



**Wojskowa
Akademia
Techniczna**



ppłk dr hab. inż. Marek Polański
Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego
ul. Kaliskiego 2
00-908 Warszawa

email: marek.polanski@wat.edu.pl
tel: +48 502768678

Warszawa, dnia 11 lutego 2023 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „Structural, Magnetic and Micromechanical Properties of Multifunctional Ni-Mn-Ga Heusler Alloys Influenced by Elemental Doping”

autorstwa mgr. inż. Amadeusza Łaszczka

Podstawa formalna recenzji

Recenzję sporządzono na podstawie uchwały 6/05/RDND13/2022-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Wrocławskiej z dnia 21 grudnia 2022, która powołała komisję doktorską w postępowaniu, w sprawie nadania stopnia doktora mgr. inż. Arkadiuszowi Łaszczowi.

Dobór tematu i wartość naukowa rozprawy

Autor do swoich badań wybrał niezwykle perspektywiczną grupę materiałów wielofunkcyjnych, a mianowicie magnetyczne materiały z pamięcią kształtu. Materiały te są niezwykle ciekawe z badawczego punktu widzenia, gdyż z ich nieoczywistej struktury i składu fazowego bardzo często wynika wiele istotnych (z punktu widzenia późniejszych aplikacji) właściwości. Wpływać na nie są w stanie nie tylko bodźce magnetyczne, ale i termiczne, i mechaniczne. Uszczegółowiając, przedmiotem opisywanych w rozprawie badań, stała się grupa stopów na bazie fazy typu Heuslera, składającej się w podstawowej konfiguracji z: niklu, manganu i galu. Znaczna liczba odkrytych magento-termo-mechanicznych właściwości tej fazy sugeruje wiele potencjalnych zastosowań. Stopy te charakteryzują się między innymi występowaniem efektów magnetokalorycznego i mechanokalorycznego, odwracalnych odkształceń indukowanych polem magnetycznym, magnetyczną pseudoelastycznością i termiczną pseudoelastycznością oraz gigantyczną magnetorezystancją. Występowanie tych efektów wynika z występowania

odwracalnej przemiany austenit-martenzyt (przemiana pierwszego rzędu) oraz przemiany magnetycznej. Z punktu widzenia aplikacyjności, najciekawszą właściwością tych stopów okazuje się być możliwość zmiany temperatury tych przemian poprzez zastosowanie dodatków stopowych, a przez to, dopasowanie właściwości materiału funkcjonalnego do konkretnego zastosowania. Ze względu jednak na fakt, że lista potencjalnych dodatków obejmuje kilkadziesiąt pierwiastków oraz ich różne kombinacje, Doktorant (zdaniem recenzenta bardzo słusznie), podjął próbę znalezienia uniwersalnych zależności, dzięki którym można by takie stopy świadomie projektować. W szczególności zwrócił on uwagę, że zaproponowane i stosowane w literaturze parametry mające pomagać w przewidywaniu właściwości tych materiałów (e/a i N_e/a - czyli koncentracja elektronów walencyjnych i koncentracja elektronów niewiążących) tracą swoją teoretycznie bardzo dobrą funkcjonalność, ze względu na to, że potwierdzone są eksperymentalnie z pomocą różnych, często niedoskonałych wzorców (niejednorodnych materiałów) lub modelowane w trudny do weryfikacji sposób. W wyniku poczynionych obserwacji Autor zaproponował bardzo ambitny i dokładnie zaplanowany eksperyment, na podstawie którego postanowił poszerzyć ogólną podstawową wiedzę na temat wpływu dodatków stopowych oraz metody obróbki cieplnej stopów NiMnGa na ich właściwości oraz powiązania tych właściwości z koncentracjami elektronów. Cel eksperymentu uważam za bardzo dobrze dobrany i bardzo ambitny, choć samo sformułowanie tezy, przedstawione w podsumowaniu części literaturowej, uważam za nieco niefortunne ze względu na zaszytą w nim oczywistość (zawsze odpowiedni skład materiałów i ich obróbka cieplna skutkuje posiadaniem jakiegoś zestawu właściwości). Niemniej jednak, podjęcie tego tematu, w zaproponowanych schemacie, uważam za nowatorskie i bardzo ważne z punktu widzenia rozwoju tej dziedziny.

