



dr hab. inż. Kinga Rodak, prof. PŚ.
Katedra Technologii Materiałowych
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska

Katowice, dn. 15.08.2023

Recenzja pracy doktorskiej

mgr inż. Pawła Świeca pt.:

Nanokrystaliczne stopy NiTi wytworzone przez walcowanie na zimno w stanie martenzytycznym

Niniejszą recenzję opracowano na zlecenie Zastępcy Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach (z dnia 17. 07. 2023 r).

Ocena istotności problemu naukowego rozprawy

Badania naukowe ostatniej dekady świadczą o nieustającym zainteresowaniu materiałami inteligentnymi, które powstają w oparciu o wiedzę naukowców z obszaru chemii, fizyki a także inżynierii materiałowej i dotyczą powszechnie znanych grup materiałów inżynierskich. Wymienić tutaj można np. materiały fotochromowe, elektroluminescencyjne, materiały termoelektryczne, polimery przewodzące oraz materiały z pamięcią kształtu. Materiałom inteligentnym przypisuje się duże znaczenie we współczesnym świecie, ze względu na to, że są one jednym z ważniejszych wyznaczników rozwoju cywilizacji i spotykane są w różnych dziedzinach gospodarki jak: lotnictwo, motoryzacja, robotyka, medycyna a także wyposażenie sportowe. Ze względu na ważkość problemu materiały te, znajdują się w kręgu zainteresowań dużych ośrodków naukowych najbardziej rozwiniętych krajów na świecie.

Politechnika Śląska
Wydział Inżynierii Materiałowej
Biuro Dziekana

ul. Krasińskiego 8, pok. 122, 40-019 Katowice
tel. +48 32 603 41 02 / fax +48 603 44 91
RM@polsl.pl



WYKŁADZIELCZY WYKŁADZIELCZY

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056





Stopy z pamięcią kształtu (SMA – Shape Memory Alloy), które należą do tej grupy, projektuje się w taki sposób, aby reagowały na zewnętrzną symulację, adaptowały się do warunków środowiskowych z uwzględnieniem poprawy właściwości mechanicznych i fizykochemicznych, a także poprawy komfortu i bezpieczeństwa. W tej grupie stopów unikatowe właściwości posiadają stopy NiTi. Ze względu na efekt pamięci kształtu, efekt nadspężystości oraz dobre właściwości mechaniczne i korozyjne, stopy te oprócz zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym czy lotniczym znalazły zastosowanie również w medycynie do wyrobu narzędzi chirurgicznych oraz implantów medycznych. Jednym ze sposobów poprawy właściwości mechanicznych stopów NiTi są konwencjonalne metody odkształcenia plastycznego, które jednocześnie nadają kształt wytwarzanym materiałom. Jednakże do chwili obecnej nie zostały jeszcze w pełni poznane i wyjaśnione zjawiska i procesy zachodzące w tychże stopach w oparciu o techniki dużych odkształceń plastycznych (SPD). Należy podkreślić, że na etapie projektowania technologicznego takich materiałów coraz częściej uwzględnia się zastosowanie technik dużych odkształceń plastycznych, które mają na celu zwiększenie nie tylko właściwości wytrzymałościowych ale także plastycznych, a niekiedy również fizykochemicznych na wskutek rozdrobnienia ziarna.

Zasadniczym problemem podjętym w rozprawie doktorskiej Pana mgr inż. Pawła Świeca są badania mikrostrukturalne oraz mechaniczne stopu NiTi po procesach przeróbki plastycznej (SPD) i obróbki cieplnej, których celem jest określenie warunków powstania nanokrystalicznej struktury stopu NiTi.

Dobór odpowiedniej metody (SPD) oraz parametrów procesu w połączeniu z odpowiednią obróbką cieplną w stopach, w których pod wpływem bodźca zewnętrznego dochodzi do termosprężystej przemiany martenzytycznej jest niezwykle złożonym zagadnieniem i wymaga gruntownej wiedzy z zakresu badań technologicznych oraz materiałowych. Podjęta zatem przez Doktoranta problematyka jest ulokowana w aktualnym, perspektywicznym oraz ważnym obszarze badawczym zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i praktycznego. Praca ta, wpisuje się w aktualne trendy inżynierii materiałowej a także w nurt tematyki badawczej realizowanej w Instytucie Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego. Mając to na uwadze stwierdzam, że kierunek badań podjęty przez Pana mgr inż. Pawła Świeca jest w pełni uzasadniony.

