



dr hab. Grzegorz Dercz, prof. UŚ  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 06.03.2023r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt.

„Structural, magnetic and micromechanical properties of multifunctional Ni-Mn-Ga  
Heusler Alloys influenced by elemental doping”

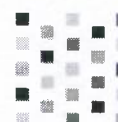
Autor: mgr inż. Amadeusz Łaszcz

### 1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowi uchwała 6/05/RDND13/2022-2024 Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa, Politechniki Wrocławskiej z dnia 21 grudnia 2022 r., przekazana w piśmie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, prof. dr hab. inż. Jarosława Myśliwiec.

### 2. Ocena doboru tematyki i zakresu pracy

Stale rosnące wymagania ekonomiczne, a w ostatnim okresie również ekologicznie, 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  $Ni_2MnX$  ( $X = Ga, Sb, Sn, In$ ). Podyktowane jest to występującym w nich wysokim i odwracalnym odkształceniem indukowanym polem magnetycznym (*ang. Magnetic Field Induced Strain, MFIS*). Wspomniane odkształcenie jest spowodowane bliźniaczą strukturą martenzytyczną w temperaturze pokojowej, bowiem duże wydłużenie i wysoka prędkość cyklu odkształcenia jest uzyskiwana dzięki ruchowi granic bliźniaczych wariantów martenzytów, który jest indukowany przez pole magnetyczne lub naprężenia mechaniczne. Powyższe sprawia, że materiały tego typu są bardzo dobrym kandydatem do zastosowania jako przetworniki i czujniki dla szybkich elementów wykonawczych, aktywnych elementów tłumiących lub znajdują zastosowanie jako elementy mikropomp stosowanych w medycynie. Należy podkreślić, że dotychczas, najwyższy odwracalny MFIS zaobserwowano w monokryształach, które z uwagi na swą naturę są kłopotliwe i drogie w produkcji.





Alternatywę stanowią struktury polikrystaliczne, które pomimo że są łatwiejsze do wytwarzania, jednakże zwykle posiadają niski poziom lub całkowity brak MFIS. W dużej mierze wynika to z ograniczeń występujących na granicach ziaren, które blokują ruch granic bliźniaczych. Ponadto struktury polikrystaliczne są kruche, ze względu na ograniczoną liczbę systemów poślizgu, co utrudnia ich kształtowanie plastyczne. Dlatego też w ostatnich latach poszukuje się rozwiązań przytoczonych problemów, opracowując nowe składy poprzez wprowadzanie dodatkowych pierwiastków stopowych lub odpowiednią obróbkę cieplną, aby materiały były bardziej odpowiednie do produkcji na skalę przemysłową

Mając na względzie powyższe, recenzowana rozprawa doktorska dotycząca analizy właściwości strukturalnych, magnetycznych i mikromechanicznych wielofunkcyjnych stopów Ni-Mn-Ga Heuslera pod wpływem domieszek pierwiastków, wypisuje się w najnowsze trendy badawcze w tej dziedzinie i należy uznać wybór tej tematyki badawczej za trafny i uzasadniony.

### 3. Ocena merytoryczna pracy i najważniejsze wyniki

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pana mgr inż. Amadeusza Łaszcz, przygotowana w Katedrze Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej na Wydziale Mechanicznym, Politechniki Wrocławskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. Mariusz Hasiak, prof. PWr.

Rozprawa liczy 282 stron wydruku komputerowego i składa się z 4 rozdziałów, krótkiego załącznika oraz spisu literatury, który zawiera 554 publikacji, w tym 4 pozycje gdzie pierwszym autorem wskazany jest mgr inż. Amadeusz Łaszcz. Ponadto, praca doktorska zawiera wykazy skrótów oraz zastosowanych symboli, a także spis rysunków i tabel odnoszący się odpowiednio do 134 rysunków i 10 tabel.

