

Kraków, dnia 11.09.2024 r.

Uniwersytet Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie  
Instytut Nauk Technicznych  
Katedra Inżynierii i Technologii Materiałów  
Dr hab. inż. Krzysztof Ziewiec, Profesor UKEN

## RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Wojciecha Łońskiego  
pt. "Struktura i właściwości stopów o wysokiej entropii  
 $\text{AlCoCr}_x\text{FeNiSi}_y$  oraz  $\text{AlCoFeNi(Ti,Si)}$  wytwarzanych metodami szybkiego chłodzenia"  
opracowana na zlecenie  
Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej

**Ogólna charakterystyka recenzowanej pracy**

Przedmiotem niniejszej recenzji jest praca doktorska mgr inż. Wojciecha Łońskiego pt. "Struktura i właściwości stopów o wysokiej entropii  $\text{AlCoCr}_x\text{FeNiSi}_y$  oraz  $\text{AlCoFeNi(Ti,Si)}$  wytwarzanych metodami szybkiego chłodzenia", która została wykonana pod opieką Pana Dr hab. inż. Rafała Babilasa, Profesora Politechniki Śląskiej jako Promotora oraz Pani Dr inż. Moniki Szpilki z Wydziału Mechanicznego Technologicznego jako Promotora pomocniczego.

W trakcie pracy doktorskiej doktorant korzystał z wiedzy i wsparcia wykwalifikowanych pracowników naukowych z różnych instytucji, specjalistów w zaawansowanych metodach badawczych. Badania rentgenowskie oraz różnicową analizę termiczną realizował przy wsparciu ekspertów z Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Spektroskopię mössbauerowską przeprowadzono we współpracy z Instytutem Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, a właściwości magnetyczne badano w Katedrze Fizyki na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej. Pomiar twardości, nanotwardości i modułu Younga były możliwe dzięki współpracy z Narodowym Centrum Badań Jądrowych, a badania właściwości katalitycznych w procesach zaawansowanego utleniania zrealizowano we współpracy z Katedrą Inżynierii Wody i Ścieków na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej. Badania mikroskopowe, korozyjne oraz tribologiczne były prowadzone przy współpracy z zespołem Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej.

Warto podkreślić, że doktorant znaczną część badań wykonywał samodzielnie. Były to badania obejmujące mikroskopię świetlną, badania korozyjne oraz badania tribologiczne. Wszystkie one były prowadzone na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej.

Biorąc pod uwagę spektrum zastosowanych metod eksperymentalnych, praca doktorska doktoranta charakteryzowała się szerokim zakresem badań, obejmującym zaawansowane techniki analityczne i badawcze. Realizacja tych prac była możliwa dzięki owocnej współpracy z wieloma renomowanymi instytucjami naukowymi, co nie tylko wzbogaciło jakość i różnorodność badań, ale także umożliwiło doktorantowi rozwinięcie wszechstronnych kompetencji badawczych. Samodzielne wykonanie kluczowych badań na Politechnice Śląskiej dodatkowo podkreśla zaangażowanie i zdolności doktoranta, świadcząc

Biuro Dziekana

wpłynęło dnia 11.09.2024  
RDJMa 17215112024  
nr ..... zał. ....

o jego wysokiej niezależności badawczej i umiejętności samodzielnego prowadzenia skomplikowanych analiz.

Praca liczy 132 strony, zawiera 118 rysunków, 11 tabel oraz cytuje 185 publikacji. Ponadto, doktorant prezentuje na końcu pracy listę 21 publikacji w których jest jednym z autorów z czego w 3 pracach jest pierwszym autorem.

Na ostatnich stronach pracy przedstawiony jest dorobek naukowy doktoranta. Jest on imponujący zarówno pod względem liczby, jak i jakości publikacji. Jego prace, opublikowane w prestiżowych wysokopunktowanych czasopismach, z czego większość posiada wysokie współczynniki wpływu. Prace naukowe wymienione w tej części, dotyczą nowatorskich badań nad stopami metali o wysokiej entropii, materiałami amorficznymi i nanokrystalicznymi, a także ich właściwościami korozyjnymi i mechanicznymi. Współautorstwo licznych publikacji z uznanymi naukowcami świadczy o wysokim poziomie współpracy międzynarodowej i interdyscyplinarności jego badań. Ponadto, doktorant brał czynny udział w realizacji projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki oraz Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, co podkreśla jego zaangażowanie w rozwój nauki i techniki. Jego prace były prezentowane na siedmiu konferencjach naukowych, zarówno krajowych, jak i międzynarodowych, co dodatkowo potwierdza znaczenie jego badań w środowisku naukowym. Staże w renomowanych instytucjach badawczych, takich jak Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, oraz współpraca z przemysłem, świadczą o praktycznym zastosowaniu jego badań i umiejętności łączenia nauki z praktyką inżynierską.

Na stronach 5 i 6 pracy, doktorant przedstawia listę ważniejszych oznaczeń i skrótów. Strony 7 do 10 są poświęcone wprowadzeniu. W tej części pracy opisuje rozwój materiałów od starożytności po współczesność, ze szczególnym uwzględnieniem stopów o wysokiej entropii (HEA). Podkreśla, że te zaawansowane stopy, dzięki unikalnemu składowi chemicznemu, cechują się wyjątkowymi właściwościami, takimi jak wysoka wytrzymałość i odporność na korozję. Dzieli się tam z czytelnikiem ważną konstatacją, że choć początkowo przewidywano, że złożony skład stopów wysokoentropowych doprowadzi do powstawania licznych faz, badania wykazały, że wysokiej entropii mieszanina sprzyja powstawaniu prostych struktur fazowych. Doktorant zwraca uwagę na rosnące zainteresowanie tymi stopami, co znajduje odzwierciedlenie w dynamicznie rosnącej liczbie publikacji naukowych.

