

Prof. dr hab. inż. Marcin Leonowicz  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
Politechniki Warszawskiej

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Wójcik  
nt. „Structure and inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn-Me  
(Me = Fe, Cu, Si) Heusler alloys”

Odkryte przez Warburga u schyłku XIX w. zjawisko magnetokaloryczne przeżywa w ostatnich latach swój renesans, ze względu na możliwość jego wykorzystania w ekologicznych, wysokosprawnych i tanich w eksploatacji urządzeniach chłodzących. Aby zastosowania takich chłodziarek było powszechne konieczne jest opracowanie efektywnych i ekonomicznych materiałów, które zapewniałyby dużą zmianę entropii magnetycznej oraz zjawiska magnetokalorycznego w temperaturze pokojowej i w małym polu magnetycznym. Poszukiwanie takich materiałów skupia obecnie największe zainteresowanie naukowców. Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Anny Wójcik lokuje się właśnie w tym, bardzo aktualnym, obszarze badań.

Rozprawa doktorska zawiera obszerną część poświęconą wprowadzeniu w tematykę pracy, opartą na 145 pozycjach literaturowych. We wstępie Doktorantka wprowadza czytelnika w istotę magnetycznego chłodzenia, przedstawia wymagania jakie są stawiane materiałom magnetokalorycznym i omawia układ rozprawy. W dalszej części pracy przedstawiono przegląd stanu techniki, obejmujący charakterystykę przemiany martenzytycznej, zjawiska magnetokalorycznego i opis stopów Heuslera.

W rozdziale dotyczącym odwracalnej przemiany martenzytycznej zawarto wiedzę związaną z jej charakterystycznymi cechami, takimi jak bezdyfuzyjność, termosprężystość, histereza i szereg innych. Ujęto także uwarunkowania termodynamiczne i krystalograficzne przemiany. Doktorantka zwraca uwagę na powiązane z tą przemianą również inne zjawiska takie jak pamięć kształtu, magnetyczna pamięć kształtu i nadsprężystość.

W dalszej części Doktorantka charakteryzuje zjawisko magnetokaloryczne i korzyści płynące z jego zastosowania w chłodnictwie. Przedstawiono tu konwencjonalne i odwrotne zjawisko magnetokaloryczne. To drugie jest właśnie istotą badań autorki rozprawy. Autorka w czytelny sposób przedstawia relacje pomiędzy entropią magnetyczną, temperaturą i polem magnetycznym. Rozdział ten



zawiera również wyczerpujący formalizm matematyczny i ilustracje ułatwiające przyswojenie informacji.

Obiektem badań w rozprawie są fazy Heuslera. Stopom tym poświęcono kolejny rozdział wprowadzenia. Jest to najbardziej obszerny rozdział i przygotowany z dużą starannością. Fazy Heuslera są ciekawym materiałem badawczym, ze względu na zachodzącą w nich odwracalną przemianę martenzytyczną oraz przemianę porządek – nieporządek, a także możliwość wpływania na temperatury tych przemian przez zmianę składu chemicznego, przejawiającą się w liczbie elektronów walencyjnych przypadających na atom ( $e/a$ ). Autorka koncentruje się na stopach z układu Ni-Mn-Co-Sn. Przedstawia relacje strukturalne pomiędzy austenitem i różnymi odmianami martenzytu oraz początku przemiany martenzytycznej od stosunku  $e/a$ . W dalszych częściach tego rozdziału Doktorantka dokonała przeglądu literatury w zakresie wpływu domieszek w postaci Co, Fe, Cu i Si. Usystematyzowanie dużej ilości informacji, jakie zebrała Autorka pracy, nie jest łatwe ze względu na istotny wpływ składu chemicznego, tych wieloskładnikowych stopów oraz metodyki wytwarzania i wynikającej z niej mikrostruktury. Jednak Doktorantka podjęła się tego zadania i efektem przeglądu literatury jest bardzo ważna dla dalszych badań własnych, a także dla innych osób pracujących w tym obszarze, tablica 1, stanowiąca zbiór parametrów dla stopów trój- cztero- i pięcioskładnikowych.

