

Prof. dr hab. inż. Jan Sieniawski
Katedra Nauki o Materiałach
Politechnika Rzeszowska
Ul. Żwirki i Wigury 4
35-959 Rzeszów

Rzeszów, 14 sierpnia 2024 r.

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny KUTYNI pt. „Wpływ częściowego podstawienia Mn przez W, Pd, Zr w stopach $Mn_{1-y}X_yCoGe$ na ich właściwości termomagnetyczne”. Podstawa opracowania recenzji: pismo Kierownika Dyscypliny Naukowej Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej z dnia 9 lipca 2024 r.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Pierwsze dziesiątki lat 21. wieku cechuje szczególnie intensywny rozwój technologii nieorganicznych i organicznych materiałów funkcjonalnych cechujących się unikatowymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi determinującymi ich zastosowanie w technice. Jednocześnie realizowane są prace naukowo-badawcze dla uzyskania prawidłowych charakterystyk przebiegu zjawisk fizycznych zachodzących w opracowanych nowatorskich materiałach, także sposobu ich zastosowania w zagadnieniach fizyki ciała stałego – fizyki metali i inżynierii materiałowej.

Opiniowana rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kutyni pt. „Wpływ częściowego podstawienia Mn przez W, Pd, Zr w stopach $Mn_{1-y}X_yCoGe$ na ich właściwości termomagnetyczne” stanowi opracowanie scharakteryzowanych zagadnień badawczych w zakresie magnetyzmu materiałów uściślonych w jej tytule. Dotyczy w szczególności opisu zjawiska magnetokalorycznego dla grupy stopów z trójskładnikowego układu Mn-Co-Ge modyfikowanych przez wprowadzenie dodatku wolframu, palladu i cyrkonu. Uzyskane rezultaty prowadzonych badań poddane zostały pośredniej weryfikacji i ocenie w procesie ich opublikowania w redakcji czasopism o ustalonej renomie (*Materials* – 2021 i 2023 oraz *Acta Physica Polonica A* – 2024).

Analiza literaturowa pozwala jednocześnie stwierdzić, że szczególne znaczenie w pracach realizowanych w ośrodkach naukowo-badawczych i znajdujących się obecnie w centrum zainteresowania mają zagadnienia dotyczące opracowania nowych materiałów

wyróżniających się dużą intensywnością charakterystycznego dla nich zjawiska magnetokalorycznego z uwzględnieniem kryterium ekonomicznego – obniżenia kosztów wytwarzania i jednocześnie uzyskania zadowalającego efektu magnetokalorycznego. Stąd w mojej ocenie zagadnienia naukowo-badawcze podjęte w opracowanej rozprawie doktorskiej są aktualne w inżynierii materiałowej z wyróżnieniem zakresu fizyki ciała stałego – fizyki metali.

Ocena rozprawy

Stwierdzam w ocenie, że w opiniowanej rozprawie doktorskiej mgr inż. Karoliny Kutyni pt. „Wpływ częściowego podstawienia Mn przez W, Pd, Zr w stopach $Mn_{1-y}X_yCoGe$ na ich właściwości termomagnetyczne” dokonano analizy danych literaturowych i ustalono stan wiedzy w zagadnieniach zjawiska magnetokalorycznego (autoreferat + artykuły). Uwzględniono w prowadzonej analizie stopy z układu trójskładnikowego M-M'-X (gdzie: M i M' – metale przejściowe, X – pierwiastki z grupy obejmującej m.in. Ge, Si lub Sn). Rozważano w analizie m.in. typ struktury krystalicznej tych materiałów szczególnie silnie oddziałującej na wartości momentu magnetycznego atomów wyodrębnionych w ich podsięci krystalicznej. Podano sposoby dojścia do uzyskania dużego efektu magnetokalorycznego m.in. przez modyfikowanie składu chemicznego stopu podstawowego MnCoGe – wprowadzanie dodatku boru lub węgla. Wykazano stopień wpływu atomów domieszki: żelaza, aluminium, wanadu i miedzi zarówno dla uzyskania znaczącego obniżenia temperatury przemiany fazowej jak również na efekt przenoszenia momentu magnetycznego przez atomy tych pierwiastków. Uwzględniono w prowadzonej analizie możliwość wykonania oceny i określenia stopnia przydatności opracowanych materiałów magnetokalorycznych w planowanych badaniach przez ustalenie sekwencji występujących w nich przemian fazowych oraz zależności entropii magnetycznej od wielkości pola magnetycznego.