Przegląd piśmiennictwa, znajdujący się w pracy na stronach 11 do 36, doktorant podzielił na 7 części, tzn.: 1. Charakterystyka stopów o wysokiej entropii, w której doktorant opisuje podstawowe informacje na temat stopów o wysokiej entropii (HEA), w tym ich definicję, historię powstania oraz fundamentalne prace, które zainicjowały badania nad tymi materiałami. Przedstawia również szczegóły dotyczące struktury krystalicznej oraz właściwości mechanicznych i fizykochemicznych tych stopów. 2. Wybrane właściwości stopów o wysokiej entropii, gdzie doktorant omawia szczegółowe cechy stopów HEA, takie jak wytrzymałość właściwa, odporność na pękanie oraz zdolność do pracy w wysokich i niskich temperaturach, podkreślając ich wyjątkowe właściwości mechaniczne oraz wytrzymałościowe w porównaniu do innych materiałów inżynierskich. 3. Różnice w budowie stopów o wysokiej entropii, w której doktorant analizuje odmiennosć między klasycznymi stopami a stopami HEA, zwracając uwagę na wpływ składu chemicznego i mikrostruktury na właściwości tych materiałów oraz omawia zasady, takie jak reguła faz Gibbsa, wyjaśniając ich zastosowanie do stopów HEA. 4. Techniki wytwarzania stopów o wysokiej entropii, gdzie

doktorant koncentruje się na różnych metodach produkcji stopów HEA, w tym na przetapianiu indukcyjnym, przetapianiu łukiem elektrycznym, syntezie mechanicznej oraz innych technikach, opisując ich wpływ na strukturę i właściwości wytworzonych stopów. 5. Zjawiska zachodzące w stopach HEA, gdzie doktorant omawia unikalne cechy stopów HEA, takie jak efekt wysokiej entropii, powolna dyfuzja, efekt koktajlowy oraz zniekształcenie sieci, które mają kluczowy wpływ na właściwości mechaniczne, fizyczne i chemiczne tych stopów. 6. Parametry stosowane do opisu struktury stopów o wysokiej entropii, w której doktorant przedstawia różne parametry używane do przewidywania i opisywania struktury stopów HEA, takie jak stężenie elektronów walencyjnych, różnica promieni atomowych, entropia mieszania oraz entalpia mieszania, które pomagają zrozumieć i przewidzieć właściwości strukturalne stopów wysokoentropowych. 7. Charakterystyka stopów AlCoCrFeNi(Si,Ti), gdzie doktorant skupia się na konkretnych stopach opartych na układzie AlCoCrFeNi, w tym na ich modyfikacjach przy pomocy dodatków krzemu i tytanu, opisując ich strukturę, właściwości mechaniczne oraz odporność na korozję i utlenianie, a także potencjalne zastosowania tych materiałów.

W dalszej części pracy, w podrozdziale 3.1 na stronie 35 doktorant podał tezę pracy, która brzmi: „Celem badań jest określenie wpływu składu chemicznego i warunków wytwarzania stopów AlCoCrFeNi(Si,Ti) na ich strukturę, właściwości mechaniczne i odporność na korozję.” oraz w rozdziale 3.2 na stronie 35, wymienił cele pracy, którymi były:

- Zbadanie wpływu dodatków Si i Ti na strukturę i właściwości mechaniczne stopów AlCoCrFeNi.
- Określenie wpływu tych dodatków na odporność na korozję stopów.
- Analiza możliwości zastosowania tych stopów jako materiałów o podwyższonej odporności mechanicznej i korozyjnej.

Przegląd literatury zajmuje ok. 30% pracy, część eksperymentalna wraz z opracowaniem i omówieniem wyników ok. 60%, a pozostałe 10 % pracy stanowią pozostałe części pracy, jak: strona tytułowa, spis treści, spis ważniejszych symboli, podziękowania i streszczenia.

Doktorant na podstawie wykonanego przeglądu literatury, sformułował tezę i cel (strona 37). Postawiona teza brzmi: „Zastosowanie metody odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej w otrzymywaniu stopów o wysokiej entropii AlCoCr<sub>x</sub>FeNiSi<sub>y</sub> i AlCoFeNi(Ti,Si) powoduje ujednorodnienie i rozdrobnienie ich struktury oraz wpływa na właściwości mechaniczne, antykorozyjne, magnetyczne oraz aktywność fotokatalityczną.”

Aby zweryfikować postawioną tezę doktorant sformułował aż 5 celów, tzn.:

- zidentyfikowanie kluczowych parametrów termodynamicznych opisujących stopy o wysokiej entropii,
- wytworzenie wybranych stopów o wysokiej entropii serii AlCoCr<sub>x</sub>FeNiSi<sub>y</sub> (x=0; 0,5; 1; y=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1) oraz AlCoFeNi(Ti,Si) wykorzystując dwie szybkości chłodzenia ze stanu ciekłego – topienie indukcyjne pierwiastków w tyglu ceramicznym (wlewki) oraz odlewanie ciśnieniowe do formy miedzianej (płytki),
- zbadanie wpływu szybkości chłodzenia (stopy w postaci wlewków i płytek) na strukturę stopów o wysokiej entropii,
- zbadanie wpływu dodatku chromu, krzemu i tytanu na możliwość formowania struktury jednofazowej,
- określenie wpływu szybkości chłodzenia (stopy w postaci wlewków i płytek) oraz

dotatku chromu, krzemu i tytanu na właściwości mechaniczne, antykorozyjne, magnetyczne oraz aktywność fotokatalityczną.

