

Prof. zw. dr hab. inż. Tadeusz Kulik
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechniki Warszawskiej
ul. Wołoska 141
02-507 Warszawa

Warszawa, dn. 13.04.2015

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Czaji
pt. „*Magnetostructural transition and magnetocaloric effect
in Ni-Mn-Sn based Heusler alloys*”

Niniejsza recenzja została opracowana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, prof. dr hab. inż. Pawła Ziembę, w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu z dnia 12 marca 2015 roku.

Omówienie formalne pracy

Praca doktorska mgr inż. Pawła Czaji jest napisana w języku angielskim, liczy 131 stron i składa się z 6 rozdziałów oraz spisu literatury. Rozdział pierwszy jest półstronicowym wstępem. Stan najważniejszych dla opiniowanej rozprawy zagadnień został przedstawiony w liczącym 27 stron rozdziale drugim. Hipoteza badawcza i cele pracy Doktorant przedstawił w rozdziale trzecim. Wykorzystane w pracy metody badawcze zostały omówione w rozdziale czwartym. Zasadniczą część pracy stanowi obszerny (83 stronicowy) rozdział czwarty, w którym Doktorant przedstawił liczne wyniki badań własnych oraz przeprowadził dyskusję najważniejszych rezultatów. Merytoryczną część pracy kończy rozdział szósty zawierający podsumowanie i wnioski. Zamieszczony na końcu pracy spis literatury zawiera 188 pozycji. Większość cytowanych prac została opublikowana w ostatnim dziesięcioleciu. W czterech zacytowanych w rozprawie publikacjach Doktorant jest współautorem a w jednej z nich jest pierwszym autorem.



Tematyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy nowoczesnych materiałów funkcjonalnych charakteryzujących się dużym efektem magnetokalorycznym. Materiały tego typu, poddane procesowi adiabatycznego rozmagnesowania umożliwiają odbiór ciepła z otaczającej je przestrzeni. Materiały wykazujące duży efekt magnetokaloryczny są sercem nowoczesnych agregatów chłodniczych, które charakteryzują się znacznie większą sprawnością i bezpieczeństwem ekologicznym niż agregaty klasyczne. Dlatego wiele ośrodków naukowych na świecie od kilkunastu lat prowadzi intensywne badania poszukując materiałów o silnym efekcie magnetokalorycznym występującym w pobliżu temperatury pokojowej, które można by zastosować do efektywnego chłodzenia magnetycznego. Przedmiotem tych badań są różne grupy materiałów, np. gadolin i związki Gd-Si-Ge, La-Fe-Si, związki na bazie MnAs domieszkowane, np. krzemem lub cyną, materiały oparte na związku Fe_2P (domieszkowane Mn, As, B i Si) a także odpowiednio modyfikowane stopy Heuslera. Właśnie przedstawiciel tej ostatniej grupy materiałów o składzie $Ni_{48}Mn_{39,5}Sn_{12,5}$ jest punktem wyjścia programu badań przeprowadzonych przez Doktoranta w ramach niniejszej rozprawy. W celu poprawy właściwości tego stopu Doktorant podjął działania w trzech kierunkach. Po pierwsze, dokonał modyfikacji składu chemicznego stopu wyjściowego wprowadzając aluminium jako czwarty pierwiastek kosztem cyny. Po drugie, rozdrobnił strukturę stopu stosując bardzo szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego. Po trzecie, przeprowadził odpowiednią obróbkę cieplną.

Uważam, że szeroko pojęta tematyka opiniowanej rozprawy wpisuje się w niezwykle aktualny nurt badań światowych a podjęty wątek badań szczegółowych należy uznać za oryginalny i bardzo obiecujący z punktu widzenia opracowania materiałów nadających się do praktycznego zastosowania w urządzeniach chłodzących wykorzystujących efekt magnetokaloryczny.

Hipoteza badawcza i cele pracy

W oparciu o obszerny, oparty na 116 pozycjach, przegląd literatury Doktorant sformułował następującą hipotezę badawczą: „Zmieniając stopień uporządkowania atomów poprzez modyfikację składu, obróbkę cieplną i rozdrobnienie mikrostruktury polikrystalicznych stopów z układu Ni-Mn-Sn-Al możliwe jest wytworzenie materiału wykazującego sprzężenie magneto-strukturalne w temperaturze pokojowej”. Podstawowym celem opiniowanej rozprawy jest wytworzenie, na bazie stopów Heuslera,

materiału wykazującego optymalne właściwości magnetokaloryczne w temperaturze pokojowej. Doktorant sformułował również trzy cele dodatkowe związane z określeniem wpływu: (i) częściowego zastąpienia cyny przez aluminium, (ii) procesu wytwarzania stopów oraz (iii) obróbki cieplnej - na mikrostrukturę, temperatury charakterystyczne przemian fazowych oraz właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne badanych stopów.

