

Gliwice, 20.08.2017

dr hab. Aleksandra Kolano-Burian, prof. IMN

Instytut Metali Nieżelaznych

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Anny Wójcik na temat: „Structure and inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn-Me (Me=Fe, Cu, Si) Heusle alloys”

Recenzja została opracowana na prośbę Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej prof. dr hab. inż. Pawła Zięby, zgodnie z Umową nr 315/2017 z dnia 21.08.2017.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Anny Wójcik tematycznie dotyczy wytworzenia stopów Heuslera na bazie Ni-Co-Mn-Sn z wykorzystaniem topienia indukcyjnego i metody „melt-spinning” oraz zbadania wpływu dodatku piątego pierwiastka (Fe, Cu, Si) na mikrostrukturę, strukturę krystaliczną, zakres temperaturowy przemiany magneto-strukturalnej oraz wielkość odwrotnego efektu magnetokalorycznego. Wybór tematyki pracy doktorskiej jest jak najbardziej właściwy, ponieważ aktualnie badania stopów Heuslera wykazujących przemianę magneto-strukturalną cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem wielu ośrodków naukowych na całym świecie.

Prawdziwym wyzwaniem ostatnimi laty jest opracowanie materiałów magnetokalorycznych z ograniczoną zawartością lub bez metali krytycznych przy zachowaniu właściwości predestynujących je do zastosowań w technice schładzania magnetycznego. Jednym z proponowanych rozwiązań jest wykorzystanie do tego celu właśnie stopów Heuslera, czym zajęła się doktorantka w swojej rozprawie. Dla odpowiedniej stechiometrii w stopach tych mamy do czynienia z przejściem strukturalnym martenzytycznym, które może być indukowane zarówno wpływem pola magnetycznego jak i mechanicznie. Stąd materiały te dają wielokrotną odpowiedź na działanie czynników zewnętrznych. Charakter pierwszego rodzaju przejścia martenzytycznego zawiera w sobie znaczące ilości ciepła utajonego, które daje wkład w gigantyczne efekty kaloryczne, a przez to sprawia, że materiały te są atrakcyjne z aplikacyjnego punktu widzenia. Istotnym problemem w materiałach, które charakteryzują się przejściem fazowym pierwszego rodzaju jest zjawisko histerezy, która powoduje obniżenie wydajności całego układu schładzającego. Pomimo tego materiały te wykazują liczne cechy, które otwierają nowe możliwości dla zastosowania w technice schładzania. Silna zależność temperatury przejścia martenzytycznego od składu chemicznego pozwala na dopasowanie materiału z efektem kalorycznym występującym w odpowiedniej temperaturze przez dopasowanie składu. W szczególności przesunięcie przejścia martenzytycznego w pobliże temperatury Curie daje możliwość połączenia efektu magnetokalorycznego skorelowanego z dwoma przejściami. I właśnie w tym nurcie prowadzone były badania również przez doktorantkę.

Ponadto za podjęciem tej tematyki przemawia również bardzo duże doświadczenie badawcze w tym zakresie ośrodka, w którym w głównej mierze realizowana była praca, a w szczególności promotora pracy dr hab. inż. Wojciecha Maziarza, prof. IMIM.

Przedstawiona rozprawa ma klasyczny układ zawierający analizę obecnego stanu wiedzy związaną z efektem magnetokalorycznym, opisem teoretycznym zjawisk zachodzących w badanych stopach, tezę i cele uzasadniające przyjętą metodykę badawczą, opis metod badawczych, które zostały wykorzystane do udowodnienia postawionej tezy, przedstawienie wyników badań oraz ich analizę, podsumowanie, wnioski końcowe oraz spis literatury. Układ ten jest przejrzysty i spójny dla osoby czytającej rozprawę.

