

Kraków, 2 IX 2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Brzozy-Kos pt. "**Struktura oraz właściwości magneto-mechaniczne stopów Heuslera Ni-Mn-Ga (Co,Cu) po szybkiej krystalizacji**"

1. Wstęp

Recenzowana praca pt. "Struktura oraz właściwości magneto-mechaniczne stopów Heuslera Ni-Mn-Ga (Co,Cu) po szybkiej krystalizacji", stanowiąca rozprawę doktorską mgr inż. Agnieszki Brzozy-Kos, jest pracą oryginalną, która wpisuje się w światowe trendy rozwojowe inżynierii materiałowej. Należy więc uznać, że praca pani Brzozy-Kos dotyczy bardzo aktualnej i ważnej tematyki, a jednocześnie trudnej głównie ze względu na silną zależność własności fizycznych stopów Heuslera od składu chemicznego i struktury krystalicznej. Ponadto praca reprezentuje nowoczesne podejście do inżynierii materiałowej obejmując relację pomiędzy materiałem, procesem (w tym przypadku topieniem i szybkiej krystalizacji), mikrostrukturą i końcowymi własnościami, co w języku angielskim określa się jako *material-processing-structure-properties relationship*. Uważam, że praca przedstawia ciekawe wyniki o znaczeniu głównie podstawowym oraz obrazuje własny, twórczy, wkład Autorki do poszerzenia wiedzy dotyczącej wytwarzania i własności stopów Heuslera. Podejście Doktorantki do rozwiązania postawionego w pracy celu uważam za trafne i merytorycznie poprawne. Uwagę zwraca również dobre opanowanie przez Doktorantkę rutynowych technik badawczych stosowanych w szeroko rozumianej inżynierii materiałowej, co będzie stanowić solidną podstawę do rozwijania nowych zainteresowań badawczych już po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych.

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji składu chemicznego stopu Heuslera Ni-Mn-Ga poprzez dodatek Co albo Cu (stopy czteroskładnikowe) lub obu tych pierwiastków jednocześnie (stopy pięcioskładnikowe) oraz wpływu szybkości krystalizacji i późniejszej obróbki cieplnej na typ struktury krystalicznej, parametry sieci komórki elementarnej, mikrostrukturę, charakterystyczne temperatury przemiany martenzytycznej oraz własności magnetyczne wytworzonych stopów.

Przy redakcji pracy, Autorka zdecydowała się na jej tradycyjny układ, tzn. podzieliła pracę na część "teoretyczną" (przegląd literatury dotyczący aktualnego stanu zagadnienia) oraz doświadczalną wraz z dyskusją wyników i końcowymi wnioskami. Na uwagę zasługuje wyważona proporcja pomiędzy "częścią teoretyczną" i częścią eksperymentalną. W części eksperymentalnej Doktorantka wydzieliła rozdziały poświęcone wytworzeniu materiału, metodyce badań oraz wynikom badań zaprezentowanych wraz z dyskusją. Taki tradycyjny układ uważam za zaletę tej pracy, gdyż przyczynia się do większej przejrzystości prezentowanych wyników.

Łącznikiem pomiędzy częścią "teoretyczną" i badawczą jest rozdział "Teza i cel pracy". Cel pracy, a właściwie dwa wyodrębnione cele szczegółowe, wynika logicznie z analizy obecnego stanu wiedzy zawartego w części literaturowej.

2. Omówienie i ocena części "teoretycznej"

Część wstępna, czyli przegląd literatury, obejmuje około połowy całej objętości rozprawy (ok. 40 stron wraz z ilustracjami). Z uwagi na obszerność poruszanych zagadnień obejmujących charakterystykę stopów z pamięcią kształtu oraz zjawisk występujących w tych stopach relatywnie skrótkowe przedstawienie przeglądu literaturowego przedstawiające "stan zagadnienia" nie było łatwym zadaniem. Przedstawianie złożonych zagadnień w skondensowanej formie jest zwykle zaletą każdej pracy, o ile autor w sposób świadomy eksponuje najważniejsze zagadnienia, a pomija mniej istotne. Dotyczy to również cytowanej literatury. Moim zdaniem Autorka nie sprostała do końca temu zadaniu. Dotyczy to w szczególności Rozdziałów 1.1 i 1.2. Już sam tytuł rozdziału 1.1 "Przemiana martenzytyczna" jest zbyt ogólny i wprowadza czytelnika w błąd, gdyż podaje tylko podstawowe cechy przemian martenzytycznych, a pomija niezwykle złożone aspekty tych przemian. Moim zdaniem oba rozdziały powinny być połączone w jeden, np. pt. "Stopy z pamięcią kształtu", w którym przemiana martenzytyczna zostałaby opisana skrótkowo (tak jak zrobiła to Doktorantka), ale tylko w kontekście wywoływania efektu kształtu.