Pierwszą część ocenianej rozprawy stanowi rozdział zawierający przegląd literatury. Autor skupia się w nim na szczegółowym przybliżeniu czytelnikowi problematyki związanej z badanymi materiałami. Ten fragment pracy zawiera wstęp nakreślający historię faz Heuslera, ich opis strukturalny, opis przemian fazowych, które w nich zachodzą, zjawisko pamięci kształtu i inne typowe dla nich zjawiska, jak również wpływ pierwiastków stopowych na ich właściwości. Dodatkowo Autor poruszył temat postaci (czy formy) w jakich się je stosuje i bada oraz konkretnych zastosowań w prototypowych urządzeniach. Choć każdy przegląd literatury z zasady jest odtwórczy, nie można odmówić jego autorowi wnikliwej analizy, krytycznej oceny przedstawianych treści i wysokiej jakości adaptacji ilustracji. Wartość naukową tego opracowania uznaję za bardzo wysoką. W drugiej części pracy Doktorant opisuje sposób wytworzenia materiałów (topienie łukowe) i uzasadnia wybrane przez siebie sposoby obróbki cieplnej, jak również przybliży wybrane przez siebie metodyki badawcze. Wybrana metoda daje w założeniu możliwość uzyskania pożądanych przez badacza wyników. Wybór różnych obróbek cieplnych uważam za ciekawy, choć być może nadmiarowy. Wydaje się, że i przy jednej wybranej obróbce eksperyment byłby dostatecznie rozbudowany. W kolejnym etapie Autor pokazuje charakterystykę morfologiczną, strukturalną i fazową wytworzonych materiałów. Z powodzeniem i profesjonalizmem stosuje metodyki badawcze takie jak: mikroskopia optyczna, skaningowa mikroskopia elektronowa, dyfrakcja rentgenowska i mikroskopia sił atomowych. Wysoko należy ocenić umiejętności Doktoranta z zakresu opisu i analizy uzyskanych wyników. Za szczególnie ważny i godny poparcia należy uznać (myślę, że świadomy) brak próby analizy fazowej ilościowej metodą Rietvelda oraz krytyczne uwagi względem matematycznego, a nie fizycznego znaczenia wysokiej jakości dopasowania dyfraktogramów. W dalszej części pracy Autor największy nacisk położył na badania odwracalnej przemiany martenzytycznej i przemiany magnetycznej, które badał metodami DSC, M-TG i VSM. W tej części pracy Doktorant nie tylko udowodnił, że niewielkie zmiany składu chemicznego wpływają na zmiany charakterystycznych temperatur przemian badanych stopów, ale również, że z wykorzystaniem uzyskanych danych można te zmiany przewidywać. W kolejnym etapie pracy przedstawił z kolei badania właściwości magnetycznych mierzonych głównie metodą VSM, które wykazały, że różne szybkości chłodzenia bezpośrednio wpływają na wartość koercji magnetycznej oraz znaczące różnice w anizotropii właściwości magnetycznych pomiędzy badanymi fazami. W ostatniej części rozprawy Autor badał właściwości mikromechaniczne wytworzonych próbek, używając do tego mapowania nanoindentacyjnego. W wyniku przeprowadzonych prób eksperymentalnych wykazał znaczącą, statystycznie istotną

anizotropię właściwości sprężystych i plastycznych poszczególnych ziaren i faz w badanych próbkach.

Według recenzenta, praca prezentuje bardzo wysoką jakość naukową.