Wstęp rozprawy doktorskiej Pani mgr Anny Wójcik zawiera wprowadzenie dotyczące zastosowania stopów Heuslera do budowy nowoczesnych układów chłodzących, metod ich wytwarzania oraz powiązanie z już realizowanym projektem badawczym dotyczącym zagadnień będących przedmiotem przedłożonej rozprawy. Rozważania teoretyczne przedstawione w Rozdziale 2 podzielone zostały na trzy główne części. Przedstawiono podstawy związane z występowaniem przemiany martenzytycznej, której kinetyka wpływa na możliwości uzyskania efektu magnetokalorycznego na poziomie pozwalającym na zastosowanie stopów Heuslera o danym składzie chemicznym do budowy urządzeń chłodzących. Następnie opisane zostało zjawisko klasycznego i odwrotnego efektu magnetokalorycznego. W sposób czytelny i zwięzły przedstawione zostały kluczowe aspekty dotyczące mechanizmu odpowiedzialnego za efekt magnetokaloryczny klasyczny oraz odwrotny. W rozdziale tym przedstawiono również ogólne informacje dotyczące struktury i właściwości magnetycznych stopów Heuslera na bazie Ni-Mn. Opisane zostały typy struktur, którymi charakteryzują się ww. stopy Heuslera oraz mechanizmy powodujące uzyskanie odpowiednich właściwości magnetycznych poprzez kontrolę kinetyki przemiany martenzytycznej na drodze modyfikacji składu chemicznego stopu. W podrozdziale tym zawarto również opis wpływu poszczególnych elementów stopowych na kształtowanie właściwości fizycznych stopu, dane te zostały wykorzystane przy projektowaniu nowych składów chemicznych stopów Heuslera, w celu uzyskania większego efektu magnetokalorycznego. Przedstawiono tutaj diagramy fazowe, które obrazują możliwe do uzyskania skład fazowy oraz wykresy przedstawiające zmiany entropii w polu magnetycznym dla stopów o różnych składach chemicznych ($\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{Sn}_{11}$, $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{43}\text{Co}_2\text{Sn}_{11}$, $\text{Ni}_{44}\text{Mn}_{43}\text{Cu}_2\text{Sn}_{11}$), co jest szczególnie ważne w przypadku zastosowania miedzi, która w tego typu stopach przyczynia się do zwiększenia efektu magnetokalorycznego. Przedstawiono szczegółowe opisy wpływu pozostałych dodatków stopowych Co, Fe, Si, czyli tak zwanego piątego składnika stopu, który przyczynia się do poprawienia właściwości magnetokalorycznych. W podrozdziale tym przedstawiono również informacje dotyczące wpływu metod wytwarzania stopów Heuslera i możliwości uzyskania określonego typu mikrostruktury. Część teoretyczna zakończona jest Tabelą 1, w której zebrano informacje dotyczące zarówno składów chemicznych, sposobu wytwarzania jak i charakterystycznych właściwości. W każdym przypadku informacje te są poparte danymi literaturowymi. Chciałabym podkreślić, że zebrane dane w teoretycznej części pracy, stanowią z pewnością cenny materiał dla osób zajmujących się tematyką stopów Heuslera w aspekcie wykorzystania w technice schładzania magnetycznego.

Rozważania teoretyczne oraz wstępne prace własne pozwoliły doktorantce na sformułowanie prawidłowej tezy o możliwości modyfikacji składów chemicznych stopów Heuslera typu Ni-Co-Mn-Sn, polegającej na dodaniu piątego składnika stopowego (Cu, Fe, Si) co umożliwi uzyskanie intensywniejszego odwrotnego efektu magnetokalorycznego w zakresach temperatur pokojowych dla stopów wytwarzanych metodą odlewania klasycznego i w postaci cienkich taśm. Cel pracy został wyraźnie określony w Rozdziale 3 i jego brzmienie

jest następujące: „Głównym celem pracy jest wytworzenie stopów Heuslera charakteryzujących się dobrym odwrotnym efektem magnetokalorycznym w pobliżu temperatury pokojowej, a w szczególności

- wyjaśnienie roli piątego pierwiastka (Cu, Fe, Si) w stopach $Ni_{44}Co_6Mn_{39}Sn_{11}$ i wpływ na strukturę krystaliczną, mikrostrukturę, przejście magneto-strukturalne oraz właściwości magnetokaloryczne oraz,
- analiza wpływu technologii wytwarzania modyfikowanego stopu $Ni_{44}Co_6Mn_{39}Sn_{11}$ na strukturę krystaliczną, mikrostrukturę, przejście magneto-strukturalne oraz właściwości magnetokaloryczne”.

Rozdział 4 zawiera dane dotyczące metod wykorzystanych do badań stopów Heuslera typu Ni-Co-Mn-Sn zawierające dodatki Cu, Fe lub Si. W tym rozdziale (Podrozdział 4.1) podano kryteria doboru składów chemicznych stopów, które pozwalają na uzyskanie temperatur przemiany martenzytycznej w zakresie temperatur pokojowych, bazujących na współczynniku e/a zdefiniowanym jako ilość elektronów walencyjnych na atom. W Tabeli 2 przedstawiono składy chemiczne wytworzonych zmodyfikowanych stopów Heuslera typu Ni-Co-Mn-Sn wykorzystując różne metody wytwarzania. W Podrozdziale 4.2 przedstawiono dane dotyczące zastosowanych metod i parametrów procesowych wytwarzania poszczególnych stopów. Podrozdział 4.3 zawiera dane dotyczące zastosowanych metod badawczych do charakteryzacji wykonanych stopów od mikroskopii świetlnej poprzez elektronową mikroskopię skaningową, dyfrakcję rentgenowską, mikroskopię transmisyjną, kalorymetrię różnicową oraz pomiary właściwości magnetycznych (VSM, PPMS).

