



Kraków, dn. 30.08.2013

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Reclik,  
pt. Wpływ wydzielenia fazy  $\gamma$  na strukturę i właściwości ferromagnetycznych stopów z  
pamięcią kształtu.

Praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Reclik dotyczy wielowątkowych badań stopów z układu Ni-Co-Mn-In o strukturze stopów Heuslera, które podlegają zarówno przemianie strukturalnej jak i magnetycznej. Zmiana temperatury lub przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do szeregu interesujących zjawisk fizycznych zachodzących w tych stopach (odkształcenie sprężyste, zmiana namagnesowania, zmiana entropii magnetycznej i strukturalnej, itp.), co z kolei determinuje ich unikalne właściwości, takie jak magnetyczny efekt pamięci kształtu i efekt magnetokaloryczny, lokując je w grupie tzw. materiałów inteligentnych. W chwili obecnej stopy tego typu są przedmiotem badań w szeregu jednostkach naukowych, ze względu na możliwość ich zastosowań w zaawansowanych urządzeniach, a w szczególności proekologicznych typu lodówka magnetyczna. Dlatego też wybór tematyki rozprawy jest trafny i wpisuje się w nowoczesny nurt badań w inżynierii materiałowej.

Magnetyczna pamięć kształtu związana z przemianą martenzytyczną jest wynikiem zarówno przegrupowania granic bliźniaczych w martenzytycie o odpowiedniej strukturze krystalicznej, jak również wywołana przemianą strukturalną w wyniku przyłożonego pola magnetycznego. Największe wartości odkształcenia sprężystego, dochodzące do 10%, występują zazwyczaj w monokryształach o odpowiedniej orientacji z łatwą i trudną osią magnetyzacji spójnymi z kierunkami krystalograficznymi struktury Heuslera, w szczególności dotyczy to stopów z układu Ni-Mn-Ga. Ze względu na duże koszty i trudności technologiczne w hodowli monokryształów, ich kruchość spowodowana małą liczbą dostępnych systemów poślizgu, jak również duży koszt pierwiastków stopowych (w szczególności Ga) poszukuje

się odmian tych stopów w postaci polikrystalicznej i o innym składzie chemicznym. Przykładem są stopy z układu Ni-Co-Mn-In, w których kontrolując odpowiednio skład chemiczny i obróbkę cieplną można uzyskać zarówno zadawalające wielkości odkształcenia sprężystego, wysoką zmianę entropii strukturalnej i magnetycznej determinującą efekt magneto-kaloryczny, jak również odpowiedni zakres temperatur przemian strukturalnej i magnetycznej. Dodatkowo, istotną ich cechą jest możliwość występowania fazy  $\gamma$  po odpowiedniej obróbce cieplnej poprawiającej ich plastyczność. Cztery stopy z układu Ni-Co-Mn-In ze zmiennym stężeniem elektronowym wywołanym zmianą ich składu chemicznego stanowią przedmiot badań rozprawy, dla której doktorantka sformułowała trafną tezę, że „obecność wydzieleni fazy  $\gamma$  w ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In pozwala kontrolować właściwości funkcjonalne oraz wpływa korzystnie na właściwości mechaniczne stopu.

Dla udowodnienia tej tezy prawidłowo został wyznaczony główny cel pracy, a dla zrealizowania go nakreślono odpowiednie zadania badawcze.

Przedstawiona rozprawa posiada układ klasyczny z wydzielonym wstępem, przeglądem literatury, tezą i celem pracy, charakterystyką materiału i zastosowanych metod badawczych, wynikami badań i ich dyskusją, wnioskami oraz spisem literatury, co nadaje pracy przejrzystości. Dodatkowo, Autorka zamieściła spis oznaczeń i skrótów, streszczenie w języku polskim i angielskim, oraz załączniki w postaci spisu rysunków i tabel oraz dorobek naukowy doktorantki, co dodatkowo ułatwia studiowanie pracy. Stronę redakcyjną pracy oceniam wysoko, jednakże Autorka nie ustrzegła się tutaj pewnych niedociągnięć. Już w spisie treści numeracja poszczególnych rozdziałów jest nieprawidłowa, co w konsekwencji utrudnia czytanie pracy. W spisie oznaczeń i skrótów, w rozdziale symbole i skróty, opis poszczególnych pozycji wydaje się bardzo lakoniczny, czasami błędny np. MSMA jako magnetyczne stopy z pamięcią kształtu. W szczególności przy używaniu skrótu dotyczącego magnetycznych stopów z pamięcią kształtu Autorka powinna zdecydować się na używanie jednego skrótu. W przypadku  $\Delta S$  należało dodać, czy zmiany entropii dotyczą przemiany strukturalnej czy magnetycznej, czy też obydwu.

