

Imię i nazwisko recenzenta:
dr hab. inż. Łukasz Kurpaska, prof. NCBJ

Warszawa 16.01.2025.
(data i miejsce)

Dane adresowe:
Centrum Doskonałości NOMATEN
Narodowe Centrum Badań Jądrowych
ul. Andrzeja Sołtana 7/23
05-400 Otwock-Świerk

Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Arkadiusz Szewczyk
(imię i nazwisko doktoranta / doktorantki)

pod tytułem: Uwarunkowania krystalograficzne oraz mikrostrukturalne efektu MFIS oraz przemiany międzymartenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga

przygotowanej pod kierunkiem:

dr hab. inż. Robert Chulist, prof. IMIM
(imię i nazwisko promotora)

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Praca doktorska Pana Arkadiusza Szewczyka poświęcona jest badaniu stopów z rodziny Heuslera a dokładnie układowi na bazie Ni-Mn-Ga. Materiały te klasyfikowane są jako inteligentne i charakteryzują się obecnością w pełni odwracalnej przemiany martenzytycznej, która odpowiedzialna jest za efekt pamięci kształtu. Przemiana ta zachodzi na zasadzie dystorsji struktury $L2_1$ i prowadzi do wytworzenia wielowariantowego układu martenzytu o niższej symetrii. Efekt ten skutkuje tym, że w stopach Ni-Mn-Ga możliwe jest zajście tzw. magnetycznie indukowanego odkształcenia (MFIS). Możliwe jest to ze względu na wysoką anizotropię magnetokrystaliczną oraz bardzo niskie naprężenie graniczne potrzebne do zainicjowania bliźniakowania (max. 2 MPa). Odkształcenie to uzyskuje się w wyniku przemieszczania się granic bliźniaczych, których ruch reorientuje warianty martenzytyczne. Ze względu na różną wielkość parametrów sieci, odkształcenie można inicjować również za pomocą niewielkiego pola naprężeń. Cecha ta oraz duża wytrzymałość eksploatacyjna (niektóre badania sugerują wytrzymałość elementów na poziomie nawet kilkuset milionów cykli), powoduje, że badane w przedmiotowej pracy doktorskiej stopy są przedmiotem zainteresowania wielu branż przemysłowych. Naturalnym zastosowaniem wydaje się być np. wytwarzanie siłowników (ze względu na małe natężenia pola magnetycznego potrzebne do uzyskania odkształcenia). Należy również pamiętać, że ze względu na skład chemiczny, możliwe jest występowanie trzech struktur krystalicznych

martenzytu, 10M i 14M (modulowanych jednoskośnie) oraz martenzytu tetragonalnego NM. W przedmiotowej pracy skupiono się na podejściu eksperymentalnym, dzięki któremu zdefiniowano najbardziej interesujące składy chemiczne badanych materiałów. Aby osiągnąć ten cel określono wpływ czynników takich jak: dystrybucja granic ziaren, gęstości dyslokacji, sekwencji błędów ułożenia czy zmiany parametrów sieci oraz fluktuacji uporządkowania chemicznego na występowanie efektu MFIS. Wytypowane zostały trzy składy chemiczne gwarantujące otrzymanie trzech stabilnych w temperaturze pokojowej struktur krystalicznych 10M, 14M i NM. Do tego celu zastosowano różne metody wytwarzania by następnie materiały poddać obróbce termicznej, która ustabilizowała ww. struktury krystaliczne. Prezentowane badania mają charakter fundamentalny i zrealizowane zostały w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Dodatkowo podkreśla to wysoką jakość i aktualność naukową. W końcu, opisana metodologia badawcza może być wykorzystana do projektowania innych materiałów, co również zostało zauważone przez autora i świadczy o dużej świadomości i głębokiej wiedzy teoretycznej w zakresie metalurgii stopów.