Wyniki badań własnych oraz ich dyskusja przedstawione zostały w Rozdziale 5 niniejszej rozprawy. Jako punkt wyjścia, w Podrozdziale 5.1 przedstawiono wyniki badań stopów metodą odlewania indukcyjnego próbki bazowej oznaczonej jako b0. Wykonana analiza składu chemicznego dała zgodność z założonym składem chemicznym z Tabeli 2. Przedstawione obrazy z mikroskopu skaningowego ujawniły wady odlewnicze w postaci porów. Analiza dyfraktogramu wskazuje na uzyskanie struktury martenzytycznej typu 10M co potwierdziła analiza obrazu TEM. Dla tego stopu przeprowadzono również badania kalorymetryczne mające na celu określenie charakterystycznych temperatur przemian fazowych (T_{ms} , T_{mf} , T_M , T_{as} , T_{af} , T_A), histerezy temperaturowej ΔT , punktu Curie w austenicie T_C^A oraz zmian entalpii $|\Delta H|$ dla przemiany martenzytycznej i odwrotnej przemiany martenzytycznej oraz zmiany entropii magnetycznej $|\Delta S|$. Przedstawiono również dane namagnesowania w zależności od natężenia pola magnetycznego oraz zmiany entropii magnetycznej w zależności od temperatury. W tym podrozdziale przedyskutowano również wpływ dodatku Fe do stopu na podstawie oceny makrostruktury otrzymanych wlewków, obrazów mikrostruktury SEM, XRD, TEM i DSC dla stopów oznaczonych symbolami bFe1, bFe2, bFe4 matrix i bFe4 γ phase. Dla tych stopów wykonano również pomiary namagnesowania w zależności od temperatury podczas chłodzenia i nagrzewania w polu magnetycznym o natężeniu 200 Oe. W Tabeli 6 przedstawiono zestawienie charakterystycznych temperatur dla ww. stopów w porównaniu ze stopem bazowym b0. Kolejnym etapem pracy jest dyskusja wyników dotyczących dodatku Cu do stopu bazowego (oznaczenia stopów bCu1, bCu2, bCu3 i bCu4). Metodyka postępowania była analogiczna jak przy badaniu stopów z dodatkiem Fe. Przedstawione zostały kluczowe dane pozwalające ocenić możliwości uzyskania założonych właściwości dla tego typu stopów. Analogicznie zaprezentowano dane z badań nad możliwością modyfikacji bazowych stopów Heuslera krzemem. W Podrozdziale 5.2 przedstawiono wyniki badań modyfikowanych stopów Heuslera wykonanych metodą odlewania cienkich taśm z wykorzystaniem techniki ultraszybkiego schładzania ciekłego stopu na powierzchni wirującego bębna. Stopy Heuslera o założonych składach chemicznych identycznych jak w przypadku odlewania z wykorzystaniem techniki topienia indukcyjnego,

zostały odlane w postaci taśm o wymiarach: szerokość 2-5mm; długość 5-15mm; grubość 20-60 μ m. Taśmy charakteryzowały się bardziej rozdrobnioną strukturą w stosunku do stopów odlanych metodą konwencjonalną. Charakterystykę taśm (oznaczenie stopu r0) przedstawiono na podstawie obrazów SEM, XRD, TEM, DSC. W tym podrozdziale doktorantka przedstawiła wyniki badań modyfikacji bazowych stopów Heuslera Fe (oznaczenia stopów rFe), Cu (oznaczenia stopów rCu) i Si (oznaczenia stopów rSi). Badania zostały przeprowadzone wykorzystując takie same metody badawcze jak w przypadku stopów odlewanych metodą konwencjonalną i zostały przedstawione w sposób umożliwiający dokonanie jednoznacznej analizy porównawczej i określenie optymalnego składu stopu, który będzie się charakteryzował najkorzystniejszą kombinacją właściwości magnetycznych, wykazując tym samym największy efekt magnetokaloryczny.

Rozdział 5 zakończony jest podsumowaniem wyników badań i ich dyskusji w nawiązaniu do celów pracy określonych w Rozdziale 3. Na zbiorczych wykresach (Rys. 79-83) zebrano cząstkowe wyniki temperatury przemiany martenzytycznej T_M i zmian entropii magnetycznej $|\Delta S|$ w funkcji zawartości dodatków stopowych modyfikujących stop bazowy oraz w zależności od metody wytworzenia materiału.