Obszar badawczy tej pracy jest szczegółowo określony w podrozdziałach: „Materiał do badań”, „Techniki wytwarzania próbek” i „Metodyka badawcza”, na stronach 39-45. Praca koncentruje się na analizie wpływu dodatków krzemu (Si) i tytanu (Ti) na strukturę, właściwości mechaniczne oraz odporność na korozję stopów AlCoCrFeNi. W ramach badań przeprowadzono szeroką analizę mikrostrukturalną, termiczną, korozyjną oraz magnetyczną, a także ocenę właściwości mechanicznych i tribologicznych, co umożliwiło dokładne określenie, jak zmienne składniki i warunki wytwarzania wpływają na zachowanie badanych stopów.

Większą część rozdziału „Badania własne” stanowi podrozdział „Omówienie wyników badań”. Przedstawia on szczegółową analizę wyników uzyskanych dla stopów o wysokiej entropii z serii AlCoCr<sub>x</sub>FeNiSi<sub>y</sub> oraz AlCoFeNi(Ti,Si). Badania rentgenowskie i mikroskopowe potwierdziły obecność różnych faz, takich jak BCC, B2, L21, oraz HCP, których występowanie zależało od składu chemicznego i szybkości chłodzenia. Spektroskopia Mössbauerska oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa ujawniły segregację pierwiastków, szczególnie w stopach z dodatkiem Ti, co wpływało na właściwości magnetyczne i mikrostrukturę. Różnicowa analiza termiczna (DTA) potwierdziła stabilność faz i mechanizmy krystalizacji, wskazując na większą stabilność faz BCC i B2. Badania mechaniczne, w tym pomiary twardości i nanotwardości, wykazały, że dodatek krzemu i tytanu zwiększa twardość i moduł Younga stopów, co sugeruje możliwość ich potencjalnego zastosowania w przemyśle. Dodatkowo, dzięki dodatkom Si i Ti, uległy poprawie właściwości tribologiczne i odporność na korozję, stąd konstatacja, że to czyni te stopy obiecującymi materiałami do zastosowań w trudnych warunkach. Wreszcie, badania fotokatalityczne wykazały, że homogeniczność mikrostruktury oraz skład chemiczny mają kluczowy wpływ na aktywność katalityczną stopów.

Na uwagę zasługuje wiele nowoczesnych technik i metod badawczych zastosowanych w celu analizy stopów o wysokiej entropii, takich jak badania rentgenowskie, mikroskopowe, spektroskopia Mössbauerska oraz różnicowa analiza termiczna (DTA). Zastosowanie tych metod umożliwiło szczegółową ocenę wpływu składu chemicznego i szybkości chłodzenia na obecność faz, takich jak BCC, B2, L21 i HCP, co jest zgodne z celem pracy dotyczącym zbadania struktury i właściwości mechanicznych stopów. Wyniki badań potwierdziły, że wyższa szybkość chłodzenia sprzyjała homogeniczności struktury, co z kolei miało pozytywny wpływ na twardość i odporność na korozję, zgodnie z tezą pracy. Ponadto, segregacja pierwiastków, szczególnie w stopach zawierających Ti, oraz ich wpływ na właściwości magnetyczne zostały dokładnie przeanalizowane, co pokazuje głębię i kompleksowość badań. Warto jednak zauważyć, że chociaż analiza mikrostruktury i właściwości mechanicznych jest wyczerpująca, w pracy brakuje długoterminowych testów eksploatacyjnych, które mogłyby potwierdzić stabilność tych stopów w rzeczywistych warunkach przemysłowych. Niemniej jednak, podrozdział ten jest spójny z założeniami i celami pracy, skutecznie weryfikując postawioną tezę.

Jeśli chodzi o kompletność i poprawność cytowań, wydaje się, że doktorant starannie odnosi się do wyników swoich badań, prezentując je w sposób uporządkowany i przejrzysty. Nie zauważono oczywistych powtórzeń czy braków w cytowaniach na podstawie przeglądu pracy. Każde cytowanie wydaje się być odpowiednio umiejscowione i odnosić do konkretnych wyników badań lub analiz, które są omawiane w tekście.

Szczegółowa analiza rozprawy dotyczy takich punktów jak:

- posiadanie przez doktoranta aktualnej wiedzy naukowej w obszarze badań dotyczących jego rozprawy.
- wkład badań w rozwój nauki w temacie doktoratu.
- stosowanie odpowiednich metod badawczych oraz adekwatność i kompletność opisów doświadczeń.
- zgodność interpretacji wyników z aktualnym stanem wiedzy naukowej.

