

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, 14.09.2020r.

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

**Podstawa opracowania**

Podstawę do opracowanie niniejszej recenzji stanowiła uchwała Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie przekazana w piśmie Pani Dyrektor – dr hab. inż. Joanny Wojewody-Budka prof. PAN (pismo z dnia 21.07.2020r. o numerze IMIM/DP/271/2020)

**Informacje ogólne**

Grupa stopów charakteryzująca się występowaniem magnetycznej pamięci kształtu, której klasycznym przykładem są stopy Ni-Mn-Ga, obejmuje relatywnie nowy obszar materiałów o specyficznych właściwościach wywoływanych m. in. obecnością pola magnetycznego. Początki prac nad zależnościami warunkującymi wystąpienie magnetycznej pamięci kształtu, a związanymi ze zmianą składu chemicznego oraz struktury faz ulegających odwracalnej przemianie martensytycznej sięgają początków lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. W tym okresie prace badawcze zostały ukierunkowane na nowe zagadnienia związane z połączonymi zjawiskami machano-magneto-kaloryczno-krystalicznymi, ich wymiernymi efektami oraz możliwościami aplikacyjnymi stanowiąc nowy zakres poznawczy w obszarze stopów wykazujących zjawiska pamięci kształtu.

Prowadzone badania mają na celu poprawę właściwości mechanicznych w przełożeniu na zwiększenie rozmiaru magnetycznego efektu pamięci kształtu zwłaszcza w stopach polikrystalicznych, w których efekt ten jest prawie dziesięciokrotnie mniejszy w porównaniu do monokryształów. Badania te koncentrują się na modyfikacji składu chemicznego prowadzącej do zmian strukturalnych i/lub fazowych stopów oraz wprowadzaniu niekonwencjonalnych technologii wytwarzania umożliwiających modyfikację struktury już na etapie wytwarzania stopów. Stąd podjęta przez Panią mgr inż. Agnieszkę



Brzozę-Kos tematyka badawcza w mojej ocenie jest aktualna i wpisuje się w najnowsze trendy badań prowadzonych nad stopami wykazujących magnetyczną pamięć kształtu wypełniając w tym obszarze istniejącą lukę.

### Ocena pracy

Recenzowana praca, o objętości 107 stron, została napisana w układzie klasycznym z na ogół zachowaną poprawnością języka polskiego. Jednakże w wydrukowanym egzemplarzu zabrakło stron od 17 do 31. Dostarczona równolegle wersja elektroniczna była kompletna i umożliwiła zapoznanie się z całością pracy. Szata graficzna pracy jest poprawna z odpowiednim rozmieszczeniem czytelnych rysunków.

Treść pracy została podzielona na sześć rozdziałów, które w kompleksowej ocenie tworzą logiczną i zwartą całość. Obejmują one wprowadzenie; analizę obecnego stanu wiedzy, tezę pracy z wyprowadzonymi celami szczegółowymi oraz obszerną częścią zawierającą wyniki przeprowadzonych badań własnych zakończonych podsumowaniem, wnioskami i spisem cytowanej literatury.

Analiza obecnego stanu zagadnienia została przeprowadzona w oparciu o 106 pozycji literaturowych na temat odwracalnej przemiany martenzytycznej, zjawisk pamięci kształtu, wpływu dodatków stopowych na przemiany strukturalne oraz charakterystykę metod wytwarzania. Opracowanie to stanowi dobrą podstawę do zrozumienia źródła nowatorstwa i celowości podjętej tematyki badawczej. Literatura została w mojej ocenie dobrano prawidłowo i świadczy o bardzo dobrym rozpoznaniu przez Autorkę podstawowych problemów związanych ze stopami wykazującymi magnetyczną pamięć kształtu. Ponadto na pozytywną ocenę zasługuje zachowanie przez Autorkę odpowiednich, umiarkowanych proporcji pomiędzy częścią obejmującą analizę stanu wiedzy w stosunku do badań własnych.

W oparciu o analizę stanu zagadnienia Autorka stawia tezę rozprawy, która w mojej ocenie jest poprawnie sformułowana i wskazuje na możliwości kształtowania właściwości stopów Ni-Mn-Ga poprzez modyfikację składu chemicznego dodatkiem kobaltu ( 5 oraz 10 % at.) i/lub miedzi (w zakresie od 1 do 10%at.) oraz sposobu wytwarzania.