Do części teoretycznej pracy mam niewiele uwag szczegółowych. Najważniejsza uwaga dotyczy wprowadzenia parametru e/a . Pojawia się on po raz pierwszy na str. 31 i później dyskutowany jest w części badawczej. Jest on więc bardzo ważnym parametrem i dlatego uważam, że Autorka powinna była wyraźniej określić jego rolę w fazach międzymetalicznych, a nie zakładać z góry, że dla potencjalnego czytelnika zagadnienie to jest oczywiste. Uważam, że w tym przeglądzie literatury zbyt mało miejsc poświęcono specyficznej strukturze elektronowej stopów Heuslera. Przy okazji zalecałbym używanie określenia "fazy", a nie "związki", międzymetaliczne. Autorka stosuje oba terminy wymiennie. Inna uwaga dotyczy "Wprowadzenia" oraz rozdziału 1.3.3. Rozdziały te częściowo się pokrywają. Myślę, że rozdz. 1.3.3 mógłby być włączony do wprowadzenia, ponieważ właśnie ten rozdział wyjaśnia dobrze celowość zastosowania w pracy metody szybkiej krystalizacji, a inne stosowane techniki wytwarzania materiałów funkcjonalnych są zaledwie wspomniane, a nie dokładnie charakteryzowane. Na przykład Autorka nie wspomniała nic o metodach proszkowych wytwarzania tego rodzaju stopów.

Inne uwagi:

- Na str. 20 Autorka zamieściła zdanie: "Początkowo materiał należący do grupy materiałów wykazujących magnetyczny efekt pamięci kształtu MSMA (...), zostaje schłodzony przy zastosowaniu stałego naprężenia....". Tak sformułowane zdanie sugeruje, że naprężenie powoduje schłodzenie materiału.
- Na str. 27 występuje sformułowanie "...o jednoskośnej sieci przestrzennie centrowanej...". Czy jednoskośna sieć krystaliczna może być centrowana?

Ponadto razi mnie w tekście używanie w zdaniach pierwszej osoby liczby mnogiej, np. "mamy do czynienia", "zaobserwujemy", "otrzymamy" itp. Zalecałbym także używać terminu "sprężysty" zamiast "elastyczny", "sześcienny" zamiast "kubiczny" oraz nie nadużywać czasownika "posiadać". W pracy jest sporo tzw. literówek i zdarzają się także błędy interpunkcyjne i stylistyczne.

Pomimo wskazanych niedopatrzeń oraz wymienionych krytycznych uwag, część poświęconą przeglądowi literatury oceniam pozytywnie. Jako całość napisana jest w sposób zrozumiały, logiczny i bez wątplenia bardzo dobrze wprowadza czytelnika do lektury części badawczej.