Wartość merytoryczna rozprawy

Autor w bardzo klarowny i spójny sposób wprowadził czytelników w tematykę rozprawy. W części literaturowej przekaz jest praktycznie podręcznikowy, przy czym można powiedzieć, że opis ten nie zawiera w zasadzie zbędnych elementów, które niepotrzebnie poszerzałyby kontekst i wydłużały wstęp. Nawet fragment historyczny wydaje się być „na miejscu”. Z przeglądu literatury wynika jednoznacznie problem naukowy, który Doktorant chce podjąć. Niestety, jak już wspominałem wcześniej, na tle tak dobrego przeglądu, teza wydaje się być sformułowana niezbyt trafnie, lecz jest w zasadzie tak dobrze podparta podsumowaniem, że równie dobrze mogłoby jej nie być, gdyż i tak czytelnik rozumie intencje badacza. Metodyki badawcze zostały dobrane bardzo trafnie. Czytelnik nie ma poczucia, że któreś badanie zostało wykonane *pro-forma*. Co więcej, wybrane metodyki, w mojej opinii, zostały wykorzystane w dokładnie takim zakresie jak powinny i w jakim zostały uznane przez autora za miarodajne. Autor używa poprawnie narzędzi statystycznych i poprawnie przedstawia wykresy pokazując bardzo często linię „dla oka” – wyraźnie zaznaczając, że nie jest to przebieg danej zależności, a jedynie pomoc dla obserwatora w zrozumieniu trendów jakie na wykresach widać, jeśli takowe są. Uważam taki sposób prezentacji danych za wzorowy i godny naśladowania. Wykresy zostały przedstawione w bardzo zunifikowany sposób (nawet w zakresie kolorystyki), są przejrzyste, czytelne i przedstawiają dokładnie to co powinny, choć ze względu na znaczną liczbę próbek, czasem było to nie lada wyzwaniem. Doktorant poprawnie i krytycznie analizuje uzyskane rezultaty oraz interpretuje na bazie dostępnej literatury przedmiotu wyciągając słuszne wnioski. Wartość merytoryczną pracy oceniam bardzo wysoko.

Poprawność redakcyjna rozprawy

Układ pracy jest typowy dla rozpraw w dziedzinie nauk technicznych. Autor rozpoczyna od poprawnie i czytelnie przygotowanego spisu treści, w następnej kolejności przedstawia osobno spisy skrótów i użytych symboli. Przedstawienie przywołanych spisów uważam za bardzo przydatne z punktu widzenia czytelnika, szczególnie w aspekcie wielu opisywanych w pracy metodyk badawczych. W razie niejasności, czytelnik nie jest zmuszany do poszukiwań miejsca pierwszego wprowadzenia danego skrótu czy symbolu. W dalszej kolejności Autor przedstawia wstęp teoretyczny bardzo klarownie podzielony i dobrze przemyślany pod względem zawartych treści. Ta część pracy jest napisana niezwykle dobrym i profesjonalnym technicznym językiem angielskim. Poprawność stylu i jasność wyrażania myśli powoduje, że czytelnik ma wrażenie, że czyta dobrze napisany podręcznik wydany przez renomowane wydawnictwo zagraniczne. Wrażenie to umocnione jest wysokiej jakości ilustracjami, z których większość (poza fotografiami), nawet jeśli pochodzi z literatury, to nie została bezpośrednio zapożyczona, lecz zaadaptowana (prawdopodobnie w celu uzyskanie wysokiej jakości do druku). Zabieg ten uważam za bardzo poprawny i godny naśladowania. Choć wyjątkowo czasochłonny w realizacji, pozwala na utrzymanie ilustracji w jednej konwencji stylowej i kolorystycznej. Jako kolejny rozdział, Doktorant przedstawił opis procedur eksperymentalnych, który podzielił na podrozdziały obejmujące: wytwarzanie stopów, przygotowanie próbek do badań oraz opis metodyk badawczych. Podobnie jak w przypadku części literaturowej, ilustracje zostały przygotowane samodzielnie, a opis metodyk został wykonany w aspekcie tematyki pracy, w większości bez zbędnych uogólnionych opisów. Kolejny rozdział, czyli opis uzyskanych wyników, nie ustępuje jakościowo poprzednim. Napisany jest bardzo poprawnym językiem, świadczącym o głębokiej znajomości tematu przez Doktoranta. Wykresy ilustrujące uzyskane wyniki badań są spójne stylistycznie i kolorystycznie, przedstawione w poprawnej konwencji w sposób bardzo dobrze ilustrujący to co Autor chce pokazać. Należy zwrócić uwagę, że większość ilustracji części badawczej to wyniki zarówno pojedynczych badań jak i zbiorcze pokazujące zależności i trendy. Niezwykłej sprawności