W ramach rozprawy doktorskiej przygotowanej przez Autora opisany został wpływ różnych uwarunkowań strukturalnych na zachodzenie efektu MFIS oraz przemiany martenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga. Główne założenie pracy mówi, że hierarchiczna mikrostruktura oraz jej charakter adaptacyjny są ściśle związane ze zmianami zachodzącymi podczas przemiany martenzytycznej oraz międzymartenzytycznej. Bezpośrednio wpływa to na wielkość efektu MFIS oraz skłonność materiału do występowania ww. przemiany w badanych stopach. We wstępie Autor zdefiniował pojęcie stopów na podstawie Ni-Ti, Cu i Fe. Ponadto opisane zostały ferromagnetyczne stopy o strukturze Heuslera. W tym miejscu Autor wyjaśnił zmianę struktury badanych stopów z uwzględnieniem informacji o zmianach komórki elementarnej w wyniku odkształcenia indukowanego zewnętrznym polem magnetycznym i opisał, jak obróbka termiczna może ustabilizować strukturę materiału w temperaturze pokojowej. W kolejnym kroku Autor zdefiniował podstawowe efekty występujące w stopach z pamięcią kształtu tj. jedno i dwukierunkowy efekt pamięci kształtu, efekt supersprężysty czy szczegółowo opisany został sam proces odkształcenia indukowanego zewnętrznym polem magnetycznym. Na uwagę zasługuje fakt, że przedstawione informacje zostały poparte bardzo solidnym przeglądem literaturowym, cytując uznanych w tej dziedzinie naukowców. Ponadto, co niestety jest w dalszym ciągu rzadko spotykane, struktury krystaliczne w stopach Ni-Mn-Ga zostały bardzo przejrzysto opisane za pomocą załączonych rysunków (które zdecydowanie nie są kopiami z innych opracowań, ale zostały przygotowane specjalnie na ten cel przez Autora). Świadczy to o dojrzałości Autora w poruszaniu się w dosyć nasycenym informacjami obszarze naukowym. Otrzymane wyniki zamieszczone są w roz. 5, w którym autor opisał proces orientowania wysokotemperaturowego, proces trenowania, stany występowania struktury krystalicznej czy samą przemianę międzymartenzytyczną. Rozdział ten poprzedzony jest opisem metodologii, gdzie zawarte zostały podstawowe informacje nt. otrzymywania materiałów oraz techniki eksperymentalne użyte do oceny struktury i mikrostruktury wytworzonych stopów. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że wnioski z tej pracy poparte są badaniami za pomocą techniki dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Technika w dalszym ciągu dosyć rzadko wykorzystywana przez polskie grupy naukowe. Podsumowując powyższą część pracy, Autor w mojej ocenie ponad miarę udowodnił, że posiada bardzo solidne podstawy wiedzy teoretycznej z Dyscypliny Inżynieria Materiałowa i co bardzo ważne, umie tą wiedzę wykorzystywać do rozwiązywania dobrze zdefiniowanego problemu naukowego.

Autor bardzo dobrze opisał cel i tezę pracy. Ten krótki rozdział przybliży czytelnikowi sposób praktycznej realizacji założenia, jakim jest zrozumienie wpływu czynników mikrostrukturalnych na

występowanie efektu MFIS oraz przemiany międzymartenzytycznej. Pewnym niedosytem tej części pracy są bardzo ogólne stwierdzenia oraz stosunkowo krótki opis przedstawionego problemu (jednak niedociągnięcia te nie wpływają w jakikolwiek sposób na wytłumaczenie celu pracy). Z kolei, w sposób jasny i klarowny wyjaśnione zostało w jaki sposób Autor zamierza potwierdzić postawioną tezę, tj. dokonuje tego poprzez rozwiązanie kluczowych problemów badawczych, (i) określenie charakteru struktur modulowanych oraz (ii) opisanie mechanizmu przemiany międzymartenzytycznej.

Jeżeli chodzi o wyniki, to w pierwszym kroku opisany został proces orientowania wysokotemperaturowego. Przeprowadzenie tego procesu pozwoliło na uzyskanie optymalnej orientacji krystalograficznej ((100)<001>). Autor udowodnił, że w fazie niskotemperaturowego martenzytu średnie odchylenie orientacji wynosiło 4.5°. Dzięki temu osiągnięto zredukowanie naprężenia bliźniakowania do 2,7 MPa (w przypadku prowadzenia procesu na martenzytynie) i do 1,4 MPa (w przypadku prowadzenia procesu na fazie austenitycznej). Związane jest to z określeniem orientacji wysokotemperaturowej fazy austenitu, co daje możliwość wykonania sekwencji poszczególnych obrotów pozwalających na sprowadzenie układu krystalograficznego struktury do układu zewnętrznego próbki. Ze względu na wielowariantowość, efekt ten nie występuje w fazie martenzytycznej (jej orientacja różni się z orientacją austenitu ze względu na jej asymetryczny rozkład). Ponadto, autor dowiódł, że obroty sieci krystalicznej powstające podczas formowania się struktur wielowariantowych, oraz zachodzących podczas przemiany martenzytycznej procesów ścięć prostych oraz bliźniakowania, mogą zostać cofnięte podczas procesu mechanicznego trenowania, którego rezultatem jest jednowariantowy układ w fazie martenzytu. W końcu, przeprowadzone badania eksperymentalne pokazały, że pozycje głównych osi fazy martenzytycznej pokrywają się z głównymi osiami fazy austenitycznej.