Omówienie i ocena części badawczej

Istotą pracy było otrzymanie stopów Heuslera o zróżnicowanym składzie chemicznym wytwarzanych w różny sposób oraz dokonanie charakterystyki mikrostrukturalnej, fizycznej (pomiary magnetyczne) i mechanicznej uzyskanych próbek. Powiązanie metody wytwarzania (*processing*) z mikrostrukturą (*structure*) oraz z własnościami fizycznymi i mechanicznymi (*properties*) jest bardzo nowoczesnym podejściem do wybranego tematu. Część badawcza jest bardzo obszerna. Szczegóły dotyczące badanych materiałów, a także opis metod badawczych stosowanych w swoich badaniach, Autorka zawarła w Rozdziale 3, który podzieliła na dwa podrozdziały: "Metody wytworzenia materiału do badań" (rozd. 3.1) oraz "Metody badawcze" (rozd. 3.2). O ile opis wytwarzania materiałów przez topienie w piecu łukowym został opracowany szczegółowo, bo można dowiedzieć się z niego ile wariantów próbek wytworzono i jakie stosowano obróbki cieplne, to dokładna procedura badania materiału po szybkiej krystalizacji została w tym rozdziale pominięta. Dopiero z rozdziału 4 "Wyniki badań eksperymentalnych i dyskusja", a konkretnie z podrozdziału 4.3 "Taśmy po szybkiej krystalizacji" można dowiedzieć się, że taśmy również poddano procesowi wyżarzania w temperaturze 1173 K w określonych przedziałach czasowych 10, 30 i 60 minut. Uważam, że taka informacja powinna być znaleźć się już w Rozdziale 3.1.2. Zastosowane metody badawcze zostały opisane poprawnie i wyczerpująco. Do charakterystyki wytworzonych materiałów Doktorantka stosowała dyfrakcję rentgenowską (XRD), skaningową mikroskopie elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopie elektronową (TEM), różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) oraz wykonała pomiary magnetyczne (wyznaczenie krzywych magnetyzacji) i testy mechaniczne (próba zginania). Jednak pewne szczegóły eksperymentu wymagają jeszcze wyjaśnienia. Na przykład, dlaczego badania na elektronowym

mikroskopie skaningowym (SEM) wykonano w warunkach zmiennej próżni? W przypadku wycinania próbek do badań na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) nie podano jaki kształt miały wycięte próbki. Czy wycinano krążki o średnicy 3 mm?

Wyniki badań zestawiono wraz z dyskusją w rozdziale 4. Wyniki są opracowane bardzo starannie i zasługują na uznanie. Przedstawione mikrostruktury są bardzo wysokiej jakości, wykresy są czytelne, a dyskusja wyników jest poprawna. Głównym osiągnięciem pracy jest wykazanie, że modyfikacja składu chemicznego stopu Heuslera Ni-Mn-Ga poprzez dodatek Cu w miejsce Ga ma istotny wpływ na typ struktury krystalicznej wytwarzanego stopu. Zaobserwowano, że dodatek Cu, wywołuje zmiany w sekwencji ewolucji faz podczas chłodzenia materiału z wysokotemperaturowej fazy austenicznej $L2_1$. Ma to związek ze zwiększeniem stężenia elektronowego oraz podniesieniem temperatury początku przemiany martenzytycznej wraz ze wzrostem zawartości Cu. Z drugiej strony Doktorantka wykazała, że dodatek Co kosztem Ni, nie prowadzi do zmiany typu struktury krystalicznej martenzytu, jednak wprowadza zmiany w tetragonalności komórki elementarnej c/a oraz obniża temperaturę przemiany martenzytycznej. Interesującym wynikiem pracy jest stwierdzenie, że w wyniku zastosowania szybkiego chłodzenia w wodzie poszerzeniu ulega zarówno zakres chemicznego jak i temperaturowego występowania struktury martenzytycznej typu 14M.

Innym ważnym osiągnięciem jest wykorzystanie metody szybkiego chłodzenia do wytwarzania pięcioskładnikowych (Ni-Mn-Ga-Co-Cu) stopów Heuslera. Stwierdzono przy tym, że wyżarzanie szybko chłodzonych taśm w temperaturze 1173 K wywołuje znaczącą zmianę mikrostruktury i składu fazowego stopu. Ponadto w taśmach stwierdzono znaczny rozrost ziarna oraz płytek martenzytu wypełniających ziarna. Początkowa wielofazowość taśm składająca się z austenitu $L2_1$ i dwóch faz martenzytycznych (2M i 14M) zmieniła się w strukturę jednofazową o strukturze martenzytu 2M. Dodatkowo, wyżarzanie spowodowało znaczny wzrost magnetyzacji. Obserwacje te upoważniają do stwierdzenia, że pięcioskładnikowe (Ni-Mn-Ga-Co-Cu) stopy Heuslera wykazują duży potencjał aplikacyjny wykorzystujący efekt pamięci kształtu indukowany polem magnetycznym (MFIS).

