

Prof. dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Arkadiusza Szewczyka pt. „Uwarunkowania krystalograficzne oraz mikrostrukturalne efektu MFIS oraz przemiany międzymartenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga” opracowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie.

1. Ogólna charakterystyka pracy

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Arkadiusza Szewczyka dotyczy analizy zjawiska odkształcenia indukowanego zewnętrznym polem magnetycznym materiałów z pamięcią kształtów z grupy zawierającej Ni-Mn-Ga.

Celem pracy było określenie wpływu struktury krystalicznej, wynikającej w tym przypadku z różnego składu chemicznego materiałów oraz mikrostruktury na odwracalne przemiany strukturalne prowadzące do uzyskania efektu pamięci kształtu.

Materiały z pamięcią kształtu są istotne ze względu na swoje unikalne właściwości funkcjonalne, takie jak zdolność do powrotu do pierwotnego kształtu po odkształceniu, efekt pseudoplastyczności oraz odwracalna zmiana kształtu w odpowiedzi na bodźce zewnętrzne, takie jak temperatura, naprężenia czy pole magnetyczne. Dzięki tym cechom znajdują one szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu, medycyny i technologii. W medycynie wykorzystuje się je do produkcji stentów naczyniowych, klamer chirurgicznych czy implantów ortopedycznych, które mogą dostosowywać się do ciała pacjenta w zależności od warunków. W przemyśle lotniczym i kosmicznym są stosowane w mechanizmach o zmiennej geometrii, takich jak elementy skrzydeł czy anten, które mogą zmieniać kształt podczas lotu. W robotyce umożliwiają tworzenie miękkich aktuatorów, które naśladują ruchy biologiczne, natomiast w elektronice pozwalają na projektowanie przełączników termicznych czy sensorów.



Stopy Ni-Mn-Ga (nikiel-mangan-gal) wyróżniają się wśród innych materiałów z pamięcią kształtu dzięki wyjątkowym właściwościom magnetycznym. Oprócz efektu termicznego mogą być sterowane polem magnetycznym, co pozwala na znacznie szybsze i precyzyjniejsze reakcje w porównaniu do tradycyjnych stopów, takich jak Ni-Ti. Ich dodatkową zaletą jest wysoka wydajność energetyczna, gdyż do zmiany kształtu wystarczy zastosowanie pola magnetycznego zamiast podnoszenia temperatury, co minimalizuje straty ciepła. Właściwości te sprawiają, że stopy Ni-Mn-Ga znajdują zastosowanie w zaawansowanych technologiach, takich jak precyzyjne aktuatory magnetyczne, tłumiki drgań oraz urządzenia wymagające szybkiej i bezinercyjnej kontroli kształtu. W porównaniu z innymi materiałami oferują one większą prędkość działania, co czyni je idealnym rozwiązaniem w aplikacjach wymagających dużej dynamiki i niezawodności.

Zjawiska towarzyszące odkształceniu w materiałach Ni-Mn-Ga cechuje w porównaniu z typowymi układami typu Ni-Ti duża złożoność, która do tej pory nie została dobrze poznana, a z drugiej strony opis mechanizmów odkształcenia jest kluczowy z punktu widzenia projektowania nowych materiałów.

Biorąc pod uwagę wyjątkowe cechy badanych materiałów oraz brak wiedzy dotyczącej procesów zachodzących w tych materiałach, tematykę pracy oraz postawiony w niej cel uważam za ciekawą, istotną poznawczo, ale także w dalszej perspektywie ważną aplikacyjnie. Z punktu widzenia realizacji celu pracy dobrze przemyślano jej zakres, uwzględniając zastosowanie trzech stopów o różnym składzie chemicznym, tj. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28,5}\text{Ga}_{21,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ oraz $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{25,5}\text{Ga}_{21,5}\text{Co}_3\text{Cu}_3$, które zapewniają występowanie trzech różnych, stabilnych w temperaturze pokojowej, struktur krystalograficznych – martenzytu pięciowarstwowego (oznaczanego jak 10M), martenzytu siedmiowarstwowego (14M). Z kolei wpływ mikrostruktury analizowano uwzględniając zastosowanie tych materiałów w różnej formie: monokryształów, taśm uzyskanych przez szybkie chłodzenie oraz proszków.

