

Kraków, 6 IX 2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sebastiana Sumary pt. **"Odwrotne bliźniakowanie odkształceniowe w materiałach metalicznych średnio- oraz wysoko-entropowych"**

1. Wstęp

Recenzowana praca pt. "Odwrotne bliźniakowanie odkształceniowe w materiałach metalicznych średnio- oraz wysoko-entropowych", stanowiąca rozprawę doktorską mgr. inż. Sebastiana Sumary, jest pracą oryginalną, która powiększa w znacznym stopniu zakres wiedzy dotyczącej odkształcenia plastycznego materiałów metalicznych. Tematyka odkształcenia plastycznego metali jest poruszana w literaturze światowej od kilkadziesiąt lat, co zaowocowało olbrzymią liczbą publikacji, monografii i podręczników akademickich związanych z tym tematem. Mogłoby się zatem wydawać, że kolejna rozprawa doktorska dotycząca odkształcenia plastycznego metali nie wniesie niczego nowego do puli wiedzy przedstawionej już w literaturze światowej. Tak jednak nie jest w przypadku recenzowanej rozprawy doktorskiej. Rozprawa mgr. Sebastiana Sumary dotyczy z jednej strony oryginalnej i nowej grupy materiałów, jakimi są stopy średnio- i wysoko entropowe, a z drugiej – dotyczy mechanizmu odwrotnego i pseudoodwrotnego bliźniakowania odkształceniowego w tych stopach, który nie był dotychczas dyskutowany w światowej literaturze naukowej.

Przedmiotem badań Doktoranta były stopy o składzie CrCoNi oraz CrFeCoMnNi o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Za cel pracy Doktorant uznał wykazanie, że badane stopy mogą ulegać odkształceniu plastycznemu w wyniku aktywacji mechanizmu odwrotnego bliźniakowania. Nie są to stopy komercyjne, a wytwarzanie takich stopów w warunkach laboratoryjnych nie jest trywialne. Dlatego stop pięciokładnikowy CrFeCoMnNi został wytworzony w laboratorium w Niemczech, a stop trójskładnikowy CrCoNi Doktorant wytworzył samodzielnie w laboratorium Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

Praca reprezentuje nowoczesne podejście do inżynierii materiałowej obejmując relację pomiędzy materiałem, procesem (w tym przypadku odkształceniem plastycznym), mikrostrukturą

i końcowymi własnościami, co w języku angielskim określa się jako *material-processing-structure-properties relationship*. Dużą zaletą pracy jest to, że materiały do badań Doktorant przygotowywał w większości samodzielnie, a nie wykorzystywał gotowych stopów komercyjnych.

Uważam, że praca przedstawia ciekawe wyniki o znaczeniu głównie podstawowym oraz obrazuje własny, twórczy, wkład Autora do poszerzenia wiedzy dotyczącej zarówno wytwarzania jak i własności stopów średnio- i wysoko entropowych. Głównym celem pracy było eksperymentalne wykazanie, że odkształcenie plastyczne tych unikatowych stopów może zachodzić mechanizmem odwrotnego bliźniakowania. Ma to miejsce wtedy, gdy temperatura odkształcenia zostanie obniżona do temperatury ciekłego azotu (77 K).

Przy redakcji rozprawy, Autor zdecydował się na jej tradycyjny układ, tzn. podzielił pracę na część "teoretyczną" (przeгляд 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. Taki tradycyjny układ uważam za zaletę tej pracy, gdyż przyczynia się do większej przejrzystości prezentowanych wyników. Łącznikiem pomiędzy częścią "teoretyczną" i badawczą jest rozdział "Cel i teza pracy". Cel i teza pracy wynikają logicznie z analizy obecnego stanu wiedzy zawartego w części literaturowej.