UWAGI DO PRACY:

Na wstępie tej części mojej recenzji, chciałabym podkreślić, że ogólna ocena przedłożonej mi do recenzji rozprawy doktorskiej jest pozytywna, a przedstawione poniżej uwagi mają charakter dyskusyjny i w żaden sposób nie umniejszają wykonanej przez doktorantkę pracy:

- Wstęp (str. 7). Autorka, bez podania odnośnika literaturowego, przytacza trzy główne cechy, którymi powinien charakteryzować się dobry materiał magnetokaloryczny z aplikacyjnego punktu widzenia. Stwierdzenie w punkcie II o wysokiej wartości zmiany entropii jest nieprecyzyjne ponieważ ten parametr nie zawiera informacji o pojemności cieplnej. Znacznie sensowniej jest mówić o wartości adiabaticznej zmiany temperatury mierzonej metodą bezpośrednią. Parametr ten pozwala porównywać różne materiały i ma bezpośrednie przełożenie na stwierdzenie o przydatności materiału w praktyce.
- Rozdział 2, Podrozdział 2.2 „Efekt magnetokaloryczny” (str. 16). W treści przytoczony zostaje parametr pojemność chłodzenia, RC, który nie znajduje się na liście symboli i skrótów na str. 3. Lista symboli zawiera jedynie symbole: całkowita pojemność chłodzenia RC_{tot} i efektywna pojemność chłodzenia RC_{eff} .
- Rozdział 2, Podrozdział 2.2 „Efekt magnetokaloryczny” (str. 16). Zgodnie z przywołaną przez doktorantkę pracą V. Franco, pozycja literaturowa nr [29], jest kilka definicji, w jaki sposób powinna być obliczana wartość RC. Prawdłowo wartość RC powinna być wyznaczona zgodnie ze wzorem (11), czyli jest to tzw. RC_{Area} – pole powierzchni pod krzywą zmiany entropii magnetycznej. Drugi ze wzorów na obliczenie RC (12) jest to tzw. RC_{FWHM} gdzie brana jest całkowita szerokość w połowie maksymalnej wartości piku δT_{FWHM} . Wartość RC obliczana w ten sposób jest zawyżona. Ponadto wzór (12) na str. 16 jest zapisany nieprawidłowo, jako mnożenie wektorowe. Przy wyznaczaniu RC, Autorka powinna uściślić, która metoda została przyjęta do wyznaczenia tej wartości. Czytając dalej rozprawę doktorską znajdujemy odpowiedź na to pytanie. Na str. 40, gdzie wzór oznaczony uprzednio na str. 16 jako (11), został przytoczony ponownie i oznaczony jako (15), jest tym który wykorzystano do obliczenia parametru RC. Uważam, że wzór (12) został przytoczony niepotrzebnie, a nieprawidłowa numeracja wzorów wprowadziła dodatkowe zamieszanie.

