



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE  
AGH UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY

Dr hab. inż. Piotr Bała, prof. AGH

Kraków, dn. 15.08.2022

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej  
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
Al. A. Mickiewicza 30  
30-059 Kraków

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Edyty Matyji**

pt. „**Struktura i właściwości magnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In  
wytwarzanych w technologii metalurgii proszków oraz topienia łukowego**”

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego, w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu z dnia 28 czerwca 2022 roku (pismo z dnia 04 lipca 2022 roku)

### **1. Ogólna charakterystyka pracy**

Praca doktorska Pani mgr inż. Edyty Matyji, napisana pod kierownictwem dra hab. inż. Grzegorza Dercza, prof. UŚ i dra Krystiana Prusika, dotyczy badań nad magnetycznymi stopami z pamięcią kształtu, a w szczególności nad technologią ich wytwarzania. Praca ma układ klasyczny i składa się z 2 zasadniczych części (przeglądu literatury oraz części badawczej). Praca liczy 208 stron, składa się z 8 rozdziałów, obszernego załącznika oraz spisu literatury. Zawiera 92 rysunki i 16 tabel oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. W przeglądzie literaturowym Autorka bardzo dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia stopów z pamięcią

kształtu opisując między innymi stopy z magnetyczną pamięcią kształtu, problematykę ich składu chemicznego i technologii wytwarzania oraz właściwości mechaniczne. Część ta, choć niewątpliwie bardzo obszerna, jest bardzo dobrze opracowana. Już po samym jej przeczytaniu widać, iż Doktorantka posiada obszerną wiedzę ww. zakresie. Po przeglądzie literaturowym Autorka przedstawiła tezę oraz materiał i zakres badań. Następnie wyniki badań wraz z ich dyskusją. Autorka przedstawiła badania nad strukturą, mikrostrukturą i właściwościami stopów Ni-Co-Mn-In otrzymywanych w technologii metalurgii proszków oraz topienia łukowego i badania kinetyki krystalizacji proszków Ni-Co-Mn-In wytworzonych techniką mechanicznej syntezy. Uznanie recenzenta budzi ilość zaprezentowanych systematycznych wyników badań i obszerne podsumowanie każdego z rozdziałów, w którym zawarto najważniejsze wyniki i ich krótką syntezę. Całość wyników Autorka podsumowała w rozdziale następnym. Synteza tak dużej ilości wyników wymagała od Autorki obszernej wiedzy i doświadczenia ww. obszarze. Druga część rozprawy kończy się rozdziałem „Wnioski”, w którym zawarto 3 wnioski ogólne i 6 wniosków szczegółowych. W załączniku 1 zamieszczono rozdział dotyczący badań proszków wytworzonych ze stopu Ni-Co-Mn-In techniką wysokoenergetycznego mielenia. Na końcu rozprawy zamieszczony jest spis literatury. Autorka odnosi się do 187 pozycji literaturowych. Odwołania obejmują głównie specjalistyczne czasopisma naukowe (wszystkie artykuły w języku angielskim, w tym większość z ostatnich 10 lat) oraz podręczniki w temacie stopów z pamięcią kształtu lub metaloznawstwa stopów. Praca napisana jest poprawnym językiem technicznym z bardzo dobrze opracowanymi rysunkami oraz wysoką jakością badań mikro i nanostrukturalnych.

## **2. Ocena doboru tematyki i zakresu pracy**

Rosnące wymagania ekonomiczne, a w ostatnim okresie również ekologiczne, wymuszają nieustanny postęp technologiczny w zakresie poszukiwania nowych stopów i technologii ich wytwarzania. Jedną z intensywnie rozwijanych grup są stopy z pamięcią kształtu, w tym w szczególności stopy z magnetyczną pamięcią kształtu oparte na fazach Heuslera  $Ni_2MnZ$  ( $Z = Ga, Sn, Sb, In$ ). W ostatnich latach są one przedmiotem badań wielu grup badawczych na całym świecie. Ze względu na występowanie w nich przemiany martenzytycznej indukowanej polem magnetycznym mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach chłodzących lub jako elementy aktuatorów magnetyczno-mechanicznych. Głównym nierozwiązanym problemem ww. stopów jest ich kruchość i niskie właściwości mechaniczne. Prowadzone są m in. prace

nad modyfikacją ich składu chemicznego, przez dodatki stopowe i technologii ich wytwarzania. Dlatego uważam, że problematyka naukowa podjęta w opiniowanej rozprawie doktorskiej Pani Edyty Matyji jest aktualna, a patrząc z punktu widzenia technologii wytwarzania bardzo istotna.

