



Katowice, dnia 04.11.2024 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej **Pana mgra inż. Piotra Salwy**

p.t.: „**Hybrydowy kompozyt  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  wykazujący właściwości pamięci kształtu**”

wykonanej na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych w Instytucie Inżynierii Materiałowej  
Uniwersytetu Śląskiego

pod kierunkiem promotora - **Pana dra hab. inż. Tomasza Goryczki, prof. UŚ,**

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

### Podstawa prawna opracowania recenzji:

*Recenzja została wykonana na zlecenie Przewodniczącej Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego Pana dr hab. inż. Grzegorza Dercza, prof. UŚ z dnia 29 października 2024 r., na podstawie uchwały RN (RN\_IIM/36/2024) zgodnie z Ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 nr 65 poz. 742 z późn. zm.) oraz rozprawy doktorskiej pt. „**Hybrydowy kompozyt  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  wykazujący właściwości pamięci kształtu**”.*

### 1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Wytwarzanie i kształtowanie właściwości materiałów, mimo ogromnego postępu wiedzy i rozwoju nowoczesnych technologii w XX i XXI wieku, stanowi wciąż wyzwanie badawcze dla współczesnej inżynierii materiałowej. Wynika to z faktu, że właściwości fizyczne i chemiczne, w tym przede wszystkim mechaniczne, charakteryzujące materiały eksploatowane w różnorodnych warunkach zależą od wielu czynników i umiejętne ich wykorzystanie w praktyce stanowi ogromne wyzwanie. Wyzwanie to jest tym większe, jeśli dotyczy zastosowania projektowanego materiału w obszarach wysokozaawansowanych technologii lub medycyny. Jedną z możliwości rozwiązania tego problemu jest dobór odpowiedniego materiału od procesu jego zaprojektowania i wytworzenie, a następnie ukształtowania jego struktury w różnego typu zabiegach technologicznych tak aby charakteryzował się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi.

W szczególności dotyczy to stopów z pamięcią kształtu, które od wielu lat niezmiernie cieszą się ogromnym zainteresowaniem naukowców z wielu renomowanych ośrodków badawczych na całym świecie jako potencjalny biomateriał.

Pan mgr inż. Piotr Salwa w swojej rozprawie doktorskiej zaprezentował kompleksowe podejście do zagadnienia, od wytworzenia materiału do oceny jego właściwości. Obszar Jego zainteresowań badawczych został skierowany na kompozyt hybrydowy  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  wykazujący efekt pamięci kształtu oparty na odwracalnej przemianie martenzytycznej, a jego składnikami wyjściowymi były stopy  $Ti_{50}Ni_{50}$  oraz  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  charakteryzujące się w stosunku do siebie różnym przebiegiem przemiany martenzytycznej oraz jej charakterystyką temperaturową. Tematyka tej pracy świetnie wpisuje się w krąg problematyki badawczej aktualnej w wielu renomowanych ośrodkach badawczych na świecie i rozwijanej od wielu lat z powodzeniem w Uniwersytecie Śląskim.

Biorąc pod uwagę złożone aspekty wytwarzania materiałów z pamięcią kształtu Pan Piotr Salwa zajął się w swojej pracy jako bazą klasycznymi związkami  $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Jest to optymalny wybór ze względu na możliwości zróżnicowania składu chemicznego poprzez prowadzenia procesów otrzymywania materiału do badań. Interesujące zróżnicowanie materiałów uzyskano skupiając się na doborze parametrów mechanicznej syntezy do wytworzenie proszków stopów  $Ti_{50}Ni_{50}$  oraz  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  będących składnikami kompozytu bezpośrednio z proszków pierwiastków stopowych oraz obróbki cieplnej umożliwiającej przeprowadzenie otrzymanych proszków stopów w kompozyt hybrydowy  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  w stanie krystalicznym lub amorficznym.

Biorąc całokształt zagadnień związanych z tematyką doktoratu można stwierdzić, że rozprawę doktorską Pana mgr. inż. Piotra Salwy charakteryzuje walor aktualności i oryginalności nie tylko w zakresie wybranej tematyki badań, zastosowanych materiałów, ale także w aspekcie zastosowania szerokiej gamy metod badawczych na najwyższym poziomie, w szczególności w zakresie oceny struktury.

## 2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Praca napisana jest jasno i przedstawiona w 7 rozdziałach, uzupełnionych literaturą, spisem rysunków oraz tabel. Dodatkowo integralną część pracy stanowi streszczenie w języku polskim i angielskim. Rozprawa doktorska rozpoczyna się *Wstępem* (rozdział I, strony 6 i 7). *Przegląd literatury* (rozdział 2, strony od 8 do 33) z podrozdziałami: 2.1. *Zjawiska pamięci kształtu a przemiana martenzytyczna w dwuskładnikowych stopach TiNi*; 2.2. *Trójskładnikowe stopy na bazie TiNi*; 2.3. *Wytwarzanie stopów TiNi*; 2.4. *Materiały kompozytowe z udziałem stopu TiNi*; 2.5. *Hybrydowe materiały na bazie stopów TiNi* oraz 2.6. *Podsumowanie*. Badania własne rozpoczynają się sformułowaniem *zakresu, tezy i celu pracy* (rozdział 3, strona 34 i 35), charakterystyką materiału do badań oraz zastosowanych metod badawczych (rozdział 4 – *Wytworzenie*

*materiału i Metodyka badań*, strony od 36 do 37), prezentacją wyników badań (rozdział 5 - *Wyniki badań*, strony od 38 do 82), zakończonych podsumowaniem (rozdział 6 – *Dyskusja wyników*, strony od 83 do 84) i wnioskami (rozdział 7 - *Wnioski*, strona 85). Całość pracy kończy się bibliografią (rozdział 8, strony od 86 do 95). Autor powołuje się na 136 pozycji literaturowych, w tym 4 publikacji jest współautorem. Wskazuje to na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, w tym co jest godne również uwagi, w pracach autorów polskich. Układ pracy pozwala jednoznacznie wyodrębnić osiągnięcia własne Pana mgr. inż. Piotra Salwy.

**Cześć studialna pracy** jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na przeglądzie najnowszych pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących we wprowadzeniu do tematyki badawczej charakterystyki zjawiska pamięci kształtu w stopach na bazie NiTi dwu- i trójskładnikowych oraz ich wytwarzania. Podrozdział 2.4 poświęcony materiałom kompozytowym z udziałem stopu TiNi zawiera charakterystykę różnych wariantów kompozytów z udziałem stopu NiTi: polimer/TiNi, metal/ceramika i metal/metal. W pracy także scharakteryzowano krótko hybrydowe materiały na bazie stopów TiNi (podrozdział 2.5).

Część literaturowa pracy jest bardzo dobrym opisem w zakresie wskazania możliwości realizacji celu pracy oraz jego umiejscowienia na tle danych literaturowych. W tej części pracy, na uwagę zasługuje dobra, jasno przedstawiona, charakterystyka zjawiska pamięci kształtu w materiałach, w szczególności w stopach NiTi. Interesujące i wartościowe jest zestawienie danych na temat właściwości i technologii dla tej grupy materiałów, szczególnie ze względu na szeroki i właściwy dobór źródeł literaturowych.

Pan mgr inż. Piotr Salwa słusznie stwierdza, że interesujące właściwości stopów na bazie TiNi do różnego typu zastosowań mogą być kształtowane poprzez wprowadzane zmiany składu chemicznego, jak i również zmiany jego struktury, wskazując jednocześnie na możliwości powiązania tych właściwości z efektem pamięci kształtu w tej grupie materiałów. Autor wskazuje jednocześnie, że dysponując możliwością ingerowania w zmianę składu chemicznego stopu kompozytowego oraz kształtując odpowiednio strukturę można wytworzyć kompozyty, które będą charakteryzowały się jednostopniowym przebiegiem przemiany martenzytycznej podczas chłodzenia a dwoma stopniami podczas grzania. To prowadzi do praktycznych zastosowań wytworzonego materiału z przeznaczeniem do konstrukcji dwuzakresowego czujnika czy też przełącznika temperaturowego.

**Analiza literatury wskazuje**, że szereg wyników badań charakteryzujących właściwości kompozytów na bazie stopów TiNi, nie zawiera szczegółowych charakterystyk mikrostruktury i właściwości oraz wyników badań dotyczących charakterystyki efektu pamięci kształtu.

Wynikiem krytycznej analizy literatury i jej podsumowania było sformułowanie przez Pana mgr. inż. Piotra Salwę zakresu, tezy i celu pracy (przedstawione w rozdziale 3, strony 34 i 35). Teza rozprawy doktorskiej została sformułowana 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”.*

Tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym, jasno sformułowaną i jednocześnie na tyle ogólną, że można oczekiwać różnych praktycznych możliwości ich realizacji i udowodnienia. Takie otwarte postawienie problemu zawsze stwarza dużą przestrzeń do naukowych dociekań i otrzymania interesujących wyników badań. Uważam również, że jasno i precyzyjnie a jednocześnie ambitnie zostały przedstawione cele rozprawy doktorskiej, w szczególności:

- *„**Naukowy:** wykazanie wpływu nanokrystalicznego prekursora, uzyskanego w drodze mechanicznej syntezy, na odwracalność przemiany martenzytycznej, w stopach  $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  oraz w kompozycie hybrydowym  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ .*
- ***Technologiczny:** określenie parametrów stopowania mechanicznego proszków pierwiastków stopowych, wymaganych do uzyskania stopów o składzie zbliżonym do zamiarowego oraz określenie optymalnych parametrów spiekania stopów  $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  oraz kompozytu hybrydowego  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , o strukturze krystalicznej umożliwiającej wystąpienie odwracalnej przemiany martenzytycznej.*
- ***Użytkowy:** Wytworzenie kompozytu hybrydowego  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  o parametrach przemiany martenzytycznej dostosowanych do zastosowań technicznych wymagających wielostopniowej reakcji na zmianę temperatury w zakresie od temperatury pokojowej do 100°C.”*

Część drugą poświęconą badaniom własnym, Autor rozpoczyna charakterystyką materiału do badań oraz zastosowanych metod badań (rozdział 4 - *Wytworzenie materiału i Metodyka badań*). Na szczególną uwagę zasługuje opis technologii otrzymywania materiału do badań – kompozytu  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ . Z punktu widzenia celów pracy, szczególnie interesująca jest charakterystyka zastosowanych metod syntezy materiału do badań wraz z informacjami o parametrach procesów technologicznych.

Realizacja szerokiego zakresu badań wynikająca z postawionej tezy oraz celu badawczego pracy była możliwa dzięki odpowiedniemu zastosowaniu zaawansowanego spektrum metod badania struktury oraz właściwości fizykochemicznych – dobór ten jest w pełni właściwy.

Zastosowane metody badań w zakresie struktury, składu chemicznego i oceny właściwości fizykochemicznych:

- **badania wielkości** (analizator Mastersize), **morfologii proszków** (SEM, analiza obrazu) oraz **składu chemicznego** (SEM+ dyspersja energii promieniowania rentgenowskiego EDS),
- **struktury i składu chemicznego stopów:** elektronowa skaningowa (SEM+EDS), elektronowa mikroskopia transmisyjna (TEM+EDS),

- **analiza fazowa:** rentgenowska analiza strukturalna XRD, dyfrakcja elektronowa (TEM+SAED),
- mikrotomografia rentgenowska ( $\mu$ CT),
- **wyznaczenie temperatury krystalizacji** (przemian fazowych): *in-situ* w różnicowym kalorymetrze skaningowym,

są całkowicie adekwatne do postawionych zadań do realizacji. Zwraca uwagę brak opisu przygotowania próbek do poszczególnych badań.

Trzeba przyznać, że analiza postawionych zadań, jak również dobór materiału i wybór metod badawczych, pozwala na stwierdzenie, że Pan mgr inż. Piotr Salwa zdecydował się postawione zadania rozwiązać w sposób kompleksowy, zaczynając od analizy literaturowej, poprzez wytworzenia materiału do badań oraz charakterystykę jego właściwości, wykazując tym samym dobre przygotowanie do samodzielnego rozwiązywania zagadnień zarówno teoretycznych, jak też związanych z praktyczną realizacją eksperymentu. Bardzo wysoko oceniam tę część pracy.

**Część eksperymentalna** dotycząca badań własnych w pracy (rozdział 5) w prezentowanej rozprawie doktorskiej podzielona została na 4 części. Część pierwsza to „*Charakterystyka proszków pierwiastków stopowych*” (podrozdział 5.1) gdzie Pan mgr inż. Piotr Salwa dokonał opisu wielkości proszków stopowych (średnia średnica Ti - 35  $\mu$ m, Ni – 12  $\mu$ m, Cu – 6,5  $\mu$ m), ich morfologii (płytkowe Ti i globularne Ni i Cu) i składu fazowego (XRD) wskazując na wyraźne zróżnicowanie ich wielkości i morfologii.

Następne dwa podrozdziały rozprawy doktorskiej: 5.2. *Charakterystyka stopu o namiarowym składzie chemicznym  $Ti_{50}Ni_{50}$*  i 5.3. *Charakterystyka stopu o namiarowym składzie chemicznym  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$* , dotyczą charakterystyki właściwości stopów bazowych dla projektowanego kompozytu w zakresie wpływu czasu mielenia na morfologię, homogenizację składu chemicznego oraz skład fazowy proszków  $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , ich krystalizację oraz ocenę wpływu ich parametrów spiekania na przebieg przemiany martenzytycznej. Na uwagę tu zasługują wyniki badań procesu krystalizacji otrzymane metodami *in-situ* w różnicowym kalorymetrze wraz z ich analizami i odniesieniami do danych literaturowych. Jednoznacznie pozytywnie oceniam tę część pracy.

Ostatni element prezentacji wyników badań własnych stanowi podrozdział 5.4. *Kompozyt Hybrydowy  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$* , w którym Autor dokonuje charakterystyki struktury, w tym przy użyciu metod mikrotomografii ( $\mu$ CT) oraz opisu przebiegu przemiany martenzytycznej wytworzonego kompozytu hybrydowego. Jest to niezwykle krótka, ale jednocześnie bardzo bogata w interesujące wyniki badań charakterystyka otrzymanego kompozytu z pamięcią kształtu. **Z punktu widzenia realizacji celów i tezy pracy jest to najważniejsza część rozprawy doktorskiej.** Chcę tu podkreślić, że zarówno wyniki badań przedstawione w zakresie charakterystyki proszków bazowych (Ti, Ni i Cu) oraz stopów bazowych ( $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ), jak i ostatecznie dla kompozytu  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ , są to dobrze zrealizowane badania, ze

znajomością możliwości stosowanych metod badawczych i specyfiki analizowanego materiału. Analiza tych wyników badań dokonana przez Autora jest dobrze zilustrowana doбором właściwych obrazów i sporządzonych wykresów zależności dotyczących charakteryzowanych właściwości materiału. Oczywiście, dyskusja otrzymanych wyników badań budzi niedosyt, ale jest to w pełni w zakresie akceptowalnym.

W „Dyskusji wyników” (podrozdział 6), a raczej w podsumowaniu otrzymanych wyników w przedstawionej rozprawie doktorskiej, Pan mgr inż. Piotr Salwa dokonał analizy otrzymanych wyników badań własnych na tle danych literaturowych, dowodząc w całej pełni realizacji postawionych celów badań i udowodnienia zaproponowanej tezy. Autor w pełni wykazał umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Należy docenić szczególnie starania Autora o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników od procesu technologicznego poprzez mechanizmy spiekania proszków i ich strukturę, aż po ich wpływ na efekt pamięci kształtu w otrzymanym kompozycie hybrydowym.

Analiza oraz wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są przedstawione w sposób jasny i wskazują jednoznacznie, że postawione w rozprawie doktorskiej teza i cele badawcze zostały przez Pana mgr. inż. Piotra Salwę w pełni zrealizowane.

### 3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Zaprojektowanie i otrzymanie nowych stopów ( $Ti_{50}Ni_{50}$  i  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ ) oraz nowego kompozytu hybrydowego  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  z pamięcią kształtu.
2. Opis zjawiska efektu kształtu zachodzącego w strukturze badanych materiałów.
3. Umiejętności kształtowania struktury i właściwości fizykochemicznych złożonych kompozytów z pamięcią kształtu.
4. Dobre wykorzystanie szerokiego spektrum metod badawczych w zakresie badań struktury, składu chemicznego i fazowego, w zakresie realizowanych badań.

Oceniając pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Uważam za mało wyczerpującą charakterystykę zastosowanych metod doboru materiału i parametrów procesów mechanicznego stopowania i spiekania. Proszę o wyjaśnienie, czym kierowano się w doborze zaproponowanej metody.

2. Uważam za mało wyczerpujący opis przygotowania próbek do poszczególnych badań. Proszę o przedstawienie zgodnie z wymogami stosowanej metodyki.
3. Proszę wskazać możliwości i ograniczenia dotyczące analizy efektu kształtu w badanych materiałach.
4. Przedstawiony zestaw badań mikrostruktury i właściwości fizykochemicznych został w pracy doktorskiej właściwie dobrany i znakomicie wykorzystany. Czy można by go rozszerzyć o jeszcze inne badania - jakie i dlaczego?
5. Jakie dalsze badania właściwości otrzymanych materiałów można zaproponować, aby poszerzyć lub ugruntować możliwości ich stosowania w praktyce przemysłowej?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest wykonana poprawnie, napisana jest prostym i jasnym językiem. Widać staranność i dokładność w edycyjnej stronie rysunków i tabel. Zauważone nieścisłości (np. drobne błędy stylistyczne) nie są warte szczegółowego opisu w recenzji.

Wielką wartością tej rozprawy doktorskiej zaprezentowanej przez Pana Piotra Salwy jest opublikowanie wyników swoich badań w postaci 4 publikacji w czasopismach z IF:

1. **P. Salwa** i T. Goryczka, „Crystallization of Mechanically Alloyed Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> and Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> Shape Memory Alloys”, J. of Materi Eng and Perform, t. 29, nr 5, s. 2848–2852, maj 2020, doi: 10.1007/s11665-020-04820-y
2. T. Goryczka i **P. Salwa**, „Influence of Batch Mass on Formation of NiTi Shape Memory Alloy Produced by High-Energy Ball Milling”, Metals, t. 11, nr 12, Art. nr 12, grudz. 2021, doi: 10.3390/met11121908.
3. **P. Salwa** i T. Goryczka, „Influence of Milling Time on Formation of NiTi Alloy Produced by High-Energy Ball Milling”, Archives of Metallurgy and Materials; 2019; t. 64; nr 4; s. 1301-1307, 2019, doi: 10.24425/amm.2019.130094
4. T. Goryczka, **P. Salwa**, i M. Zubko, „High-Energy Ball Milling Conditions in Formation of NiTiCu Shape Memory Alloys”, Microsc Microanal, s. 1–7, wrz. 2021, doi: 10.1017/S143192762101271X.

Budzi to moje uznanie – proszę przyjąć moje gratulacje.


Z przekonaniem stwierdzam, że zaprezentowane opracowanie przez Pana mgr. inż. Piotra Salwę pt. *„Hybrydowy kompozyt Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> wykazujący właściwości pamięci kształtu”* spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim.

#### 4. Ocena końcowa rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pan mgr inż. Piotr Salwa zrealizował zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej. Zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane. Postawiony na początku rozprawy doktorskiej we wstępie cel rozprawy został w pełni zrealizowany w oparciu o przeprowadzone studium literaturowe oraz wykonane i prawidłowo zinterpretowane wyniki badań własnych. Sposób przedstawienia i opracowania wyników badań wskazuje, że Autor rozprawy opanował w stopniu zadowalającym warsztat badawczy niezbędny do realizacji pracy i wykazał niezbędną wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej, planowania badań i metod opracowywania wyników. Sformułował wnioski

o znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym. Biorąc pod uwagę poznawcze i aplikacyjne znaczenie pracy, sposób realizacji programu badawczego, formę opracowania i przedstawienia wyników wykonanych badań, jak również zaprezentowane wnioski, mogę z przekonaniem stwierdzić, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Piotra Salwę pt. „**Hybrydowy kompozyt  $Ti_{50}Ni_{50}/Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  wykazujący właściwości pamięci kształtu**” spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Piotra Salwę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Katowice, 4 listopada 2024 r.



prof. dr hab. inż.  
Maria Sozańska