### **Ocena wiedzy Doktoranta w zakresie problematyki rozprawy doktorskiej**

Doktorant wykazuje się solidną i aktualną wiedzą naukową w obszarze badań dotyczących stopów o wysokiej entropii. W przeglądzie literatury przedstawia zarówno klasyczne, jak i najnowsze prace w tej dziedzinie, wskazując na fundamentalne koncepcje i odkrycia, takie jak te zaproponowane przez Yeh'a i Cantora, które stanowią podstawę dla dalszych badań. Doktorant omawia kluczowe właściwości tych stopów, takie jak stabilność fazowa, właściwości mechaniczne, termiczne oraz magnetyczne, co świadczy o jego zrozumieniu złożonych procesów zachodzących w tego rodzaju materiałach. Sformułowanie tezy oraz celów pracy wskazuje na świadomość najnowszych trendów badawczych i wyzwań technologicznych związanych z projektowaniem i analizą stopów wieloskładnikowych. Doktorant potrafi także odpowiednio dobrać metody badawcze do celów swojej pracy, wykorzystując nowoczesne techniki analityczne, co potwierdza jego aktualną wiedzę na temat narzędzi badawczych dostępnych w tej dziedzinie. Wnioski wyciągane przez doktoranta są zgodne z obecnym stanem wiedzy, co dodatkowo podkreśla jego kompetencje w zakresie interpretacji wyników badań w kontekście aktualnych osiągnięć naukowych.

### **Ocena wkładu badań w rozwój nauki w temacie doktoratu**

Wkład badań przedstawionych w pracy doktorskiej w rozwój nauki w temacie stopów o wysokiej entropii jest znaczący, zwłaszcza w kontekście zrozumienia wpływu składu chemicznego i warunków chłodzenia na strukturę, właściwości mechaniczne i korozję tych materiałów. Praca ta wnosi nowe dane empiryczne dotyczące serii stopów  $\text{AlCoCrxFeNiSi}_y$  oraz  $\text{AlCoFeNi(Ti,Si)}$ , które nie były wcześniej szeroko badane. Wyniki badań, takie jak odkrycie, że dodatek krzemu i tytanu może znacząco poprawić twardość, odporność na korozję oraz właściwości magnetyczne, mogą znaleźć zastosowanie w dalszym projektowaniu materiałów o wysokiej entropii do specjalistycznych zastosowań przemysłowych. Przeprowadzone eksperymenty, zwłaszcza dotyczące stabilności fazowej i mechanizmów krystalizacji, dostarczają cennych informacji, które mogą być wykorzystane do optymalizacji procesów wytwarzania i przetwarzania tych stopów. Ponadto, badania fotokatalityczne przeprowadzone w pracy mogą otworzyć nowe kierunki badań nad zastosowaniem stopów HEA w dziedzinie ochrony środowiska. Ogólnie rzecz biorąc, praca przyczynia się do poszerzenia wiedzy na temat materiałów o wysokiej entropii i ich potencjalnych zastosowań, stanowiąc istotny wkład w rozwój tej dynamicznie rozwijającej się dziedziny nauki.

## Ocena zastosowania odpowiednich metod badawczych oraz adekwatność i kompletność opisów doświadczeń

Zastosowanie odpowiednich metod badawczych w pracy można ocenić jako dobrze przemyślane i adekwatne do postawionych celów badawczych. Doktorant wykorzystał szeroki zakres nowoczesnych technik analitycznych, takich jak rentgenowska analiza strukturalna (XRD), spektroskopia Mössbauerska, transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), oraz różnicowa analiza termiczna (DTA), które są powszechnie uznawane za skuteczne narzędzia w badaniach materiałowych. Dobór tych metod pozwolił na wszechstronne zbadanie struktury krystalicznej, składu chemicznego, właściwości mechanicznych i fizykochemicznych stopów o wysokiej entropii, co jest kluczowe dla zrozumienia ich zachowania i potencjalnych zastosowań. Opisy doświadczeń są w większości kompletne i dobrze udokumentowane, co ułatwia zrozumienie procedur badawczych oraz uzyskanych wyników. Doktorant dokładnie opisuje parametry eksperymentalne, takie jak warunki chłodzenia, składy chemiczne stopów, oraz metody pomiarowe, co świadczy o dbałości o szczegóły i rzetelność badawczą. Opisy te są wystarczająco szczegółowe, aby umożliwić reprodukcję badań przez innych naukowców.

Jednak pewne aspekty pracy mogłyby zostać jeszcze bardziej rozwinięte, na przykład poprzez bardziej szczegółową dyskusję na temat potencjalnych błędów pomiarowych czy niepewności wyników, co jest istotne dla pełnej oceny wiarygodności badań. Mimo to, ogólna adekwatność zastosowanych metod i opisów doświadczeń jest wysoka, co pozwala uznać pracę za solidnie wykonaną pod względem metodologicznym.

W zakresie kompletności opisu eksperymentu występują jednak nieścisłości:

W treści pracy znajduje się niespójność dotycząca liczby i rodzaju wytworzonych stopów. Zgodnie z deklaracjami w tekście, miały zostać wytworzone łącznie 9 stopy z serii  $\text{AlCoCr}_x\text{FeNiSi}_y$  oraz  $\text{AlCoFeNi}(\text{Ti},\text{Si})$ . Jednakże, w tabelach przedstawiających składy chemiczne wytworzonych stopów, zaprezentowano 11 różnych kompozycji, w tym dwie, które nie mieszczą się w zadeklarowanej serii. Może to wprowadzać czytelnika w błąd co do rzeczywistego zakresu przeprowadzonych badań i może budzić wątpliwości co do kompletności i precyzji przedstawionych wyników (porównanie podrozdziału 3.2 i 3.3).