W oparciu o studia literaturowe i wyniki własnych badań doświadczalnych sformułowano tezę pracy: „Poprzez zastosowanie metod metalurgii proszków oraz w połączeniu z topieniem łukowym, możliwe jest wytworzenie stopu Ni-Co-Mn-In o rozdrobnionym ziarnie, zawierającego cząstki fazy  $\gamma$  na granicach ziaren”. Na pierwszy rzut oka teza ta wydaje się trochę oczywista, lecz w rzeczywistości taka nie jest. Złożoność zagadnień występujących w stopach Ni-Co-Mn-In i technologii metalurgii proszków, powoduje duże problemy w interpretacji osiągniętych rezultatów. Warto podkreślić, że praca ma zarówno charakter badań podstawowych jak i stosowanych.

### **3. Opis metodyki badawczej**

Do zweryfikowania postawionej tezy badawczej Autorka użyła proszków czystych metali Ni, Co, Mn, In oraz stop referencyjny wytworzony standardową techniką topienia łukowego. Proszki poddano mechanicznej syntezie stosując różny czas mielenia. Następnie z uzyskanych proszków wytworzono stopy drogą metalurgii proszków i topienia łukowego. Materiały w postaci proszków oraz litej scharakteryzowano przy użyciu różnych technik badawczych, głównie pod kątem ich składu fazowego, jednorodności składu chemicznego, przemian fazowych i właściwości mechanicznych. Użyto rentgenowskiej analizy fazowej, mikroskopii elektronowej transmisyjnej oraz skaningowej połączonej ze spektroskopią rozkładu energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) i dyfrakcją elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD), skaningowej kalorymetrii różnicowej, pomiarów mikrotwardości metodą Vickersa, nanoindentacji oraz wykonano statyczną próbę ściskania. Zdaniem recenzenta zestaw użytych technik, w odniesieniu do założonego celu pracy, dobrano poprawnie, używając ww. technik w sposób komplementarny.

### **4. Ocena merytoryczna pracy**

Oceniając pracę od strony merytorycznej, należy stwierdzić, że zarówno zaplanowane eksperymenty oraz interpretacja wyników wykonane są poprawnie i jako całość stanowią bardzo dobre opracowanie. Praca napisana jest w sposób przemyślany, począwszy od

przeglądu literatury, w którym Autorka bardzo dobrze wprowadziła w zagadnienia stopów z pamięcią kształtu przez metodologię, gdzie w sposób prosty i przejrzysty wyjaśniła co, jak i w jakim celu wykonano, po opis wyników badań własnych i analizę wyników, na podstawie których wykazała, że poprzez zastosowanie metod metalurgii proszków oraz w połączeniu z topieniem łukowym, możliwe jest wytworzenie stopu Ni-Co-Mn-In o rozdrobnionym ziarnie, zawierającego cząstki fazy  $\gamma$  na granicach ziaren, który posiada zdecydowanie lepsze właściwości mechaniczne od stopów wykonanych konwencjonalnie techniką topienia łukowego, wykazując jednoznacznie, że potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe. Rozprawę doktorską Pani mgr inż. Edyty Matyji oceniam bardzo dobrze. Za największe osiągnięcie Autorki uważam wskazanie kluczowych czynników technologicznych (tj. skład chemiczny, czas mielenia podczas mechanicznej syntezy, wpływ wielkości cząstek, dobór odpowiedniej techniki finalnej syntezy proszków) wpływających na końcowe właściwości stopu Ni-Co-Mn-In. Jest to komplementarne i oryginalne opracowanie problemu naukowego, które poszerza wiedzę w zakresie wytwarzania, ale również charakterystyki, stopów Ni-Co-Mn-In.

Każda praca, w tym w szczególności tak obszerna jak ta opiniowana, zawiera pewne niedociągnięcia. Podczas jej uważnej lektury nasuwają się pewne spostrzeżenia natury polemicznej i krytycznej oraz uwagi szczegółowe (natury edycyjnej oraz inne drobne uwagi), które wyrażam poniżej:

#### **Uwagi ogólne i dyskusyjne:**

1. Niewątpliwie mechaniczna synteza połączona z następnym przetapianiem łukowym powoduje uzyskanie rozdrobnienia mikrostruktury badanego stopu. Pewien niedosyt budzi fakt, iż nie pokuszono się o wskazanie, co jest tego powodem. Szkoda, że w pracy nie odniesiono się do temperatur topnienia pierwiastków stopowych oraz temperatury topnienia gotowego proszku stopowego.
2. Szkoda, że proszek uzyskany z litego stopu, którego wyniki zamieszczono w załączniku 1 do rozprawy nie przetopiono w piecu łukowym i nie scharakteryzowano mikrostruktury. Rozdział ten jest bardzo cenny, niemniej jednak w opinii recenzenta jest niedokończony.
3. Na stronie 43 w odniesieniu do monokryształu Autorka pisze o problemie powtarzalnej mikrostruktury. Co Autorka miała na myśli?