Przedłożone do oceny opracowanie zostało przygotowane w formie oprawionego wydruku komputerowego formatu A4 o objętości 145 stron. Struktura rozprawy nie odbiega od przyjętych standardów dla tego rodzaju opracowań. Doktorant podzielił pracę na dwie zasadnicze części obejmujące zwarte studium literatury (I) oraz obszernie omówienie badań własnych (II). Pierwsza z nich, zatytułowana „Wstęp literaturowy”, zajmuje 31 stron. Tę część pracy kończy „Podsumowanie” przeglądu literaturowego. Druga część, którą należy zaliczyć do części eksperymentalnej przedstawiona została na 115 stronach, co stanowi ponad 2/3 objętości pracy. Tą część pracy otwierają rozdziały „Teza i cel rozprawy”, „Metody badawcze”. Kolejne natomiast rozdziały odpowiadają wynikom badań, a opisane są jako: „Materiał do badań”, „Charakterystyka materiału po obróbce plastycznej i wyżarzaniu”, „Wpływ parametrów obróbki na mikrostrukturę”. Część praktyczną kończy rozdział „Dyskusja wyników” oraz „Wnioski”. Całość opracowania dopełnia „Bibliografia”, po której znajduje się spis rysunków i tabel. W spisie literatury, Doktorant podaje 171 pozycje krajowych i zagranicznych, do których odwołuje się w swojej pracy doktorskiej. Cytowane 32 pozycje literaturowe należą do najnowszych źródeł, licząc od roku 2020. Praca zawiera 81 rysunków z czego 53 to rysunki prezentujące wyniki badań własnych. W uzupełnieniu dodam, że w większości przedstawione rysunki stanowią zbiorcze zestawienia obrazów pochodzących głównie z badań przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). W pracy zawarto 6 tabel. Obie części rozprawy tworzą zwartą i logiczną całość i do samego układu pracy nie wnoszę zastrzeżeń.

Merytoryczna ocena pracy

Szczegółowe studium literaturowe Doktorant przedstawił w jednym zasadniczym rozdziale. Autor scharakteryzował stopy NiTi z uwzględnieniem zjawisk: jednokierunkowego i dwukierunkowego efektu pamięci kształtu oraz efektu nadsprężystości, Doktorant przedstawił także obszary zastosowań omawianego stopu. Dużo miejsca poświęcił na opisanie nanokrystalicznych stopów NiTi a także omówienie sposobów ich przetwarzania metodami SPD. W „Podsumowaniu” rozdziału I przedstawionego na stronie 29, Autor wskazuje, na ważność roli procesów SPD do rozdrabniania ziarna w materiałach wykazujących efekt pamięci kształtu, a tym samym przekonuje czytelnika o słuszności wyboru tematyki badawczej. Ta część rozprawy jest dobrze przygotowana.



Studium literaturowe zostało przeprowadzone w sposób przejrzysty i logiczny, a omówiona problematyka w tej części pracy dobrze koresponduje z tematem oraz problematyką zaprezentowaną w części praktycznej.

Sformułowanie „Celu i zakresu pracy” otwiera eksperymentalną część pracy (II). Przedstawiony przez Doktoranta główny cel rozprawy sprowadza się do wytworzenia nanokrystalicznego stopu NiTi za pomocą techniki walcowania w temperaturze kriogenicznej a także charakterystyki otrzymanego materiału.

Dla realizacji postawionego celu, Doktorant zaproponował obszerny i logicznie zaplanowany program badań eksperymentalnych, który zawierał:

- 1) Badanie stopu w stanie wyjściowym po przesyłaniu z zastosowaniem rentgenowskiej analizy strukturalnej (XRD), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM);
- 2) Przeprowadzenie procesu walcowania na zimno w temperaturach kriogenicznych przy zastosowaniu różnych stopni gniotu oraz badania strukturalne (TEM);
- 3) Przeprowadzenie wyżarzania rekrytalizującego na odkształconych stopach a także badania (TEM) i (DSC);
- 4) Badania mikrotwardości stopu po walcowaniu i wyżarzaniu;
- 5) Określenie charakteru przemiany martenzytycznej po walcowaniu i wyżarzaniu przy wykorzystaniu metod (DSC) i (XRD);
- 6) Badania wpływu temperatury walcowania na mechanizm odkształcania poprzez wykonanie eksperymentów walcowania w temperaturze otoczenia i temperaturze kriogenicznej;
- 7) Badania kinetyki krystalizacji materiału kriowalcowanego;
- 8) Badania mikrostruktury stopu podczas grzania in situ;
- 9) Badania mikrostruktury stopu po walcowaniu a następnie wyżarzaniu wg. założonych parametrów temperaturowo-czasowych.

Realizując tak zróżnicowany i obszerny zakres prac badawczych Doktorant uzyskał wyniki istotne dla rozwiązania postawionego problemu. Wymagało to od niego znajomości zagadnień z obszaru techniki odkształcania oraz badań materiałów. Nadmienię również, że dobór metod badawczych jest adekwatny do podjętej problematyki zawartej w pracy.

Doktorant zadbał o jak najlepsze przygotowanie eksperymentu w oparciu o szczegółowe badania ciepłne z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), pozwalające wyznaczyć krytyczne temperatury przemian - kluczowych do dalszych badań eksperymentalnych. Zaprezentowane badania oraz uzyskane wyniki obliczeń entalpii swobodnej będącej miarą efektu energetycznego są wartościowym i oryginalnym osiągnięciem badawczym, szczególnie trudnym, jeśli chodzi o złożoną naturę przemian fazowych zachodzących w stopie po obróbce termomechanicznej. Wieloetapowy charakter przemiany podczas grzania oraz chłodzenia spowodował nakładanie się pików termicznych, co wymagało zastosowania dość skomplikowanych obliczeń matematycznych celem ich separacji. Ponadto badania DSC przeprowadzone w zakresie od 20 - 550°C z prędkością grzania w zakresie od 10 - 40°C/min posłużyły do wyznaczenia kinetyki krystalizacji materiału kriowalcowanego.

Istotnym osiągnięciem są również badania struktury realizowane przy zastosowaniu mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej (XRD). To ostatnie narzędzie w połączeniu z badaniami (DSC), pozwoliło na skorelowanie efektów cieplnych ze zmianami strukturalnymi, dzięki zastosowaniu badań in-situ w zakresie od -120°C do 100°C. W pracy posłużono się ilościową analizą (XRD) z wykorzystaniem metody Rietvela.

Dla celów poznawczych przeprowadzono także badania mikrotwardości metodą Vickersa na przekroju poprzecznym próbek po odkształceniu. Uzyskane wyniki badań wskazały na proces umacniania się materiału ze wzrostem odkształcenia, natomiast z otrzymanych map rozkładu mikrotwardości dowiedziono niejednorodności odkształcenia. Wyniki pomiarów mikrotwardości w połączeniu ze średnią wielkością ziarna po odkształceniu dowiodły liniowej zależności Halla-Petcha.

Jednakże najbardziej oryginalnym osiągnięciem badawczym Doktoranta są wszechstronne badania ilościowe i jakościowe mikrostruktury przy zastosowaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Dzięki wykorzystaniu możliwości badawczych tej aparatury dokonano niemal kompletnej charakteryzacji niezwykle trudnej do interpretacji nanokrystalicznej struktury stopu, która wymaga zaangażowania oraz wiedzy merytorycznej z tego zakresu.

Należy podkreślić, że dzięki tej metodzie poprzez obserwacje mikro- i nano- obszarów w polu jasnym i ciemnym, a także badania dyfrakcyjne dokonano oceny mikrostruktury stopu po odkształceniu, a także po następującej obróbce cieplnej poprzez wyznaczenie i opisanie: składu

fazowego, wielkości krystalitów (ziaren), dezorientacji między ziarnami, tekstury w badanych mikroobszarach oraz jakościowe oszacowanie ilości faz nanokrystalicznych w kanałach amorficznych z wykorzystaniem obrazowania wysokorozdzielczego (HRTEM). Dopełnieniem badań (TEM), jest próba ustalenia mechanizmu krystalizacji z wykorzystaniem badań in-situ wybranej próbki. Jak już wspomniałam, Doktorant zebrał sporych rozmiarów materiał z badań, a na szczególną uwagę i podkreślenie zasługuje wyjątkowo ładne zilustrowanie wyników badań strukturalnych w postaci złożonych obrazów. Zamieszczone w tekście rozprawy rysunki są przejrzyste, dobrze uzupełniają tekst, co pozwala na zrozumienie diskutowanych wyników.

