

Warszawa, 11 sierpnia 2022 r.

dr hab. inż. Dariusz Oleszak, prof. PW
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Edyty MATYJI

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

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Grzegorza Dercza, prof. uczelni z Wydziału Nauk
Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

*Recenzję wykonano na zlecenie Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej
dr hab. Józefa Deniszczyka na podstawie pisma z dnia 04 lipca 2022 r.*

Wybór tematyki pracy

Wśród rozwijanych nowych technologii wiele związanych jest z materiałami funkcjonalnymi. Ważną ich grupę stanowią funkcjonalne materiały magnetyczne, m.in. stopy z magnetyczną pamięcią kształtu. Stopy te mogą w sposób kontrolowany zmieniać swój kształt w odpowiedzi na bodziec zewnętrzny, tj. temperaturę, naprężenie oraz pole magnetyczne. W grupie tych materiałów mieszczą się stopy z magnetyczną pamięcią kształtu oparte na fazach Heuslera Ni_2MnZ ($Z = Ga, Sb, Sn, In$). Stopy te mogą być wytwarzane jako monokryształy lub tradycyjnymi metodami wytopu metalurgicznego i odlewania jako stopy polikrystaliczne. Pierwsza metoda jest kosztowna, a druga – na ogół nie daje zadowalających efektów w aspekcie uzyskanej struktury i oczekiwanych właściwości (niejednorodność składu chemicznego, duże ziarno, kruchość). Z tego też powodu tematyka pracy doktorskiej Pani mgr inż. Edyty Matyji pt. „Struktura i właściwości magnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In wytwarzanych w technologii metalurgii proszków oraz

topienia łukowego” wpisuje się w nurt poszukiwań nowych rozwiązań technologicznych związanych z wytwarzaniem omawianych stopów (połączenie mechanicznej syntezy z topieniem łukowym), a tym samym jest bardzo aktualna i zgodna z najnowszymi trendami współczesnej inżynierii materiałowej w zakresie nowoczesnych materiałów funkcjonalnych.

Istota, cel i zakres rozprawy

Liczne prace naukowe pokazują, iż stopy oparte na fazach Heuslera Ni_2MnZ ($Z = Ga, Sb, Sn, In$) wykazują dobre, z punktu widzenia ich wykorzystania jako stopów z pamięcią kształtu, magnetyczne właściwości funkcjonalne. Oprócz efektu magnetycznej pamięci kształtu, wykazują także gigantyczny magnetoopór, odwrotny efekt magnetokaloryczny, efekt barokaloryczny oraz elastokaloryczny. Oznacza to zdolność materiału do ogrzewania lub chłodzenia pod wpływem pola magnetycznego, ciśnienia lub naprężenia. Największe nadzieje wiąże się z magnetycznym chłodzeniem, związanym z adiabatyčnym magnesowaniem, miarą jakości którego jest adiabatyčna zmiana temperatury i zmiana entropii magnetycznej. Zjawisko wykorzystuje przemianę martenzytyczną z ferromagnetycznej fazy macierzystej w niemagnetyczną fazę martenzytyczną, a temperatury przemian fazowych silnie zależą nie tylko od stechiometrii stopu, ale także od wielkości pola magnetycznego.

Jako przedmiot badań w niniejszej rozprawie wybrany został stop o składzie $Ni_{44.5}Co_{4.5}Mn_{36.6}In_{13.4}$ (% at.). Zabrakło jednak recenzentowi choćby krótkiego uzasadnienia wyboru właśnie tego stopu. W rozdziale 2.4 zatytułowanym „Stopy Ni-Co-Mn-In”, jak można zakładać opisującym wyniki uzyskane przez innych badaczy właśnie dla tej grupy stopów, cytowanych jest 13 pozycji literaturowych, ale odnoszą się one ogólnie do stopów typu Ni_2MnZ , albo do stopów $NiCoMnIn$ w postaci monokryształów. Znamienne jednak, że wszystkie cytowane prace z ostatniej grupy, dotyczące badań monokryształów, opisują stopy o składzie takim, jak wybrała Doktorantka (różnice zawierają się w 1% at.). Mógłby więc czytelnik sądzić, że brak jest prac dotyczących stopów polikrystalicznych, co nie jest prawdą, bo powołania na takie prace (stopy wytworzone metodą topienia indukcyjnego czy też szybkiego chłodzenia cieczy, o składzie też zbliżonym do badanego w pracy) przywołane są przez Doktorantkę, ale dopiero w rozdziale 6.2.2.2. Natomiast recenzent nie

dostrzegł w rozprawie powołania się na prace dotyczące zastosowania mechanicznej syntezy do wytworzenia stopów czteroskładnikowych Ni-Co-Mn-In.

W świetle powyższych faktów przyjętą przez Doktorantkę koncepcję badań, wraz z pomysłem zastosowania właśnie mechanicznej syntezy połączonej z topieniem łukowym, uznać należy za nowatorską i jak najbardziej uzasadnioną, co zdaniem recenzenta nie zostało dostatecznie podkreślone.

Bardzo obszerny zakres badań obejmował cztery warianty procesów technologicznych lub ścieżek badawczych:

- wytworzenie stopów referencyjnych w postaci litej metodami topienia łukowego wraz z ich obróbką cieplną homogenizującą,
- mechaniczne mielenie (po wstępnym rozkruszeniu) stopu litego topionego indukcyjnie i wyżarzane,
- wytworzenie stopów w technologii metalurgii proszków (mechaniczna synteza + spiekanie), połączone z topieniem łukowym,
- wyżarzanie proszków po samym procesie mechanicznej syntezy.

W odniesieniu do wszystkich w/w wymienionych obszarów badań zastosowano kompleksowy zestaw technik badawczych, takie jak: XRD, SEM+EDS, TEM+EBSD i DSC, który pozwolił w pełni scharakteryzować wytworzone materiały.

Przedstawiony zakres pracy pozwolił na sformułowanie celu rozprawy, tj. wytworzenie stopu Ni-Co-Mn-In o rozdrobnionym ziarnie oraz cząstkach fazy γ na granicach ziaren poprzez zastosowanie metod metalurgii proszków oraz topienia łukowego, a także charakterystyka wytworzonych materiałów w postaci proszkowej i litej.

Dobrze sformułowany cel pracy pozwolił Doktorantce na postawienie tezy, iż poprzez zastosowanie metod metalurgii proszków w połączeniu z topieniem łukowym, możliwe jest wytworzenie stopu Ni-Co-Mn-In o rozdrobnionym ziarnie, zawierającego cząstki fazy γ na granicach ziaren.

Strona edytorska rozprawy

Recenzowana rozprawa Pani mgr inż. Edyty Matyji jest bardzo obszerna, liczy 208 stron, zamieszczono w niej 16 tabel i 92 rysunki, z czego 50 ilustruje wyniki badań przeprowadzonych przez Autorkę. Niektóre wątki pracy można by pominąć,

bez szkody dla całości. Na przykład znaczenie resztkowej zawartości tlenu w proszkach (Autorka pisze tu o stopach tytanu), czy też stosowanie wyżarzania proszków opisane w aspekcie stopów ODS czy Astalloy.

Praca została starannie zredagowana i napisana poprawnym językiem. Prezentowane wykresy i tabele są jasne i czytelne, a zdjęcia mikroskopowe – dobrej jakości. Doktorantka odnosi się w pracy do 187 odnośników literaturowych, w tym do prac własnych, współautorskich. Zwraca uwagę bardzo staranne przygotowanie rysunków i wykresów, z pełnym opisem także w podpisach, co bardzo ułatwia odbiór pracy.

Błędy redakcyjno-edytorskich, czy też terminologiczne są naprawdę nieliczne:

1. w języku polskim nie stawia się kropek na końcu podpisu pod rysunkiem i tytułem tabeli,
2. zamieszczony na wstępie trzystronicowy „Spis oznaczeń i skrótów” jest mało przyjazny dla użytkownika, bowiem w momencie pojawienia się danego skrótu w tekście, jego odszukanie w spisie jest karkołomne; Autorka być może zdawała sobie sprawę z tego faktu, bo i tak prawie wszystkie skróty pojawiające się w tekście są od razu w pełni rozwinięte,
3. oznaczenie ΔS_m pojawia się w spisie dwukrotnie,
4. „spłaszczanie proszku” nie jest eleganckim określeniem (str. 51), lepiej napisać, że „tworzy się proszek o morfologii płatkowej, co wynika z procesu odkształcania plastycznego cząstek proszku w trakcie mielenia”,
5. wchodzenie w numerowanie podrozdziałów do pięciu (!) poziomów, np. 4.2.2.1.1 (str. 71) nie jest dobrym rozwiązaniem (na szczęście Autorka nie zastosowała tego sposobu w Spisie treści).

Powyższe nieliczne usterki nie wpływają na pozytywny odbiór rozprawy.

Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze wyniki

Rozprawę rozpoczyna bardzo dobrze napisana i obszerna część literaturowa, w której Autorka opisuje zjawiska pamięci kształtu w stopach z magnetyczną pamięcią kształtu oraz strukturę i właściwości tych stopów, ze zwróceniem uwagi na występujące problemy (kruchość stopów, blokowanie przemiany martenzytycznej). Następnie przedstawia szczegółowo metody wytwarzania stopów z magnetyczną pamięcią kształtu, ze szczególnym uwzględnieniem technik metalurgii proszków i

mechanicznej syntezy. Doktorantka przeprowadza analizę wyników uzyskanych w innych ośrodkach naukowych, zakończoną podsumowaniem, z którego wynika obraz stanu badań oraz mnogość czynników wpływających na końcową strukturę i właściwości materiału.

Część doświadczalna pracy obejmuje wyniki badań uzyskane za pomocą wielu technik eksperymentalnych, takich jak dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD, skaningowa (SEM+EDS) i transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, EBSD), analiza kalorymetryczna (DSC), badania właściwości mechanicznych i magnetycznych. Wymieniony zestaw technik badawczych pozwolił Doktorantce na pełne scharakteryzowanie badanych materiałów z punktu widzenia realizacji celów rozprawy.

W toku realizacji badań Autorka uzyskała szereg interesujących wyników, a za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej recenzent uważa:

1. zastosowanie nowatorskiej koncepcji łączącej technikę mechanicznej syntezy i topienia łukowego do wytworzenia stopu typu NiCoMnIn,
2. szczegółowe zbadanie wpływu procesu mechanicznej syntezy na skład fazowy stopu, wielkość cząstek proszku i jego jednorodność chemiczną,
3. kompleksową analizę przemian fazowych towarzyszących nagrzewaniu wytworzonego w różnych wariantach technologicznych stopu, łącznie z określeniem kinetyki tych przemian.

Reasumując stwierdzić należy, iż merytorycznie pracę należy ocenić wysoko. Przeprowadzone badania pozwoliły Doktorantce na pełną realizację celu pracy, a uzyskane wyniki całkowicie potwierdziły słuszność postawionej tezy.

Na podstawie przedstawionej do oceny pracy, nasuwają się recenzentowi następujące pytania/komentarze skierowane do Autorki:

1. Jakie przesłanki kierowały Doktorantką przy pomycie zastosowania zestawu proszków PW1 i PW2? Zestaw PW2 charakteryzuje się wykorzystaniem proszków o mniejszej wielkości cząstek, jednak nie dotyczy to głównego składnika stopu – Ni (cząstki 45 μm , w PW1 – 5 μm). Jakich różnic w przebiegu procesu spodziewała się Doktorantka, w świetle bogatej literatury

dotyczącej zagadnienia wpływu wielkości cząstek użytego proszku na końcowy produkt procesu mielenia?

2. Jaki był poziom zanieczyszczeń stopów takimi pierwiastkami jak Fe i Cr (70 godzin mielenia w pojemnikach ze stali hartowanej, przy użyciu kul ze stali chromowej)? Jak te pierwiastki mogły wpłynąć na mierzone właściwości stopów, które czułe są na skład chemiczny?
3. Omawiając rys. 47 Doktorantka pisze o zmianie intensywności i poszerzenia linii Ni(111) wraz z rosnącym czasem mielenia, natomiast nie wspomina o zmianach położenia katowych tej linii. Po 5 i 10 h procesu linia wyraźnie przesuwa się w stronę niższych wartości kąta 2θ (w porównaniu z 2,5 h), natomiast po 15 i 20 h – wraca do położenia jak dla czasu 2,5 h. Co jest tego przyczyną?
4. Opis krzywej DSC (rys. 57): porównywanie temperatury topnienia/krzepnięcia badanego proszkowego stopu $\text{Ni}_{44.5}\text{Co}_{4.5}\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ z danymi literaturowymi dla stopu odlewanego i na dodatek o innym składzie ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$) nie ma uzasadnienia. Przypisanie efektu egzotermicznego (372°C) przy nagrzewaniu proszku zjawisku krystalizacji fazy amorficznej jest w pełni zrozumiałe, natomiast recenzent nie bardzo rozumie stwierdzenie Autorki o braku efektu odwrotnego podczas chłodzenia. Krystalizacja fazy amorficznej jest przemianą nieodwracalną, ponadto stop został nagrzany do fazy ciekłej, a krystalizacja z fazy ciekłej prowadzi do uzyskania różnych faz krystalicznych.
5. Co jest powodem, że próbka referencyjna (jednofazowa - martenzyt tetragonalny L1_0 , duże ziarno) i próbka po mechanicznej syntezie i topieniu łukowym (stop trójfazowy - austenit L2_1 , martenzyt 14M, γ ; małe ziarno) wykazują podobną mikrotwardość?
6. Czy brak martenzytu w strukturze spieków z proszków (MA + HT), a tym samym brak przemiany martenzytycznej, jest czymś zaskakującym w świetle danych literaturowych?

Ocena końcowa

W podsumowaniu mojej oceny stwierdzam, że mgr inż. Edyta Matyja otrzymała w swojej pracy oryginalne wyniki badań, dowiodła umiejętności stosowania różnych technik badawczych, wykazała się umiejętnością planowania eksperymentu oraz analizą uzyskanych wyników. Uważam, że recenzowana rozprawa zawiera

szereg wartościowych i oryginalnych rezultatów, poszerzających wiedzę o stopach z pamięcią kształtów.

Doktorantka zrealizowała cel pracy i udowodniła tezę, iż poprzez zastosowanie metod metalurgii proszków w połączeniu z topieniem łukowym możliwe jest wytworzenie stopu Ni-Co-Mn-In o rozdrobnionym ziarnie, zawierającym cząstki fazy γ na granicach ziaren.

Podsumowując, przedłożona do recenzji praca doktorska wykonana przez Panią mgr inż. Edytę Matyję spełnia w mojej opinii warunki stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595 oraz Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych, Dz. U. z 2004 r. Nr 65, poz. 596), wnioskuję zatem do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

