

Dr hab. Tomasz Goryczka
Instytut Nauki o Materiałach
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Uniwersytet Śląski
Ul. 75 Pułku Piechoty 1A
41-500 Chorzów

Chorzów, 14.04.2015r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Czaji
pt.: "Magnetosstructural transition and magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn based Heusler alloy"
(Przemiana magnetyczno-strukturalna i efekt magnetokaloryczny w stopach Heuslera na bazie Ni-Mn-Sn)

Podstawę do opracowanie niniejszej recenzji stanowiła uchwała Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie przekazana w piśmie Dyrektora Instytutu – Pana prof. dr hab. inż. Pawła Zięby (pismo z dnia 16.03.2015r. o numerze IMIM/DP/734/2015)

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Pawła Czaji stanowi szerokie opracowanie dotyczące zagadnień związanych z przemianami fazowymi występującymi w czteroskładnikowych stopach Ni-Mn-Sn-Al z odniesieniem do materiału porównawczego, jakim był trójskładnikowy stop Ni-Mn-Sn. Przemiany te mogą być indukowane zarówno gradientem temperatury, naprężenia, i co jest dla tej grupy stopów szczególnie charakterystyczne ze względu na właściwości magnetyczne – również zmianą przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego. Czynniki indukujące przemiany fazowe mogą działać każdy z osobna, jak również w kombinacji ze sobą poszerzając właściwości klasycznych stopów wykazujących zjawiska pamięci kształtu. Badania nad magnetyczną pamięcią kształtu są związane z relatywnie nowymi zagadnieniami, a zwłaszcza zależności oraz mechanizmy oddziaływań magneto-krystalicznych, czy magnetokalorycznych stanowią nowy obszar poznawczy w stopach wykazujących pamięć kształtu. Stopy te mogą stanowić alternatywę dla powszechnie rozpoznawanych stopów Ni-Mn-Ga jako materiału wykazującego magnetyczną pamięć kształtu. Badania te mają istotne znaczenie dla poprawy właściwości mechanicznych oraz zwiększenia efektów indukowanych polem magnetycznym w kombinacji z dodatkowo nakładającymi się przemianami struktury krystalicznej stopu przy udziale zmian temperatury i/lub zewnętrznego naprężenia. Stąd podjęta tematyka badawcza ma swoje uzasadnienie, wpisując się w najnowsze trendy badawcze stopów wykazujących magnetyczną pamięć kształtu oraz efekt magnetokaloryczny.

Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana praca ma układ klasyczny, charakterystyczny dla większości rozpraw doktorskich. Treść pracy jest podzielona na rozdziały, które w całościowej ocenie tworzą chronologiczną, logiczną i zwartą całość. Szata graficzna pracy jest poprawna, chociaż niektóre wykresy fragmentami są nieczytelne ze względu na swój niewielki rozmiar. Praca została napisana w języku angielskim, co jest rzadko praktykowane wśród rozpraw doktorskich z inżynierii materiałowej, a powinno stać się codziennością zwłaszcza pośród tych autorów, którzy uczestniczyli w III stopniu kształcenia, i co do których są stawiane wysokie wymagania związane z realizacją Krajowych Ram Kształcenia oraz wprowadzonymi systemami podwyższenia jakości kształcenia. Zastosowany język na ogół jest poprawny, a nieliczne dosłowne przeniesienia zwrotów z języka polskiego umożliwiają polskiemu czytelnikowi, o słabszej znajomości języka angielskiego, dobre zrozumienie całego kontekstu. Z drugiej jednakże strony, występujące również w nielicznych przypadkach wielokrotnie złożone zdania, mogą utrudnić zrozumienie przekazywanych treści osobom nieznającym tematyki poruszanej w rozprawie.

Pierwsza część pracy zawiera streszczenie w języku polskim, spis użytych symboli i oznaczeń oraz wprowadzenie zachęcające czytelnika do dalszej lektury.

W rozdziale drugim, zatytułowanym "Fundamentals", opierając się na bogatym zbiorze danych literaturowych Autor opisuje strukturę krystalograficzną stopów Heuslera z uwzględnieniem przemian prowadzących do uzyskania uporządkowanej struktury typu $L2_1$ oraz charakteryzuje mechanizm odwracalnej przemiany martenzytycznej stojącej u podstaw zjawisk pamięci kształtu, w tym również indukowanych zewnętrznym polem magnetycznym. Szczegółowo, opisuje efekt magentokaloryczny włączając w opis całą charakterystykę termodynamiczną z przykładem praktycznego zastosowania w chłodziarkach magnetycznych. Poddaje analizie stopy na bazie Ni-Mn-Sn oraz występujące w nich zjawiska i efekty. Właściwości tych stopów charakteryzuje poprzez pryzmat zmian składu chemicznego, wielkości ziarna oraz dodatkowo wprowadzanej obróbki cieplnej. Przegląd ten stanowi zwarte opracowanie o charakterze edukacyjnym oraz daje podstawę do zrozumienia źródła nowatorstwa i celowości podjętej tematyki badawczej.