Podsumowując tę część rozprawy można stwierdzić, że stanowi ona istotny zbiór wiedzy teoretycznej, niezbędnej do przeprowadzenia pracy eksperymentalnej i interpretacji wyników badań. Sposób przedstawienia stanu techniki świadczy o dobrym zrozumieniu zjawisk przez Doktorantkę. Przegląd stanu zagadnienia skłonił również Autorkę do sformułowania tezy i celów pracy, które sprowadzają się do stwierdzenia, że odpowiedni dobór składu chemicznego, w postaci piątego składnika oraz metodyki otrzymywania stopu pozwolą na uzyskanie dużego efektu magnetokalorycznego w pobliżu temperatury pokojowej.

Aby zrealizować program badawczy Doktorantka zaprojektowała składy i wytworzyła 21 stopów cztero- i pięcioskładnikowych. Żeby zróżnicować wpływ szybkości chłodzenia przebadła stopy po homogenizacji i wyżarzaniu oraz po szybkim chłodzeniu ciekłego stopu. Nie jest wyjaśnione jaki cel miało wyżarzanie w temp. 1173 K z następującym szybkim chłodzeniem.

W celu charakteryzacji otrzymanych stopów zastosowano mikroskopię świetlną i elektronową, dyfrakcję rentgenowską, kalorymetrię różnicową oraz badania właściwości magnetycznych. Doktorantka określała budowę fazową stopów metodami dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej, zaś temperatury przemian przez, komplementarne techniki pomiarów magnetycznych i mikrokalorymetrię różnicową. Przyjęty zakres badań jest właściwy i wystarczający do pełnej charakteryzacji stopów.



Stopem odniesienia był materiał o składzie  $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ . Jego właściwości przedstawiono w rozdz. 5.1.1. W rozprawie zawarto pełną charakterystykę stopu obejmującą budowę fazową w temp. pokojowej, badania składu chemicznego faz, morfologię mikrostruktury oraz temperatury przejść fazowych. Stop odniesienia wykazał w temperaturze pokojowej strukturę modulowanego martenzytu 10M jednak temperatura przemiany martenzyt – austenit lokuje się w zakresie wyższych temperatur niż pokojowa, ok. 330 K. Doktorantka przeprowadziła także obliczenia zmian entropii magnetycznej oraz wydajności chłodzenia, stosując standardowe metody obliczeń. Ten zestaw danych i parametrów materiałowych Autorka konsekwentnie podaje dla wszystkich charakteryzowanych stopów.

Stop odniesienia był początkowo modyfikowany dodatkiem Fe, przez zastępowanie Ni żelazem w ilości 1, 2 i 4%. Doktorantka zauważa, że jedynie stop z 1% Fe wykazał strukturę martenzytyczną, w pozostałych był austenit, co wynikało ze znacznego obniżenia temperatury przejścia austenit – martenzyt. Jest tu pewien konflikt z wynikami badań kalorymetrycznych i magnetycznych, które lokują początek przemiany martenzytycznej poniżej zera stopni Celsjusza. Doktorantka przeprowadza zwykle bardzo wnikliwą analizę i dyskusję wyników i konfrontuje je z danymi literaturowymi. Daje się tu poznać jako doskonały znawca tematu. Między innymi zauważa i dowodzi, że nie tylko stosunek e/a wpływa na położenie temperatur przemian, ale również ma znaczenie fakt, że nie tylko nikiel jest podstawiany przez żelazo, ale zapewne także mangan oraz to, że zmienia się stosunek ilościowy pomiędzy składnikami, powstają nowe fazy i zmieniają się parametry komórki elementarnej.

Korzystne zmiany temperatury przemiany martenzytycznej uzyskała Doktorantka przez podstawienie niklu miedzią w zakresie 1, 2, 3 i 4%. Również w tym przypadku Autorka zaobserwowała, że na charakter zmian mikrostruktury mają wpływ różne czynniki. Stopy zawierające 1-3% Cu wykazały obecność martenzytu, natomiast stop z 4% Cu miał strukturę austenityczną. Doktorantka wykazała, że w tej serii stopów dominujący wpływ na temperatury przemiany ma czynnik wielkości atomów, gdy duże tomy Cu zastępują mniejsze atomy Ni. Oprócz wartościowych badań poznawczych, związanych z wpływem różnych czynników na przemiany fazowe w badanych stopach Doktorantka uzyskała także materiał o właściwościach aplikacyjnych, wykazujący dla stopów z dodatkiem 1 i 2% Cu zbliżenie temperatury przemiany martenzytycznej do temperatury pokojowej, przy korzystnych wartościach wydajności chłodniczej.