Z tezy wynikają dwa nadrzędne cele, które wskazują na kierunek prac badawczych Autorki wspierającej się odpowiednio dobranymi technikami wytwarzania stopów oraz poprawnie zastosowanymi metodami badawczymi. Aby zrealizować postawione cele Autorka najpierw wytworzyła wlewki, a następnie odlała stop w postaci cienkiej taśmy. Poznanie struktury oraz właściwości wytworzonych stopów umożliwiły Autorce wyniki obserwacji mikroskopowych, dyfrakcyjnych badań strukturalnych, analizy termicznej, pomiarów właściwości magnetycznych oraz właściwości mechanicznych.

Uzyskane wyniki umożliwiły dokonania oceny wpływu dodatku kobaltu na skład fazowy, mikrostrukturę niestechiometrycznego stopu  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$  oraz przebieg odwracalnej przemiany martenzytycznej indukowanej zmianą temperatur uwzględniając stan wyjściowy stopu oraz stan wynikający z zastosowanych różnych szybkości jego studzenia. Podobne badania oraz ocenę Autorka przeprowadziła dla stechiometrycznego



stopu  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  z dodatkiem miedzi. Wyciągnięte wnioski umożliwiły wytypowanie składu chemicznego pięcioskładnikowego stopu  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Co}_5\text{Cu}_5$ , w którym oczekiwała, że atomy miedzi zajmą pozycję niklu, natomiast kobalt zastąpi gal. Podobnie jak dla poprzednich stopów, Autorka określiła skład fazowy taśm, przebieg przemiany martenzytycznej oraz magnetycznej, zbadała strukturę stopu w stanie wyjściowym oraz po dodatkowej obróbce cieplnej. Ponadto, dla stopu w stanie wyjściowym określiła udział odkształcenia sprężystego oraz plastycznego z przeprowadzonej cyklicznej próby zginania.

W mojej ocenie Autorka poprawnie dobrała metody badawcze oraz dokonała w większości prawidłowej analizy uzyskanych wyników. Wyniki własnej pracy badawczej zostały podsumowane w formie obszernych wniosków.

***Za osiągnięcie naukowe pracy uważam wykazanie, że:***

- ***dodatek kobaltu do stopu  $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}$  powoduje obniżenie temperatur charakterystycznych odwracalnej przemiany martenzytycznej oraz obniża wartość stosunku utetragonalnienia komórki elementarnej martenzytu 2M;***
- ***dodatek miedzi (do 8%at.) do stopu  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  powoduje wzrost charakterystycznych temperatur przemiany martenzytycznej oraz stosunku utetragonalnienia komórki elementarnej, jak również powoduje zmianę sekwencji odwracalnej przemiany martenzytycznej poprzez jej wielostopniowy przebieg;***
- ***wytworzenie metodą szybkiej krystalizacji stopu  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Co}_5\text{Cu}_5$  spowodowało zróżnicowanie mikrostruktury, a zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej doprowadziło do poprawy właściwości magnetycznych.***

***W mojej opinii uzyskane wyniki umożliwiły zrealizowanie celu pracy oraz udowodnienie przyjętej tezy jednocześnie wnosząc elementy nowości i poznawcze w obszarze stopów wykazujących magnetyczną pamięć kształtu.***

### ***Uwagi szczegółowe***

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

1. W charakterystyce przemiany martenzytycznej Autorka, jako jedną z cech wymienia stabilizację termiczną opisaną poprzez wstrzymanie zarodkowania, czy rozwoju płytek już istniejących, w wyniku przetrzymywania stopu w odpowiedniej temperaturze. Czy stabilizacja przemiany to nie utrzymywanie tych samych temperatur charakterystycznych przemiany w przypadku jej cyklicznego powtarzania?
2. W nomenklaturze nazw faz występujących w stopach wykazujących zjawiska pamięci kształtu przyjmuje się określać fazę wysokotemperaturową, jako fazę macierzystą, a nie "austenit". Austenit, jako faza jest charakterystyczny dla stopów żelaza i stanowi bezpośrednie przeniesienie z języka angielskiego. Podobnie nie stosuje się nazwy "struktury kubicznej" tylko struktura regularna.
3. Opisy symboli i oznaczeń zastosowanych we wzorach 1.3 oraz 1.4 powinny być zostać przeniesienie do wykazu skrótów i oznaczeń. Niektóre z nich się dublują.