W kolejnej części pracy autor przedstawił wyniki związane z procesem trenowania, którego celem nadrzędnym jest zredukowanie naprężeń bliźniakowania oraz wytworzenie stabilnej jednowariantowej struktury martenzytycznej co pozwala na maksymalizację efekty MFIS. W tym celu wykonano szereg prób ściskania, które pokazały, że aby działanie to było skuteczne należy dobrać odpowiednią sekwencję ściskania i zoptymalizować cały proces. W przypadku martenzytu 10M skuteczniejszy okazał się proces dwuosiowego ściskania (niż trójosiowego). Autor uzyskał odkształcenie na poziomie 6% przy naprężeniu ok 5 MPa już w drugim cyklu procesu. W przypadku trójosiowego ściskania, uzyskane na podobnym etapie odkształcenie wynosiło 4% i pozwoliło na zredukowanie naprężenia bliźniakowania do 2.5 MPa. Ponadto potwierdzono bardzo silną zależność mikrostruktury od kierunku deformacji. Uzyskanie pełnej kontroli nad kierunkiem deformacji Autor osiągnął poprzez wprowadzenie procesu zginania w odpowiedniej fazie trenowania. Pozwoliło to na wprowadzenie nowych wariantów martenzytycznych, a ich odpowiednio duże zagęszczenie przyczyniło się do zapamiętania nowej konfiguracji przez materiał (dzięki temu możliwa jest aktywacja systemu deformacji odpowiadającego za odkształcenie wzdłuż wybranej osi).

W trzecim kroku Autor przeprowadził obróbkę termicznych badanych materiałów, która skutkowała pełnym wykształceniem założonych struktur krystalicznych 10M, 14M i NM. Ponadto, w rozdziale tym opisane zostały wyniki uzyskane dzięki badaniom na synchrotronie w DESY, Niemcy. Autor ocenił wielkości zmian parametru sieci i potwierdził, że największe zmiany zostały zaobserwowane pomiędzy jednowariantowym układem martenzytu a proszkiem. Jako wytłumaczenie tego zjawiska zaproponowano zmianę wielkości ziaren oraz zagęszczenie granic bliźniaczych, które zniekształca strukturę sieci. Ponadto Autor zaobserwował wpływ częściowo koherentnych granic bliźniaczych na odkształcenie sprężyste. Dzięki badaniom HRTEM oraz dyfrakcji synchrotronowej potwierdzono zjawisko występowania sekwencji ułożenia, modulacji i niehomogeniczności tasowania

płaszczyzn atomowych (110). Dowiedziono, że to przemieszczanie tej płaszczyzny przyczynia się do zmiany parametru sieci. Podsumowując tę część badań, Autor doszedł do wniosku, że praktycznie wszystkie z wyżej wymienionych czynników mają znaczący wpływ na efekt MFIS, powodując zmniejszenie jego wielkości oraz trudności z indukowaniem.

W końcu, Autor wykonał eksperyment polegający na wytworzeniu gradientu temperaturowego w monokrystalicznej próbce 14M. Celem tego eksperymentu było zatrzymanie interfejsu pomiędzy austenitem a martenzytem. Zadanie to zrealizowane zostało pomyślnie, a dzięki zastosowanie wysoce zlokalizowanego promieniowania synchrotronowego Autor określił strukturę krystalograficzną w funkcji odległości od interfejsu. W mojej ocenie, niezwykle oryginalne podejście, które pozwoliło na zarejestrowanie faz przejściowych i co bardzo ważne sekwencji tych zmian od austenitu do struktury 14M. Badania in-situ pozwoliły na zbadanie przemiany w całym jej zakresie. Sekwencja występowania faz martenzytycznych (obejmując również fazę NM) określona została dzięki badaniom w temp. od -60 do +70 °C. Wyniki te jasno potwierdziły, że struktura NM jest ostatnią tworzącą się w wyniku tej przemiany. Zmiana parametrów sieci odbywa się w sposób ciągły, co świadczy o stopniowej zmianie struktur krystalicznych, polegającej na dopasowywaniu się do nowej struktury poprzez skrócenie jednych, a wydłużenie drugich parametrów sieci. Natomiast zaobserwowana stabilność kąta piku charakterystycznego dla płaszczyzny (220) (oznaczająca niezmienną odległość pomiędzy płaszczyznami) jednoznacznie dowodzi, że przemiana oraz tworzenie się struktur modulowanych powstaje na skutek zaproponowanego mechanizmu tasowania płaszczyzn atomowych typu (110).