W świetle dokonanego przeglądu literaturowego postawiona teza rozprawy jest słuszna. Autor wskazuje na możliwość uzyskania oddziaływań strukturalno magnetycznych występujących w temperaturze otoczenia za pomocą zmian stopnia uporządkowania atomowego wywoływanego kombinacją doboru odpowiedniego składu chemicznego stopu, zastosowanej obróbki cieplnej oraz redukcji wielkości ziarna. Ze sformułowanej tezy wynikają uzasadnione cele szczegółowe mające zmierzać do eksperymentalnego udowodnienia jej słuszności. Jednakże w kontekście uzyskanych przez Autora wyników badań treść tezy nasuwa pewne wątpliwości, które w postaci pytań zostały zamieszczone w rozdziale „Uwagi szczegółowe”.

W rozdziale czwartym Autor przedstawił zwięzły opis użytych technik oraz najważniejszych parametrów wytwarzania stopów o namiarowym składzie chemicznym $Ni_{48}Mn_{39,5}Sn_{12,5}$, w którym za ostatni pierwiastek stopowy podstawia od 1 do 3% at Al. Autor

również zwięźle i wystarczająco opisuje zastosowaną metodykę badań. W mojej opinii dobór technik badawczych jest właściwy i umożliwia weryfikację przyjętej tezy rozprawy.

W oparciu o przeprowadzone badania własne wybranych stopów, opisanych obszernie i dyskutowanych w rozdziale piątym, Autor dokonał analizy strukturalnej połączonymi technikami dyfrakcji rentgenowskiej, jak również w obszarach mikro- czy nanometrycznych - technikami mikroskopii elektronowej. W stopach wykazał obecność uporządkowanej fazy macierzystej o strukturze typu $L2_1$ oraz martenzytu o strukturze typu 4O, w szczególnych przypadkach, uwarunkowanych lokalną zmianą składu chemicznego również obszarów martenzytu o strukturze typu 10M; 14M czy $L1_0$. Uzyskane wyniki obserwacji mikroskopowych umożliwiły Autorowi na stwierdzenie obecności wydzieleni faz nie biorących udziału w przemianie martenzytycznej, a wynikających z termodynamiki układu równowagi fazowej. Ważnym aspektem pracy było wyznaczenie rzeczywistego składu chemicznego badanych stopów oraz wyliczenie stężenia elektronowego, chociaż sposób podejścia do pomiaru budzi pewne zastrzeżenia. Ponadto Autor wykazał wpływ dodatku glinu na przesunięcie temperaturowego zakresu występowania odwracalnej termosprężystej przemiany martenzytycznej w obszary temperatury pokojowej oraz poprzez zastosowanie techniki szybkiego schładzania z fazy ciekłej w kombinacji z wygrzewaniem, dodatkowych możliwości wpływania na ich docelowe, aplikacyjne wartości. Istotnym z punktu widzenia postawionej tezy pracy były wyniki przeprowadzonych badań właściwości magnetycznych uzyskane przy różnych wartościach pola magnetycznego lub temperatury, czy też ich kombinacji. Potwierdziły one istnienie efektu magnetokalorycznego w badanych stopach, jak również efektu typu Exchange Bias. Występowanie zwłaszcza ostatniego z wymienionych było uzależnione od składu chemicznego stopu. Zaopatrzone fragmenty opisywanych badań w dyskusję z odniesieniem się do wyników zawartych w licznie cytowanej literaturze świadczą o znajomości i opanowaniu technik badawczych oraz swobodnym poruszaniu się pośród zagadnień związanych z właściwościami oraz efektami występującymi w stopach wykazujących magnetyczną pamięć kształtu.

Całość pracy zamyka podsumowanie i wnioski. Wnioski są poprawnie sformułowane przez Autora. Jednakże czytając ten rozdział traci się poczucie czy dany fragment to wniosek, czy jest on jeszcze podsumowaniem.

Uwagi szczegółowe

Wnikliwa lektura rozprawy doktorskiej przynosi następujące uwagi oraz i pytania:

1. Zgodnie z przyjętą klasyfikacją ciał krystalicznych opierającą się o skład chemiczny i stosunki stechiometryczne symbol A został przyporządkowany grupie samych pierwiastków, a nie stopom metali. Stąd oznaczenie typu struktury stopu w stanie nieuporządkowanym za pomocą symbolu $A2$ jest niewłaściwe. Typ struktury powinno się oznaczyć używając symbolu $B2$ z adnotacją wskazującą na nieuporządkowanie stopu.
2. Czytając fragment wstępu odnoszący się do opisu odwracalnej przemiany odnosi się wrażenie, że występuje ona nie tylko w stopach, ale również w ceramice i polimerach (str. 10; odnośnik literaturowy 8). Owszem, w tych materiałach stwierdzono obecność