Oceniając pracę od strony merytorycznej, należy stwierdzić, że zarówno zaplanowane eksperymenty, dobór technik badawczych, interpretacja wyników i ich dyskusja są wykonane prawidłowo. Począwszy od przeglądu literatury, Autorka w krótki i przejrzysty sposób przedstawiła skomplikowane zagadnienia związane z efektem pamięci kształtu, w szczególności indukowanego poprzez przyłożenie pola magnetycznego. Cennym

kompendium wiedzy są rozdziały dotyczące rodzajów ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu podzielone na trzy grupy: na bazie niklu, kobaltu i żelaza. Autorka posiłkując się cytowaną literaturą (99 pozycji autorów krajowych i zagranicznych), w wyczerpujący sposób przedstawiła zagadnienia związane z wpływem składu chemicznego na przemianę martenzytyczną i magnetyczną, wytwarzaniem, mikrostrukturą i właściwościami powyższych stopów, w logiczny sposób dochodząc do tezy pracy przedstawionej powyżej.

W części pracy związanej z wynikami badań i ich dyskusją Autorka przedstawiła zestaw wyników uzyskanych uzupełniającymi się technikami badawczymi dla czterech stopów w stanie odlanym i po dwóch etapach obróbki cieplnej. Dobór składów stopów został przeprowadzony na podstawie zależności zmiany temperatury początku przemiany martenzytycznej  $M_s$  w funkcji stężenia elektronowego, która jest zależnością liniową (Rys. 19). Wydaje się, że różnice stosunku  $e/a$  o wielkość równą 0.02 dla stopów A, B i C (Tabela 3) są relatywnie niewielkie, tym bardziej, że wyliczanie tego stosunku w przeprowadzonych eksperymentach opiera się na pomiarach metodą EDS, dla której ogólnie przyjmuje się, że minimalne stężenie pierwiastka podlegającego detekcji wynosi około 0.1 % at. Rodzi się więc pytanie, czy zdaniem doktorantki jest to wystarczające dla zapewnienia spójności pomiarowej? W Tabeli 7 str. 58 widoczne jest, że przy obniżeniu  $e/a$  o 0.02 następuje spadek  $M_s$  w stopach C, B i A o około 20K, podczas gdy dla stopu dwufazowego D o  $e/a$  osnowy równym 7.91 brak jest przemiany, chociaż różnica w stężeniu  $e/a$  również wynosi 0.02 w stosunku do stopu A i należałoby spodziewać się przemiany w okolicy 290K. Proszę o komentarz co może być tego przyczyną? Obliczenia stosunku  $e/a$  Autorka przeprowadziła dla stopów jedno i dwufazowych, zarówno dla osnowy, która podlega przemianie martenzytycznej, jak i dla wydzieleni fazy  $\gamma$ . Jaki był powód przedstawiania tych wielkości dla fazy  $\gamma$ ? Niezależnie od składu stopu i przeprowadzonej obróbki cieplnej w wyniku przemiany martenzytycznej powstał martenzyt modulowany typu 14M. Struktura krystaliczna tego martenzytu została potwierdzona wyczerpującymi badaniami z wykorzystaniem dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Metodą Rietvelda Autorka policzyła parametry sieciowe wszystkich fazy występujących w badanych stopach, w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej, co uznaję za duże osiągnięcie. Temperaturowy zakres przemiany martenzytycznej w badanych stopach Autorka określiła przy wykorzystaniu wagi magnetycznej z położenia punktu przegięcia krzywej namagnesowania w funkcji temperatury  $M(T)$ . Szkoda, że rejestracja danych (krzywych) nie następowała do chwili namagnesowania nasycenia i nie przeprowadzono pomiarów odwrotnych (podczas

nagrzewania), w celu udokumentowania drugiego rodzaju charakteru przemiany magnetycznej (bez histerezy). Rozdziały dotyczące wpływu wydzieleni fazy  $\gamma$  na właściwości wytrzymałościowe oraz na twardość i właściwości sprężyste nie budzą zastrzeżeń i przedstawiają interesujący materiał badawczy rzadko prezentowany w literaturze dla tego typu stopów, jak również potwierdzający założoną tezę. Dyskusja wyników została przeprowadzona prawidłowo, a wnioski są adekwatne do uzyskanych wyników.