W przeglądzie literaturowym, Autor bardzo dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia stopów z pamięcią kształtu opisując między innymi wielofunkcyjne stopu Heuslera z magnetyczną pamięcią kształtu na bazie Ni-Mn-Ga, ze szczególnym naciskiem na cechy mikrostrukturalne badanych materiałów i odpowiadającej im złożonej naturze odwracalnej przemiany martenzytycznej. W dalszej kolejności, Autor bardzo szczegółowo przedstawia informacje na temat głównych właściwości użytkowych związków Ni-Mn-Ga, w tym termicznej i magnetycznej pamięci kształtu, gigantycznego magnetooporu, polaryzacji wymiany i efektów mechanokalorycznych. Należy podkreślić, że Autor w tej części kładzie również szczególny nacisk na zależności składu stopów niestechiometrycznych oraz wpływ selektywnych pierwiastków stopowych. Ponadto, ta część Dysertacji zawiera również bardzo ciekawy podrozdział traktujący o zastosowaniach i perspektywach na przyszłość stopów różnych typów stopów Heuslera na bazie Ni-Mn-Ga. Część literaturowa, choć niewątpliwie bardzo obszerna, jest bardzo dobrze opracowana, stąd już po samym jej przeczytaniu widocznym jest,







iz Doktorant posiada obszerną wiedzę ww. zakresie. Po przeglądzie literaturowym Autor przedstawił cel oraz materiał i zakres badań. W zakresie części doświadczalnej, Autor zawarł charakterystykę procesu wytwarzania polikrystalicznych materiałów na bazie Ni-Mn-Ga, a także opis metod badawczych zastosowanych do realizacji celu pracy. Następnie w trzecim rozdziale, dzieląc tą część na 4 obszerne podrozdziały, Doktorant omówił wyniki badań wraz z ich szeroką dyskusją. W pierwszym podrozdziale przedstawiono badania mikrostrukturalne i krystalograficzne uzyskane przy użyciu spolaryzowanego mikroskopu optycznego, elektronowego mikroskopu skaningowego(SEM) wraz przystawką EDS oraz dyfrakcji rentgenowskiej i mikroskopii sił atomowych (AFM). Przeprowadzone badania w tym zakresie ujawniły mikrostrukturę jednofazową dla wszystkich wytwarzanych materiałów, jak również potwierdziły zaprojektowany skład chemiczny, co według Autora może potwierdzać możliwość szerszej produkcji polikrystalicznych materiałów na bazie Ni-Mn-Ga. Ta część dysertacji zawiera również wyniki badań rentgenostrukturalnych, uzyskane przy użyciu metody Rietvelde, dzięki czemu możliwe było określenie zależności temperaturowych dla parametrów sieci faz krystalicznych wchodzących w skład badanych materiałów, poprzez co była także możliwość określenia zależności właściwości strukturalnych stopów Ni-Mn-Ga Heuslera przy uwzględnieniu parametrów elektronowych. Dalsze badania metodą AFM, ujawniają złożoną mikrostrukturę samo-akomodujących się struktur martenzytycznych obserwowaną w trzech różnych skalach długości i przejawiającą się w różnych modelach bliźniaczych.

Druga część rozdziału badawczego skupia się zarówno na odwracalnej przemianie martenzytycznej, jak i przemianie magnetycznej obserwowanej w wytworzonych stopach wielofunkcyjnych. W tym przypadku zachowanie magneto-termo-strukturalne wytworzonych próbek zbadano za pomocą DSC, M-TG i VSM, co pozwoliło na obszerną charakterystykę przemian pierwszego i drugiego rzędu. Badania te wyraźnie pokazały, że przemiana strukturalna w układzie Ni-Mn-Ga-Fe-Co jest silnie zależna od domieszkowania pierwiastkowego i może zmieniać się w szerokim zakresie temperatur, i co istotne, niezależnie od przemiany magnetycznej. Należy podkreślić, że w tej części Doktorant wykazał, że temperaturę przemiany martenzytycznej można przewidzieć za pomocą parametrów elektronowych, niezależnie od rodzaju domieszki. Kolejną, trzecią część rozdziału badawczego jest ściśle ukierunkowana na analizę właściwości magnetycznych badanych stopów, które zostały opracowane w oparciu o pomiary VSM. Badania te zostały przeprowadzone w szerokim zakresie zarówno temperatur jak i zewnętrznych pól magnetycznych. W wyniku przeprowadzonych badań, Doktorant wykazał że uporządkowanie atomowe różnie schłodzonych próbek ma znaczny wpływ na właściwości magnetyczne próbek, takie jak koercja. Ponadto, poprzez badanie pętli histerezy martenzytu i austenitu, Autor wyraźnie obrazuje i szczegółowy opisuje znaczną anizotropię magnetostrukturalną fazy martenzytu