Fragment „Postanowiono sprawdzić inne składy chemiczne dobrane tak, aby ograniczyć ilość faz, w tym  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Zbadano stopy, w których ograniczono lub wyeliminowano Cr i/lub Si. Ostatnim etapem było zastąpienie chromu tytanem w celu sprawdzenia wpływu zamiany pierwiastków na badane stopy.” jest niejasny, tym bardziej że doktorant wprowadza informację o etapach, których znaczenia nie wyjaśnia.

Ponadto, uzasadnienie wyboru tytanu jako składnika stopowego jest niejasne i lakoniczne.

Brak wyjaśnienia znaczenia parametrów podanych w tabelach 3 i 4. Określenie „*Entalpia mieszania poszczególnych pierwiastków*” jest bardzo nieprecyzyjne, ze względu na fakt że entalpia mieszania zależy od składu chemicznego stopów.

Na jakiej podstawie doktorant twierdzi, że: „Technika ta zapewnia szybkość chłodzenia ciekłego stopu na poziomie około 1000 K/s.” – Jest to wynik badań własnych, czy też informacja zaczerpnięta z literatury?

Doktorant nie wyjaśnia czym jest wspomniany przez niego „stop wstępny”.

W podrozdziale o metodyce badawczej (3.5) brak informacji, jak uzyskane dane (widma Mössbauerowskie) były analizowane, np. czy przeprowadzono dekonwolucję widm w celu identyfikacji poszczególnych faz, jakie były kryteria interpretacyjne (np. przesunięcia izomeryczne, rozszczepienia magnetyczne) oraz jakie oprogramowanie zostało wykorzystane do analizy wyników.

Także w opisie eksperymentu (3.5) brakuje szczegółowych parametrów dotyczących warunków prowadzenia badań, takich jak napięcie przy badaniach SEM/TEM. Ponadto, nie opisano, jakie próbki przygotowano do obserwacji i nie wspomniano o sposobie ich przygotowania.

Uwagi odnośnie opisu procedury badań korozyjnych (3.5): Brakuje szczegółowych informacji na temat przygotowania próbek do pomiarów, np. ich obróbki powierzchniowej przed badaniem korozji. Nie podano również, jakie były kryteria uznania, że próbka osiągnęła stabilizację potencjału oraz nie wyjaśniono dokładnie, dlaczego wybrano akurat czas stabilizacji wynoszący 3600 sekund. Brakuje także wyjaśnienia, dlaczego użyto tych konkretnych parametrów pomiarowych (np. szybkości skanowania) oraz odniesienia do literatury w celu uzasadnienia doboru metodologii pomiarowej i warunków badawczych.

W opisie różnicowej analizy termicznej (DTA) (3.5) brakuje informacji dotyczących przygotowania próbek do analizy, w tym ich wagi i rozmiaru. Nie podano także szczegółowych informacji na temat wyboru atmosfery argonu oraz jej przepływu, co może mieć wpływ na przebieg analizy. Nie wyjaśniono również, dlaczego zastosowano akurat szybkość 20 °C/min dla procesu grzania i chłodzenia, ani nie odniesiono się do literatury, aby uzasadnić dobór tych parametrów.

W opisie nanoindentacji (3.5) brakuje szczegółowego wyjaśnienia metody „Field and Swain” oraz kontekstu, dlaczego została wybrana ta konkretna metoda analizy.

Opis badań tribologicznych (3.5) jest niekompletny, brakuje szczegółów dotyczących warunków środowiskowych, dokładnych wymiarów próbek i przeciwpromków oraz sposobu analizy uzyskanych danych. Należałoby dodać informacje o chropowatości powierzchni oraz liczbie powtórzeń testów, aby zwiększyć wiarygodność wyników.

Opis badań wpływu stopów na procesy zaawansowanego utleniania (3.5) jest niekompletny, brakuje szczegółowych informacji dotyczących przygotowania próbek, warunków reakcji i kontroli zmiennych. Dodatkowo, nie uwzględniono powtarzalności eksperymentu.

### **Ocena zgodności interpretacji wyników z aktualnym stanem wiedzy naukowej**

Interpretacja wyników przedstawionych w pracy jest w dużej mierze zgodna z aktualnym stanem wiedzy naukowej w dziedzinie stopów o wysokiej entropii (HEA). Doktorant w sposób rzetelny i umiejętny odnosi się do istniejących teorii i publikacji, co pozwala na właściwe osadzenie swoich wyników w kontekście współczesnych badań. Wyniki dotyczące wpływu składu chemicznego i warunków chłodzenia na strukturę i właściwości stopów HEA są zgodne z powszechnie przyjętymi zasadami i obserwacjami w tej dziedzinie, jak na przykład stabilizacja faz BCC i FCC oraz wpływ dodatków pierwiastków na właściwości mechaniczne i odporność na korozję. Doktorant wykazuje dobrą znajomość literatury, co

pozwała mu na właściwe interpretowanie wyników w świetle wcześniej opublikowanych badań. W szczególności, wnioski dotyczące poprawy twardości i odporności na korozję w wyniku dodatków takich jak krzem i tytan są zgodne z dotychczasowymi doniesieniami naukowymi, co dodatkowo wzmacnia wiarygodność prezentowanych rezultatów.

