

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Lewandowska
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Moniki Czerny

pt.

The effect of crystallographic orientation of matrix and precipitation hardening on the superelastic strain in Fe-based shape memory alloys

wykonanej pod opieką naukową dr hab. inż. Roberta Chulista (promotor) i dr inż. Anny Wójcik (promotor pomocniczy)

Uwagi ogólne o tematyce rozprawy

W recenzowanej rozprawie podjęto tematykę stopów z pamięcią kształtu. Jest to nowoczesna grupa tzw. materiałów inteligentnych o szerokim spektrum zastosowań praktycznych. Najlepiej poznanymi z tej grupy materiałów są stopy NiTi, w których efekt pamięci kształtu odkryto w latach 60-tych XX wieku. Wadą tych stopów jest ich wysoki koszt oraz trudności w ich kształtowaniu metodami przeróbki plastycznej. Znacznie tańszą alternatywą są stopy na bazie żelaza, które charakteryzują się znacznie większą podatnością na odkształcenia plastyczne oraz dwukrotnie większym odkształceniem pseudosprężystym. I właśnie stopami z pamięcią kształtu na bazie żelaza postanowiła zająć się mgr inż. Monika Czerny. W stopach na bazie żelaza problemem jest niepełna odwracalność przemiany martenzytycznej, która determinuje zjawisko pseudosprężystości i pamięci kształtu.

W tym kontekście doktorantka postawiła tezę, że odpowiednie ukształtowanie mikrostruktury (a konkretnie wielkości i składu chemicznego wydzielen) oraz odpowiednia orientacja krystalograficzna monokrystalicznych stopów pozwala na optymalizację wielkości odkształcenia pseudosprężystego i stopnia stabilizacji martenzytu. Niewątpliwą nowością i wkładem w rozwój inżynierii materiałowej prowadzonych prac jest usystematyzowanie wpływu warunków obróbki cieplnej na zmiany mikrostruktury badanych stopów i powiązanie ich z właściwościami pseudosprężystymi. Ciekawym wątkiem wydaje się także wpływ orientacji krystalograficznej, ale nie został on rozwinięty w recenzowanej rozprawie.

Badania prowadzono na dwóch monokryształach FeNiCoAlTa z dodatkiem boru lub bez. Jako cele szczegółowe badań wskazano: (1) wyjaśnienie wpływu dodatku boru na wielkość i udział objętościowy wydzielen γ' , (2) analizę zjawiska stabilizacji martenzytu i (3)

wskazanie zakresu temperatury pozwalającej na uzyskanie najlepszych właściwości mechanicznych. W tym ostatnim celu nie do końca wiadomo, o jaką temperaturę chodzi (odkształcania, obróbki cieplnej czy może jakąś inną). Tym niemniej tak sformułowaną tezę i cele pracy uważam za ciekawe pod względem naukowym i aktualne w kontekście obecnie prowadzonych badań w światowych ośrodkach.

Najważniejsze wyniki i ocena merytoryczna pracy

Pracę rozpoczyna około 10-cio stronicowe wprowadzenie, będące de facto przeglądem piśmiennictwa w zakresie materiałów, w których występuje efekt pamięci kształtu, w tym stopów na osnowie żelaza, omówiona została przemiana martenzytyczna i związany z nią proces bliźniakowania, efekt pamięci kształtu i związane z nim zjawiska, a także proces umocnienia wydzieleniowego. Rozdział ten kończy sformułowanie tezy i celu pracy. Nie jestem przekonana, że dobrym zabiegiem było przedstawienie dotychczasowych badań w zakresie badanych stopów FeNiCoAlTa po przedstawieniu tezy i celów pracy, bo tak naprawdę spadają one trochę 'z nieba' i nie mają żadnego podparcia w prezentowanym wcześniej stanie wiedzy. W tej części pracy doktorantka bardzo dobrze opisuje, co wiadomo w tematyce rozprawy, jednak zupełnie pomija brakujące elementy układanki, niejednoznaczne wyniki innych autorów, co dałoby dobrą podstawę do postawienia tezy i sformułowania celów. Trochę wyjaśnia się w kolejnym punkcie zatytułowanym 'state of the art', ale generalnie brakuje mi tutaj uwypuklenia, co jeszcze nie jest dobrze poznane i jakie zagadnienia (i dlaczego) zamierza podjąć w części eksperymentalnej. Generalnie sam dobór zagadnień uważam za adekwatny do postawionego w pracy problemu badawczego. Bazuje on na aktualnych źródłach literaturowych, w zdecydowanej większości publikacjach z uznanych czasopism. Doktorantka udowodniła w nim swoje dobre rozeznanie w tematyce doktoratu.