o niskiej symetrii w porównaniu z fazą austenitu o wysokiej symetrii. Podsumowując tą część Dysertacji, należy podkreślić że badania Autora przeprowadzone w podrozdziale 3.3, wykazały silny związek między anizotropią magnetokrystaliczną, składem chemicznym i parametrami elektronowymi, co stanowi istotne osiągnięcie recenzowanej pracy doktorskiej. Podrozdział 3.4, stanowi bardzo interesującą część poświęconej analizie właściwości mikromechanicznych badanych stopów z układu Ni-Mn-Ga-Fe-Co. Przedstawione badania ujawniły znaczną anizotropię właściwości sprężystych i plastycznych sąsiednich ziaren i bliźniaków odpowiednio w fazie austenitu i martenzytu. W tej części, Doktorant zaproponował i obszernie omówił statystyczne podejście oparte na dwuwymiarowym modelu mieszaniny Gaussa, wykorzystywane do grupowania, znakowania i obliczania parametrów mechanicznych poszczególnych ziaren. W przypadku właściwości mikromechanicznych otrzymane wartości twardości, modułu sprężystości i stosunku energii sprężystej ponownie omawia się w odniesieniu do badanych parametrów elektronicznych. Należy podkreślić interesujący aspekt z tej części Dysertacji, Autor bowiem przeprowadził i szeroko omówił dodatkowe badania metodą AFM odcisków. Pozwoliło to Doktorantowi zaprezentować dwa interesujące zjawiska: reorientację bliźniąt w samomodulującym się martenzytcie oraz przemianę martenzytyczną wywołaną naprężeniami mechanicznymi. **Synteza tak dużej ilości wyników wymagała od Autora bardzo obszernej wiedzy i doświadczenia ww. obszarze. Należy wskazać, że wszystkie powyższe badania i interpretacja wyników została przeprowadzona na bardzo wysokim poziomie naukowym.** Drugą część rozprawy kończy się czwartym rozdziałem „Wnioski”, zawierającym bardzo obszerne podsumowanie i wnioski, z których wynika, że prawidłowe domieszgowanie elementarne skutkuje istotną zmianą wszystkich kluczowych cech wielofunkcyjnych materiału końcowego, w tym właściwości strukturalnych, magnetycznych i mechanicznych. Ponadto, Autor wykazał, że ustalony wpływ Co i/lub Fe na skład Ni-Mn-Ga, a także wpływ różnych warunków chłodzenia, można wykorzystać do modyfikacji i zmiany niezbędnych właściwości użytkowych materiału, aby był on odpowiedni dla pewnej wymagającej aplikacji. Co więcej, w badanym w niniejszej pracy układzie Ni-Mn-Ga-Co-Fe, uniwersalne podejście dotyczące zarówno koncentracji elektronów walencyjnych, jak i koncentracji elektronów niezwiązanych, może być wykorzystane do wyznaczenia specyficznych wielofunkcyjnych charakterystyk funkcjonalnych. Podsumowując, szeroko zakrojone badania przedstawione w tej rozprawie, wnoszą wyraźny i oryginalny wkład w przyszły rozwój polikrystalicznych stopów Heuslera na bazie Ni-Mn-Ga, zwłaszcza w obiecującym układzie Ni-Mn-Ga-Co-Fe co stanowi istotne osiągnięcie Doktoranta. W załączniku 1 zamieszczono zestawienia dotyczące danych krystalograficznych analizowanych faz. Na końcu rozprawy zamieszczony jest spis literatury. Autor odnosi się do ponad pięciuset pięćdziesięciu pozycji literaturowych. Odwołania obejmują głównie specjalistyczne czasopisma naukowe (artykuły w języku angielskim, w tym większość





z ostatnich 10 lat) oraz materiały pokonferencyjne, podręczniki w temacie stopów z pamięcią kształtu lub metaloznawstwa stopów. Praca napisana jest poprawnym językiem technicznym z bardzo dobrze opracowanymi rysunkami oraz cechuje się wysoką jakością badań.

