 900°C przez 24 godz. oraz przesycaniem do wody z lodem. Na różnych etapach wytwarzania zastosowano szereg komplementarnych, zaawansowanych technik badawczych pozwalających na szczegółową charakterystykę produktów procesów technologicznych i prawidłowy ich opis. Materiał, w postaci proszkowej oraz litej, scharakteryzowano pod kątem składu fazowego, przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Analizę mikrostruktury, składu chemicznego oraz rozkładu orientacji krystalograficznej ziaren wykonano metodami: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii rozkładu energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Obserwacje mikrostruktury w skali nanometrycznej przeprowadzono metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) została wykorzystana do określenia zakresu temperaturowego i efektów cieplnych związanych z przemianą martenzytyczną i odwrotną. W celu określenia wpływu mikrostruktury na właściwości mechaniczne, przeprowadzono pomiary twardości w mikro- i nanoobszarach za pomocą mikrotwardościomierza Vickersa oraz nanoidentera z wglębniakiem o geometrii Berkovich oraz wykonano statyczną próbę ściskania.

Należy nadmienić, że wszystkie powyższe badania i interpretacja wyników została przeprowadzona na bardzo wysokim poziomie naukowym. Na podstawie przeprowadzonych badań, wykazano że stop referencyjny posiadał gruboziarnistą mikrostrukturę martenzytyczną o wielkości ziarna około 1 mm i charakteryzował się dużą kruchością związaną z pojawianiem się pęknięć na granicach ziaren. Również posiadał niskie właściwości mechaniczne na poziomie 260 MPa wytrzymałości na ściskanie i plastycznością około 10,5%. Ziarna stopu referencyjnego zbudowane były z płytek martenzytu niemodulowanego typu $L1_0$ o szerokości około 10 μm . W próbkach wytworzonych metodą dwuetapowego spiekania proszków, nie stwierdzono przemiany martenzytycznej w zakresie temperatur -120°C do 250°C , która była obecna w próbkach wytworzonych technologią łączoną. Opracowana nowa technologia wytwarzania oparta na MS w połączeniu z topieniem łukowym pozwoliła na uzyskanie materiału o odmiennej mikrostrukturze, strukturze krystalicznej i właściwościach mechanicznych. Proces MS okazał się kluczowym w tej technologii. Stwierdzono dużą jednorodność chemiczną w proszkach po 70 godzinach mielenia oraz równomierny rozkład wielkości cząstek o średniej wielkości około 8 μm . Proszki posiadały głównie strukturę nieuporządkowanego roztworu stałego *bcc* oraz niewielką ilość nanometrycznych cząstek typu Ni_3Mn o uporządkowanej strukturze typu B2. Przetopienie proszków w piecu łukowym spowodowało uzyskanie litych materiałów o szczególnej mikrostrukturze typu „muszli” (shell-like) składającej się z ziaren martenzytu typu 14M otoczonych fazą austenityczną $L2_1$ i wydzieleniami typu γ na granicach ziaren. Dodatkowo stwierdzono w próbce teksturę włóknistą typu $\{001\}$, która jest najbardziej korzystna dla efektu MFIS. Wielkość ziaren określono na poziomie 10 μm , co stanowi około 100-krotne zmniejszenie w stosunku do próbki referencyjnej, co oczywiście wpłynęło na właściwości mechaniczne. **Należy nadmienić, że uzyskana mikrostruktura jest rzadkością prezentowaną w literaturze dla stopów Heuslera z układu Ni-Co-Mn-In i jej opis znalazł uznanie recenzentów w publikacji w renomowanym czasopiśmie Journal of Alloys and Compounds (Journal of Alloys and Compounds 859 (2021) 157841), co należy uznać za duże osiągnięcie recenzowanej pracy doktorskiej.** Jak wspomniano wcześniej nowy typ mikrostruktury wpłynął na właściwości badanego stopu. Stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie wzrosła do 1250 MPa, przy jednoczesnym wzroście odkształcenia plastycznego do 25,1 %. Analiza cieplna próbek referencyjnej i po złożonej technologii wytwarzania wykazała, że w obydwu przypadkach występuje przemiana martenzytyczna i odwrotna w okolicy temperatury pokojowej, co jest korzystne w aspekcie przyszłych zastosowań. Jednakże, w tym drugim przypadku temperatury charakterystyczne przemian przesunięte są do niższych wartości i występuje wyraźne rozróżnienie przemiany magnetycznej i martenzytycznej. Oprócz powyższych badań w rozprawie przedstawiono, szeroki zestaw badań z zaawansowaną interpretacją wyników dotyczący kinetyki krystalizacji proszków NiCoMnIn wytworzonych techniką MS. Przeprowadzono wnikliwą analizę krystalizacji proszków po 70 i 100 godzinach mielenia z uwzględnieniem oszacowania energii aktywacji, opisem przemian fazowych, mikrostruktury i procesów relaksacji i zmian mikrostrukturalnych. Należy nadmienić, że rozdział ten stanowi jakby oddzielną część pracy, wykonaną z niezwykłą starannością i dużą ilością wyników, która poszerza wiedzę z zakresu metalurgii proszków z układu Ni-Co-Mn-In, jak dotychczas rzadko prezentowaną w literaturze. Praca uzupełniona jest jeszcze o Załącznik