Analiza aktualnego stanu zagadnienia w tematyce rozprawy wskazuje, że stopy układu trójskładnikowego M-M'-X są ciągle rozwijane i wciąż są głównymi stopami modyfikowanymi przez wprowadzenie do roztworu stałego atomów domieszki dla uzyskania efektywnych ich właściwości termomagnetycznych. Jednocześnie wykazano trudności występujące w procesach opracowania i wytwarzania tych materiałów o prognozowanych właściwościach termomagnetycznych. Stąd poprawne przyjęcie hipotezy badawczej przez mgr inż. Karolinę Kutynię, że występuje możliwość wytworzenia stopów MM'X o dobrych właściwościach termomagnetycznych – cechujących się występowaniem w ich strukturze krystalicznej dwóch składników

fazowych – wysokotemperaturowej fazy o strukturze heksagonalnej i fazy niskotemperaturowej o strukturze rombowej. Przyjęto jednocześnie założenie, że modyfikacja składu chemicznego stopu podstawowego MM'X przez wprowadzenie do roztworu stałego atomów domieszki W, Pd i Zr ze względu na duże wartości różnicy ich promienia jonowego i manganu wpłynie istotnie na zmianę wartości jego stałych sieciowych. Jednocześnie wzrost zawartości tych pierwiastków efektywnie oddziałuje na cechy charakterystyczne zjawiska termomagnetycznego m.in. na temperaturę Curie i zmianę entropii magnetycznej.

Udowodnienie przyjętego celu głównego rozprawy – wytworzenie opracowanych stopów wymagało realizacji kompleksowych badań i przeprowadzenia analizy porównawczej ich wyników. Uzyskane rezultaty badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej w mojej ocenie stanowią podstawę do stwierdzenia prawidłowego przyjęcia założeń dla ich zrealizowania. Poprawnie zdefiniowano problem naukowy i poprawnie przyjęto metody badawcze dla scharakteryzowania struktury krystalicznej, składu fazowego i właściwości magnetycznych wytworzonych materiałów w procesie topienia łukowego w atmosferze argonu. Uznaję zatem, że spełnione zostały warunki określone dla rozprawy doktorskiej – naukowej pracy kwalifikowanej.

Stwierdzam w ocenie, że osiągnięcia naukowe opiniowanej rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kutyni były charakteryzowane przez ich prezentowanie na konferencjach międzynarodowych: APMME – Applications of Physics in Mechanical and Material Engineering (2021, 2023), PM – The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM (2021 i 2023) i Symposium of Magnetic Measurements & Modelling (2023). Przede wszystkim wykonane prace badawcze i uzyskane ich wyniki przedstawiono w trzech publikacjach w uznanych specjalistycznych czasopismach naukowych: 1. Tuning of the Structure and Magnetocaloric Effect of $Mn_{1-x}Zr_xCoGe$ alloys (Where $x = 0.03, 0.05, 0.07, \text{ and } 0.1$) – *Materials* 2021, 2. The Effect of Substitution of Mn by Pd on the Structure and Thermomagnetic Properties of the $Mn_{1-x}Pd_xCoGe$ Alloys (Where $x = 0.03, 0.05, 0.07 \text{ and } 0.1$) – *Materials* 2023, 3. Structure and magnetic properties of the magnetocaloric MnCoGe alloy modified by W – *Acta Physica Polonica A* 2024 r.

W publikacjach tych mgr inż. Karolina Kutynia jest pierwszym autorem. Stąd mogę stwierdzić, że Jej udział w realizowanych badaniach jest dominujący. Również przyjęty sposób charakteryzowania osiągnięcia naukowego w przedstawionych i uporządkowanym zbiorze artykułów uznaję za przemyślany i uzasadniony. Wskazane prace stanowią zbiór artykułów powiązanych tematycznie i charakteryzuje osiągnięcie

naukowe rozprawy doktorskiej. W przedstawionym przez Doktorantkę autoreferacie i dodatkowym podsumowaniu wyników badań scharakteryzowanych w publikacjach wykazuje także, że stanowią one uzasadnienie dla przyjętych hipotez badawczych i założonego celu rozprawy.