4. W niemal całej rozprawie używane jest pojęcie przesycaenia do wody. W mojej opinii przesyca się w wodzie, a nie do wody.
5. Podczas preparatyki do badań materiał był inkludowany w żywicy przewodzącej, które prowadzi się najczęściej w temperaturze około 180°C. Jeśli tak było, to mam wątpliwość czy nie wpłynęło to na uzyskane wyniki?
6. Uważam, że w metodyce badawczej w opisie analizy EDS i EBSD brakuje bardziej szczegółowych informacji.
7. Na czym polegała i w jaki sposób była wykonana weryfikacja obrazów podczas analizy przy użyciu oprogramowania Image J? Na stronie 85 znajduje się stwierdzenie „... przetworzone obrazy były sprawdzone pod kątem zgodności z oryginalnie uzyskanym obrazem”?
8. W opisie zjawisk zachodzący przy mechanicznej syntezy użyto niefortunnie pojęcia spawania cząstek. Spawanie polega na łączeniu materiałów przez ich nagrzanie i stopienie w miejscu łączenia z dodaniem lub bez dodania spoiwa, raczej powinno się użyć słowa łączenie cząstek.
9. Na stronie 97 rozprawy znajduje się stwierdzenie, że po 70 godzinach mechanicznej syntezy proszki nieuporządkowanego roztworu stałego NiMnCoIn są nanokrystaliczne, a ewentualne proszki Ni i/lub Mn i/lub ich roztworów są mikrometryczne? Jak to stwierdzono? Na stronie 98 przy użyciu TEM stwierdzono obecność nanometrycznego proszku NiMn.
10. Na stronie 120 rozprawy stwierdzono, że granice ziarn powyżej 5° są wysokokątowe. Dlaczego taka wartość?
11. Czy przy badaniach modułu Younga w nanoindenterze korelowano wyniki z orientacją krystalograficzną badanych faz (ziarn)?
12. Na rysunku 71 trudno wskazać fragment przełomu plastycznego dla próbki wytworzonej z proszków po mechanicznej syntezy. Czy ściskano tylko po jednej próbce z porównywanych wariantów? W podsumowaniu stwierdzono, że próbka ta pękała transkrystalicznie i nie wykazywała typowego dla materiałów kruchych międzykrystalicznego przełomu. Materiały mogą pękać transkrystalicznie krucho.

### **Uwagi edycyjne:**

1. W spisie treści znajdują się skróty. Pomimo tego, że skróty te zostały zdefiniowane w dalszej części pracy uważam, że zmniejszają one czytelność spisu.
2. W rozprawie w odniesieniu do mikrostruktury używane są struktura i mikrostruktura.
3. Na stronie 98 pomyłono odwołanie do rysunku. Jest 48e), a powinno być 48f).
4. Na stronie 109 błędnie podano odwołanie do rysunku. Jest 55c), powinno być 55b).
5. W pracy znaleziono inne nieliczne niewymienione wyżej literówki lub błędy stylistyczne, które wskazano Doktorantce.

Wszystkie przedstawione uwagi mają charakter uzupełniający i dyskusyjny oraz nie wpływają na obiór pracy. Moim zdaniem Autorka poradziła sobie z rozwiązaniem sformułowanego problemu badawczego i potwierdziła postawioną tezę.

### **5. Wniosek końcowy**

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa jest bardzo dobrze ulokowana w obecnym stanie wiedzy, została wykonana i napisana na bardzo dobrym poziomie naukowym. Stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autorka wykazała, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną w zakresie wytwarzania i charakterystyki stopów z magnetyczną pamięcią kształtu, zaplanowała i przeprowadziła obszernie badania, których wyniki zinterpretowała i opisała poprawnie, wyciągając logiczne i przydatne wnioski, czym dowiodła, że potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską mgr inż. Edyty Matyji pt.: „Struktura i właściwości magnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In wytwarzanych w technologii metalurgii proszków oraz topienia łukowego” stwierdzam, że spełnia ona wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim zawarte w stosownej ustawie oraz wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Ponadto biorąc pod uwagę jej wysoki poziom naukowy wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o jej wyróżnienie.



Dr hab. inż. Piotr Bała, prof. AGH