1, w którym przedstawiono szczegółową charakterystykę proszków wytworzonych techniką wysokoenergetycznego mielenia stopu Ni-Co-Mn-In z uwzględnieniem między innymi wcześniej nie prezentowanymi wynikami z wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego (HREM) oraz z badań magnetycznych (VSM). Również ten załącznik został przygotowany z niezwykłą starannością prezentując bardzo cenne wyniki i ich poprawną interpretację.

Podsumowując należy stwierdzić, że zarówno od strony merytorycznej jak i metodologicznej rozprawa została zaplanowana i zrealizowana prawidłowo. Zastosowane techniki wytwarzania jak i metody badawcze pozwoliły na zrealizowanie założonego celu głównego i celów szczegółowych, jak również na udowodnienie postawionej tezy mówiącej, że *poprzez zastosowanie metod metalurgii proszków oraz w połączeniu z topieniem łukowym, możliwe jest wytworzenie stopu Ni – Co – Mn – In o rozdrobnionym ziarnie, zawierającego cząstki fazy γ na granicach ziaren.*

Ocena edytorska pracy

Przedstawiona rozprawa posiada układ klasyczny z wydzielonymi streszczeniami w języku polskim i angielskim oraz spisem oznaczeń i skrótów. W dalszej części występuje osiem rozdziałów i podrozdziałów dotyczących: wstępu, przeglądu literatury, tezy, celów i zadań pracy, opisu materiału do badań, metodyki badań, wyników i ich dyskusji, podsumowania i wniosków. Następnie występuje Załącznik 1, literatura licząca 187 pozycji oraz spis rysunków, spis tabel i dorobek naukowy autorki. Cała praca liczy 208 stron i należy ją zaliczyć do obszernych. Ogólnie praca napisana jest przystępnym językiem chociaż występuje niewielka ilość błędów językowych i edytorskich, z dobrze zaplanowaną konstrukcją podrozdziałów oraz podsumowaniami najważniejszych rozdziałów, co czyni ją przejrzystą i wygodną do analizy dla czytelnika. Zamieszczone w pracy rysunki, zarówno reprodukowane z innych prac jak i własne są w większości czytelne. Niedogodnością w analizie i interpretacji podczas czytania są zbyt małe fotografie dyfrakcji elektronowych pierścieniowych, na których trudno jest odczytać zindeksowane płaszczyzny krystalograficzne. Podsumowując, można stwierdzić, że praca edytorsko została bardzo starannie przemyślana i przygotowana.

Spostrzeżenia i uwagi krytyczne

Jak wspomniano we wcześniejszych rozważaniach rozprawa zawiera imponującą liczbę cennych wyników oraz poprawną ich interpretację. Jednakże jak w większości opracowań naukowych nie ustrzeżono się pewnych błędów merytorycznych lub nieścisłości. Poniżej przedstawiono najważniejsze spostrzeżenia i uwagi krytyczne w tym zakresie:

1. Jakkolwiek praca jest bardzo obszerna i zostały spełnione założone cele i udowodniona postawiona teza, po lekturze całości pozostaje niedosyt związany z brakiem badań w kierunku określenia właściwości funkcjonalnych wytworzonego materiału metodą łączoną MA i topnienia łukowego. Brak jest określenia wielkości MFIS, tym bardziej że występuje korzystna tekstura krystalograficzna lub badań magnetycznych w celu określania zmian entropii ΔS w okolicach przemiany magneto-strukturalnej, informującej o wielkości efektu magneto-kalorycznego. Wydaje się, że rodzaj mikrostruktury i zakres temperaturowy przemian magneto-strukturalnych świadczą o możliwości wystąpienia obydwu tych efektów. Również interesującym było by przeprowadzenie procesów długoterminowego wyżarzania tych próbek w celu

ujednorodnienia mikrostruktury do dwufazowej martenzyt(austenit) plus faza γ oraz zastosowanie procesu trenowania. Tego typu badania były by bardzo istotne z punktu widzenia aplikacyjnego i mogły być zamieszczone zamiast Podrozdziału 6.3, który jest bardzo interesujący jednakże nie wnoszący zbyt dużo informacji do udowodnienia postawionej tezy.

2. Na str. 23 autorka pisze, że z przedstawionego diagramu fazowego wynika, że struktura stopów Ni–Mn–Z zmienia się następująco ze wzrostem e/a: faza macierzysta \rightarrow 14M \rightarrow 10M \rightarrow L1₀. Moim zdaniem powinna być następująca sekwencja: faza macierzysta \rightarrow 10M \rightarrow 14M \rightarrow L1₀.
3. Na str. 33 Rys. 15 występuje przypis literaturowy[13]. Czy nie powinien być przypis [49] jak wspomniano w tekście?
4. Na str. 36 istnieje tytuł podrozdziału 2.5. *Problematyka stopów z metamagnetyczną pamięcią kształtu*. Moim zdaniem tego typu tytuł jest mało precyzyjny, praktycznie może zawierać każdy aspekt naukowy związanych z tymi stopami. Rozdział dotyczy zjawisk blokowania przemiany martenzytycznej oraz kruchości tych materiałów, więc można było go nazwać np. *Czynniki negatywne lub niekorzystne w stopach z metamagnetyczną pamięcią kształtu*.
5. Na str. 37 Rys. 18 brak jest przypisu literaturowego przedstawionej zależności temperatury początku przemiany martenzytycznej (M_s) od temperatury wyżarzania po uprzednim przesycaniu z 1173 K.
6. Na str. 98 Rys. 48 zarówno w tekście jak i na rysunku nie wskazano z jakiego refleksu zostało wykonane ciemne pole, tego typu informacja zawsze jest poddawana w celu prawidłowej analizy obserwowanych obrazów. Dyfrakcja pierścieniowa na Rys. 48 f posiada wskaźniki dla płaszczyzna krystalograficznych fazy NiMn, jednakże nie ma informacji na temat pierwszego pierścienia usytuowanego najbliżej wiązki przychodzącej. Od jakiej fazy pochodzi ten pierścień?
7. Na str. 106 na Rys. 53 Dyfraktogramy proszków NiCoMnIn, wytworzonych przez 70 godz. mechanicznej syntezy, dla struktury bcc pik od drugiej płaszczyzny 2Θ około 80° powinien być 200 a nie 220.
8. Na str. 113 porównując temperatury pików od topnienia i krzepnięcia dla proszku 70 MA (Ni_{45,5}Co_{4,5}Mn_{36,6}In_{13,4}) z danymi literaturowymi dla stopu Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ po odlewaniu [98], stwierdzono, niższe temperatury topnienia/krzepnięcia dla proszku 70 MA. Wynika to z faktu, iż wytworzony metodą mechanicznej syntezy materiał jest nanokrystaliczny (co potwierdzono metodami TEM, XRD). Dla materiału w skali nano, temperatura topnienia jest niższa niż od temperatury topnienia jego litego odpowiednika [157–163]. Takie porównanie wydaje się trochę niefortunne ze stopem o innym składzie chemicznym, który posiada inne zakresy temperaturowe linii likwidus i solidus.
9. Na Str. 119, autorka stwierdza, że z uwagi na mikrometryczny (5 μm - 10 μm) rozmiar cząstek γ , nie przedstawiono w pracy wyników ilościowej analizy składu chemicznego z obszarów osnowy oraz wydzielen. Szkoda, że nie wykonano badań w TEM, taka analiza była by możliwa i stanowiła by cenny wynik pracy.
10. Na str. 128, stwierdzono w obszarach występowania fazy macierzystej (L2₁) obserwowano charakterystyczną mikrostrukturę domen antyfazowych. W jakim trybie pracy mikroskopu przeprowadzono te obserwacje?

11. Na str. 135 na Rys. 71 Krzywe ściskania próbki 70 MA + VAR widoczna jest zmiana charakteru krzywej umocnienia przy odkształceniu około 15%, co może być przyczyną tego zjawiska?

W tym miejscu należy dodać, że wszystkie powyższe uwagi mają charakter ściśle dyskusyjny i nie wpływają na pozytywy całokształt przedłożonej rozprawy.

Ocena dorobku

Według informacji dotyczącej dorobku naukowego zamieszczonej w rozprawie Pani mgr inż. Edyta Matyja opublikowała w roku 2019 i 2021 dwie prace naukowe ściśle związane z rozprawą w renomowanym czasopiśmie Journal of Alloys and Compounds, w których jest pierwszym autorem. Świadczy to o wysokim poziomie naukowym wyników zawartych zarówno w rozprawie jak i w pracach, które przeszły wymagające recenzje przed publikacją w czasopiśmie. Poza tym jest współautorem pięciu prac z dziedziny inżynierii materiałowej dotyczących stopów z pamięcią kształtu opublikowanych w czasopismach posiadających Impact Factor (IF). Należy stwierdzić, że dorobek publikacyjny jest na bardzo dobrym poziomie i w zupełności wystarcza o ubieganie się o stopień doktora. W zakresie aktywności rozpowszechniających naukę Pani mgr inż. Edyta Matyja wygłosiła trzy referaty, jeden na krajowej i dwa na międzynarodowych konferencjach oraz przedstawiła cztery prezentacje plakatowe. Była również współautorką pięciu referatów i trzech wystąpień plakatowych. Powyższy dorobek rozpowszechniających naukę również uznaję za bardzo dobry.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pani mgr inż. Edyta Matyja przedłożyła interesującą, bardzo starannie opracowaną pracę doktorską dotyczącą określenia parametrów technologicznych procesów wytwarzania związanych z metalurgią proszków i przetapianiem łukowym w celu uzyskania najbardziej odpowiednich proszków i materiałów litych stopu Ni-Co-Mn-In charakteryzujących się odpowiednią mikrostrukturą i strukturą krystaliczną zapewniającą korzystny zakres przemiany magneto-strukturalnej oraz polepszone właściwości wytrzymałościowe i plastyczne. W moim przekonaniu praca zawiera bardzo cenne dla dalszego rozwoju niniejszej tematyki wyniki dotyczące wytwarzania materiałów proszkowych ze stopów Heuslera z układu Ni-Mn-In uzyskane na podstawie szczegółowych badań na wysokim poziomie naukowym. Na wyróżnienie zasługują następujące aspekty:

1. Zastosowanie zaawansowanej analizy statystycznej opartej na analizie obrazu z wykorzystaniem odpowiedniego oprogramowania. Przedstawione przykładowe opracowanie obróbki obrazu i analizy danych (tworzenie histogramów) są przekonujące i świadczą o dużej wiedzy doktorantami w tym zakresie obróbki danych.
2. Szczegółowa charakterystyka proszków dostarczonych przez producenta, takie podejście zapewniło prawidłową interpretację późniejszych wyników, jak również interesującym i rzadko spotykanym w literaturze jest fakt zastosowania do mielenia dwóch mieszanin proszków wyjściowych (PW1 i PW2) różniących się morfologią i wielkością cząstek proszków w szczególności dotyczy to cząstek Mn.
3. Rentgenowska analiza fazowa połączona z obserwacjami SEM EDS proszków po różnych czasach mechanicznej syntezy, została przeprowadzona na bardzo wysokim

poziomie naukowym. Załączone wyniki w postaci zdjęć i wykresów zostały przedstawione w bardzo przystępnej formie, jasno tłumacząc skomplikowane problemy przemian fazowych i zmian składu chemicznego zachodzące podczas mielenia proszków elementarnych.

Mając na względzie powyższe stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr. inż. Edyty Matyi do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Inżynierii Materiałowej, Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Dodatkowo wnoszę o wyróżnienie tej pracy ze względu na szeroki i nowatorski zakres podjętej tematyki badań, wysoką jakość naukową uzyskanych wyników oraz ich interpretację.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. instytutu