i poczucia estetyki wymagało przedstawienie tak znacznej liczby wyników w sposób, który nie zniechęcił czytelnika do rozprawy i zapewnił przejrzystość. Muszę stwierdzić, że Autorowi się udało i mimo olbrzymiej liczby mikrofotografii i wykresów, jako recenzent nie miałem nigdy poczucia, że część tych wyników mogłaby znaleźć się w załączniku. Praca w części badawczej zakończona jest dość długim podsumowaniem, które w opinii recenzenta mogłoby być bardziej zwarte i mocniej podkreślać główne osiągnięcia pracy. Ostatnimi częściami rozprawy są spisy tabel, ilustracji oraz źródeł, z których Autor czerpał w trakcie pisania. Bibliografia jest wyjątkowo bogata i obejmuje 554 źródła obcojęzyczne (pisane w języku angielskim i niemieckim), dobrane bardzo trafnie, poprawnie cytowane i obejmujące zarówno prace najnowsze jak i prace klasyczne z początku XX wieku. Poprawność edytorską pracy oceniam jako wyróżniającą się na tle innych prac doktorskich.

Uwagi krytyczne i sugestie

Pomimo bardzo wysokiego, zdaniem recenzenta, poziomu rozprawy, należy zwrócić uwagę na kilka kwestii dyskusyjnych i uchybień pracy, które należałoby przemyśleć lub przedyskutować, tak aby uniknąć podobnych zarzutów w przyszłości. Poniżej zostaną one wymienione bez podziału na rodzaje tych uwag.

- 1) Dość kontrowersyjna wydaje się recenzentowi procedura przygotowania próbek do badania przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego, a mianowicie rozcieranie w moździerz. Z jednej strony recenzent rozumie niechęć Doktoranta do próbek litych, które dają wysokie prawdopodobieństwo uzyskania efektów od tekstury materiału (szczególnie jak w tym przypadku odlewane i nieprzerobione plastycznie, a później cieplnie). Z drugiej jednak strony w przypadku materiałów, w których zachodzi odwracalna przemiana austenit – martenzyt, wydaje się wysoce prawdopodobne, że przemianę tę można wywołać również naprężeniem, a w związku z tym, w opinii recenzenta istnieje szansa zaburzenia składu fazowego materiału poprzez samą preparatykę, nawet jeśli uznać, że użycie moździerza to najmniej agresywna metoda proszkowania tego typu materiałów.
- 2) Wyjątkowo dobrze przygotowany spis literatury, w przeciwieństwie do tekstu głównego nie jest wyjustowany, co jest zabiegiem niezrozumiałym dla recenzenta, szczególnie w aspekcie tak wysokiego poziomu edytorskiego całej pracy. Nie jest to oczywiście błąd, ale pewna niespójność estetyczna.
- 3) W tytułach artykułów umieszczonych w spisie literatury, w miejscach, gdzie pojawiają się wzory faz międzymetalicznych, Autor w zasadzie nigdy nie używa (w przeciwieństwie do głównego tekstu pracy) indeksów dolnych (przykładowo, można znaleźć zapis Mg_3Pt zamiast poprawnie Mg_3Pt).
- 4) Na stronie 195., podano zakres zbadanego wartości modułu sprężystości jako 86 do 96 MPa, przy czym powinno być 86 do 96 GPa.
- 5) Autor nie zawsze podaje wartości niepewności wyników, które prezentuje. W opinii recenzenta, zawsze powinno się podjąć próbę choćby oszacowania niepewności. Jeśli nie ma ku temu podstawy w postaci wielokrotnie powtórnego wyniku pomiaru, a wynik jest wyliczany (przykładowo parametr sieci poprzez dopasowanie Rietvelda), to i tak zawsze można oszacować niepewność wyniku choćby na podstawie niepewności danych wejściowych (wszakże to pomiary z dyfraktometru, który ma jakąś dokładność) lub kilkukrotnych prób szacowania (wynik często zależy od przyjętej metodologii dopasowania i kolejności dopasowywania poszczególnych parametrów).
- 6) Doktorant przedstawił wyniki pomiarów składu chemicznego, lecz niestety nie pokusił się o zaprezentowanie rozkładów składu chemicznego. Biorąc pod uwagę metodę wytwarzania próbek (topienie łukowe w miedzianej formie) i relatywnie krótkie wyżarzanie