Jedynym obszarem, który mógłby wymagać głębszej analizy, jest bardziej krytyczne podejście do niektórych wyników, zwłaszcza w kontekście ich potencjalnych ograniczeń i wariantów interpretacyjnych. W pracy mogłoby znaleźć się więcej dyskusji na temat możliwych alternatywnych wytłumaczeń niektórych obserwacji, co mogłoby wzbogacić interpretację wyników i pokazać większą elastyczność w analizie danych.

Ogólnie rzecz biorąc, interpretacja wyników jest zgodna z aktualnym stanem wiedzy, a doktorant trafnie wiąże swoje odkrycia z istniejącymi teoriami i badaniami, co świadczy o dobrej orientacji w literaturze przedmiotu i umiejętności krytycznego myślenia.

Uwagi odnośnie interpretacji wyników:

W kontekście deklaracji z opisu eksperymentu dotyczącej różnicowej analizy termicznej (DTA), w której wskazano, że badanie miało na celu określenie mechanizmu krystalizacji wlewków i płytek, zawartość podrozdziału 3.6.8 spełnia te założenia tylko częściowo. W rozdziale tym przedstawiono szczegółowe dane na temat temperatur przemian fazowych oraz wpływu dodatków, takich jak Si i Ti, na stabilność termiczną i skład fazowy stopów, jednak analiza mechanizmu krystalizacji nie została wyraźnie rozwinięta ani szczegółowo omówiona. Zamiast tego skupiono się bardziej na temperaturach topnienia i przemian fazowych, co choć istotne, nie dostarcza pełnej odpowiedzi na temat mechanizmów krystalizacji w odniesieniu do wszystkich badanych stopów.

Dyfraktometryczne badania rentgenowskie miały kluczowe znaczenie dla realizacji celu związanego ze *zbadaniem wpływu szybkości chłodzenia na strukturę stopów*, ponieważ pozwoliły na identyfikację i analizę powstałych faz w stopach chłodzonych w różnych warunkach. W dużym stopniu przyczyniły się także do celu *określenia wpływu dodatku chromu, krzemu i tytanu na formowanie struktur jednofazowych*, umożliwiając ocenę obecności i rozkładu faz jednofazowych i wielofazowych. Badania te były również istotne dla określenia wpływu tych czynników na właściwości materiałów poprzez analizę stabilności strukturalnej. Krytyczna uwaga dotyczy tytułu rozdziału "3.6.1. Badania rentgenowskie", który można uznać za nieprecyzyjny, ponieważ nie wskazuje jasno, jaki typ badań rentgenowskich został przeprowadzony ani jaki był ich cel. W literaturze naukowej, badania rentgenowskie mogą obejmować wiele technik, takich jak dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia rentgenowska czy tomografia rentgenowska, a każda z tych metod służy innym celom badawczym. Bardziej dokładny tytuł, na przykład "Dyfraktometria rentgenowska (XRD) stopów o wysokiej entropii", lepiej odzwierciedlałby zastosowaną technikę oraz cel badań, co zwiększyłoby klarowność i przejrzystość rozdziału. W dyfraktogramach doktorant wykorzystuje oznaczenia pozycji pików za pomocą symboli takich jak 'v', '+', 'o', '\*', 'x', '%' i '!', co jest podejściem oryginalnym, lecz rzadko stosowanym. Jednak brak wskaźników płaszczyzn krystalograficznych stanowi poważniejszy problem, ponieważ wprowadza pewną wieloznaczność w interpretacji wyników. Wskaźniki płaszczyzn są niezbędne do precyzyjnego zidentyfikowania faz krystalicznych. Doktorant w sposób ogólny odnosi się do rozbieżności między przewidywaną a rzeczywistą strukturą fazową stopów, wskazując, że zidentyfikowane fazy nie zawsze pokrywają się z przewidywaniami opartymi na wybranych parametrach ( $\Delta r$ ,  $\Delta H$ ,  $\Omega$ , VEC). Wspomina również, że różnice te



mogą wynikać z obecności niewielkich ilości nieprzetopionych pierwiastków o wysokiej temperaturze topnienia. Jednakże, doktorant nie dokonuje szczegółowej analizy przyczyn tych rozbieżności, co mogłoby wzbogacić interpretację wyników i pogłębić zrozumienie wpływu wybranych parametrów na strukturę fazową stopów o wysokiej entropii. Pominięcie tej analizy stanowi pewną lukę, która mogłaby być wypełniona bardziej szczegółowym odniesieniem się do wpływu poszczególnych parametrów oraz warunków wytwarzania. – Z drugiej strony, taki wynik sugeruje konieczność powtórzenia badań dla starannie przetopionych stopów i upewnienia się odnośnie otrzymanych wyników. – Doktorant nie wspomina o tym w pracy, co sugeruje że ta część nie była wykonana z dostateczną starannością.

Doktorant w rozdziale dotyczącym spektroskopii Mössbauerowskiej przeprowadza porównania między stopami o różnych składach chemicznych, wskazując różnice w wartościach nadsubtelnego pola magnetycznego i fazach paramagnetycznych. Jednakże analiza nie jest wystarczająco szczegółowa – brakuje zestawienia kluczowych parametrów Mössbauerowskich, takich jak przesunięcie izomeryczne (IS) i rozszczepienie kwadrupolowe (QS), co utrudnia pełne porównanie stopów. Doktorant zaznacza wpływ różnych pierwiastków, ale nie w pełni interpretuje te różnice, co ogranicza głębsze wnioski na temat wpływu składu chemicznego na właściwości magnetyczne badanych stopów.