Podsumowując należy stwierdzić, że zarówno od strony merytorycznej jak i metodologicznej rozprawa została zaplanowana i zrealizowana prawidłowo. Zastosowane techniki wytwarzania jak i metody badawcze pozwoliły na zrealizowanie założonego celu głównego mówiącego, że *poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, dodatków stopowych oraz warunków obróbki cieplnej pozwala na wytworzenie wielofunkcyjnych stopów magnetycznych z pamięcią kształtu na bazie Ni-Mn-Ga, charakteryzujących się złożonymi właściwościami magnetomechanicznymi, które mogą być ściśle skorelowane z ich wewnętrznymi parametrami elektronowymi.*

#### 4. Uwagi szczegółowe

Jak wspomniano we wcześniejszych rozważaniach rozprawa zawiera imponującą liczbę cennych wyników oraz poprawną ich interpretację. Jednakże, jak w większości opracowań naukowych nie ustrzeżono się pewnych błędów merytorycznych lub braków eksperymentalnych. Poniżej przedstawiono najważniejsze spostrzeżenia i uwagi krytyczne w tym zakresie:

- 1) Jakkolwiek praca jest bardzo obszerna i zostały spełnione założone cele oraz została udowodniona postawiona teza, po lekturze całości pozostaje niedosyt związany z brakiem badań w kierunku uszczegółowienia analizy strukturalnej przy użyciu metody TEM. Zastosowanie tej metody pozwoliłoby na weryfikację badań rentgenostrukturalnych metodą Rietvelda, a także na ocenę rzeczywistej struktury na poziomie atomowym. Tego typu badania były by bardzo istotne z punktu widzenia aplikacyjnego i dalszego rozwoju tych jakże interesujących stopów z pamięcią kształtu.
- 2) Niezrozumiałym dla Recenzenta jest wykonanie pomiarów dyfrakcyjnych tylko do  $85^\circ 2\theta$ . Wynika to z dwóch powodów, po pierwsze nie jest widoczny ewentualny wpływ uprzywilejowanej orientacji lub wpływu obecności dużego ziarna. Drugi powód to kwestia danych eksperymentalnych, które posłużyły do obliczeń rentgenostrukturalnych metodą Rietvelda. Jak wynika z zasady metody Rietvelda, udokładnianie modelu teoretycznego do eksperymentalnego, należy dokonać w możliwie najszerszym zakresie  $^\circ 2\theta$  a więc co najmniej do  $140^\circ 2\theta$ , co pozwoliłoby na minimalizację błędów podczas obliczania parametru sieciowego metodą Rietvelda.
- 3) Brak jest podanych niepewności przy parametrach sieciowych wyznaczonych

metodą Rietvelda Tabela 3.2.

- 4) Proszę o wyjaśnienie przyczyn widocznego rozszczepienia refleksu (112) widocznego na rys. 3.26 -3.28. dla fazy  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}\text{Co}_2\text{Fe}_2$ .
- 5) Brak jest w pracy odniesień do parametrów *POP* (*parametr obsadzenia danej pozycji krystalograficznej*), które można wyznaczyć stosując metodę Rietvelda. Byłoby to interesujące z uwagi na różnorodność oraz stosunki zastosowanych domieszek w analizowanych układach Ni-Mn-Ga-Co-Fe.
- 6) Brak jest w pracy analizy mikroskopowej (OM/SEM) dotyczącej zarówno kształtu jak i wielkości ziarna. Jest to o tyle istotne, że przecież badaniom poddawane są stopy polikrystaliczne. Kilka przykładowych zdjęć mikrostruktury umożliwiłoby ocenę wskazanych wyżej parametrów struktury stereometrycznej, tym bardziej że zastosowana metoda topienia łukowego determinuje określone właściwości tak otrzymanych materiałów co jest związane z kierunkiem i szybkością krzepnięcia.
- 7) W ocenie Recenzenta, przytaczanie w dysertacji doktorskiej podstaw fizycznych zjawisk zachodzących w zastosowanych metodach pomiarowych jest zbędne. Jest to wiedza powszechna i dobrze opisana w literaturze przedmiotu.
- 8) Recenzent uważa, że praca jest aż zanadto obszerna i zawiera zbyt dużo potwierdzeń graficznych otrzymanych wyników w postaci wykresów, zdjęć, dyfraktogramów. Zasadnym byłoby w wielu przypadkach zamieszczenie zestawień tabelarycznych ze wskazaniem na istotne elementy (np. SEM-EDS, XRD).