2. Omówienie i ocena części literaturowej

W części literaturowej Doktorant opisał w skondensowany, ale jednocześnie klarowny sposób istotę mechanizmu bliźniakowania odkształceniowego w stopach o strukturze krystalicznej regularnej ściennie centrowanej (RSC), omówił jego podstawy krystalograficzne i dyslokacyjne oraz przeanalizował mechanizm odwrotnego bliźniakowania w stopach RSC. Na podstawie sudiów literaturowych Doktorant podał przykłady eksperymentalne występowania odwrotnego bliźniakowania w monokryształach, polikryształach oraz omówił wpływ bliźniakowania odwrotnego na cykliczne obciążenia (rozdział 4). W rozdziale 5 Doktorant scharakteryzował podstawowe mechanizmy odkształcenia plastycznego materiałów metalicznych średnio i wysoko entropowych, co jest bezpośrednim nawiązaniem do badań własnych. W rozdziale tym Doktorant wyjaśnił, co to są stopy o wysokiej entropii i na podstawie danych literaturowych opisał zjawiska występujące podczas odkształcenia plastycznego tych stopów.

Część dotycząca przeglądu literatury, obejmuje około połowy całej objętości rozprawy (ok. 40 stron wraz z ilustracjami) – napisana jest w sposób zrozumiały nawet dla czytelnika, który nie jest wprowadzony w zagadnienia związane z odkształceniem plastycznym metali. Do części teoretycznej pracy mam niewiele uwag szczegółowych. Najważniejsze uwagi dotyczą terminologii stosowanej przez Autora oraz kilku uwag o charakterze językowym. To uwagi dotyczące całej pracy. Pierwsza uwaga to taka, że nie ma "struktury REGULARNIE ściennie centrowanej", a jest "struktura REGULARNA ściennie centrowana". Druga uwaga dotyczy pojęć sieci i struktury krystalicznej. Oba pojęcia nie są tożsame, gdyż sieć krystaliczna jest pojęciem czysto matematycznym, natomiast

struktura bierze pod uwagę rzeczywiste atomy tworzące tę strukturę. Nie można napisać więc "defekty sieci krystalicznej" (str. 14), tylko powinno napisać się "defekty struktury krystalicznej". O ile w strukturach regularnych nie popełnia się większego błędu używając tych pojęć zamiennie, gdyż każdemu punktowi sieci przyporządkowany jest tylko jeden atom, to w strukturze heksagonalnej zwartej (HZ) jest to istotne, bo na jeden punkt sieciowy przypadają dwa atomy (to uwaga na marginesie, gdyż Doktorant nie zajmował się w pracy strukturą HZ). Inne uwagi: czy powinno używać się terminu "dyslokacja całkowita"? Częściej spotyka się określenie "dyslokacja jednostkowa", a rzadziej "dyslokacja doskonała"; nazwisko Shockley powinno pisać się przez "h"), a nie "ch". Nie ma takiego pojęcia jak "granica wytrzymałości" (str. 66) – jest "wytrzymałość". Ponadto Autor nadużywa słowa "posiadać" – tutaj odsyłam do Poradni Językowej PAN, w której jest ten problem jednoznacznie rozstrzygnięty. Błędem występującym w całej pracy jest nagminna pisownia łączna liczby i jednostki – jednostka zawsze powinna być oddzielona od liczby spacją. Doktorant powinien był zwrócić także uwagę na odzielanie liczby od części dziesiętnej przecinkiem, a nie kropką oraz na właściwe stosowanie myślnika i półpauzy. W pracy zdarzają się jeszcze błędy interpunkcyjne, stylistyczne, a nawet ortograficzne. W tym kontekście Doktorant powinien przyswoić sobie pisownię obcych nazwisk w dopełniaczu, tzn. kiedy używa się apostrofu, a kiedy nie.