W rozdziale "3.6.3. Mikroskopia świetlna" doktorant przedstawia wyniki obserwacji mikrostruktur. Opis mikrostruktur jest ogólny i nie zawiera dogłębnej analizy wpływu składu chemicznego na kształtowanie mikrostruktur. Zastosowanie mikroskopii świetlnej, choć użyteczne, jest ograniczone, ze względu na ograniczenia tej metody, jednak mimo wszystko, możliwe jest uzyskanie parametrów ilościowych, jak wielkości ziaren, udział objętościowy poszczególnych mikrostruktur. – Brak takich elementów opracowania, stanowi niedociągnięcie tej pracy. Doktorant nie wskazał na zdjęciach mikrostruktur składników, które tam zidentyfikował, co pozostawia spore wątpliwości odnośnie opracowania tej części pracy doktorskiej. Dodatkowo brak szczegółowego porównania wyników obserwacji przeprowadzonych na mikroskopie świetlnym z innymi technikami ogranicza pełną ocenę mikrostruktur i sprawia, że doktorant nie wykorzystał w pełni tych wyników badań.

Wyniki skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w pracy nie zostały w pełni wykorzystane. Prezentowane są obrazy mikrostruktury i mapy rozkładu chemicznego, jednak analiza tych wyników jest zbyt ogólna i nie dostarcza szczegółowego omówienia. Dodatkowo, doktorant nie podejmuje dyskusji wyników w odniesieniu do entalpii tworzenia roztworów ciekłych czy powinowactwa składników stopowych, co mogłoby pogłębić zrozumienie mechanizmów wpływających na mikrostrukturę, co jest tym dziwniejsze, że doktorant wcześniej wspomina entalpie tworzenia cieczy dla stopów dwuskładnikowych równomolowych. Brakuje także obliczeń dotyczących wielkości ziaren czy płytek, itp., co mogłoby pomóc w dokładniejszym opisanu mikrostruktury i jej wpływu na właściwości stopów.

Wyniki obserwacji na transmisyjnym mikroskopie elektronowym wydają się być zrobione poprawnie. Z drugiej strony, brak uzasadnienia, dlaczego doktorant zdecydował się na wybór tylko stopu AlCoCrFeNiSi<sub>0,25</sub> (HEA7) do szczegółowych badań przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). W pracy brakuje uzasadnienia, dlaczego właśnie ten stop został wybrany, mimo że inne stopy również mogłyby dostarczyć istotnych informacji na temat mikrostruktury. Taka decyzja bez wyjaśnienia wydaje się niepełna i może wzbudzać wątpliwości, czy wybór był odpowiednio uzasadniony z punktu widzenia celów badawczych.

Doktorant na dyfrakcjach elektronowych nie zaznaczył osi pasa krystalograficznego, który przedstawiają. Wskaźniki Millera płaszczyzn o ujemnych wartościach powinny być zaznaczone z minusem nad liczbą całkowitą, a nie przed nią, zatem przedstawione dyfraktogramy mogą wprowadzać zamieszanie.

Wyniki badań korozyjnych są przedstawione ogólnie, bez szczegółowej analizy porównawczej między stopami o różnych składach chemicznych. Doktorant nie wskazuje jasno, jakie konkretne różnice w odporności na korozję wynikają z dodatków takich pierwiastków jak krzem czy tytan. Brakuje również omówienia wpływu mikrostruktury i fazy na wyniki korozyjne, co mogłoby dostarczyć pełniejszego obrazu przyczyn obserwowanych zjawisk. Ponadto, dane dotyczące szybkości korozji oraz dokładne wartości potencjału korozyjnego mogłyby zostać lepiej rozwinięte.

Wyniki badań korozyjnych pokazują ogólną zależność pomiędzy składem chemicznym, szybkością chłodzenia a odpornością korozyjną stopów. Doktorant precyzyjnie przedstawia wpływ chłodzenia na wartości potencjału obwodu otwartego (EOCP) i potencjału korozyjnego (Ecorr). Brakuje jednak bardziej szczegółowej analizy związku między mikrostrukturą a odpornością korozyjną, zwłaszcza w kontekście obecności pierwiastków takich jak krzem i tytan. Choć doktorant wspomina o korozji wżerowej, analiza przyczyn tego zjawiska jest zbyt ogólna i mogłaby być bardziej dogłębna. Wyniki te są wartościowe, ale warto podjąć próbę omówienia, jak przekładają się one właściwości stopów w kontekście potencjalnych zastosowań.

Wyniki badań magnetycznych wskazują na istotny wpływ składu chemicznego i szybkości chłodzenia na właściwości magnetyczne stopów. Doktorant wykazał, że dodatek krzemu, chromu i tytanu oraz różne szybkości chłodzenia znacząco zmieniają udział faz magnetycznych i paramagnetycznych w stopach. Niższe wartości nadsubtelnych pól magnetycznych w próbkach o wyższym udziale Al wskazują na większy udział faz paramagnetycznych, zwłaszcza w próbkach chłodzonych szybko. Chociaż wyniki są interesujące, brakuje pełnej interpretacji mechanizmów stojących za tymi zmianami oraz bardziej kompleksowego porównania z literaturą.