Przedstawione przez Recenzenta uwagi nie wpływają na wysoką jakość pracy, a odnoszą się jedynie do niektórych interpretacji wyników badawczych, warunków prowadzenia eksperymentów, czy też nieświadomych pominięć niektórych faktów dla Autora oczywistych, a nie ujętych w pracy. Uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę.

Należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Amadeusz Łaszcz przedłożył interesującą, bardzo starannie opracowaną pracę doktorską dotyczącą analizy właściwości strukturalnych, magnetycznych i mikromechanicznych wielofunkcyjnych stopów Ni-Mn-Ga Heuslera pod wpływem domieszek pierwiastków. W moim przekonaniu praca zawiera bardzo cenne dla dalszego rozwoju niniejszej tematyki wyniki dotyczące wytwarzania materiałów ze stopów Heuslera z układu Ni-Mn-Ga, zwłaszcza w obiecującym układzie Ni-Mn-Ga-Co-Fe, a uzyskane na podstawie szczegółowych badań na wysokim poziomie naukowym i wnoszą wyraźny i oryginalny wkład w przyszły rozwój polikrystalicznych stopów Heuslera. Na wyróżnienie zasługują następujące aspekty:

- Załączone wyniki w postaci zdjęć i wykresów zostały przedstawione w bardzo przystępnej formie, jasno tłumacząc skomplikowane problemy przemian fazowych



- i zmian składu chemicznego zachodzące podczas syntezy materiału.
- Wykazanie, że prawidłowe domieszkowanie elementarne skutkuje istotną zmianą wszystkich kluczowych cech wielofunkcyjnych materiału końcowego, w tym właściwości strukturalnych, magnetycznych i mechanicznych.
  - Wykazano, że ustalony wpływ Co i/lub Fe na skład Ni-Mn-Ga, a także wpływ różnych warunków chłodzenia, można wykorzystać do modyfikacji i zmiany niezbędnych właściwości użytkowych materiału, tak aby był on odpowiedni dla pewnej wymagającej tego aplikacji.
  - Wykazano, że uporządkowanie atomowe różnie schłodzonych próbek ma ogromny wpływ na właściwości magnetyczne próbek. Ponadto badanie pętli histerezy martenzytu i austenitu wyraźnie obrazuje znaczną anizotropię magnetostrukturalną fazy martenzytu o niskiej symetrii w porównaniu z fazą austenitu o wysokiej symetrii.
  - Przedstawione badania mikromechaniczne ujawniają znaczną anizotropię właściwości sprężystych i plastycznych sąsiednich ziaren i bliźniaków odpowiednio w fazie austenitu i martenzytu.

## 5. Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska jest bardzo dobrze ulokowana w obecnym stanie wiedzy, została wykonana i napisana na bardzo dobrym poziomie naukowym. Stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autor wykazał, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną w zakresie wytwarzania i charakterystyki stopów z magnetyczną pamięcią kształtu, zaplanował i przeprowadził obszerne badania, których wyniki zinterpretował i opisał poprawnie, wyciągając logiczne i przydatne wnioski, czym dowiódł że potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską mgr inż. Amadeusza Łaszcz pt.: „*Structural, magnetic and micromechanical properties of multifunctional Ni-Mn-Ga Heusler Alloys influenced by elemental doping*” stwierdzam, że spełnia ona wymagania formalne stawiane pracom doktorskim zgodnie z art.13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2003 r. z późn. zm., oraz wnioskuje do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa, Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej, szczególnie ze względu na szeroki i nowatorski zakres podjętej tematyki badań, wysoką jakość naukową uzyskanych wyników oraz ich interpretację, wnioskuje do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa, Politechniki Wrocławskiej o jej wyróżnienie.