



Kraków, dn. 05.11.2024

Imię i nazwisko recenzenta:

dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. instytutu

Dane adresowe:

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej,

Polskiej Akademii Nauk

ul. Reymonta 25

30-059 Kraków

**Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Salwy,**

*pt. Hybrydowy kompozyt  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  wykazujący właściwości pamięci kształtu*

Promotor: **dr hab. Tomasz Goryczka, prof. UŚ**

Promotor pomocniczy: **dr Maciej Zubko, prof. UŚ**

**Podstawa opracowania**

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Salwy pod tytułem „Hybrydowy kompozyt  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  wykazujący właściwości pamięci kształtu”, została wykonana na podstawie pisma WNST/IIM/BEOI.4020.I.2020 z dnia 30.10.2024 oraz uchwały nr RN\_IIM/36/2024 Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach z dnia 29.10.2024. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie inżynieria materiałowa;

2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;

3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

### **Informacja ogólna**

Stopy z pamięcią kształtu już od kilku dekad nieustannie są przedmiotem bardzo dużego zainteresowania w badaniach naukowych. Główną tego przyczyną są ich unikalne właściwości, które czynią je niezwykle atrakcyjnymi do zastosowań w szeregu gałęziach przemysłu począwszy od automatyki, poprzez medycynę, różnego typu transport a kończąc na szeroko pojętej inżynierii lądowej (budownictwo, itp.). Można przyjąć, że początek badań stopów z pamięcią kształtu, w których przyczyną ich unikalnych właściwości jest termosprężysta odwracalna przemiana martenzytyczna nastąpił w 1963 roku kiedy to Buehler i współpracownicy podczas badania materiałów przeznaczonych na osłony termiczne odkryli stop NiTi i jego unikalne właściwości. Odkrycie tego stopu, nazwanego NiTiNOL-em (dla uhonorowania laboratorium, w którym wynaleziono ten materiał Naval Ordnance Laboratory (NOL)) zapoczątkowało silne zainteresowanie badawcze stopami z pamięcią kształtu w zakresie opracowania składu chemicznego, analizy mikrostruktury oraz nowych metod wytwarzania i obróbki cieplnej. Skutkowało to odkryciem następnych stopów na osnowie Cu, Fe, oraz struktury Heuslera oraz nowych unikalnych właściwości tych materiałów typu: efekt super sprężysty, magnetyczna pamięć kształtu, efekt magneto i barokaloryczny i inne. Równoczesny rozwój technik przetwórstwa materiałów również powodował, że nie słabło zainteresowanie badawcze stopami z pamięcią kształtu w szczególności NiTi. Przełomowymi w tym zakresie były prace związane z wytwarzaniem materiałów drogą metalurgii proszków, a w szczególności z wykorzystaniem mechanicznej syntezy (mechanicznego stopowania). Relatywnie prosta technologia (mielenie mieszaniny proszków w wysokoenergetycznych młynach kulowych) zapewniała uzyskanie materiałów proszkowych o jednorodnym składzie chemicznym, często w postaci nanokrystalicznych przesyconych roztworów stałych lub faz amorficznych. Odpowiednie metody zagęszczania takich proszków w dalszych etapach wytwarzania z wykorzystaniem procesów cieplnych pozwalały na kontrolowaną krystalizację, rozrost ziaren, a co ważne w elementach o kształtach i rozmiarach zbliżonych do produktu finalnego (brak kosztownych obróbek ubytkowych, skrawających). Właśnie technologii opartej

na metalurgii proszków z uwzględnieniem mechanicznej syntezy dotyczy recenzowana rozprawa doktorska. *Co więcej, podjęta została próba wytworzenia materiału kompozytowego hybrydowego na osnowie stopu TiNi z dodatkiem Cu, w którym występuje specyficzna, wielostopniowa przemiana martenzytyczna i odwrotna, co wpisuje ją w najnowsze trendy inżynierii materiałowej i w pełni uzasadnia podjęcie tego tematu.*

### **Ocena rozprawy doktorskiej**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska posiada układ klasyczny z wyodrębnionym wstępem, przeglądem literatury, zakresem, tezą i celami. W dalszych rozdziałach przedstawiona jest metoda wytwarzania materiału i metodyka badań, po czym następują rozdziały dotyczące wyników i ich dyskusji. W końcowej części rozprawy zamieszczone są wnioski, literatura oraz spisy rysunków i tabel. Rozprawa napisana jest poprawnym językiem i w większości zamieszczone rysunki i wykresy są czytelne i dobrej jakości. Literatura związana z rozprawą zwiera 136 pozycji, dobrana jest prawidłowo w świetle rozważanych problemów i występują zarówno prace z lat 70-tych poprzedniego stulecia jak i najnowsze autorstwa zagranicznych i polskich grup badawczych.

W części dotyczącej przeglądu literatury autor przytacza podstawowe informacje na temat stopów z pamięcią kształtu, opisując najbardziej rozpowszechniony przykład stop TiNi. Przedstawia główne efekty występujące w tych stopach tzn. jednokierunkowy i dwukierunkowy efekt pamięci kształtu oraz efekt super sprężystości oraz wiąże je z termosprężystą odwracalną przemianą martenzytyczną. Przedstawia czynniki, które determinują temperaturowy zakres tej przemiany związane ze składem chemicznym, wielkością ziarna oraz poziomem defektów strukturalnych. Dodatkowymi czynnikami są procesy wydzielenia oraz odpowiednia obróbka cieplna po procesie odkształcenia, które również silnie wpływa na zakres przemiany martenzytycznej, powodując jego poszerzenie. W dalszym etapie opisuje warunki zachodzenia przemiany wielostopniowej w stopach TiNi charakteryzującej się wydzieleniem fazy R poprzedzającą przemianę martenzytyczną. Głównymi warunkami występowania tego typu przemiany jest odpowiedni skład chemiczny stopu oraz obwiedni stan naprężeń wewnętrznych wygenerowanych w fazie macierzystej, austenicytnej, prowadzących do zniekształcenia jej sieci krystalicznej. Występowanie wielostopniowej przemiany ma duży potencjał aplikacyjny ze względu na poszerzenie zakresu temperaturowego i faktu, że każdy ze stopni przemiany austenitu do fazy R ( $B2 \rightarrow R$ ) oraz fazy R do martenzytu ( $R \rightarrow B19'$ ) ma charakter przemiany martenzytycznej i jest odwracalny,

spełniając tym samym warunek potrzebny do wystąpienia zjawiska pamięci kształtu. Następnym zagadnieniem, które porusza doktorant dotyczy wieloetapowości przemiany martenzytycznej. Wynika ona przede wszystkim z niejednorodności składu chemicznego generowanego pojawieniem się wydzieleni zarówno faz równowagowych, jak i nierównowagowych. Wydzielenia zubażają osnowę stopu w jeden ze składników prowadząc lokalnie w tych obszarach do przesunięć zakresu temperaturowego przemiany. W podrozdziale 2.2 omówiony jest wpływ dodatku trzeciego pierwiastka do dwuskładnikowych stopów NiTi w miejsce niklu. Dodanie trzeciego pierwiastka stopowego ma za zadanie zmianę takich parametrów przemiany jak: temperatury charakterystyczne przemiany, szerokość temperaturowej pętli histerezy, temperaturowy zakres przemiany, czy wprowadzenie wielostopowości w jej przebiegu. Ponadto poprzez zmianę składu chemicznego dokonuje się również modyfikacji właściwości mechanicznych czy poprawia odporność korozyjną. Większą uwagę zwraca na dodatek miedzi, która dodawana w szerokim zakresie od 0.2 do 25 %at. powoduje przede wszystkim zmianę sekwencji faz biorących udział w przemianie martenzytycznej. Przekłada się to na możliwości ich praktycznego zastosowania w zakresie temperatur od pokojowej do temperatury wrzenia wody. Dodatkowo charakteryzują się one relatywnie wąską pętlą histerezy temperaturowej (stop o składzie chemicznym  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ) dlatego też, znajdują się w centrum zainteresowań praktycznego wykorzystania w takich przypadkach, w których potrzebna jest relatywnie szybka odpowiedź na zmianę temperatury. Niestety istnieją również niekorzystne aspekty dodatku miedzi. Dodatek miedzi wpływa na obniżenie granicy plastyczności oraz zwiększenie kruchości. Fakt ten utrudnia prowadzenie obróbki skrawaniem oraz przeróbki na gorąco. Stąd spośród metod wytwarzania preferowane są te, które minimalizują obróbkę końcową wyrobów. Następny podrozdział 2.3 przedstawiony w przeglądzie literatury dotyczy wytwarzania stopów TiNi. Przedstawione są zalety i wady różnych technologii wytwarzania tych materiałów z uwzględnieniem konwencjonalnego odlewania z topieniem w piecach łukowych, indukcyjnych lub z wiązką elektronów oraz metod metalurgii proszków. Więcej uwagi poświęcono metodzie proszkowej zwanej mechanicznym stopowaniem polegającej na wytwarzaniu stopów z pamięcią kształtu w wyniku mielenia mieszaniny czystych proszków w wysokoenergetycznych młynach kulowych. Przedstawiono główne parametry tego procesu wpływające na końcową strukturę mielonych proszków oraz zjawiska fizyczne jakie zachodzą pomiędzy proszkami o różnych właściwościach w wyniku silnej kolizji wywołanej kulami. W dalszym etapie szeroko opisano tematykę materiałów kompozytowych z udziałem stopów z pamięcią kształtu typu TiNi. Wyróżniono tu szereg układów kompozytowych typu polimer/TiNi, metal/ceramika, metal/metal, które ze względu

na swoje unikatowe właściwości funkcjonalne są przedmiotem intensywnych badań i obiecujących zastosowań w szeregu gałęziach przemysłu. W dalszym etapie rozważań przedstawiono nową grupę materiałów inżynierskich zwaną materiałami hybrydowymi, które jak dotychczas ze względu na dość duże kontrowersje w ich zdefiniowaniu dzieli się na trzy grupy: materiały hybrydyzowane strukturalnie, materiały hybrydyzowane przez wiązania chemiczne oraz materiały hybrydyzowane funkcjonalnie. Niekonwencjonalne metody wytwarzania tego typu materiałów prowadzą do unikatowych mikrostruktur, które z kolei są wynikiem jak dotychczas rzadko uzyskiwanych właściwości funkcjonalnych.

W podsumowaniu doktorant przedstawia zalety nowoczesnych stopów TiNi szczególności w zakresie projektowania ich z przemianami wielostopniowymi, np. dwustopniową podczas przemiany martenzytycznej i jednostopniową podczas odwrotnej oraz inne warianty najbardziej korzystne w aspekcie zastosowanie. Stwierdza, że hybrydowe stopy z pamięcią kształtu mogą podołać takim wyzwaniom. *W tym miejscu chciałbym podkreślić, że cały przegląd literatury jest napisany w bardzo fachowy i przystępny sposób, porusza najważniejsze zagadnienia związane z efektem pamięci kształtu i termosprężystą przemianą martenzytyczną. W szczególności podrozdział 2.2 został przygotowany bardzo starannie i jest cennym skonsolidowanym kompendium wiedzy na temat wpływu dodatku trzeciego pierwiastka do stopów TiNi w aspekcie obniżenie lub podwyższenia temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej oraz zmiana szerokości pętli temperaturowej histerezy przemiany. Świadczy to o posiadaniu przez doktoranta wiedzy teoretycznej z zakresu inżynierii materiałowej na wysokim poziomie w aspekcie przemian fazowych, struktury krystalicznej oraz technologii wytwarzania.*

W rozdziale 3 na podstawie przedstawionego przeglądu literatury została postawiona prawidłowa teza, która brzmi następująco: *Poprzez zastosowanie wysokoenergetycznego mielenia oraz dodatkowej obróbki cieplnej możliwe jest wytworzenie hybrydowego kompozytu  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  wykazującego odwrotną dwustopniową przemianę martenzytyczną przy jednostopniowym przebiegu przemiany klasycznej.* Udowodnienie powyższej tezy wymagało zrealizowaniem trzech specyficznych celów: naukowego w zakresie odwracalności przemiany martenzytycznej w nanokrystalicznych stopach  $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  oraz w kompozycie hybrydowym  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , technologicznego w zakresie określenia optymalnych parametrów mielenia i zagęszczania powyższych materiałów umożliwiającej wystąpienie odwracalnej przemiany martenzytycznej oraz użytkowego: w zakresie wytworzenie kompozytu hybrydowego o parametrach przemiany martenzytycznej dostosowanych do zastosowań

technicznych wymagających wielostopniowej reakcji na zmianę temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do 100°C.

*Powyższe cele uznaję za ambitne i nowatorskie w aspekcie wyników prezentowanych w literaturze i trendów związanych z projektowaniem i wytwarzaniem materiałów z pamięcią kształtu. Stanowi to również oryginalne podejście do zagadnienia związanego z wytwarzaniem i charakterystyką nowoczesnych materiałów funkcjonalnych jakimi są stopy z pamięcią kształtu na osnowie TiNi.*

Rozdział 4 dotyczy opisu wytworzenia materiału i zastosowanej metodyki badań. Należy uznać, że wytypowane metody badawcze są prawidłowe na każdym etapie wytwarzania i niezbędne do zrealizowania założonych celów. *Jednym niedociągnięciem wydaje się brak w tym miejscu szczegółowego opisu metody zagęszczania mielonych proszków ze wszystkimi parametrami typu: czas, temperatura, naprężenie, atmosfera ochronna itp. co dopiero następuje w dalszych rozdziałach dotyczących wyników badań.*

Rozdział 5 dotyczy wyników badań i podzielony jest na cztery podrozdziały dotyczące charakterystyki proszków pierwiastków stopowych, charakterystyki stopu o namiarowym składzie chemicznym  $Ti_{50}Ni_{50}$ , charakterystyki stopu o namiarowym składzie chemicznym  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  oraz kompozytu hybrydowego  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Obejmuje to pełen zakres badań przewidzianych do zrealizowania.

W pierwszym etapie zostały przeprowadzone badania zmian morfologii proszków  $Ti_{50}Ni_{50}$  po różnych czasach mielenia oraz oszacowanie parametrów stereologicznych typu średnica Ferreta i sferyczności. Również analiza składu chemicznego zarówno na powierzchni cząstek proszków jak i w przekroju poprzecznym zostały wykonane na wysokim poziomie naukowym dlatego też, wyniki te bardzo dobrze opisują proces wytwarzania jednorodnych proszków TiNi.

*Bardzo interesujące badania związane z pokrywaniem się kul podczas mielenia przeprowadzono na próbce w przekroju poprzecznym kuli mielącej pokrytej przylegającym proszkiem. Autor w jednoznaczny sposób udowodnił pochodzenie nie w pełni homogenicznych cząstek proszków występujących nawet po 140 godzinach mielenia. Badania te należy uznać, za nowatorskie i oryginalne, rzadko prezentowane w literaturze. Również świadczą, że doktorant posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej i wyciągania prawidłowych wniosków.*

Na uwagę zasługują badania i wyniki procesy krystalizacji stopu  $Ti_{50}Ni_{50}$  po procesie mielenia przez 100 i 140 godzin. Przeprowadzono klasyczne pomiary krystalizacji metodą DSC w trybach nagrzewania z różnymi prędkościami i wygrzewania izotermicznego w różnych

temperaturach, na podstawie których metoda Kissingera oraz Ozawy określono energię aktywacji oraz kinetykę procesów krystalizacji, jak również geometrię rozrostu krystalizujących ziaren. Przedstawione wyniki i dyskusja są spójne z badaniami rentgenowskimi i mikroskopowymi i w bardzo dobry sposób charakteryzują proces krystalizacji i rozrostu ziaren zachodzących w mielonych proszkach podczas ich wygrzewania.

W dalszym etapie określono wpływ parametrów swobodnego spiekania na przebieg przemiany martenzytycznej i jako optymalne parametry spiekania w próżni wyprasek o średnicy 10 mm wysokości 5 mm do wybrano temperaturę 1000°C i czas 15 godzin.

Następnym etapem badań była analiza mielonych proszków o składzie  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , którą przeprowadzono w podobnym zakresie jak dla proszków o składzie  $Ti_{50}Ni_{50}$ . Również w tym przypadku na uwagę zasługują badania związane z analizą jednorodności chemicznej proszków po różnych czasach mielenia. Na podstawie map rozkładu pierwiastków wykonanych na powierzchniach zewnętrznych proszków oraz ich przekrojach poprzecznych oraz bazując na układach równowagi opracowano szczegółową sekwencję i mechanizmy przemian fazowych zachodzących po różnych etapach mielenia. Analiza fazowa z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz pomiary DSC efektów cieplnych związanych z krystalizacją i rozrostem ziaren mielonych proszków, dopełniły pełną charakterystykę wytworzonego proszku o składzie  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Ostatnim elementem badań stopu potrójnego była analiza wpływu parametrów spiekania na przebieg przemiany martenzytycznej. Dla zastosowanych czterech wariantów spiekania uzyskano we wszystkich przypadkach przemianę martenzytyczną i odwrotną w zakresie temperatur od 40 do 80°C. Na podstawie analizy efektów cieplnych (pików egzo i endotermicznych) tych przemian stwierdzono, że najbardziej odpowiednią temperaturą spiekania jest co najmniej 900°C, a czas tego procesu to minimum 10 godzin.

Przedostatnim etapem badań było wytworzenie, charakterystyka struktury i przemiany martenzytycznej kompozytu hybrydowego  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Wytworzenie polegało na wymieszaniu wcześniej wytworzonych proszków  $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  w stosunku 1:1, wytworzeniu wypraski a następnie jej spieczeniu w próżni w temperaturze 1000°C przez 15 godzin. Szczegółowa analiza przemian przeprowadzona za pomocą DSC i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz dyskusja wyników pozwoliła na stwierdzenie, że w wytworzonym kompozycie hybrydowym występuje odwrotna dwustopniową przemiana martenzytyczną przy jednostopniowym przebiegu przemiany klasycznej. Analizę oparto na pomiarze histerezy poszczególnych przemian i skorelowano z analizą fazową. *Należy*

*podkreślić, że dyskusja tych wyników jest na bardzo wysokim poziomie naukowym. Tym samym w rozdziale tym została udowodniona teza recenzowanej pracy doktorskiej.*

Ostatni rozdział rozprawy dotyczy analizy mikrostrukturalnej metodą mikrotomograficzną porowatości wytworzonych kompozytów hybrydowych. Jest to bardzo interesujące opracowanie oparte na solidnej wiedzy podstawowej z zakresu metalografii ilościowej zastosowanej do analizy obiektów 3D. *Wyniki uzyskane w tym rozdziale należy uznać za cenne, oryginalne opracowanie problemu naukowego, które można zastosować dla innych materiałów charakteryzujących się porowatością.*

Po całościowej analizie dysertacji stwierdzam, że praktycznie brak jest większych błędów lub niejasności merytorycznych. Wszystkie przedstawione wyniki badań są realne i miarodajne a ich dyskusja często na wysokim poziomie naukowym. Mało zrozumiałe wydają się wykresy 1 i 10, na których przedstawiono odpowiednio ilość artykułów charakteryzujących stopy TiNi, w zależności od ich składu chemicznego oraz ilość artykułów charakteryzujących stopy TiNiCu wykazujące pamięć kształtu. Brak jest skali ilości artykułów, proszę o komentarz w tej sprawie. Dodatkowo autor nie ustrzegł się błędów językowych lub edytorskich oraz drobnych niejasności merytorycznych w rozprawie, które wymieniam poniżej:

Str. 24. „Efekt był zależny od zależnym od ilości wykorzystanych drutów TiNi”.

Str. 34 „Do zastosowań technicznych, w których potrzebna jest reakcja zarówno jak i szybka na zmiany temperatury oraz obejmująca szeroki zakres w obszarze pomiędzy temperaturą pokojową a 120°C stopy na bazie TiNi będą w pełni spełniały wymagania” (niezrozumiałe zdanie).

St. 34 „jednostopniowa”, powinno być jednostopniowo

Str. 34 „dwustopniowy”, powinno być dwustopniowej

Str. 38 „Badania przemian krystalicznych metodą DSC”. Proszę wytłumaczyć, co wg autora oznacza termin „przemiany krystaliczne”, który rzadko występuje w literaturze w zakresie przemian fazowych.

Str. 41 (Rys. 25.c), Powinno być (Rys. 25.b).

Str. 49 „na ważki”, naważki

Str. 54 „Na krzywej DSC zmierzonej podczas chłodzenia” powinno być podczas nagrzewania

Str. 55 „Faktem”, Fakt ten

Str. 60 Zmierzony skład chemiczny w punktach 6 i 8 (Rys. 52.b) był zbliżony, brak wyników z punktu 8 na przytoczonym rysunku

Str. 68 „wyznaczenia”, wyznaczenie



Str. 70 „mielonego przez 100h mielonego przez 100h”, powtarzające się frazy

Str. 73 Krzywe DSC zarejestrowane podczas chłodzenia i nagrzewania kompozytu hybrydowego różnią się od innych krzywych zamieszczonych we wcześniejszych rozdziałach doktoratu. Oczywiście wykres jest prawidłowy jednakże brak wskazówki na wykresie (podobnie jak i na pozostałych, chociaż dla nich zastosowano kodyfikacje kolorem, krzywa przy chłodzeniu niebieska przy nagrzewaniu czerwona), w którym kierunku jest przepływ ciepła związany z wydzielaniem i pobieraniem ciepła podczas przemiany, co na ogół stosuje się przy tych wykresach.

Przedstawione powyżej uwagi nie wpływają na pozytywną oceną recenzowanego doktoratu. Co więcej, praca zawiera wiele cennych oryginalnych opracowań, o których wspomniałem powyżej, które można z sukcesem zaimplementować w badaniach innych materiałów.

### **Wniosek końcowy**

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. instytutu