Wysoko oceniam opis wszystkich przeprowadzonych badań, są one przedstawione chronologicznie, a niewątpliwym walorem jest kompleksowe oraz szczegółowe podejście do scharakteryzowania stopu, zarówno w aspekcie badań cieplnych, strukturalnych jak i badań właściwości mechanicznych.

Rozdział „Analiza wyników” przeprowadzona jest zgodnie z obowiązującą zasadą krytycznego podejścia do otrzymanych wyników, a także przedstawienia ich w świetle aktualnych badań innych autorów. Ponadto sposób prowadzenia dyskusji w tym rozdziale dowodzi dobrego zrozumienia podejmowanych zagadnień. Część teoretyczną pracy kończy rozdział „Wnioski”, które uwzględniają najważniejsze spostrzeżenia wynikające ze zrealizowanych badań. Są one adekwatne do zakresu przeprowadzonych badań.

W podsumowaniu szczegółowej oceny rozprawy doktorskiej Stwierdzam, że Doktorant poprzez zrealizowanie bogatego programu badań oraz poprzez krytyczną analizę wyników uzyskał poszerzoną wiedzę na temat możliwości odkształcania (SPD) stopów NiTi. Otrzymane wyniki badań mają znaczenie poznawcze, gdyż udowodniły możliwość uzyskania nanostrukturalnej struktury stopów NiTi dzięki walcowaniu w temperaturze kriogenicznej, wskazując tym samym na kluczową rolę odkształcania (SPD) w polepszeniu właściwości wytrzymałościowych.

Formalną i edytorską stronę recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam pozytywnie. Strona redaktorska pracy nie budzi większych zastrzeżeń, jednakże Doktorant nie ustrzegł się pomyłek. Wymienię najważniejsze uchybienia, licząc, że zmotywuję tym Doktoranta do doskonalenia umiejętności opracowywania tego typu tekstów w przyszłości.

Str. 38 wiersz 11. Nieprawidłowo sformułowane zdanie "Pętla histerezy przemiany A_F-M_s wynosiła 38°C ".

Str. 42 wiersz 16. W zdaniu zamiast słowa „wpływa” powinno być „wpływać”

Str. 44 wiersz 10. W zdaniu zamiast „głównie” powinno być „głównie”

Str. 48 wiersz 2. W zdaniu zamiast „uprzywilejowane” powinno być „uprzywilejowanej”

Str. 54 wiersz 23. W zdaniu zamiast „obraz” powinno być „oraz”. W tym miejscu Autor podaje: że kształty oraz rozmiary krystalitów oznaczono kolorami czerwonym i niebieskim. Kolorem zielonym oznaczono obszary amorficzne. Autor powołuje się na rys. 6-10. (str. 55). Proszę o informację czym różnią się krystality zaznaczone na czerwono i niebiesko?

Str. 69 wiersz 1. W zdaniu zamiast „analizę” powinno być „analizy”

Str. 70 wiersz 9. W jednym zdaniu 2 krotnie użyty jest wyraz „natomiast”

Str. 76 wiersz 1. Ze zdania należy usunąć słowo „są”

Str. 99 wiersz 13. W zdaniu zamiast „szerszy” powinno być „szerszy”

Str. 99 wiersz 26. W zdaniu zamiast „w” powinno być „ze”

Str. 99 wiersz 28. W jednym zdaniu 2 krotnie użyty wyraz „spowodowane”.