Pomimo wskazanych niedopatrzeń część poświęconą przeglądowi literatury oceniam pod względem merytorycznym bardzo pozytywnie. Nie jest łatwym zadaniem opisywać złożone zjawiska prostym i zrozumiałym językiem. Jako całość część poświęcona przeglądowi literatury bardzo dobrze wprowadza czytelnika do lektury części badawczej. Jest w niej zarys aktualnego stanu wiedzy na zjawiska badane przez Doktoranta, co ułatwia ocenę przyczynku prezentowanej rozprawy do wiedzy ogólnej dotyczącej mechanizmu bliźniakowania odkształceniowego w materiałach metalicznych.

3. Omówienie i ocena części badawczej

Istotą pracy było otrzymanie stopów o średniej i wysokiej entropii CrCoNi oraz CrFeCoMnNi, ich odkształcenie plastyczne i wykazanie, że stopy te mogą odkształcać się mechanizmem bliźniakowania. Część badawcza obejmuje opis wytworzenia materiału do badań, opis metodyki badań oraz wyniki badań wraz z ich dyskusją. Wyniki badań Doktorant przedstawił osobno dla obu badanych stopów. Dużo pracy i wysiłku Doktorant włożył w samo otrzymanie i przygotowanie stopów nadających się do badań zgodnie założonym celem. Mam tu na myśli wstępne odkształcanie stopów, przeprowadzanie ich rekrytalizacji i wykonanie trudnych eksperymentów odkształcenia w temperaturze ciekłego azotu. W tym celu Doktorant zaprojektował i wykonał odpowiednią przystawkę do niskotemperaturowej próby rozciągania i ściskania. Dodatkowo Doktorant przeprowadzał obserwacje mikrostruktury po różnych stopniach odkształcenia na dokładnie tych samych obszarach próbki, tzn. eksperyment polegał na przeprowadzaniu prób rozciągania do określonego odkształcenia, przerwaniu próby i poddaniu próbki analizie EBSD i ponownym

kontynuowaniu próby rozciągania. Na tej samej próbce Doktorant wykonywał próbę ściskania celem zmiany tzw. drogi deformacji i umożliwienie aktywacji systemu odwrotnego bliźniakowania. Taki eksperyment umożliwił obserwację ewolucji mikrostruktury w tym samym miejscu w zależności od wielkości nadanego odkształcenia. Nie jest to eksperyment trywialny, jednak pozwolił na jednoznaczną identyfikację powstających bliźniaków.

Metodykę prowadzonych badań Doktorant ograniczył do prób rozciągania i ściskania oraz analizy EBSD w skaningowym mikroskopie elektronowym. Dodatkowo wykorzystał dyfrakcję rentgenowską do wykazania, że wytworzone stopy są rzeczywiście stopami jednofazowymi. Myślę jednak, że przy przygotowywaniu publikacji z przeprowadzonych badań dobrze byłoby uzupełnić te badania obserwacjami na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM). Bliźniaki, które się mogą tworzyć w tych stopach mogą być niewykrywalne w skali mikroskopu skaningowego, a technika TEM powinna je ujawnić. Zastanawiam się także, dlaczego Doktorant nie zdecydował się na wykonanie pomiarów mikro lub nanotwardości? Badania takie są stosunkowo proste, a mogą dostarczyć dodatkowych wyników poszerzających charakterystykę badanych materiałów.

Do charakterystyki mikrostruktury wyjściowej, tzn. tej przed nadaniem odkształcenia, Doktorant użył techniki EBSD, tu cytat: "z dość dużego obszaru o wymiarach $250 \times 200 \mu\text{m}$ ". Owszem, dla metody EBSD jest to duży obszar, ale jest to obszar mniejszy od 1 mm^2 , a więc obszar bardzo mały jak na ogólną charakterystykę materiału wyjściowego. Najlepsza by tu była mikroskopia świetlna lub tradycyjna skaningowa mikroskopia elektronowa. Mikrostrukturę materiału wyjściowego ujawnia rys. 43. Rys. 45 jest niemal identyczny, z tą różnicą, że na rys. 43 zaznaczono kierunek rozciągania i trójkąt podstawowy odwrotnej figury biegunowej obrazujący kolory orientacji krystalograficznych, a na rys. 45 są zaznaczone obszary które zostały poddane szczegółowej analizie. Odnośnie trójkąta podstawowego mam pytanie, w jaki sposób został wygenerowany ten trójkąt i dlaczego kolory w tym trójkącie nie są jednolite i nie przechodzą w sposób ciągły jeden w drugi? Ta sama uwaga dotyczy rys. 59, czyli obrazu EBSD materiału wyjściowego stopu CrFeCoMnNi. Natomiast na rys. 65 kolory w trójkącie podstawowym są już jednolite. Skąd ta różnica?