W części eksperymentalnej wytworzono metodą Bridgema 2 monokryształy FeNiCoAlTa z dodatkiem boru (0,05%) lub bez. Z otrzymanych próbek wycięto prostopadłościennie próbki o orientacji [100](001). Następnie próbki poddano różnym wariantom obróbki cieplnej przesycania i starzenia (jednoetapowe w dwóch różnych temperaturach i dwuetapowe). Do charakterystyki materiałów wykorzystano skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, dyfrakcję rentgenowską (z wykorzystaniem wysokoenergetycznego promieniowania synchrotronowego). Wykonano także badania podatności magnetycznej w celu wyznaczenia charakterystycznych temperatur przemiany martenzytycznej oraz próbę jednoosiowego ściskania w celu scharakteryzowania właściwości pseudosprężystych. Taki zakres badań uważam za adekwatny z punktu widzenia postawionego celu badawczego oraz spełniający wymagania stawiane rozprawom doktorskim w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Dziwi tylko fakt, że do badań użyto monokryształów o jednej orientacji w kontekście tytułu pracy. Choć potem niespodziewanie dowiadujemy się, że próbki były ściskane również wzdłuż innych kierunków. Nie jest jednak jasne, jakie wymiary miały próbki do ściskania.

Bardzo wysoko oceniam część pracy poświęconą charakterystyce mikrostruktury stopów w stanie wyjściowym i po obróbce cieplnej. Uzyskane wyniki pozwoliły ustalić, że monokryształy już w stanie wyjściowym mają budowę dwufazową (drobne koherentne wydzielenia fazy γ' w osnowie austenitu), które rozrastają się wraz z czasem starzenia. Dla każdego wariantu starzenia wyznaczono zmiany rozmiarów cząstek i ich udziału objętościowego, a także występowanie przemian fazowych. Dla dłuższych czasów starzenia pojawiają się bowiem wydzielenia fazy β . Stwierdzono, że dodatek boru znacznie spowalnia rozrost wydzielań, a w przypadku starzenia dwuetapowego całkowicie hamuje wydzielenie niekorzystnej fazy β (osiągnięty cel #1). Należy podkreślić, że charakterystyka mikrostruktury (zwłaszcza ta ilościowa) wymagała sporych umiejętności eksperymentalnych, bowiem obserwowane obiekty (o wielkości kilku nanometrów) nie były łatwe do obrazowania.

Te szczegółowe badania mikrostruktury w połączeniu z wynikami prób ściskania pozwoliły wykazać, że bardzo duże odwracalne odkształcenie pseudosprężyste (15% w próbie ściskania) jest związane z obecnością bardzo małych wydzielań (o wielkości mniejszej niż 5 nm). Dla kryształów z dodatkiem boru istotny okazał się także udział objętościowy cząstek. Większe wydzielenia stabilizowały strukturę martenzytu. Wykazano także korzystny wpływ dwuetapowego starzenia na odkształcenie pseudosprężyste i zmniejszenie stabilizacji martenzytu (osiągnięty cel #2).