- efektów pamięci kształtu, ale u ich podstawy stoją zupełnie inne mechanizmy, kompletnie nie związane z przemianą martenzytyczną.
3. Autor w opisie zjawisk pamięci kształtu wskazuje i opisuje, na czym polega efekt jednokierunkowe pamięci kształtu oraz zjawisko nadsprężystości (str. 18). W dalszej części wprowadza możliwość zmiany kształtu wywołanego samym polem magnetycznym. Z tak przeprowadzonego opisu można odnieść wrażenie, że efekt dwukierunkowy wywoływany jest tylko polem magnetycznym, a nie może być wywołany zmianą temperatury. Zmiana kształtu powodowana zmianą wyłącznie temperatury jest dla stopów z magnetyczną pamięcią kształtu również znana.
 4. Zmierzony skład chemiczny na różnych etapach realizacji badań został wykonany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w detektory EDS bądź WDS i przedstawiony w Tabelach 5.1.1; 5.4.1 i 5.5.4. Wielką szkodą z punktu widzenia interpretacji jednorodności składu chemicznego oraz jego wpływu na stężenie elektronowe, z późniejszą dyskusją wpływu tych czynników na zmiany zachodzące, czy to w strukturze, czy przemianach i efektach, jest brak zaopatrzenia wyników pomiarów w niepewności pomiarowe. Z przebiegu krzywych DSC mierzonych dla stopów litych oraz taśm w stanie wyjściowym ewidentnie ukazuje się wpływ niejednorodności składu chemicznego na ich przebieg.
 5. Bardzo cenną dla wyników badań strukturalnych jest przeprowadzona analiza Rietweldowska struktury poszczególnych faz. Autor w oparciu o jej wyniki poddaje pod dyskusję zmianę parametrów komórki elementarnej, czy to fazy macierzystej, czy też martenzytu oraz określa ich ilościowy udział występujący w temperaturze pokojowej. O dokładności uzyskanych wartości decyduje jakość dopasowania, której nie można było ocenić ze względu na brak parametrów jakości dopasowania dyfraktogramów oraz nieczytelne krzywe różnicowe zamieszczone na rysunkach 5.1.4 czy ich brak na rys. 5.2.2 oraz 5.5.9. Bez znajomości jakości dopasowania bezzasadna, moim zdaniem, jest dyskusja o zmianach parametrów komórek elementarnych odnosząca się do wykresu 5.2.3 oraz 5.5.10.
 6. Wyznaczenie wartości parametrów komórki elementarnej identyfikowanych faz (Tabela 5.1.2) z niepewnością pomiarową na piątym miejscu po przecinku, licząc w Å, przy eksperymencie wykonanym z zastosowaniem promieniowania rentgenowskiego Ag, o niskiej rozdzielczości, nie powinno mieć miejsca. W części dotyczącej analizy parametru komórek elementarnych faz w taśmach tego błędu już nie było. Stąd rodzi się też pytanie o sens zastosowania promieniowania Ag o gorszej rozdzielczości w stosunku do Co skoro i tak Autor analizował dyfraktogramy zmierzone w temperaturze pokojowej.
 7. Z punktu widzenia udowodnienia części tezy odnoszącej się do rozdrobnienia struktury uzyskanej poprzez zastosowanie szybkiego schładzania z fazy ciekłej zasadnym jest pytanie o metodę pomiaru średniej wielkości ziaren.
 8. W tezie Autor oparł się o stopień uporządkowania atomowego wynikającego z różnych czynników. W jaki sposób stopień ten został wyznaczony czy zmierzony? Próba

oszacowania wartości stopnia z dyfraktogramów rentgenowskich bez szczegółowej analizy tekstury byłaby nieuzasadniona.

Ocena i wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że praca wnosi istotne elementy nowości w zakresie poznania oddziaływań pomiędzy sposobami modyfikacji struktury oraz ich wpływem na właściwości oraz efekty występujące w stopach Ni-Mn-Sn-Al zaliczanych do rodziny stopów z magnetyczną pamięcią kształtu. Zawiera obszerny materiał badawczy uzyskany przez Autora w wyniku przeprowadzonych szeroko zakrojonych, kompleksowych badań strukturalnych w połączeniu z badaniami właściwości magnetycznych zaopatrzonych dyskusją mającą swoje umocowanie w cytowanej literaturze. Fakt ten świadczy o bardzo dobrej znajomości stanu wiedzy w zakresie efektów towarzyszących przemianom magnetokrystalicznym oraz zjawisk stojących u ich podstaw, a także opanowaniu umiejętności interpretowania wyników badań pomimo ich złożoności.

Przedstawione przeze mnie uwagi nie wpływają na wysoką jakość pracy, odnoszą się do niektórych sformułowań autora, 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 pozytywną ocenę.

W mojej opinii przedstawiona do recenzji praca Pana mgr inż. Pawła Czaji pt.: *"Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in Ni-Mn-Sn based Heusler alloy"* spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595). W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