Pomimo bardzo ciekawych wyników i bardzo dobrego ich opracowania praca zawiera pewne niedoskonałości. Główną kontrowersję wzbudza fakt, że wiele ilustracji przedstawiających wyniki badań pochodzi z artykułów już opublikowanych – są to prace [87], [91] i [97]. Problem polega na tym, że artykuły są wieloautorskie, np. pozycja [97] ma aż 10 autorów, i rodzi się naturalne pytanie, jaki był udział poszczególnych współautorów w przygotowanie tych publikacji? Trzeba przyznać, że Doktorantka jest pierwszym autorem w tych publikacjach, a więc jest odpowiedzialna za ich treść, jednak rola pozostałych współautorów powinna być wyjaśniona. Z drugiej strony opublikowanie wyników badań w tak prestiżowych czasopismach naukowych jak *Intermetallics*, *Materials Science and Technology* oraz *Journal of Alloys and Compounds* świadczy o tym, że wyniki badań już zostały poddane pozytywnej weryfikacji przez innych recenzentów.

Inne moje uwagi do części badawczej mają charakter drugorzędny. Na str. 50 Doktorantka

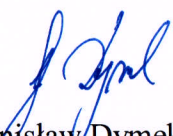
pisze: "Modyfikacja składu chemicznego poprzez wprowadzenie Co w miejsce Ni powoduje zmniejszenie parametru "c" komórki elementarnej odpowiednio z 5,40 Å do 5,43 Å oraz zwiększenie parametru "a" z 6,69 Å do 6,58 Å, dla próbek wolno chłodzonych z piecem". Chyba powinno być najpierw "zwiększenie", a w drugim przypadku "zmniejszenie". Na str. 59 Autorka pisze, że "Wszystkie stopy charakteryzowały się dużą jednorodnością składu chemicznego na całym przekroju próbek". W jaki sposób to zostało stwierdzone? Nie było o tym mowy w rozdziale poświęconym metodyce badań. Czy wykonano analizę liniową? Do uwag "mniejszego kalibru" zaliczam niekonsekwentne stosowanie separacji liczby i jej części dziesiętnej. W tekstach w języku polskim stosujemy przecinki, a Autorka używa raz kropki, a innym razem przecinka. Sformułowanie "w atmosferze próżni" (str. 41) nie ma większego sensu powinno być "w próżni". Na stronie 45 jest "...przy pomocy drążarki elektroerozyjnej", powinno być "za pomocą" (wg słowników: przy pomocy kogoś, za pomocą czegoś). Na str. 47 "Ze względu na geometrie taśm..." – lepszym słowem byłby "kształt" zamiast "geometrii". Ponadto Autorka stosuje wymiennie dywiz i półpauzę, a są to przecież dwa odrębne znaki.

Podsumowanie

Podsumowując, należy stanowczo podkreślić, że zaprezentowane badania eksperymentalne reprezentują bardzo wysoki poziom naukowy, a jakość przedstawienia wyników (obrazy mikrostruktur, wykresy, tabele) jest w pełni satysfakcjonująca. W badaniach tak wielu wariantów próbek Doktorantka włożyła sporo pracy. Główną wartością pracy jest powiązanie procesów wytwarzania materiałów z tworzoną mikrostrukturą i wynikającymi z nich własnościami. Do niewątpliwych zalet pracy należy ciekawa tematyka znajdująca się w głównym nurcie rozwoju inżynierii materiałowej, jasno postawiony i zrealizowany cel pracy oraz bogaty zestaw technik badawczych wykorzystanych przez Doktorantkę. Zastosowane metody badawcze wskazują na umiejętność Doktorantki samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Pomimo poruszania trudnych zagadnień praca została napisana zrozumiałym językiem w przejrzysty sposób. Materiał ilustracyjny zamieszczony w pracy jest adekwatny do prezentowanej treści i ułatwia jej zrozumienie. Dyskusja wyników jest poprawna, wnioski logicznie wynikają z dyskusji i przeprowadzonych badań.

Moje uwagi krytyczne są w większości szczegółowe i nie mają wpływu na wartość naukową rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Stwierdzam zatem, że opiniowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie zagadnienia naukowego, jakim było wytworzenie stopów Heuslera oraz ich wnikliwa charakterystyka. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim.

Kraków, 2 IX 2020 r.


Stanisław Dymek