Podrozdział 3.6.9. dotyczący pomiarów twardości, nanotwardości i modułu Younga dobrze prezentuje szczegółowe wyniki badań mechanicznych i stanowi solidną bazę do analizy właściwości wybranych stopów. Zalety tego fragmentu to dokładność pomiarów oraz przedstawienie różnorodnych próbek w kontekście szybkości chłodzenia i ich składu chemicznego. Doktorant wykorzystuje zaawansowaną metodologię, co podkreśla profesjonalizm w podejściu do tematu. Natomiast pewnym niedociągnięciem jest brak pełniejszej interpretacji wyników w odniesieniu do zidentyfikowanych struktur fazowych. Dodatkowo, warto byłoby szerzej omówić zależności pomiędzy poszczególnymi wynikami dla różnych składów, co mogłoby wzmocnić końcowe wnioski.

Podrozdział 3.6.11 dotyczący badań właściwości katalitycznych w procesach zaawansowanego utleniania pokazuje solidne podejście do oceny fotokatalitycznej aktywności stopów o wysokiej entropii. Doktorant szczegółowo opisuje parametry eksperymentalne, takie jak wykorzystanie roztworu barwnika oraz sposób naświetlania próbek, co jest jego mocną stroną. Brakuje jednak bardziej szczegółowej analizy wpływu poszczególnych składników stopu na efektywność procesu utleniania, co utrudnia wyciągnięcie wniosków o konkretnym wpływie elementów, takich jak Si czy Ti. Ponadto,

warto byłoby porównać wyniki badań z innymi materiałami katalitycznymi, co zwiększyłoby wartość aplikacyjną i poznawczą badań.

Podrozdziały "Podsumowanie" i "Wnioski" są ważnym elementem pracy, ponieważ stanowi syntezę wyników badań oraz ocenę ich znaczenia. Doktorant trafnie podsumowuje kluczowe osiągnięcia, takie jak wpływ szybkości chłodzenia oraz dodatków stopowych na strukturę i właściwości mechaniczne stopów o wysokiej entropii. Wskazuje również na korzyści płynące z zastosowania tych stopów, szczególnie w kontekście poprawy ich odporności korozyjnej i mechanicznej.

Jednakże, w tej części pracy można zauważyć pewne braki. Po pierwsze, niektóre wnioski są ogólne i nie odnoszą się bezpośrednio do przedstawionych wyników eksperymentalnych, co sprawia, że czytelnik może odnieść wrażenie, że nie wszystkie obserwacje zostały wystarczająco omówione. Brakuje też bardziej szczegółowej refleksji na temat potencjalnych ograniczeń przeprowadzonych badań oraz dalszych kierunków badawczych, co mogłoby wzbogacić podsumowanie. Wreszcie, przydałoby się bardziej szczegółowe porównanie wyników tej pracy z dotychczasową literaturą, co wzmocniłoby wagę i nowatorstwo uzyskanych rezultatów.

### **Wniosek końcowy**

Mgr inż. Wojciech Łoński w swojej pracy doktorskiej przedstawił wyniki badań oraz analizę dotyczącą struktury i właściwości stopów o wysokiej entropii  $\text{AlCoCr}_x\text{FeNiSi}_y$  oraz  $\text{AlCoFeNi}(\text{Ti},\text{Si})$  wytwarzanych metodami szybkiego chłodzenia. Przedstawił tezę pracy: „Celem badań jest określenie wpływu składu chemicznego i warunków wytwarzania stopów  $\text{AlCoCrFeNi}(\text{Si},\text{Ti})$  na ich strukturę, właściwości mechaniczne i odporność na korozję.”

Cel i teza opiniowanej pracy doktorskiej zostały sformułowane poprawnie i jednoznacznie. Dla wykazania słuszności postawionej tezy wykonano szereg prac- i czasochłonnych eksperymentów i analiz z zastosowaniem nowoczesnych technik badawczych. Zamieszczona w pracy teza jest oryginalna i nie znajduje podobieństwa do znanych mi rozwiązań przedstawianych w literaturze specjalistycznej. Uzyskane rezultaty są użyteczne i powinny znaleźć zastosowanie w praktyce przemysłowej.

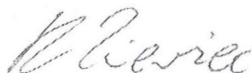
Rozwiązanie problemu badawczego wymagało od doktoranta wiedzy podstawowej dotyczącej szeregu metod wytwarzania i badań a także przeprowadzenia krytycznej analizy otrzymanych wyników.

Praca wnosi istotny wkład w rozwój inżynierii materiałowej poprzez analizę wpływu składu chemicznego oraz szybkości chłodzenia na strukturę i właściwości mechaniczne stopów o wysokiej entropii. Odkrycia dotyczące odporności na korozję, właściwości magnetycznych i potencjalnych zastosowań tych materiałów w trudnych warunkach przemysłowych mogą przyczynić się do opracowania bardziej wytrzymałych i odpornych na korozję stopów. Recenzowaną rozprawę doktorską oceniam jako dobrą, ze względu na wysoką jakość opracowania, jednak nie pozbawionego pewnych uchybień i błędów. W opinii recenzenta, zamierzony cel pracy został osiągnięty a teza udowodniona.

Tym samym uważam, że rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora, określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych - Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce - Dz. U. 2018 r., poz. 1668. Na

tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej o nadanie mgr inż. Wojciechowi Łońskiemu tytułu doktora dziedziny nauk technicznych, w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Recenzent

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'K. Ziewicz', written in black ink.

Dr hab. inż. Krzysztof Ziewicz, Prof. UKEN