Również dobór metod badawczych zarówno związanych z wytwarzaniem materiałów, jak też ich badaniem jest właściwy. Niezwykle istotne wydaje się zastosowanie dyfrakcji promieniowania synchrotronowego, które pozwoliło na precyzyjną identyfikację faz, również insitu w czasie nagrzewania materiału. Tą część pracy Doktorant wykonał we współpracy z ośrodkiem DESY w Hamburgu, w Niemczech.

Badania przeprowadzone w pracy wyróżniają się na tle innych doktoratów dużym stopniem szczegółowości. Doktorant dołożył ogromnych starań do wnikliwego wyjaśnienia zjawisk odkształcenia zachodzących zarówno na poziomie atomowym (badania dyfrakcyjne),

mikroskopowym (analizy mikroskopowe SEM, TEM), ale także makroskopowym (badania mechaniczne).

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Arkadiusza Szewczyka wyróżnia się starannie opracowaną strukturą oraz wysoką jakością materiału ilustracyjnego, co znacząco podnosi jej wartość. Autor odwołał się do blisko 120 pozycji literaturowych, co umożliwiło solidne osadzenie pracy w kontekście naukowym i właściwe przedstawienie podejmowanego obszaru badań. Dzięki takiemu podejściu nawet złożone zagadnienia badawcze zostały ukazane w sposób jasny i przystępny.

2. Ocena rozprawy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska, napisana w języku polskim, liczy 89 stron i zawiera 47 rysunków. Struktura pracy jest typowa dla tego rodzaju opracowań naukowych, obejmując część poświęconą przeglądowi literatury oraz część opisującą badania własne Doktoranta. Typowym schematom wymyka się umieszczenie rozdziału pt. „Stan wiedzy” po zdefiniowaniu celu i tezy pracy. Rozdział ten stanowi naturalną kontynuację analiz zaczerpniętych z literatury umieszczonych we wstępie pracy, stanowi uszczegółowienie tych zagadnień naturalnie prowadząc do zdefiniowania problemów i wyzwań badawczych. Niemniej jednak, taki układ nie utrudnia znacząco lektury dalszej części pracy.

Pierwsza część pracy (rozdziały 1-3) z pominięciem rozdziału 2 (Cel i teza pracy) stanowi zwały (35 stron) opis zagadnień i metod wykorzystanych w pracy na bazie analizy literaturowej. W rozdziale 1 autor koncentruje się zagadnieniach ogólnych, w tym scharakteryzowaniu najczęściej stosowanych grup materiałów z pamięcią kształtu oraz opisie struktur i przemian charakterystycznych dla tych materiałów. W rozdziale 3 z kolei koncentruje się już na konkretnym typie materiałów – stopach Heuslera bazującym na układzie Ni-Mn-Ga. Autor wskazuje podstawowe zalety tej grupy stopów w stosunku do innych materiałów z pamięcią kształtu. Najistotniejszą cechą tej grupy stopów jest bardzo duże odkształcenie pseudosprężyste (12%) wywołane stosunkowo niewielkim polem magnetycznym (0,2T). Autor zwraca jednak uwagę, że pomimo dekady badań nad tymi stopami mechanizmy stojące za tymi ciekawymi właściwościami nie są do końca znane. Prowokuje to do podjęcia badań poznawczych, które pozwoliłyby w pierwszym etapie zrozumieć zjawiska zachodzące w tych stopach, a w dalszej kolejności tak ukształtować skład chemiczny, strukturę krystaliczną i mikrostrukturę, aby uzyskać lepsze, a co najmniej kontrolowane właściwości.

Podsumowując tą część pracy należy stwierdzić, że Autor w sposób uporządkowany i logiczny przedstawił przegląd literatury w przedmiotowej tematyce, prowadząc czytającego „od ogółu do szczegółu”. Taki sposób opisu zagadnień pozwala na usystematyzowanie wiedzy i umiejscowienie szczegółowych problemów w szerszym kontekście.

Po części literaturowej Doktorant przedstawił cel i tezę pracy (rozdział 2), które brzmią odpowiednio: „Głównym celem niniejszej pracy jest określenie wpływu czynników mikrostrukturalnych takich jak dystrybucja granic ziaren, granic bliźniaczych, gęstości dyslokacji, sekwencji błędów ułożenia, jak również uwarunkowań strukturalnych w postaci zmiany parametrów sieci, mikroodkształceń oraz uporządkowania atomowego na występowanie efektu MFIS, oraz przemiany międzymartenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga”. Tezę pracy stanowi stwierdzenie, że „... hierarchiczna mikrostruktura oraz jej charakter adaptacyjny są ściśle związane ze zmianami strukturalnymi zachodzącymi podczas przemiany martenzytycznej oraz międzymartenzytycznej, co bezpośrednio wpływa na wielkość efektu MIFS oraz skłonność materiału do wystąpienia przemiany międzymartenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga.”