Str. 115 wiersz 9. W zdaniu brak słowa „do”

Str. 115 wiersz 12. W zdaniu zamiast „który” powinno być „które”

Czuję się zobligowana do poruszenia kilku kwestii dyskusyjnych, do których Pan mgr inż. Paweł Świec będzie miał możliwość ustosunkować się podczas publicznej obrony:

- 1) Na str. 42. Doktorant podaje, że w materiale, po osiągnięciu gniotu 29% dochodzi do powstania pęknięć powierzchni bocznych próbki, prostopadłych do osi drutu, natomiast po osiągnięciu gniotu o wartości 35% materiał ulega gwałtownemu pękaniu. Pomijając walory walcowania kriogenicznego do rozdrobnienia struktury, proszę zaproponować inną technologię SPD do tego typu materiału, dzięki której będzie można uniknąć nieciągłości materiałowych podczas kształtowania.
- 2) Str. 58. Doktorant na podstawie rozkładu twardości pręta na przekroju poprzecznym słusznie podaje, że wraz ze zwiększeniem redukcji przekroju dochodzi do wzrostu twardości, a rejon centralny wykazuje większą twardość w porównaniu do części brzegowych. Niemniej jednak rozkład twardości w środkowej części próbki po odkształceniu 25% a nawet 35% jest niejednorodny. Proszę o interpretację zmian twardości w odniesieniu do zmian struktury

kontekście indukowanej odkształceniem przemiany martenzytycznej oraz umocnienia odkształceniowego.

- 3) Na str. 51. Rys. 6-7. Autor podaje, że wokół pierwotnych wydzieleni fazy Ti_2Ni jest zlokalizowana faza amorficzna. Proszę o wyjaśnienie tego zjawiska uwzględniając procesy odkształceniowe w materiałach, które wykazują brak koherencji pomiędzy fazą a osnową.
- 4) W wyniku przeprowadzonego eksperymentu udało się Doktorantowi wytworzyć materiał heterogeniczny, który charakteryzuje się obecnością różnych faz o zróżnicowanej morfologii i rozmieszczeniu, jeśli uwzględni się kanały amorficzne, kanały amorficzne z nanokrystalitami fazy B19' oraz odkształconą fazę martenzytyczną. Taka struktura wykazuje znaczne polepszenie właściwości wytrzymałościowych co wykazano między innymi w oparciu o badania twardości. Proszę odnieść się do ewentualnego wzrostu właściwości plastycznych w oparciu o otrzymane wyniki badań strukturalnych.

Pytania dyskusyjne stanowią rozwinięcie diskutowanego problemu i nie umniejszają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. Mgr inż. Paweł Świec swoją rozprawą doktorską wykazał opanowanie trudnego warsztatu badawczego w zakresie przygotowania materiału, oceny właściwości cieplnych oraz wszechstronnej oceny mikrostruktury, oceny twardości oraz interpretacji uzyskanych wyników badań. Pragnę podkreślić, że zarówno zakres badań i ich realizacja pozwoliły osiągnąć założone cele naukowe i potwierdzić przyjętą tezę.

Do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej należą:

- 1) Opracowanie szczegółowego programu badań i wyznaczenie kluczowych parametrów obróbki cieplnej, wyzarczenia na podstawie badań kalorymetrycznych;
- 2) Ujawnienie i opisanie mechanizmu odkształcenia plastycznego stopu NiTi po walcowaniu kriogenicznym w tym szczegółowe omówienie powstania kanałów amorficznych w oparciu o zaawansowane techniki (TEM/HRTEM);
- 3) Dokonanie badań mechanicznych w oparciu o pomiary mikrotwardości i próba ich skorelowania ze zmianami struktury;
- 4) Dokonanie jakościowej i ilościowej (pomiary wielkości ziarna) analizy struktury po procesie rekrytalizacji oraz określenie kinetyki wzrostu ziaren;

- 5) Opisanie i mówienie mechanizmu krystalizacji stopu w oparciu o badania in-situ podczas grzania.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Świeca, wg mojej opinii stanowi cenne i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Wielowątkowe podejście do problematyki, opracowanie teoretyczne, a następnie zrealizowane badania doświadczalne dowodzą dojrzałości naukowej Doktoranta. Stwierdzam zatem, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Świeca pt.:

„Nanokrystaliczne stopy NiTi wytworzone przez walcowanie na zimno w stanie martenzytycznym”

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.). W związku z tym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o przyjęcie rozprawy mgr inż. Pawła Świeca i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony. Jednocześnie, mając na względzie kompleksowość zrealizowanych badań, ich naukowy charakter oraz wagę poruszanych zagadnień, wnoszę również o wyróżnienie Jego rozprawy.



wpiętyś
Pud