

Dr hab. Tomasz Goryczka prof. UŚ  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 15.04.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Czerny**  
**pt.: *"The effect of crystallographic orientation of matrix and precipitation hardening on the superplastic strain in Fe-based shape memory alloys"***

**Podstawa opracowania**

Podstawę opracowania niniejszej recenzji stanowiła uchwała Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie (uchwała nr 4/9/151/21) przekazana w piśmie Pani Dyrektor – dr hab. inż. Joanny Wojewody-Budka prof. PAN (pismo z dnia 18.03.2021r.)

**Informacje ogólne**

Stopy wykazujące zjawiska pamięci kształtu cieszą się nieustannie zainteresowaniem ze względu na praktyczne możliwości aplikacyjne. Prowadzone badania na przestrzeni kilku dekad umożliwiły poznanie oraz opis mechanizmów powodujących zmianę kształtu pod wpływem zewnętrznych bodźców takich jak temperatura, zewnętrzne pole naprężeń czy pole magnetyczne lub też ich uwspólnione działanie. Na sam przebieg zjawisk pamięci kształtu można wpływać poprzez zmianę składu chemicznego stopu i/lub zmianę struktury wywoływaną technologicznymi warunkami wytwarzania i/lub przetwarzania takiego materiału. Jedną z grup stopów, w których stwierdzono występowanie takich zjawisk są stopy na bazie żelaza. Pierwotnie zainteresowanie tymi stopami pozostawało jedynie w sferze prowadzenia badań naukowych i wynikało z uzyskiwanego niewielkiego rozmiarowo efektu pamięci kształtu osiągającego jedynie 2 - 4 %. Modyfikacje składu chemicznego takich stopów, idące w kierunku wytwarzania stopów wieloskładnikowych (pięć- sześć składnikowych) poprzez zastąpienie części udziału żelaza innymi pierwiastkami stopowymi takimi jak mangan, krzem, kobalt, chrom, wanad, aluminium, tytan, nikiel, platyna, pallad itd., umożliwiło poszerzenie rozmiaru efektu pamięci kształtu do kilku, a nawet kilkunastu procent. Również nie bez znaczenia pozostawała sama postać takiego stopu, jako monokrystaliczna czy też polikrystaliczna. Z uwagi na ograniczenia, jakie

wnoszą między innymi granice ziaren większy rozmiar efektu pamięci kształtu uzyskiwano w stopach monokrystalicznych. Poprzez zwiększenie rozmiarów efektu pamięci kształtu oraz obniżenie ceny, stopy na bazie żelaza oprócz stopów na osnowie miedzi stanowią obecnie alternatywę dla popularnie stosowanych stopów NiTi. W szczególności znajdują one zastosowanie w inżynierii lądowej wykorzystując zdolności tłumienia drgań. Stąd podjęta tematyka badań przez Panią mg inż. Monikę Czerny jest aktualna z potencjalnymi możliwościami aplikacyjnymi oraz wpisuje się w najnowsze trendy prac naukowych dotyczących stopów na bazie żelaza wykazujących się obecnością zjawisk pamięci kształtu.

## Ocena pracy

Recenzowana praca ma układ klasyczny - charakterystyczny dla większości rozpraw doktorskich. Obejmuje 84 strony i została napisana w języku angielskim, co poza pracami doktorskimi powstającymi w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN nie jest powszechnie praktykowane, a powinno zostać upowszechnione zwłaszcza w nowopowstałych szkołach doktorskich. Treść pracy jest podzielona na pięć głównych rozdziałów, które tworzą zwartą i logiczną całość.