W mojej ocenie tak postawiony cel jest ambitny i nie budzi wątpliwości, jednak teza pracy w mojej ocenie jest zbyt oczywista i jednoznaczna, szczególnie dla tej konkretnej grupy materiałów, gdzie wydaje się oczywiste, że to przemiany strukturalne decydują o występowaniu efektu MIFS.

Postawiony w pracy cel sprawia, że praca ma zdecydowanie charakter poznawczy, a mniej, przynajmniej na tym etapie, aplikacyjny.

Kolejna część pracy (rozdział 4) stanowi opis metodologii. Autor w tym rozdziale przedstawił krótko zarówno metodykę wytwarzania materiałów, jak i metody eksperymentalne zastosowane do badania struktury, mikrostruktury oraz właściwości i procesów materiałowych. Poza opisem metodyki, rozdział ten stanowi także opis zakresu prac, w którym Autor uzasadnia dobór materiałów wsadowych o zmiennym składzie chemicznym oraz różnych technik obróbki mechanicznej i cieplnej prowadzącej do uzyskania materiałów o różnej mikrostrukturze.

Rozdział 5 stanowi opis wyników prac wraz z dyskusją. Pierwsza część badań własnych dotyczy orientowania monokrystalicznych stopów Ni-Mn-Ga. Proces ten ma na celu wstępną orientację austenitu, tak aby orientacja ziaren martenzytu po przemianie była zorientowana odpowiednio w stosunku do linii przyłożonego pola magnetycznego. W ten sposób można wstępnie zapewnić maksymalizację procesu MIFS. Wyniki prac pokazują jednoznacznie, że

wstępny proces orientowania austenitu w wysokiej temperaturze wymaga znacznie mniejszych naprężeń niż w przypadku orientowania materiału już w fazie martenzytycznej.

W kolejnym rozdziale Autor opisał wynik tzw. „trenowania materiału”. Jest to proces wielokrotnego odkształcania materiału w celu ujednorodnienia orientacji wariantów fazy martenzytycznej. Wyniki Doktoranta wskazują, że odpowiedni sposób odkształcenia może skrócić fazę trenowania efektywnie do dwóch lub trzech odkształceń. Jeszcze bardziej efektywny może być kontrolowany proces zginania.

W dalszej części pracy Autor przedstawia metody cieplnej homogenizacji i ujednorodniania mikrostruktury materiałów. Doktorant wykazał, że wygrzewanie materiałów w 900°C przez odpowiednio długi czas prowadzi do uzyskania bardziej jednorodnych i mniej zdefektowanych struktur martenzytycznych charakterystycznych dla stopów o różnych składach chemicznych. Z tym, że proces homogenizacji przebiega najszybciej dla materiału, który w stanie wyjściowym stanowił monokryształ, następnie dla płatków uzyskanych poprzez dużą prędkość chłodzenia, a najwolniej dla proszków.

Kolejnym badaniem przez Doktoranta zjawiskiem występującym w analizowanych materiałach jest modulacja faz martenzytu, która w zależności od składu chemicznego, ale także mikrostruktury przyjmuje różną formę i intensywność. Modulacje to nieduże odkształcenia sieci martenzytu występujące na danych kierunkach w sposób periodyczny. O ile wpływ składu chemicznego na modulację martenzytu jest dobrze poznany, o tyle Autor wykazał, że wraz ze zmniejszaniem wielkości ziaren (wprowadzaniem defektów do struktury) rośnie stopień modulacji fazy martenzytycznej. Jednocześnie zauważono, że wszelkie zmiany strukturalne, jak również mikrostrukturalne, a w tym zwiększanie gęstości defektów, mają niekorzystny wpływ na proces MIFS poprzez zmniejszenie maksymalnego odkształcenia lub podwyższenie energii koniecznej do wywołania odkształcenia.

Ostatnia część badań własnych obejmuje eksperyment badań insitu dyfrakcji rentgenowskiej dla próbki materiału o strukturze 14M podgrzewanej w trakcie badania. Ze względu na pomiar prowadzony dla obszarów próbki o różnej temperaturze możliwe było śledzenie granicy pomiędzy poszczególnymi fazami. Dzięki temu ujawniono szczegółowo złożony mechanizm przemiany międzymartenzytycznej i sekwencje, w której finalna struktura 14M uzyskiwana jest przez struktury pośrednie $10M' \rightarrow 10M \rightarrow 14M' \rightarrow 14M$.