Oprócz zastrzeżeń typu ogólnego przedstawionych w tekście powyżej, przedstawiam kilka uwag szczegółowych:

1. Stwierdzenie na str. 21 akapit 1 „*Ponadto, taśmy, w porównaniu do litego odlewane materiału, charakteryzują się wyższymi wartościami temperatur przemiany martenzytycznej*” jest moim zdaniem kontrowersyjne biorąc pod uwagę wyniki prezentowane w szeregu publikacjach. Proszę o komentarz, co jest tego przyczyną?
2. Rys. 14 przedstawia szereg układów równowagi, które nie są praktycznie wykorzystane w dalszej części pracy, jaki był sens ich zamieszczania?
3. Stwierdzenie na str. 39 akapit 4 „*Metody szybkiego chłodzenia z cieczy to procesy, dzięki którym uzyskuje się produkt o wymiarach i kształcie zbliżonym do wyroby finalnego*”, czy na pewno, w aspekcie tego, co pisze doktorantka w dalszej części akapitu?
4. W stwierdzeniu na str. 40 akapit 2, „*Brak jest natomiast informacji dotyczących FSMA z układu Ni-Mn-X (gdzie:  $X=In, In + Co$ ) [7-8, 91]*”, Autorka sama sobie zaprzecza podając trzy pozycje literaturowe.
5. Analizując dyfraktogramy rentgenowskie można zauważyć, że indeksowanie pików od tych samych płaszczyzn krystalograficznych martenzytu modulowanego 14M różni się w zależności od obróbki cieplnej. Poza tym indeksowanie to jest odmienne od prezentowanego w dostępnej literaturze, które w szeregu pracach jest spójne. Proszę o krótki komentarz na ten temat?
6. Na dyfrakcji elektronowej eksperymentalnej przedstawionej na Rys. 27b widocznych jest pięć rozmytych refleksów satelitarnych, podczas gdy na obrazie symulowanym sześć. Autorka w tekście na stronie 54 pisze, że *elektronogram symulowany jest zgodny z elektronogramem eksperymentalnym*. Proszę o komentarz, skąd wynikają różnice?
7. Zastanawia wielkość parametru sieci fazy macierzystej  $a = 12.02 \text{ \AA}$ . W dostępnej literaturze struktura  $L2_1$  posiada parametr sieci oscylujący w okolicy  $6 \text{ \AA}$ , w zależności od jej składu chemicznego. Co jest powodem takiej wielkości przedstawionej przez Autorkę?

Wszystkie przedstawione uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na pozytywną ocenę merytoryczną pracy. Liczba cennych informacji literaturowych i wyników własnych oraz sposób ich przedstawienia potwierdza, że Autorka dogłębnie przestudiowała literaturę i swobodnie porusza się w tematyce stopów z magnetyczną pamięcią kształtu.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pani mgr inż. Katarzyna Reclik otrzymała wartościowe wyniki dotyczące skomplikowanych zjawisk zachodzących w stopach z magnetyczną pamięcią kształtu. Wykazała się umiejętnością prawidłowego zaprojektowania eksperymentów, interpretacji uzyskanych wyników oraz wyciągnięcia odpowiednich wniosków. Szczególnie interesujące są wyniki dotyczące opisu struktury krystalicznej fazy macierzystej i martenzytu z wyliczeniem parametrów sieci po różnych etapach obróbki cieplnej, oraz określenie wpływu zakresu udziału ilościowego fazy  $\gamma$  na przemiany fazowe oraz właściwości mechaniczne w stopach Ni-Co-Mn-In.

W związku z powyższym w stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pani mag inż. Katarzyny Reclik do publicznej obrony przed Radą Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz