

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr. inż. Piotra Bobrowskiego pt. "*Application of three-dimensional orientation microscopy to microstructure characterization*" wykonana na zlecenie Rady Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

### Wstęp

Przedstawiona do recenzji praca dotyczy zastosowania nowoczesnej techniki obrazowania trójwymiarowego 3D-EBSD do jakościowej i ilościowej oceny elementów mikrostruktury materiałów ceramicznych. Praca została napisana w języku angielskim.

Poznanie wewnętrznej budowy materiałów inżynierskich na poziomie mikro- jak i nanoskali ma istotne znaczenie z punktu widzenia projektowania nowych materiałów inżynierskich. Świadomego ich doboru na elementy konstrukcyjne pracujące w określonych niejednokrotnie trudnych warunkach eksploatacyjnych. Kształt, wielkość oraz przestrzenne rozmieszczenie wydzielen, faz umacniających w stopach metali, kształt i rozkład przestrzenny porów w materiałach ceramicznych mają istotny wpływ na szereg właściwości determinujących zastosowanie tych materiałów.

Zastosowanie klasycznych metod mikroskopii świetlnej, transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej w badaniach struktury materiałów pozwala uzyskać tylko dwuwymiarowe (2D) obrazy mikrostruktury lub obrazy będące projekcjami z badanego fragmentu objętości próbki (cienkiej folii) jak to ma miejsce w TEM. Przeprowadzenie dokładnej analizy kształtu elementów mikrostruktury oraz co jest szczególnie istotne z punktu widzenia właściwości ich rozmieszczenia w analizowanej przestrzeni badanej próbki w oparciu o konwencjonalne metody badań mikroskopowych jest praktycznie niemożliwe. Oczywiście, metody metalografii ilościowej pozwalają dokonywać oceny ilościowej i jakościowej składników struktury, jednak w wielu przypadkach może to prowadzić do uzyskania wyników ilościowych obarczonych dość dużymi błędami. Stąd w ostatnich latach pojawiło się szereg prac, w których przedstawiono wyniki badań i opisano nowe możliwości poznawcze, jakie daje zastosowanie technik tomograficznych (znanych i stosowanych wcześniej w naukach biologicznych) do obrazowania przestrzennego w 3D elementów

mikrostruktury materiałów inżynierskich z wykorzystaniem transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej.

Tomografia jest metodą pozwalającą na uzyskanie przestrzennych obrazów (3D) badanego obiektu (trójwymiarowa wizualizacja obiektu), jego wewnętrznej budowy na podstawie zarejestrowanej serii dwuwymiarowych (2D) obrazów. Tomografię wykorzystującą do obrazowania w 2D bezpośrednio (HAADF-STEM, EFTEM, FIB-SEM) lub pośrednio (EDS-STEM) falę elektronową przyjęto nazywać terminem tomografia elektronowa. W odróżnieniu od dobrze znanych i stosowanych w naukach biologicznych, medycznych lub diagnostyce medycznej metod tomograficznych takich jak tomografia elektronowa BF-TEM, tomografia komputerowa czy mikrotomografia rentgenowska w nieniszczących metodach badania struktury materiałów, tomografia elektronowa pozwala na uzyskanie niespotykanej w innych metodach tomograficznych zdolności rozdzielczej (wymiar woksela) w 3D na poziomie mniejszym niż 1 nm. Pozwala to na rekonstrukcję i trójwymiarową wizualizację elementów mikrostruktury o wymiarach nanometrycznych.

Wprowadzenie na rynek w połowie ubiegłej dekady nowoczesnych skaningowych mikroskopów elektronowych (SEM) wyposażonych dodatkowo w działa jonowe (FIB) oraz nowoczesne detektory SE, EsB, AsB czy EBSD, otworzyło nowe możliwości obrazowania w 3D mikrostruktury materiałów. Obrazowanie to polega na kolejnym usuwaniu zogniskowaną wiązką jonów (FIB) warstwy materiału i obrazowaniu nowo odsłoniętej powierzchni za pomocą fali elektronów. Zrejestrowanie serii obrazów po każdorazowym usunięciu warstwy materiału pozwala na zrekonstruowanie i wizualizację w 3D badanego fragmentu objętości próbki, z rozdzielczością dochodzącą do kilku nanometrów. Metodę tą z uwagi na sposób obrazowania przyjęto nazywać tomografią FIB-SEM. Nie jest to metoda konkurencyjna w stosunku do tomografii elektronowej TEM, ale jest jej uzupełnieniem ze względu na rozdzielczość, jaki również wielkość rekonstruowanej objętości.

Do pionierów w zastosowaniu technik tomografii elektronowej w Polsce należy zaliczyć Międzynarodowe Centrum Mikroskopii Elektronowej dla Inżynierii Materiałowej w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, którego jestem pracownikiem. Dlatego zdziwił mnie już na wstępie fakt, że Autor nie uwzględnił w swoim przeglądzie literatury dotyczącym technik tomograficznych stosowanych w badaniach materiałów publikacji z tego ośrodka. Ułatwiłoby to czytelnikowi umiejscowienie badań Autora wśród prac polskich naukowców w technikach tomograficznych. Jednak pominięcie tych prac nie uważam za poważną wadę dysertacji, ale stanowi to jej pewne niedociągnięcie. Nie umniejsza ono wartości i oryginalności przedstawionej do recenzji pracy.

## **Ocena pracy**

Praca dotyczy zastosowania techniki obrazowania trójwymiarowego 3D-EBSD w ilościowej i jakościowej ocenie elementów mikrostruktury materiałów ceramicznych. Praca została podzielona w sposób tradycyjny na część tzw. teoretyczną (rozdziały od 2 do 5), stanowiącą przegląd literatury, część badawczą (rozdziały od 6 do 7) oraz podsumowanie

i wnioski (rozdziały od 8 do 10). Pracę zamyka rozdział 10 będący wypisem cytowanej literatury. Praca zajmuje 102. ponumerowane strony, zawiera 60 rysunków i 22 tabele. Przyjmując tradycyjny układ pracy łącznikiem pomiędzy częścią teoretyczną i badawczą powinien być krótki rozdział dotyczący sformułowania problemu badawczego, tez oraz/lub celów pracy. Autor zamieścił te informacje dość nietypowo bo w rozdziale 3 formułując cel pracy jako „*zastosowanie techniki 3D-EBSD do materiałów ceramicznych umożliwiającej zebranie informacji o mikrostrukturze, które są nieosiągalne przy użyciu innych eksperymentalnych metod*”.

Część teoretyczna została napisana w sposób dość zwięzły i zrozumiały, choć niektóre podrozdziały mogły być bardziej rozbudowane pozwalając czytelnikowi na lepsze poznanie stanu zagadnienia. Przykładem tego może być rozdział „2.3 Techniques for 3D data acquisition” w którym Autor zbyt powierzchownie omówił techniki tomograficzne takie jak CT (Computed Tomography), ET (Electron Tomography) oraz metody rekonstrukcji co dla nie wprowadzonego w te zagadnienia czytelnika może nastroczać wiele problemów w ich zrozumieniu. Redagując tę część pracy Autor oparł się na 96. pozycjach literatury, których znaczna część ukazała się w ostatnich kilkunastu latach, a cytowane publikacje starsze należą do kanonu omawianej tematyki. Świadczy to o dobrym rozpoznaniu poruszanej tematyki w kontekście własnych badań eksperymentalnych oraz o aktualności prezentowanych stwierdzeń. W części przeglądowej Autor położył główny nacisk na omówienie zagadnień bezpośrednio odnoszących się do części eksperymentalnej, a pozostałe informacje umiejętnie wplótł w treść dla zachowania lepszej przejrzystości i klarowności tekstu. Liczne ilustracje stanowią dobre uzupełnienie treści.

W części badawczej pracy, zamieszczony przez Autora opis eksperymentów jest dość szczegółowy, pozwalający na łatwe odtworzenie doświadczeń oraz krytyczną ocenę wyników. Swoje badania Autor przeprowadził na przygotowanych próbkach ceramiki  $ZrO_2$  z dodatkiem 8% molowych  $Y_2O_3$ . Zastosował odpowiednie metody do określenia ich składu fazowego i chemicznego takie jak: dyfraktometr rentgenowski XRD oraz analizę charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego XEDS. Wykazał się umiejętnością interpretacji wyników badań. Na uznanie zasługuje opracowanie procedury i dobre opanowanie przez Autora techniki akwizycji serii obrazów na skaningowym mikroskopie elektronowym wykorzystując różne detektory do obrazowania 2D w tym detektor EBSD. Autor wykazał się również dobrą umiejętnością wykorzystania cyfrowych metod przetwarzania i analizy obrazów 2D. Wykorzystywał do tego szereg komercyjnych i darmowych programów komputerowych.

Uzyskane przez Autora wyniki uważam za bardzo interesujące i oryginalne. Dobór materiału dowodowego i ilustracyjnego jest poprawny. Należy podkreślić, że zaprezentowana rozprawa należy do nielicznych prac (możliwe, że pierwsza w Polsce) zajmujących się obrazowaniem 3D-EBSD struktury materiałów inżynierskich.

W zakończeniu pracy Autor sformułował wnioski oraz dokonał jej krótkiego podsumowania. Dyskusja oparta o zebrany materiał eksperymentalny, została przeprowadzona w sposób

logiczny z uwzględnieniem informacji zamieszczonych w przeglądzie literatury. W całej pracy Autor przytacza 96 odniesień literaturowych, co potwierdza dobre przygotowanie Doktoranta do prowadzenia samodzielnych studiów literaturowych na dobrym naukowym poziomie.