Podsumowując tą część pracy chciałbym zwrócić uwagę na wyjątkową dokładność w podejściu do opisu zjawisk zachodzących w badanych materiałach. Analiza tej części pracy nie pozostawia wątpliwości, że jej Autor wyspecjalizował się w opisie struktury materiałów,

a w szczególności interpretacji badań dyfrakcji rentgenowskiej. Praca wysoko podnosi poprzeczkę w tym zakresie, zmuszając odbiorcę do uważnej lektury. Z drugiej strony, ze względu na dużą szczegółowość pracy i specjalizację Autora w tym zakresie, nie uniknął on pewnych uproszczeń, które dla czytającego pracę mogą być niezrozumiałe. Stąd też prawdopodobnie wynikają moje uwagi bądź pytania, które zdefiniowałem poniżej.

3. Uwagi o charakterze dyskusyjnym

- 1) W mojej ocenie obszar potencjalnych zastosowań i wymagań co do właściwości materiałów w tych zastosowaniach został omówiony w sposób niewystarczający. Czy Doktorant mógłby trochę szerzej przedstawić zastosowanie w szczególności tej grupy materiałów, nad którymi pracował i wskazać kluczowe parametry materiałowe do tych zastosowań?
- 2) Autor stosował materiały w różnych formach: objętościowej – monokryształ, w formie taśm po szybkim chłodzeniu oraz proszków. Czy znane są Autorowi zastosowania materiałów w formie taśm i proszków? Czy raczej uzyskanie takich form miało cel poznawczy?
- 3) W pracy nie wyjaśniono dostatecznie, dlaczego zastosowane materiały mają niestechiometryczny skład chemiczny. Dlaczego Doktorant wybrał takie a nie inne dodatki stopowe do stopu bazowego Ni-Mn-Ga? Czy Autor mógłby to wyjaśnić?
- 4) Czy zastosowane w pracy pole magnetyczne było stałe czy zmienne?
- 5) Doktorant prowadził proces ujednorodnienia materiałów w temperaturze 900°C przy różnych czasach. Jaki był sposób chłodzenia materiału do temperatury pokojowej i czy ma on wpływ na właściwości finalnego materiału.
- 6) Na stronie 35 w opisie metodologii wytwarzania materiałów Autor wskazuje zastosowanie 3 składów chemicznych zapewniających występowanie 3 różnych struktur martenzytu 10M, 14M, NM. Jednak na stronie 40 pojawia się jeszcze inny skład. Prośba o wyjaśnienie.

4. Uwagi szczegółowe

Błędy stylistyczne zdarzają się w pracy bardzo rzadko. Bardzo niewiele jest także błędów językowych i redaktorskich. Te, które zwróciły moją uwagę to:

1. Strona 51, wiersz 12-13, „elastyczuch”, powinno być „elastycznych
2. Strona 64, wiersz 7, „Obrazy przedstawione zostały 40.”, „ ... na rysunku 40.”

3. Strona 67, wiersz 2-3, „Zagęszczenie granic ziaren, oraz ich najmniejsza wielkość, zniekształca strukturę sieci.”. To stwierdzenie w mojej ocenie nie jest jasne.

Chciałbym zaznaczyć, że przedstawione przeze mnie uwagi w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny pracy.

5. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy ważnego obszaru badawczego związanego z materiałami z pamięcią kształtu.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres przeprowadzonych prac oraz sposób ich realizacji, pomimo uwag krytycznych, należy stwierdzić, że Autor wykazał się bardzo dobrym opanowaniem warsztatu badawczego zarówno w odniesieniu do technik wytwarzania, jak i badania materiałów. Pozwoliło to Doktorantowi w sposób prawidłowy zrealizować zaplanowane w pracy zadania, uzyskać wartościowe wyniki i na ich podstawie sformułować właściwe wnioski, a wskutek tego zrealizować założony cel pracy.

Na podstawie powyższych stwierdzeń wyrażam opinię, że rozprawa doktorska mgr. inż. Arkadiusza Szewczyka pt. „Uwarunkowania krystalograficzne oraz mikrostrukturalne efektu MFIS oraz przemiany międzymartenzytycznej w stopach na bazie Ni-Mn-Ga” spełnia wszystkie wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie.



Tomasz Wejrzanowski

