

Recenzja

pracy doktorskiej mgra Witolda Prendoty pt.

"Properties of Fe-Mn-Si and Ni-Ti shape memory alloys prepared by pulsed-current sintering"

Przestawiona do recenzji praca doktorska mgra Witolda Prendoty została zrealizowana w ramach studiów doktoranckich na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH oraz Graduate School of Engineering and Science w Shibaura Institute of Technology w Tokio. Doktorat odbył się na mocy obustronnej umowy pomiędzy Akademią Górniczo-Hutniczą im. Stanisława Staszica w Krakowie a Shibaura Institute of Technology w Tokio. Pobyty Doktoranta w Japonii odbywały się co roku przez okres około 3 miesięcy każdy, kolejno w latach: 2016, 2017, 2018 oraz 2019 (obrona). Warto tu zaznaczyć, że pierwszy pobyt w Japonii mgra W. Prendoty miał miejsce jeszcze podczas Jego studiów magisterskich (IIst.) w ramach stażu w 2014 r.

Praca doktorska została napisana w języku angielskim pod bezpośrednią opieką dwóch promotorów: prof. dra hab. Czesława Kapusty z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie oraz Prof. Akito Takasaki z Shibaura Institute of Technology w Tokio.

W pracy przedstawiono rezultaty badań dla układów wykazujących efekt pamięci kształtu. Pierwszym z nich był stop Fe-Mn-Si a drugim związek międzymetaliczny Ni-Ti.

Praca składa się z 6 rozdziałów. W rozdziale pierwszym Autor omawia na czym polega zjawisko pamięci kształtu w stopach /ang. shape memory alloys/. Następnie przedstawia metody preparatyki tych materiałów oraz proces dyfuzji. Rozdział drugi dotyczy metod eksperymentalnych zastosowanych w badaniach podczas przygotowywania pracy doktorskiej. W pierwszej części przedstawiono dyfraktometrię rentgenowskie Simens/Bruker D5000 (Katedra Fizyki Ciała Stałego, AGH) oraz SmartLab, Rigaku Corporation (Technoplaza, Shibaura

Institute of Technology). W obu aparaturach w badaniach dyfrakcyjnych Autor używał lampy miedzianej. W rozdziale tym umieszczono również informacje o metodach XANES i EXAFS /pomiaru wykonane w Swiss Light Source, w Paul Scherrer Institut, Szwajcaria/. Omówiono tu również skaningową mikroskopię elektronową oraz EDS. W tym samym rozdziale przedstawiono założenia metody spektroskopii Mössbauera, kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz układ PPMS z możliwością pomiarów ciepła właściwego, oporności właściwej czy VSM (Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH). W celu określenia współczynnika odzyskania kształtu Autor zastosował przyrząd /jak dodaje „home made”/ pozwalający na pomiar wartości SRR /Shape Recovery Rate/. Na Rys. 2.16 zamieszczony został przykładowy diagram testu zginania dla wybranego materiału.

W rozdziale trzecim przedstawiono rezultaty badań przeprowadzone dla układu Fe-Mn-Si. W tej części zamieszczono zarówno opis metod preparatyki próbek jak też rezultaty badań dyfrakcyjnych i własności magnetycznych rozważanych materiałów. W kolejnych dwóch rozdziałach, czwartym i piątym, zostały zamieszczone otrzymane przez mgra W. Prendotę rezultaty dotyczące badań walcowanych na zimno oraz wygrzewanych mikro-foli Ni-Ti. Porównano tu materiały otrzymane w/w metodą z tymi, które zostały otrzymane, przez wykazujące większą efektywność, spiekanie impulsowe. W rozdziale szóstym zostało przedstawione porównanie i dyskusja wyników zamieszczonych w poprzednich rozdziałach pracy. Główna część pracy doktorskiej liczy 160 stron (dodatkowo część wstępna pracy 12 stron, numerowane od i-xii). W części dotyczącej Referencji Autor zamieścił 177 pozycji literaturowych.

Należy tu zaznaczyć, że preparatyka materiałów Fe-Mn-Si (rozdział 3) oraz mikrofoli NiTi (rozdział 5) została zrealizowana we współpracy Doktoranta z grupą japońską w Shibaura Institute of Technology w Tokyo, natomiast związki międzymetaliczne Ni-Ti (rozdział 4), w bliskiej współpracy z Wydziałem Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie.