Podsumowanie i ocena rozprawy

Analiza treści rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kutyni zawierającej wyniki badań własnych pozwala stwierdzić, że spełnione zostały w zdecydowanej większości założone cele realizowanych jej kolejnych zadań badawczych. Określono warunki procesu topienia i przetapiania łukowego w atmosferze argonu pierwiastków m.in. Mn, Co, Ge, Zr, Pd i W dla uzyskania stopów układu Mn-Co-Ge z określonym dodatkiem modyfikatora w zakresie zawartości od 0,03 do 0,1%. Ustalono skład chemiczny mieszaniny składników wsadu dla wytworzenia doświadczalnych stopów $Mn_{1-y}X_yCoGe$ o składzie fazowym niezbędnym dla uzyskania prognozowanych ich właściwości termomagnetycznych. Poprawnie stosowano metodykę badań oraz charakteryzację i ocenę jakości wytwarzanych materiałów oraz prawidłowo wyodrębniono główne rezultaty wykonanych prac badawczych.

Oceniam, że przyjęty sposób realizacji badań i prowadzenia dyskusji ich wyników jest na dobrym poziomie. Doktorantka prawidłowo wyodrębnia w prowadzonej analizie główne wyniki badań, niezbędne do dalszej ich kontynuacji i dla uzyskania przyjętego celu w kolejnym zadaniu badawczym. Potwierdza więc jednocześnie swoją dobrą znajomość zagadnień związanych z tematyką rozprawy. Wykazuje się umiejętnością formułowania i rozwiązywania problemów badawczych o charakterze interdyscyplinarnym w zakresie zarówno naukowym – w obszarze fizyki metali, jak również technologicznym – przygotowanie wsadu i wykonanie modelowych doświadczalnych stopów o prognozowanych właściwościach.

Osiągnięcia scharakteryzowane w rozprawie uważam za nowatorskie i znaczące dla rozwoju funkcjonalnych materiałów magnetycznych. Sformułowane wnioski zarówno z poszczególnych etapów wykonanych badań przedstawionych w kolejnych artykułach jak również zawarte w podsumowaniu uzyskanych wyników badań realizowanych w ramach rozprawy nie wychodzą poza zakres wykonanych doświadczeń i stanowią podstawę do ich kontynuacji w tym obszarze wiedzy – materiałów o właściwościach termomagnetycznych. Uznaję i podkreślam, że mgr inż. Karolina Kutynia dokonuje jednocześnie w podsumowaniu wykonanej analizy uzyskanych wyników badań prawidłowej ich oceny. Wskazuje, że osiągnięte rezultaty w zdecydowanej większości

mają charakter poznawczy i dotyczą oceny możliwości zastosowania opracowanych stopów układu Mn-Co-Ge o prognozowanych właściwościach termomagnetycznych.

W mojej ocenie Doktorantka osiągnęła założony cel rozprawy. Potwierdzeniem jest przyjęcie kryteriów doboru rodzaju i zawartości domieszek pierwiastków – W, Pd lub Zr w stopach trójskładnikowego układu Mn-Co-Ge dla uzyskania prognozowanej ich struktury krystalicznej, składu fazowego oraz właściwości termomagnetycznych. Autoreferat w pracy przedstawionej do oceny przygotowano na poziomie wystarczająco dobrym. Usterki występujące w jego treści nie są liczne, w większości dotyczą terminologii, także poziomu znaczącej ogólności formułowania niektórych zagadnień rozważanych w rozprawie. W mojej ocenie nie obniżają jej poziomu merytorycznego. Zwracam się jednocześnie do Doktorantki o uściślonę wykazanie podczas jej referowania przyjętej głównej tezy i założeń badawczych w zrealizowanej rozprawie. Również wyodrębnienie warunków technologicznych determinujących uzyskanie składu fazowego badanych stopów zapewniających największy efekt ich termomagnetyczności.

Stwierdzam w podsumowaniu, że przedstawiona rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kutyni prezentuje dobry poziom naukowy. Osiągnięcie naukowe rozprawy zostało pośrednio potwierdzone przez opublikowanie rezultatów badań własnych w uznanych i specjalistycznych czasopismach. Stanowi opracowanie zagadnień określonych w celu rozprawy i ma cechy nowości w zakresie materiałów magnetycznych wykazujących właściwości termomagnetyczne. W mojej ocenie wymagania stawiane pracom doktorskim przez właściwą ustawę są spełnione i stąd wnioskuję także o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Kutyni do jej publicznej obrony przed Radą Dyscypliny Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej.