Metodyka badawcza

Dla zweryfikowania postawionej hipotezy Doktorant wytworzył i poddał badaniom serię czterech stopów $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{39,5}\text{Sn}_{12,5-x}\text{Al}_x$, w których kosztem cyny zawartość aluminium wzrastała od 0 do 3 % at. Stopy zostały wytworzone poprzez indukcyjne stopienie czystych składników, natomiast próbki do badań wytworzono stosując dwie metody odlewania ciekłego stopu charakteryzujące się skrajnie różnymi szybkościami chłodzenia. Produktem konwencjonalnego odlewania do tygli ceramicznych (Al_2O_3) były bardzo wolno chłodzone z piecem pręty o średnicy 15 mm, natomiast stosując szybkie chłodzenie metodą *melt-spinning* otrzymano płatki taśm o grubości 20-60 μm . Niezależnie od zastosowanej technologii odlewania, próbki do badań miały postać płatków (plasterków). W przypadku odlewania konwencjonalnego przygotowanie próbek było znacznie bardziej pracochłonne. Pręty zostały pocięte na plasterki o grubości 3 mm, zamknięte w próżniowych ampułkach kwarcowych i poddane ujednorodniającej obróbce termicznej w temperaturze 1170K przez okres 1h a następnie schłodzone w wodzie.

Autor rozprawy przeprowadził obszernie badania struktury stopów połączone z analizą składu chemicznego poszczególnych faz w nich występujących. W tym celu wykorzystał dyfrakcję promieni rentgenowskich, skaningową mikroskopię elektronową połączoną ze spektrometrią energetyczną (EDS) i spektrometrią falową (WDS), transmisyjną mikroskopię elektronową oraz mikroskopię sił atomowych (AFM) i mikroskopię sił magnetycznych (MFM). Badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), przeprowadzone w zakresie temperatur od 170 do 420K, pozwoliły określić temperatury charakterystyczne i entalpie przemian fazowych a także zmianę entropii towarzyszącą przemianie fazowej (ΔS_I). Natomiast zmianę entropii wskutek przemiany magnetycznej (ΔS_M) Autor rozprawy obliczył w oparciu o dane eksperymentalne uzyskane podczas pomiarów magnetyzacji w funkcji natężenia



zewnątrznego pola magnetycznego $M(H)$ w zakresie do $2T$. Z uznaniem należy podkreślić, że Doktorant zastosował bardzo szeroki wachlarz metod badawczych a ich wybór i zakres wykorzystania był właściwy i adekwatny do celów pracy.

Ocena merytoryczna pracy

Przedłożona rozprawa doktorska zasługuje na bardzo wysoką ocenę merytoryczną, zarówno w części teoretycznej, w której Doktorant wykazał się bardzo dobrą znajomością zagadnień związanych z tematyką realizowanej pracy jak i w części eksperymentalnej, w której Autor rozprawy konsekwentnie zrealizował postawione cele pracy.

W części teoretycznej Doktorant dokonał strukturalnej charakterystyki stopów Heuslera i niezwykle starannie opisał przemianę martenzytyczną. Opis ten skonsumował w kolejnym podrozdziale przedstawiając efekt magnetycznej pamięci kształtu. Bardzo interesującym fragmentem części teoretycznej rozprawy jest rozdział 2.4, w którym Autor rozprawy kompetentnie i bardzo klarownie opisał efekt magnetokaloryczny oraz zagadnienia związane z jego wykorzystaniem do chłodzenia w zakresie temperatury pokojowej. Jednak, z punktu widzenia planowania i realizacji badań własnych oraz dyskusji otrzymanych rezultatów, najważniejszym jest rozdział 2.5, w którym Doktorant przedstawił „*the state of the art*” w obszarze badań stopów Heuslera oraz możliwości kształtowania ich właściwości poprzez modyfikację składu, rozdrobnienie mikrostruktury oraz obróbkę cieplną.

W wyniku licznych i starannie przeprowadzonych badań Doktorant potwierdził hipotezę badawczą pracy i wykazał, że wpływając na stopień uporządkowania atomów w badanych stopach poprzez modyfikację składu, obróbkę cieplną i rozdrobnienie mikrostruktury polikrystalicznych stopów z układu Ni-Mn-Sn-Al możliwe jest wytworzenie materiału wykazującego sprzężenie magneto-strukturalne w temperaturze pokojowej, która jest najbardziej interesująca z punktu widzenia zastosowań tych materiałów do chłodzenia pomieszczeń.