Przejdę teraz do omówienia stopów Fe-Mn-Si. Stopy tej grupy uzyskiwano metodą mechanicznego mielenia pierwiastków w postaci proszkowej. Następnie mieszanina ta ulegała stopieniu prądem impulsowym i była poddawana odpowiedniej obróbce cieplnej. Proces preparatyki został omówiony w rozdziale 3.1 i poglądowo przedstawiony na Rys. 3.1. Dla tej grupy stopów stwierdzono, że faza austenitu fcc jest ferro lub ferrimagnetyczna i wykazuje efekt polaryzacji wymiennej (ang. exchange bias) zależnie od wartości temperatury w jakiej próbki były wygrzewane.

Zaprezentowane przez Autora rozprawy, badania magnetyczne pokazały, że odwrotność podatności magnetycznej mierzona w funkcji temperatury wykazuje liniowy charakter tej zależności /spełnione prawo Curie-Weisa/. Zdaniem Autora dowodzi to występowania zlokalizowanych momentów magnetycznych na atomach manganu ($3 \mu_B/\text{atom}$). Ponadto dodatkowo zaobserwowano temperaturowo niezależny wkład od elektronów przewodnictwa (paramagnetyzm Pauliego). Badania wykonane metodą efektu Mössbauera pokazują brak rozszczepienia magnetycznego w widmach Mössbauera co dowodzi, że źródłem magnetyzmu w Fe-Mn-Si są atomy manganu.

Dodatkowo dla Fe-Mn-Si o zawartości 0.1% wag. węgla w pomiarach ciepła właściwego w okolicy temperatury 250 K stwierdzono występowanie na tej krzywej szerokiego maksimum. Zauważono, że położenie jego wysokości zmienia się wraz ze wzrostem przyłożonego pola magnetycznego (90 kOe). Autor stwierdza, że dowodzi to obecności przemiany magnetycznej fazy hcp martenzytu o charakterze szklistym.

Pomiary oporności elektrycznej wykonane dla Fe-Mn-Si wskazują na jej wzrost z obniżaniem temperatury, co można powiązać z zachowaniem podobnym do efektu Kondo. Przeprowadzone również dla tego związku pomiary magnetooporu w zakresie do 90 kOe, pokazały jego niezależność od przyłożonego pola magnetycznego w całym zakresie temperatur. Fakt ten wskazuje na występowanie w rozważanych związkach niezmiernie małej średniej drogi swobodnej nośników elektrycznych.

Na Rys. 3.12 przedstawiono wyniki badań dla dwóch stopów Fe-Mn-Si: „As-annealed” and „Heated 600 °C” wykonane przez Autora rozprawy metodami XANES i EXFAS w Paul Scherrer Institute. Z badań tych wywnioskowano, że zarówno żelazo jak i mangan wykazują stan metaliczny. Ponadto analiza widm obu próbek w zakresie XANES nie wykazuje różnic między nimi co może wskazywać na brak zmian stanów elektronowych w obu badanych stopach.

Wykonane, w ramach recenzowanej pracy doktorskiej, badania magnetometryczne wskazują, że efekt polaryzacji wymiennej zaobserwowany w materiałach wygrzewanych dla fazy fcc oraz przebiegi krzywych pierwotnego namagnesowania typu zarodkowania domen odwrotnych mogą świadczyć o nanometrycznych wtrąceniach fazy fcc austenitu w matrycy martenzytu. Warto tu dodać, że takie zarodkowanie nie było obserwowane w pomiarach Fe-Mn-Si w badaniach metodą dyfrakcji rentgenowskiej /XRD/.