Do najważniejszych osiągnięć pracy zaliczam:

- Opracowanie procedury i optymalizacji jej parametrów w akwizycji serii obrazów 2D próbek nieprzewodzących w skaningowym mikroskopie elektronowym.
- Zastosowanie serii obrazów 2D-EBSD do wizualizacji w 3D elementów mikrostruktury materiałów ceramicznych.
- Przeprowadzenie analizy porównawczej parametrów mikrostruktury obliczonych na podstawie obrazów 2D i zrekonstruowanej tomograficznie objętości 3D.
- Wykazanie w oparciu o wyniki pomiarów w 2D i 3D wpływu temperatury spiekania na wielkość ziarna.
- Wykazanie w oparciu o wyniki pomiarów w 2D i 3D wpływu temperatury spiekania na stopień porowatości materiału ceramicznego.

#### **Uwagi ogólne i końcowa ocena pracy**

Praca napisana jest starannie. Liczne ilustracje i tabele ułatwiają zrozumienie tekstu. Korekta pracy jest w zasadzie poprawą tzw. literówek. Tym niemniej poniżej sformułowałem kilka uwag, zapytań do Autora pracy oraz błędów z reguły natury redakcyjnej:

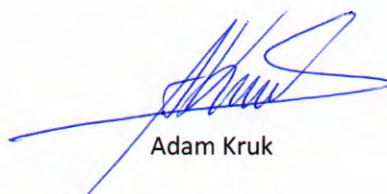
- *Strona 51, rozdział 7.4.1.* Dlaczego nie podjęto próby obrazowania przy niższych energiach elektronów i nie uzupełniono obserwacji mikrostruktury o detektor BSE.
- *Strona 51, rozdział 7.4.1. wiersz 8.* Błąd w oznaczeniu próbki. Jest T1650 powinno być S1650.
- *Strona 52, rys.7.6.* Czy niektóre z widocznych na obrazach ciemnych punktów nie są artefaktami powstałymi podczas przygotowywania zglądu?
- Porównując obraz na rys.7.5c (próbka T1650) i rys.7.7b (próbka T1650) widoczna jest istotna różnica w wielkości ziarna. Czy markery są tutaj naniesione prawidłowo?
- *Strona 56, tabela 7.4.* Czy tak mała liczba analizowanych ziaren dla próbek z serii P w porównaniu z serią T i S może wpływać na wyniki obliczeń ilościowych oraz rozkłady tych wielkości?
- *Strona 58, wiersz 7 i 8.* Czy obliczona różnica w wielkości ziarna dla próbek T i S jest istotna i faktycznie może być dowodem na to, że spiekanie przy wyższej temperaturze prowadzi do większego ziarna?

- *Strona 62, Tabela 7.9, 7.10, strona 65, Tabela 7.11.* Czy podawanie odchylenia standardowego ma sens gdy podajemy jako wynik, liczbę będącą sumą pikseli należących do granicy, pomnożoną przez wymiar piksela jak to ma miejsce w przypadku obliczonej długości granicy. Chyba, że te wartości są wartościami średnimi zmierzonymi na wielu obrazach 2D, ale wówczas należałoby zaznaczyć, że są to wartości średnie. Ta uwaga odnosi się również do pozostałych parametrów podanych w tych tabelach.
- *Strona 69, Rys.7.20.* Poprawność przeprowadzonej rekonstrukcji objętości (korekta przesunięcia) w 3D najlepiej ilustruje widok przekrojów równoległych do płaszczyzn Y-Z lub X-Z. Szkoda, że Autor nie przedstawił tych przekrojów i nie wspomniał szerzej na temat błędów występujących podczas akwizycji serii obrazów.
- *Strona 71, Tabela 7.12. drugi wiersz 5 kolumna.* Czy wartość 357 jest prawidłowa?
- *Strona 78, Tabele 7.17, 7.18, 7.19.* Czy podawanie odchylenia standardowego ma tutaj sens?
- *Strona 82, rys.7.29.* Te przykłady wizualizacji 3D dość słabo oddają przestrzenny rozkład porów.
- *Strona 83, Tabela 7.20.* Rozkład porów dla T1650 jest niejednorodny, zatem rekonstrukcja objętości  $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$  jest losowa i nie w pełni oddaje rozkład przestrzenny porów, również analiza ilościowa jest tu obciążona dużym błędem.

Nie mam zastrzeżeń do podsumowania i końcowych wniosków, które napisane zostały w sposób wyważony z podkreśleniem najważniejszych osiągnięć pracy. Powyższe uwagi krytyczne są w większości szczegółowe i nie mają wpływu na wartość naukową rozprawy i nie obniżają mojej jak najbardziej pozytywnej opinii o całości pracy.

Dobór technik badawczych i umiejętne posługiwanie się nimi wskazuje na dobre przygotowanie Doktoranta do samodzielnego prowadzenia badań naukowych za pomocą nowoczesnych technik badawczych i umiejętność krytycznej analizy wyników.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr. inż. Piotra Bobrowskiego do publicznej obrony pracy. Jednocześnie stwierdzam, że recenzowana praca doktorska reprezentuje dyscyplinę "Inżynieria Materiałowa".



Adam Kruk