Uwagę moją zwróciły ziarna zaznaczone w obszarze 2 na rys. 45 i 48 – stan wyjściowy oraz stan po odkształceniu 10%. Ziarno dolne na rys. 45 jest jasnozielone, a to samo ziarno na rys. 48 jest żółte. Ziarno górne na obu rysunkach nie zmienia koloru i jest ciemnozielone. Przy większych odkształceniach ziarno dolne ponownie zmienia barwę, a kolor ziarna górnego nie zmienia się. Dlaczego tak się dzieje? Dlaczego do szczegółowej analizy Doktorant nie wybrał także ziarna dolnego, w którym orientacja krystalograficzna ulega wyraźnej zmianie. Podobną uwagę mam do obrazów stopu CrFeCoMnNi. Na rys. 67 zmiany dezorientacji po odkształceniu 20 i 30% są dość znaczne. Czy taka dezorientacja nie jest wystarczająca do zmiany zabarwienia ziarna po takich stopniach odkształcenia? Na rys. 64 i 65 takiej zmiany nie widać. Dlaczego?

Dodatkowe uwagi "mniejszego kalibru" dotyczą podpisów pod ilustracjami w części badawczej. Opisy te są bardzo rozbudowane, a informacje zawarte w podpisach powinny

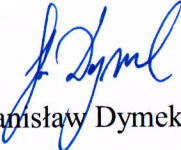
znajdować się w treści rozdziału tylko z odniesieniem do tych rysunków. Na rys. 61a i 61b brak jest skali, a ponadto rysunki te powinny być przedstawione, tak żeby były zgodne z treścią, tzn. najpierw powinien być przywołany rys. 61a, a później 61b. Nie mam innych uwag dotyczących badań eksperymentalnych. Cel pracy został osiągnięty, jednak do dalszych badań sugeruję poszerzyć metody badawcze o transmisyjną mikroskopię elektronową, tym bardziej, że IMiM dysponuje jednym z najlepszych laboratoriów mikroskopii elektronowej w Polsce.

4. Podsumowanie

Podsumowując należy podkreślić, że zaprezentowana rozprawa doktorska mgr. Sebastiana Sumary reprezentuje wysoki poziom naukowy, a przedstawione wyniki i ich dyskusja jest w pełni satysfakcjonująca. W badania eksperymentalne Doktorant włożył sporo pracy, zwłaszcza przy przygotowywaniu stopów do badań. Główną wartością pracy jest powiązanie procesów wytwarzania materiałów z tworzoną mikrostrukturą i wynikającymi z nich własnościami. Do niewątpliwych zalet pracy należy ciekawa tematyka, pozornie dobrze znana, ale jak wykazał Doktorant – tylko pozornie, oraz jasno postawiony i zrealizowany cel pracy, jakim było wykazanie, że jednym z mechanizmów odkształcenia stopów wysoko i średnioentropowych CrFeCoMnNi oraz CrCoNi jest odwrotne bliźniakowanie. Wykazanie tego faktu jest głównym osiągnięciem pracy i elementem nowości o dużym znaczeniu. Przeprowadzone badania wskazują na umiejętność Doktoranta 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 była analiza procesu odkształcenia plastycznego w stopach średnio- i wysokoentropowych. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa spełnia wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim.

Kraków, 6 IX 2023 r.


Stanisław Dymek