Podsumowując, należy podkreślić, że Autor podjął się unikatowego problemu i co więcej, skutecznie połączył kompleksowe badania eksperymentalne z zaawansowaną analizą wyników, szczególnie danych otrzymanych za pomocą dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Ponadto cała praca nawiązuje do wielu prac naukowych nie tylko grupy badawczej w której pracował Autor, ale również w sposób krytyczny konfrontuje otrzymane wyniki z pracami promotora oraz najnowszymi doniesieniami literaturowymi. Podejście bardzo dojrzałe, niestety w dalszym ciągu rzadko spotykane. Z tego powodu, uważam podjęcie takiego tematu (i sposób prezentacji wyników) za jak najbardziej uzasadnione i niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i użytkowego punktu widzenia. Autor bardzo jasno sformułował podstawowe pytanie naukowe tj. jak lokalne zmiany mikrostrukturalne wpływają na pojawienie się efektu MFIS oraz na przemianę międzymartenzytyczną. Podsumowując część wyników można stwierdzić, że autor wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, co poparte zostało wieloma wynikami i bardzo dobrej jakości publikacjami naukowymi.

Ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku typowych, jeżeli chodzi o standardy prac doktorskich, gdyż została przedstawiona w tradycyjnej formie tj. monografii. Układ pracy jest klasyczny i składa się z siedmiu głównych części w których wytłumaczone jest jakie właściwości posiadają stopy na bazie Ni-Mn-Ga, jakim procesom odkształcenia ulegają, jaki wpływ mają czynniki mikrostrukturalne takie jak dystrybucja granic ziaren, granic bliźniaczych, gęstość dyslokacji, sekwencja błędów ułożenia czy zmiany parametru sieci, uporządkowania chemicznego na występowanie efektu MFIS oraz przemianę międzymartenzytyczną. Cała praca zakończona jest Podsumowaniem. Autor bardzo skrupulatnie przygotował część bibliograficzną, która znajduje się na końcu przygotowanego manuskryptu. Pewnym mankamentem jest brak opisanych perspektyw i ewentualnych kolejnych badań. Ponadto, Autor nie przedstawił dorobku naukowego, a opisane wyniki zostały już opublikowane w bardzo dobrych czasopismach materiałowych, co wymaga uznania i świadczy o bardzo dobrej tematyce jak i odpowiedniej koordynacji ze strony opiekuna naukowego Autora. Pan Szewczyk uwzględnił 125 pozycji literaturowych opublikowanych w zdecydowanej większości w okresie ostatnich

10-15 lat. Tak duża liczba cytowanych prac, ich „świeżość” oraz jakość (zdecydowana większość prac jest opublikowana w uznanych i recenzowanych czasopismach naukowych publikowanych w bibliotece Elsevier lub Springer, których autorami są szanowani w tej dziedzinie nauki akademicy) jednoznacznie wskazują na aktualności podjętej tematyki oraz rozeznanie, a co za tym idzie i wiedzę Autora, w zakresie podjętej tematyki badawczej.

Oceniając całą pracę należy jednoznacznie stwierdzić, że prezentuje ona obszerne, bardzo oryginalne i głęboko przemyślane podejście do badania wielu czynników strukturalnych i mikrostrukturalnych na występowanie efektu MFIS i przemiany międzymartencytycznej. Przytoczona literatura naukowa jak i przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują na konieczność wytłumaczenia najniższego poziomu bliźniakowania w badanych układach metalicznych, ponieważ materiały te posiadają duży potencjał aplikacyjny. Sposób przedstawienia wyników, przeprowadzenie badań oraz interpretacja otrzymanych danych wskazują na bardzo dobre przygotowanie Autora zarówno w zakresie inżynierii materiałowej jak również fizyki. Recenzowana praca, jak każde tego typu opracowanie, zawiera drobne wady, nieścisłości czy sformułowania, które wymagają wyjaśnienia lub szczególnej uwagi w przyszłości. Usterki te, podzielić można na błędy gramatyczne i edytorskie oraz uwagi polemiczne. Błędy edytorskie i gramatyczne dotyczą przede wszystkim drobnych tzw. literówek, których jest niewiele (str. 16, 18, 49, 55, 62, 77). Wynikają one najprawdopodobniej z poprawiania i edytowania wcześniej napisanego tekstu. Do uwag polemicznych, których zaadresowanie nie jest konieczne, ale poprawiłoby przejrzystość pracy zaliczyć można:

- Opis metod badawczych – jest on przygotowany w sposób ogólnikowy;
- Brak jasnego odniesienia do swoich badań;
- Brak perspektyw i planów badawczych;
- Organizacyjnie praca byłaby łatwiejsza do analizy, gdyby części pracy (paragrafy) zaczynały się od nowych stron;
- Powtórzenia zwrotów lub części zdań na stronach 32-33;
- Pomyłka w opisie fig. 20a), str. 48, powinno być 5.5%;
- Brak informacji nt. ilości powtórzeń badań mechanicznych, jakie były wymiary próbek;
- Słaba jakość wykresów (zwłaszcza te w rozdziale dotyczącym właściwości mechanicznych);


Należy podkreślić, że brak lub mała ilość informacji dotyczących tych pytań w żadnym wypadku nie wpływa na jakość przygotowanej pracy, którą jak na pracę doktorską należy uznać za obszerną, w dodatku popartą publikacjami. Jeżeli chodzi o uwagi merytoryczne, to do najważniejszych zaliczyć należy:

- Brak jasnej informacji jak faza $L2_1$ (i $L1_2$) wpływają na właściwości mechaniczne;
- Czy należy się spodziewać różnej gęstości defektów w zależności od badanej struktury krystalicznej. Czy ma to związek z tym, że układy 14M i NM mają największy potencjał aplikacyjny?
- Czy wygrzewanie doprowadziło do rozrostu ziaren?
- Czy pomiary XRD były robione in-situ w wysokiej temperaturze?
- Rys. 27-29, brak informacji które dyfraktogramy ściśle definiują zakończenie pomiaru. Brak wyjaśnienia skrótu „S” na rys. 27 i 28.
- Brak ostatecznej informacji, który materiał zachowuje się najlepiej z punktu widzenia potencjalnych zastosowań przemysłowych;

Wymienione przeze mnie drobne uwagi w absolutnie żaden sposób nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Należy podkreślić, że niezwykle rzadko podejmowany jest wysiłek połączenia danych strukturalnych, mikrostrukturalnych i mechanicznych, chociaż naturalnie właściwości mechaniczne wynikają ze struktury materiału. Dodatkowo, Autor, przeprowadził zaawansowane badania synchrotronowe i krytycznie spojrzął na otrzymane wyniki, eliminując najmniej rokujący skład materiału. Ponadto, należy podkreślić bardzo dobry dorobek naukowy mgr inż. Arkadiusza Szewczyka, który swoje prace publikował między innymi w prestiżowych czasopismach Additive Manufacturing, Advance Engineering Materials czy Archives of Metallurgy and Materials. W tym miejscu tabelaryczne zestawienie efektów pracy tj. ilość opublikowanych artykułów oraz udział w konferencjach i seminariach byłby cenny w określeniu mobilności i aktywności naukowej Autora. Nie zmienia to faktu, że publikacje autora znajdują się w spisie literaturowym i są one łatwo dostępne w naukowych bazach danych.

3. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. 2023 poz. 742) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Oceniana praca stanowi oryginalne dzieło naukowe, a przedstawione w nim wyniki rzucają nowe światło na wpływ mikrostruktury tj. jak granice ziaren, błędy ułożenia, wielowariantowość, występowanie różnych typów granic bliźniaczych wpływają na strukturę krystaliczną, a co za tym idzie na wielkość oraz występowanie efektu MFIS w stopach na bazie Ni-Mn-Ga. Z tego powodu w celu określenia jednoznacznie struktur krystalicznych faz martenzytycznych należy stosować jednowariantowy materiał monokrystaliczny. Z kolei zaproponowany mechanizm tasowania płaszczyzn atomowych wyjaśnia formowanie się struktur modulowanych oraz tłumaczy mechanizm przejść pomiędzy fazami martenzytycznymi.


.....
(podpis recenzenta)