Część dotycząca badań mechanicznych, w początkowej części, jest najslabiej opisana. U czytelnika pojawia się wiele wątpliwości. O wymiarach próbek już wspomniałam. W metodyce pojawia się stwierdzenie, że próbki o 3 różnych orientacjach były ściskane w różnych temperaturach – jakich? W części eksperymentalnej są krzywe ściskania dla tych orientacji w temperaturze pokojowej, kolejne badania były wykonywane tylko dla orientacji [100] w temperaturze ciekłego azotu – dlaczego? Na Rys. 52 mamy punkty pomiarowe dla 4 temperatur, dlaczego wybrano 77K i dlaczego orientację [100]? Jak wyznaczono 'onset stress' na tym rysunku? I jaki jest cel eksponowania różowego paska dla temperatur poniżej 0K? Czy wyznaczone 'okno temperaturowe' (na podstawie danych z Rys. 52) odnosi się do obydwu stopów i wszystkich orientacji czy tylko do konkretnych?

Odnosząc się do tezy pracy, uważam, że w pełni udowodniono wpływ mikrostruktury na odkształcenie pseudosprężyste i stabilizację martenzytu, natomiast wątek dotyczący wpływu orientacji został w pracy mocno ograniczony. Doktorantka prawdopodobnie ma wyniki dotyczące tego wątku tylko nie zaprezentowała ich w pracy. Czy efekt pseudosprężystości występował tylko dla jednej orientacji, a jeśli tak to dlaczego?

Uwagi redakcyjne

Recenzowana rozprawa ma układ typowy dla artykułów naukowych z rozbudowanym wprowadzeniem obejmującym stan zagadnienia, i kolejnymi rozdziałami poświęconymi badanym materiałom i metodyce badań, wynikiom badań wraz z dyskusją oraz wnioskiem. Nie spodobał mi się zabieg powrotu do stanu zagadnienia po tezie i celu pracy, o czym

pisalam wcześniej. Praca jest napisana generalnie poprawnym językiem i czyta się ją dobrze, ale ma lepsze i gorsze fragmenty. Wydaje mi się, że te gorsze wynikają z tego, że dla doktorantki pewne rzeczy są oczywiste, a dla czytelnika już być nie muszą. Tak stało się w przypadku wątku z badaniami mechanicznymi, gdzie z mojej strony pojawiło sporo pytań. Zwracam także uwagę, że gdy wprowadzamy w teście skrót, to należy je rozwinąć przy pierwszym użyciu. Dotyczy to w szczególności oznaczeń stopów NCAT i NCATB. Oznaczenia te (nie licząc streszczenia) pojawiają się w tezie pracy i czytelnik nie bardzo wie, o co chodzi (jeśli nie przeczytał streszczenia. W streszczeniach z kolei nie powinno używać się skrótów.

Praca jest generalnie dopracowana pod względem edycyjnym (formatowanie jest spójne, a całość przejrzysta i czytelna), na pochwałę zasługuje materiał ilustracyjny w postaci zdjęć mikroskopowych (już chwaliłam ten aspekt pracy), które są bardzo dobrej jakości, a wykresy czytelne. Muszę tylko zauważyć, że Rys. 12 obrazujący plan badań nie do końca oddaje rzeczywistość – wynika z niego, że próbki starzone dwuetapowe nie były dalej charakteryzowane, co prawdą nie jest (ale to drobiazg).

Opinia końcowa

Podsumowując tę opinię, chciałabym stwierdzić, że pomimo swoich uwag, które mają charakter dyskusji naukowej, uważam recenzowaną pracę za wartościową pod względem naukowym, podejmującą współczesne problemy badawcze. Doktorantka przedstawiła problem badawczy i w oryginalny sposób go rozwiązała. Wykazała się ponadto dobrą znajomością tematyki rozprawy, umiejętnością planowania i prowadzenia badań oraz interpretacji wyników. Opanowała także wiele metod badawczych materiałów. Z pełnym przekonaniem mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska pt. **„The effect of crystallographic orientation of matrix and precipitation hardening on the superelastic strain in Fe-based shape memory alloys”** spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim, a mgr inż. Monika Czerny zasługuje na stopień doktora nauk technicznych. Wnoszę więc o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Warszawa, 17 maja 2021