W dalszej części pracy omówię drugą grupę materiałów będących przedmiotem pracy doktorskiej mgra W. Prendoty, a mianowicie N-Ti. Dla tej serii związków międzymetalicznych zamieszczono wyniki badań dla dwóch różnych metod preparatyki. Przedstawiono tu po pierwsze wyniki dla próbek otrzymanych przez walcowanie foli czystych pierwiastków, które następnie były wygrzewane, a po drugie, przeanalizowano również wyniki dla materiałów otrzymanych metodą wykazującą większą efektywność, a mianowicie metodą spiekania impulsowego. W przypadku tych związków Autor przeprowadził złożoną analizę kompletności dyfuzji pomiędzy nikiem a tytanem podczas różnych sposobów preparatyki tych związków /wygrzewanie w próżni w 700/800 °C przez 24/48/72 godziny/. Pomiar grubości powstających faz wykonane zostały za pomocą SEM/EDS i pokazały, że otrzymane materiały są dobrej jakości, bez śladów utlenienia a tworzenie kryształów dendrytów zostało wzmocnione dzięki procesowi dyfuzji po wyżarzaniu. Proces wyżarzania w 700/800° C spowodował wzrost grubości faz: Ti_2Ni , Ni_3Ti oraz $NiTi$. Proces ten był znacznie szybszy przy 800°C, poza tym dla Ti_2Ni obserwowano tworzenie się cech kropelkowych /droplet-like/.

Ważnym z punktu aplikacji technologicznych było zaproponowanie i zrealizowanie jednostopniowego procesu syntezy mikro-folii stopu N-Ti z folii pierwiastków składowych. Autor zastosował trzy konfiguracje, a mianowicie: konfigurację prostą Ni/Ti jak też „kanapkową” Ni/Ti/Ni oraz Ti/Ni/Ti. W procesie tym udało się uzyskać 16µm grubości jednorodną mikro-folię ze stuprocentowym odzyskaniem kształtu.

Przeprowadzone przez Autora recenzowanej rozprawy doktorskiej badania temperaturowej zależności oporności właściwej pokazały, że na tej krzywej pojawia się, związane z fazą R, maksimum potwierdzające obserwowane uprzednio podobne zachowanie w pomiarach metodą DSC.

Wykonana w oparciu o prawo Wiedemana-Franza, szczegółowa analiza wykazała brak maksimum na krzywej przewodności termicznej dla próbek S1 oraz S2. Wartość przewodności termicznej dla obu materiałów jest podobna, ale mniejsza niż dla czystych metali (nikiel, tytan) (Rys. 5.49). Może to wskazywać na strukturalny nieporządek atomów w badanych materiałach. Autor przeprowadził również dla mikro-folii, badania magneto-rezystancji w zależności od przyłożonego pola magnetycznego. Charakter liniowej zależności wskazuje zdaniem Autora na wkład zamkniętych orbit elektronowych dla $NiTi$ na powierzchni Fermiego. Kończąc tę część analizy związaną z układem $NiTi$, warto zaznaczyć, że badania magnetometryczne wskazują na dominującą rolę paramagnetyzmu Pauliego z niewielkim

ferromagnetycznym wkładem pochodzącym od nieprzereagowanego w tym związku niklu.

Po przeczytaniu całej pracy doktorskiej zauważyłem, że Autor nie ustrzegł się drobnych błędów natury redakcyjno-korektorskiej, które w niczym nie obniżają bardzo wysokiej merytorycznej wartości pracy doktorskiej. Poza tym, uważam, że została ona napisana bardzo starannie i z bardzo dużym zaangażowaniem.

Kończąc, stwierdzam, że obie grupy materiałów zostały bardzo starannie przebadane, a ich właściwości dotyczące różnych faz w nich występujących zostały przez Autora pracy, szeroko scharakteryzowane i przedyskutowane w oparciu o makroskopowe jak i mikroskopowe metody badawcze. Materiały te znajdują zastosowania technologiczne /np. w medycynie, czy inżynierii materiałowej/.

W swoim dorobku naukowym Doktorant posiada 6 publikacji w czasopismach z IF. W dwóch z nich jest pierwszym autorem. Ponadto opublikował dwie prace w czasopismach bez IF, a w jednej z nich był pierwszym autorem. Odnośnie udziału w konferencjach naukowych to osobiście prezentował 2 komunikaty oraz był współautorem kilkunastu prezentacji w formie posterów. Uważam więc, że praca ta zasługuje na wyróżnienie i fakt ten powinien być przedyskutowany przez Komisję po zakończeniu publicznej obrony pracy doktorskiej.

Moim zdaniem praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim celem otrzymania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne. Wnoszę więc o dopuszczenie tej pracy do publicznej obrony na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademią Górniczo-Hutniczą im. Stanisława Staszica w Krakowie.



Ryszard Zach