homogenizujące (24h), trudno jest założyć, że w próbkach nie występuje segregacja składu chemicznego oraz zróżnicowanie wielkości ziarna. Obydwa parametry mają istotny wpływ na właściwości materiałów z pamięcią kształtu. Pokazanie takich wyników mogłoby być dowodem na to, że uzyskane rezultaty nie są zniekształcone przez wpływ miejsca w objętości wlewka, z którego zostały wycięte próbki do poszczególnych badań.

- 7) W nawiązaniu do powyższej uwagi, wydaje się zasadne aby w przypadku takich próbek, przedstawić dokładne schematy cięcia próbek i kierunki obserwacji. W przypadku uzyskania „podejrzanych” wyników, zawsze czytelnik miałby dodatkową informację na temat potencjalnego źródła obserwowanych odstępstw od zakładanych trendów.
- 8) Autor w swojej rozprawie cytuje kilkakrotnie artykuły swojego współautorstwa. Wydaje się zasadne wyróżnianie takich prac (np. [PW1]), tak aby czytelnik miał świadomość, że chodzi o prace autora. Z jednej strony uświadamia to czytelnika, że powołanie może nosić znamiona stroniczego (trudno nie zgodzić się ze swoim opublikowanym wynikiem), z drugiej strony, słusznie pokazuje pozycję Autora i jego obecność w literaturze zagranicznej.
- 9) Autor w pracy zastosował trzy sposoby chłodzenia próbek: z piecem, w wodzie i na powietrzu. Choć opis ten wydaje się być praktyczny i przykładowo obróbkę cieplną stali tak można prowadzić i opisywać, chciałbym się dowiedzieć czy w tak wysublimowanym eksperymencie Autor pokusił się o choćby przybliżone pomiary rzeczywistej szybkości chłodzenia próbek.

Ocena końcowa

Pan mgr inż. Amadeusz Łaszcz posiada w swoim dorobku naukowym (stan na dzień 6 lutego 2023) 14 publikacji indeksowanych w bazie Scopus, cytowanych łącznie 37 razy (25 razy bez autocytowań wszystkich autorów). Doktorant pracuje obecnie jako asystent naukowo-badawczy na Wydziale Mechanicznym Politechniki Wrocławskiej. Wyróżniany był kilkakrotnie przez Rektora Politechniki Wrocławskiej oraz brał udział w dwóch projektach badawczych. Dodatkowo uczestniczy w szkołach tematycznych i szkoleniach. Uważam, że jest to dorobek bardzo dobry, jak na ten etap kariery naukowej.

Doktorat autorstwa Pana mgr inż. Amadeusza Łaszcz, jest pracą na wysokim poziomie naukowym, napisana doskonałym technicznym językiem angielskim. Pokazuje, że autor, mimo młodego wieku jest ekspertem w zakresie struktury i właściwości opisywanej grupy materiałów. Na podstawie lektury pracy, recenzentowi rysuje się obraz młodego człowieka z pasją, prowadzącego badania naukowe na najwyższym poziomie, potrafiącego krytycznie spojrzeć na wyniki i w sposób przejrzysty, profesjonalny je zaprezentować oraz opisać.

Stwierdzam, że przedłożona do oceny praca spełnia warunki ustawowe i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. inż. Amadeusza Łaszcz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, uznając wyniki i ich opis za wyjątkowo cenne z punktu widzenia rozwoju inżynierii materiałowej, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.