4. Czym kierowała się Autorka limitując dodatek kobaltu tylko do dwóch zawartości (5 i 10%at.)? W przypadku miedzi było to 11 składów (od 1 do 10%at).
5. Wiadomo, że szybkość obrotowa bębna chłodzącego ma istotny wpływ na kształtowanie struktury stopu. Co było przesłanką do zastosowania tylko jednej szybkości - 20m/s?
6. Podstawową jednostką do określenia wartości napięcia jest volt - skąd zastosowanie jednostki keV w kontekście napięcia przyspieszającego? (str. 44).
7. Jaka była orientacja kierunku pola magnetycznego w stosunku do kształtów próbki? Fakt ten ma istotne znaczenie w przypadku cienkich taśm.
8. Metoda dyfrakcji rentgenowskiej daje możliwość wyznaczenia parametrów komórki elementarnej z dokładnością  $10^{-4}$  Å. Co było powodem ograniczenia wartości tych parametrów jedynie do  $10^{-2}$  przy rozpatrywaniu wpływu zawartości kobaltu na parametr sieci?
9. Na podstawie, jakiego wyniku badań Autorka opisuje strukturę fazy macierzystej jak  $L_{21}$ . Na przedstawionych w pracy dyfraktogramach występują jedynie linie podstawowe o wskaźnikach parzystych charakterystycznych przede wszystkim dla struktury typu B2. Na dyfraktogramach brak jest linii pochodzących od nadstruktury typu  $L_{21}$ .
10. Udział fazy  $\gamma$  w stopie oszacowano na podstawie analizy obrazów SEM. Na jakim obszarze dokonano analizy? Czy był on reprezentatywny dla całej próbki?
11. Dla stopu  $Ni_{55}Mn_{25}Ga_{20}$  dodatek miedzi powyżej 8%at. powoduje obniżenie temperatury  $M_s$  o 15K. Autorka tłumaczy ten fakt pojawieniem się naprężeń wewnętrznych powodowanych obecnością wydzieleni fazy  $\gamma$ . Czy tylko taka może być przyczyna? Czy też lokalna zmiana składu chemicznego osnowy w obszarach przy wydzieleniach może mieć wpływ na zmianę temperatur przemiany?
12. Autorka deklaruje (str. 75), że "Jedną z zalet taśm powstałych podczas szybkiej krystalizacji na metalowym bębnie miedzianym jest wysoka jednorodność chemiczna." Czy chodzi tu o skład chemiczny? Jeżeli tak to, na jakiej podstawie tak się dzieje? Autorka nie zamieściła wyników badań składu chemicznego taśm ani w stanie wyjściowym ani po wygrzaniu.
13. Na rys. 44 Autorka znaczy dwa piki na krzywej pierwszego cyklu grzania. Czy nie jest to jeden pik z minimum w temperaturze około 1000K? Efekt ten powtarza się przy drugim cyklu grzania z ewidentnym przesunięciem w stronę temperatur wyższych. Czy powodem takiego stanu nie jest przemiana porządek-nieporządek?
14. Zgodnie z deklaracją Autorki Przyczyną trwałego odkształcenia próbek stopu odlanego w postaci taśm, podczas próby zginania, jest odkształcenie plastyczne. Czy stan taki nie mógłby być wywołany reorientacją płytek martensytu pod wpływem działającej siły?
15. Wnioski są bardzo rozbudowane i w większości stanowią powtórzenie podsumowań dokonywanych przez Autorkę w końcowych częściach rozdziałów/podrozdziałów. Moim zdaniem większą wartość miałyby skonstrastowanie wpływu dodatków stopowych na właściwości badanych stopów.



### **Wniosek końcowy**

Podsumowując stwierdzam, że praca wnosi istotne elementy nowości do dyscypliny inżynieria materiałowa, w zakresie poznania właściwości wieloskładnikowych stopów na osnowie Ni-Mn-Ga modyfikowanych zmianą składu chemicznego, sposobami wytwarzania oraz prowadzeniem dodatkowych obróbek cieplnych. Praca zawiera cenny materiał badawczy uzyskany przez Autorkę w wyniku przeprowadzonych szczegółowych badań własnych. Fakt ten świadczy o bardzo dobrej znajomości stanu wiedzy w tym zakresie.

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

W mojej opinii przedstawiona do recenzji praca Pani mgr inż. Agnieszki Brzozy-Kos pt.: *"Struktura oraz właściwości magneto-mechaniczne stopów Heuslera Ni-Mn-Ga (Co,Cu) po szybkiej krystalizacji"* spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