Spośród wszystkich przedstawionych w pracy wyników badań na największe uznanie zasługują rezultaty uzyskane dla szybkochłodzonych taśm. Autor rozprawy wykazał, że zamieniając cynę aluminium można w badanych stopach Heuslera silnie wpływać na wartość temperatury przemiany martenzytycznej i odwrotnej przemiany martenzytycznej. Przy zawartości aluminium na poziomie 2-3% at. przemiana pomiędzy ferromagnetyczną fazą austenityczną i antyferromagnetyczną fazą martenzytyczną zachodzi już w



temperaturze pokojowej. Ponieważ wpływ zawartości aluminium na temperaturę Curie austenitu jest bardzo mały, dlatego możliwe jest wytworzenie materiału o porównywalnych wartościach temperatur przemiany magnetycznej i strukturalnej. W konsekwencji prowadzi to do sprzężenia magnetyczno-strukturalnego czyniąc te stopy atrakcyjnym materiałem z perspektywą wykorzystania do chłodzenia magnetycznego.

Konkludując, pragnę z satysfakcją podkreślić, że uzyskane przez Doktoranta rezultaty mają niezwykle bogaty potencjał poznawczy i znakomicie wzbogacają wiedzę w obszarze poszukiwań niedrogich a efektywnych materiałów stosowanych w urządzeniach chłodniczych wykorzystujących efekt magnetokaloryczny.

Uwagi krytyczne

Przedłożoną rozprawę **ocenię wyróżniająco** przede wszystkim **ze względów merytorycznych**. Jest ona napisana poprawnym językiem angielskim, zawiera logiczną analizę i poparte wynikami badań wnioski oraz jest pozbawiona błędów merytorycznych. Moje nieliczne uwagi krytyczne dotyczą głównie jej strony redakcyjnej.

1. Przedstawiony na str. 5 spis symboli i skrótów został napisany w sposób chaotyczny, albowiem nie ma on ani porządku alfabetycznego ani merytorycznego. Najłatwiej czytelnikowi korzystać ze zbioru informacji uporządkowanych alfabetycznie. Poza tym, zamieszczono tam skróty powszechnie znane, np. SEM, TEM, podczas gdy zabrakło skrótów rzadziej spotykanych, np. MFM.

2. Umieszczenie nagłówka zawierającego imię i nazwisko autora oraz tytuł rozprawy, który powtarza się na każdej stronie, czyli 130 razy w pracy jest nie najlepszym pomysłem. Niewykorzystane cztery wiersze poświęcone na ten nagłówek stanowią ok. 8% objętości rozprawy.

Z drugiej strony, w tekście rozprawy można zaobserwować bardzo gęste upakowanie. Tytuły wszystkich podrozdziałów i niektórych rozdziałów, np. 3.0 na str. 35 oraz 4.0 na str.36 zaczynają się w okolicy środka strony i dlatego są mało widoczne. Co najmniej tytuły rozdziałów powinny zaczynać się od nowej strony i mogłyby być napisane większą czcionką.

3. Zamieszczenie kolorowych rysunków w pracy należy odnotować pozytywnie. Jednak na niektórych rysunkach kolory zbyt mało różnią się od siebie, np. na str. 69, na rys. 5.2.12



symbole i linie reprezentujące temperatury Curie austenitu i martenzytu oznaczono takim samym kolorem.

4. Rozdział szósty jest właściwie, wbrew swemu tytułowi, tylko podsumowaniem utworzonym poprzez skopiowanie podsumowań częściowych zamieszczonych w poszczególnych podrozdziałach rozdziału piątego. Brakuje krótkich konkretnych wniosków.

Opinia końcowa

Powyższe nieliczne uwagi krytyczne nie mają wpływu na moją jak najbardziej pozytywną opinię o całości pracy, która została wykonana i napisana niezwykle starannie, przy bardzo dużym nakładzie pracy i przy zastosowaniu właściwych technik badawczych. Praca jest dobrze osadzona w obecnym stanie wiedzy, a Autor wykazał się w tym względzie niezwykłą kompetencją. Cel pracy, jakim było udowodnienie postawionej hipotezy badawczej został osiągnięty. Warto przypomnieć, że niektóre elementy tej pracy już stanowiły przedmiot czterech publikacji w renomowanych czasopismach zagranicznych. Z pełnym przekonaniem uważam, że **opiniowana rozprawa zasługuje na wyróżnienie.**

Po zapoznaniu się z pracą doktorską mgr inż. Pawła Czaji stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą o tytule i stopniach naukowych oraz wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