Kolejna seria stopów zawierała krzem podstawiony w miejsce niklu. Doktorantka wykazała istnienie struktury martenzytycznej w całej serii, przy wysokich temperaturach przemiany martenzytycznej. Chociaż dodatek krzemu nie przyniósł zakładanego przesunięcia temperatury przemiany martenzytycznej ku temperaturze



pokojoyej Autorka z równą dokładnością przeprowadziła badania poszerzając wiedzę odnośnie wpływu struktury krystalicznej, obsadzenia atomowego i czynnika wielkości atomów na zmianę temperatury przemiany martenzytycznej.

Ostatnia część rozprawy dotyczy stopów wytwarzanych metodą szybkiego chłodzenia cieczy. Doktorantka nie precyzuje wprost intencji zastosowania tej metody jednak można się domyślać, że chodzi o silne rozdrobnienie mikrostruktury. Autorka nie podaje wielkości ziarna w stopach odlewanych konwencjonalnie, a w taśmach zawiera się ono od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Doktorantka poddała badaniom te same co poprzednio składy stopów. Również ta część pracy cechuje się dużą wnikliwością i dbałością o szczegóły oraz wyczerpującą dyskusją wyników, opartą o własną wiedzę i doniesienia literaturowe.

Rozprawę kończy Podsumowanie wyników, w którym Autorka konfrontuje i porównuje wyniki badań uzyskane dla materiałów w postaci wlewków i po szybkim chłodzeniu. Generalnie szybkie chłodzenie nie zmieniło znacząco trendów i zależności parametrów od składu chemicznego. Obniżenie temperatur przemiany martenzytycznej i zmniejszenie zmian entropii magnetycznej Doktorantka przypisuje, zapewne słusznie, większej segregacji składu chemicznego, co wpływa na budowę fazową i znacząco komplikuje interpretację i wprowadza nowe czynniki wpływające na charakter przemian (np. teksturę). Być może należałoby, w tym miejscu, oczekiwać bardziej wnikliwego porównania właściwości stopów litych i w postaci taśm, opartego na analizie cech struktury i mikrostruktury, czy typu martenzytu.

W następujących po Podsumowaniu Wnioskach Doktorantka wypunktowuje główne rezultaty i osiągnięcia rozprawy, z których wynika, że dla wybranych składów stopów i metody otrzymywania udało się Jej zbliżyć temperaturę przemiany martenzytycznej do temperatury pokojowej oraz zwiększyć wartość zmiany entropii magnetycznej, czym dowodzi postawionej na wstępie tezy.

Doktorantka realizując pracę udowodniła, że posiada umiejętność posługiwania się różnorodnymi, zaawansowanymi technikami badawczymi i potrafi właściwie interpretować uzyskane dane. Praca napisana jest bardzo dobrym językiem, w zasadzie pozbawiona usterek językowych, tekst jest przejrzysty, widać, że Autorka ma łatwość w formułowaniu myśli.

Drobne uwagi szczegółowe

- Nie jest jasne jaka temperatura lub zakres temperatury jest przez Doktorantkę określany jako temperatura pokojowa,
- str. 47 linia 10 – powinno być Mn zamiast Ni,
- na rys. 40 nie ma dyfraktogramów dla 2 i 3% Si,

- w spisie treści nie uwzględniono rozdziału References.

#### Wniosek końcowy

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, że mgr Anna Wójcik zrealizowała w pełni zaplanowany program badań, udowodniła postawioną tezę i osiągnęła postawione sobie cele pracy. Doktorantka wykazała się umiejętnością zaprojektowania eksperymentu, jego przeprowadzenia oraz krytycznej analizy wyników. Praca zawiera szereg wartościowych wyników naukowych i aplikacyjnych.

Uznaję zatem, że rozprawa doktorska mgr Anny Wójcik spełnia wymagania określone w ustawie o tytule i stopniach naukowych oraz wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN.