W pierwszej części pracy Autorka dokonuje przeglądu obecnego stanu zagadnienia obejmującego występowanie odwracalnej przemiany martenzytycznej oraz towarzyszącym jej mechanizmom, zjawiskom pamięci kształtu oraz roli umocnienia wydzieleniowego w modyfikacji zachowania zjawiska nadsprężystości. Odnosi je do najnowszych prac dotyczących silnie stekstrowanych polikrystalicznych stopów FeNiCoAlTaB. ***Powyższa analiza została dokonana na podstawie prawidłowo dobranej literatury (102 pozycje) i w mojej ocenie świadczy o bardzo dobrym rozeznaniu podjętej tematyki, jak również i problemów związanych ze stopami wykazującymi pamięć kształtu.*** Jednakże niektóre pozycje literaturowe nie zostały właściwie przypisane do miejsca cytowania (uwagi szczegółowe).

W oparciu o analizę stanu zagadnienia Autorka stawia jasne i sensowne cele pracy zmierzające do opisu wpływ dodatku boru na wielkość oraz objętość wydzieleni fazy  $\gamma'$ , krystalograficzne skorelowanie wydzieleni z osnową, opracowania warunków obróbki cieplnej prowadzących do stabilizacji zjawiska nadsprężystości oraz optymalizacji właściwości mechanicznych. Ze sformułowanych celów wynika przejrzysty program badań naukowych zmierzający do eksperymentalnego potwierdzenia poszukiwanych zależności. ***W mojej opinii dobór technik/metod badawczych był właściwy wynikający z potrzeb realizacji postawionych celów.***

W oparciu o przeprowadzone badania własne Autorka rozprawy dokonała analizy struktury, składu chemicznego oraz fazowego wytworzonych monokryształów stopu Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta oraz Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B oraz odpowiednio zorientowanych krystalograficznie próbek. Badania zostały przeprowadzone zarówno w stanie wyjściowym oraz po przeprowadzeniu dodatkowych obróbek cieplnych jedno- i dwustopniowych. Poprawnie zinterpretowane wyniki badań strukturalnych umożliwiły

wytypowanie próbek o orientacjach krystalograficznych wykazujących najlepsze właściwości strukturalne do badań obecności odwracalnej przemiany martenzytycznej oraz zjawisk pamięci kształtu. Cel ten Autorka zrealizowała poprzez przeprowadzenie pomiarów podatności magnetycznej w zależności od zmian temperatury oraz jednoosiowej próby ściskania. ***Za elementy nowości i poznawcze w obszarze stopów wykazujących pamięć kształtu oraz wniesione do inżynierii materiałowej uważam wykazanie, że dodatek 0,05% boru w stopie FeNiCoAlTa w połączeniu ze dwuetapowym starzeniem spowodował ograniczenie wydzielenia niekorzystnych faz równowagowych. Kombinacja ta doprowadziła do wyboru warunków starzenie (temperatura, czas), które zaowocowały pojawieniem się zjawiska nadsprężystości rozmiarowo porównywalnym, co do wartości, z wyznaczonym z obliczeń teoretycznych. W mojej opinii uzyskane wyniki są oryginalne oraz umożliwiły zrealizowanie celu pracy.***

### **Uwagi szczegółowe**

Wczytując się wnikliwie w rozprawę doktorską nasuwają się następujące uwagi, komentarze czy też pytania:

1. W zastosowanej symbolice oznaczenia fazy B2 brak konsekwencji - w opisie symboli Autorka wskazuje, że jest to faza  $\beta$  - (NiAl) (str. 4) następnie dla stopów NiTi (str. 8, 22,23 i następne) zamieszcza B2 (CsCl)? Ponadto symbol ten jest zamiennie stosowany z "B<sub>2</sub>" (str. 47). Jaki powinien być poprawny zapis? Na rys 26 została zastosowana niezrozumiała symbolika oznaczeń - raz Autorka używa  $(111/2)_A$  a raz  $(331)/2_A$  - jakie oznaczenie jest prawidłowe?
2. Efekty pamięci kształtu zostały odkryte po raz pierwszy w stopach Au-Cd i miało to miejsce w roku 1951 a nie jak deklaruje Autorka rozprawy w stopach NiTi (1962).
3. Co oznacza "teoretyczna wartość magnetycznego odzysku kształtu" i jak podaje Autorka wynosi ona 6% oraz 10% odpowiednio dla martenzytów 10M oraz 14M? (str. 10)
4. W kontekście opisu rys. 2 nasuwa się pytanie o różnicę w indukowaniu jedno-, dwukierunkowym efektu pamięci kształtu oraz zjawiska nadsprężystości.
5. Treść publikacji [65-69, 77, 81] nie są spójne z opisami zamieszczonymi przez Autorkę. Ponadto pod oznaczeniami [62] oraz [94] występuje ta sama publikacja.
6. Z reguły analiza fazowa wymaga wzorców na podstawie których dokonano identyfikacji. Jakie wzorce faz użyto w pracy?
7. Autorka dokonuje ilościowej analizy fazowej na podstawie obliczeń z zastosowaniem metody Rietvelda. Wynik tej analizy zależy od jakości dopasowania dyfraktogramów - zatem - jakie były wartości współczynników dopasowania? Jak wyglądała krzywa różnicowa w dopasowaniu - należałoby przedstawić wynik dopasowania przynajmniej dla próbek będących potwierdzeniem zrealizowanego celu pracy.
8. Średnia wielkość ziarna wyznaczona na podstawie obrazów DF wymaga odpowiedniej statystyki - na jakiej populacji ziaren dokonano obliczeń?

9. Do obliczenia wartości stężenia elektronowego potrzebny jest m.in. parametr sieci. Autorka deklaruje, że mierzyła go bardzo dokładnie z "zaokrągleniem do 4 miejsca po przecinku" - jaką metodą został wyznaczony ten parametr?
10. Jaką przesłanką kierowała się Autorka dokonując wyboru wartości pola magnetycznego 50 Oe dla przeprowadzenia pomiarów podatności magnetycznej?
11. Na rys 47 (str. 58) pojawia się dodatkowy pik z maksimum w temperaturze 28K. Autorka przypisuje jego obecność dodatkowej przemianie międzymartenzytycznej. Co to za przemiana? Jakiego typu? Czy nie jest to np. efekt przesunięcia temperatur charakterystycznych wynikający z lokalnych niejednorodności składu chemicznego powodowanych obecnością i/lub wzrostem wydzieliń?
12. Co przedstawiają mapy EBSD zamieszczone na rysunku 51?
13. Jaki mechanizm towarzyszy piętnastoprocentowemu odwracalnemu odkształceniu zarówno osnowy jak i wydzieliń uzyskany dla próbki NCAT starzonej 0,5h w temperaturze 973K?
14. Czy mechanizmy przywrócenia pierwotnego kształtu po odciążeniu i powrotu do pierwotnej postaci próbki - przedstawione na rys. 56 - są wszędzie takie same?

### **Wniosek końcowy**

Podsumowując stwierdzam, że praca wnosi elementy nowości do dyscypliny inżynieria materiałowa, w zakresie poznania właściwości związanych z pamięcią kształtu pięcio- i sześciokładnikowych monokrystalicznych stopów na osnowie żelaza, których struktura była modyfikowana dwuetapową obróbką cieplną. Zawiera wnikliwie analizowany materiał badawczy uzyskany na podstawie przeprowadzonych wzajemnie uzupełniających się badań strukturalnych w połączeniu z badaniami wykazującymi obecność odwracalnej przemiany martenzytycznej oraz zjawiska nadsprężystości.

Przedstawione przeze mnie uwagi nie wpływają na poznawcze wartości pracy naukowej, mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają merytorycznej wartości rozprawy. Mogą stanowić jedynie inspirację do dyskusji, czy też kontynuacji, uzupełnienia czy też poszerzenia badań.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji praca Pani mgr inż. Moniki Czerny pt.: "*The effect of crystallographic orientation of matrix and precipitation hardening on the superplastic strain in Fe-based shape memory alloys*" spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN o dopuszczenie rozprawy do dalszego procedowania.