- Rozdział 4 „Metody eksperymentalne”. W Tabeli 2 (str. 36), Autorka przedstawia wykaz wytworzonych stopów z wykorzystaniem dwóch metod: topienie indukcyjne oraz technika „melt-spinning”. Analizując tabelę nasuwa się pytanie, co się stało z próbką bFe₃ oraz próbkami rFe₃ i rFe₄? Czy pojawiły się problemy technologiczne, które uniemożliwiły wytworzenie stopów Heuslera o zadanym składzie? Proszę o komentarz.
- Rozdział 4, Podrozdział 4.2 „Techniki wytwarzania” (str. 37). Czy w przypadku wytwarzania stopów z wykorzystaniem techniki „melt-spinning” konieczne jest wcześniejsze wygrzewanie w celu zapewnienia homogeniczności? Proszę o wyjaśnienie.
- Rozdział 4, Podrozdział 4.3 „Metody badawcze” (str. 40). Autorka w swojej pracy, do obliczenia zmiany entropii magnetycznej wykorzystwała pomiary namagnesowania wykonane w trybie „isofield” i „isothermal”. W celu prawidłowego obliczenia wartości zmiany entropii magnetycznej dla próbek z przejściem pierwszego rodzaju wykonuje się pomiary w trybie „isofield”. Dla standardowych pomiarów wykonanych w trybie „isothermal”, mamy do czynienia z dużymi przekłamaniami wartości zmiany entropii magnetycznej ze względu na to, że składowa pochodząca od przemiany strukturalnej nie zeruje się przy wyłączeniu pola magnetycznego i zadaniu kolejnego. Dopuszcza się pomiary izotermiczne w trybie "loop process" zgodnie z publikacją: DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.06.086.
- Rozdział 4, Podrozdział 4.3 „Metody badawcze”, 4.3.6 „Pomiary magnetyczne” (str. 40). W jaki sposób liczona była wartość zmiany entropii magnetycznej, czy z zastosowaniem wzoru (14)? Czy też jako suma, zgodnie z podanym wzorem: $\Delta S_M = \sum_i \frac{M(T+\frac{\Delta T}{2}, H_i) - M(T-\frac{\Delta T}{2}, H_i)}{\Delta T} \cdot \Delta H_i$. Pomiary namagnesowania wykonywane są dla dyskretnych wartości temperatury, dlatego zmianę entropii magnetycznej najłatwiej wyznaczyć stosując właśnie przytoczony wzór (L. Caron, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 3559). Proszę o wyjaśnienie.
- Rozdział 5 „Wyniki i dyskusja wyników” (str. 41). Na rys. 18 występują maksima, które nie zostały opisane.
- Rozdział 5 „Wyniki i dyskusja wyników” (str. 45). Z przedstawionych na rys. 21 krzywych M(H) wynika, że pomiary wykonano z krokiem temperaturowym wynoszącym 5 K. Na tej podstawie stworzono wykres ΔS_m , który został wygładzony i wygląda jakby pomiary wykonano z krokiem poniżej 1 K. Przy tak dużym odstępnie temperaturowym między punktami na krzywej należy pokazać te punkty pomiarowe, ponieważ rysowanie gładkich krzywych w takich przypadkach jest nieuprawnione. To samo tyczy się oryginalnego źródła tego wykresu, czyli artykułu Doktorantki [105]. I drobna uwaga: artykuł [105] rozpoczyna się o 1000 stron wcześniej, niż podano w spisie literatury.
- Rozdział 5 „Wyniki i dyskusja wyników” (str. 53). Uwaga do wyników przedstawionych na rys. 29 podobna jak w przypadku rys. 21. Z danych przedstawionych na rys. 29 wynika, że oryginalne krzywe były mierzone z krokiem 25 K. Czy rzeczywiście zmiana entropii została policzona tylko z tych krzywych? Stosowanie kroku 25 K przy przemianie zachodzącej na przestrzeni 100 K (od 175 do 275 K) jest delikatnie rzecz ujmując nieprawidłowe. Jak można określać zmianę entropii w zależności od temperatury, mając do dyspozycji 5 punktów pomiarowych, w tym 2 skrajne i 3 „po drodze”? Pomiary M(H) były wykonywane dla temperatur: 175, 200, 225, 250 i 275 K (patrz rys. 29a). Krzywa $\Delta S_m(T)$ wykazuje maksimum dla wartości 235 K. Przecież nie było takiego punktu pomiarowego. Wygładzanie (zapewne funkcją Bessela) krzywych uzyskanych z 5 punktów, niepokazanie znaczników tych punktów

pomiarowych i wyciąganie wniosków na podstawie tak stworzonej krzywej nie powinno mieć miejsca. Podobne uwagi mam do informacji przedstawionych na str. 76, rys. 51. Tutaj pomiary wykonano z krokiem 5 K, wygładzenie spowodowało znowu optyczne przesunięcie maksimum efektu do temperatury, w której pomiaru nie wykonano. I podobnie dla rys. 59 (str. 83), tu znowu krok wynosił 25 K.

Ponadto, chciałabym podkreślić, że szata graficzna pracy jest bardzo staranna, a język poprawny.

Praca zakończona jest poprawnymi wnioskami po cztery dla stopów wytwarzanych z wykorzystaniem konwencjonalnego odlewania i z wykorzystaniem metody „melt-spinning”.

Podsumowując, stwierdzam, jak już wcześniej napisałam, że przedstawione przeze mnie komentarze i uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę merytoryczną pracy mgr Anny Wójcik. Uważam, że doktorantka wykazała się dużą wiedzą teoretyczną, umiejętnością zaplanowania eksperymentów i prowadzenia pracy naukowej. Uzyskane rezultaty, z pewnością wnoszą istotny wkład w rozwój inżynierii materiałowej. Cel pracy został osiągnięty przy wykorzystaniu właściwych metod badawczych.

Stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa doktorska mgr Anny Wójcik pt.: „Structure and inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn-Me (Me=Fe, Cu, Si) Heusler alloys” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, określone w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie mgr Anny Wójcik do publicznej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej.

dr hab. Aleksandra Kolano-Burian, prof. IMN

