

Warszawa, 20 października 2024 r.

dr hab. inż. Jarosław Ferenc, prof. uczelni
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kutyni pod tytułem
„Wpływ częściowego podstawienia Mn przez W, Pd, Zr w stopach $Mn_{1-y}X_yCoGe$ na ich strukturę i właściwości termomagnetyczne”

wykonanej pod kierunkiem promotora dra hab. inż. Piotra Gębary, prof. PCz i promotora pomocniczego dr Anny Przybył, na Wydziale Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej.

Niniejsza recenzja została sporządzona na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa na Politechnice Częstochowskiej w związku z ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r., poz. 1668 z późn. zm.).

Opis formalny i edytorski rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Kutyni dotyczy wytworzenia, badania struktury i właściwości termomagnetycznych stopów typu $MnCoGe$, w których mangan jest częściowo zastąpiony wolframem, cyrkonem i palladem. Praca została przygotowana w formie dwóch artykułów naukowych opublikowanych w latach 2021 i 2023 (czasopismo „Materials”) oraz jednego artykułu przyjętego do publikacji w czasopiśmie „Acta Physica Polonica A”, wraz z obszernym wstępem stanowiącym przewodnik po wspomnianych publikacjach. Praca jest napisana w języku polskim, mieści się na 53 stronach (nie licząc artykułów) i składa się z wykazu spójnych tematycznie artykułów będących podstawą rozprawy, wykazu udziału własnego Doktorantki w tych publikacjach, wykazu innych publikacji Doktorantki związanych z tematyką rozprawy, autoreferatu, wniosków i bibliografii obejmującej 40 pozycji. W rozprawie zamieszczono 17 ilustracji oraz 3 tabele.

Praca jest napisana językiem jasnym i zrozumiałym, nie nadużywając branżowego żargonu. Nieco kłują w oczy sformułowania takie jak „transformacja strukturalna” zamiast „przemiana strukturalna”, czy „fazy sześciennie” zamiast „fazy o strukturze regularnej”. Są to zapewne efekty niepotrzebnych kalek językowych lub użycia automatycznych tłumaczy internetowych bez weryfikacji przez człowieka znającego język fachowy.

Ocena doboru tematyki, celu i zakresu rozprawy

Zjawisko magnetokaloryczne, którego odkrycie – raczej mylnie – przypisywano Emilowi Warburgowi jeszcze w XIX stuleciu, a potwierdzone przez Pierre’a Weissa i Auguste’a Piccarda w 1917 roku, zostało w kilka lat po odkryciu wykorzystane do uzyskiwania bardzo niskich temperatur, i schładzanie blisko zera bezwzględnego było głównym jego wykorzystaniem. Dopiero wynalezienie przez Karla Gschneidnera Jr. i Vitalija Pecharsky’ego

stopów Gd-Ge-Si wykazujących silne zjawisko magnetokaloryczne w temperaturze pokojowej dało początek trwającym do dzisiaj badaniom nad techniką schładzania magnetycznego w temperaturze otoczenia. Cel tych działań jest prosty: wyeliminowanie gazów chłodniczych typu freonów z techniki chłodniczej. Pierwsze materiały magnetokaloryczne działające w temperaturze pokojowej zawierały pierwiastki ziem rzadkich, co stanowiło problem techniczny i gospodarczy – większość wydobycia ich rud pochodzi ze złóż znajdujących się w jednym kraju. Rozpoczęto poszukiwania takich materiałów, które wykazywałyby efekt magnetokaloryczny, ale składałyby się głównie z pierwiastków łatwo dostępnych, niepodatnych na embargo ekonomiczne. Wśród takich materiałów są m. in. stopy rodzaju Mn-Co-Ge, modyfikowane różnymi pierwiastkami. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wpisuje się w ten kierunek badań, co stanowi istotną zaletę pracy – stanowi rzadką kombinację wkładu w rozwój nauki i wkładu w rozwój ekologicznej i energooszczędnej techniki chłodniczej, którą można zastosować w gospodarstwach domowych. Przedstawiony w rozdziale 4.2 cel pracy właśnie dokładnie odpowiada potrzebom zarówno naukowców, jak i – może zabrzmieć to górnolotnie – ludzkości.

W wybranych do badań stopach typu MnCoGe obserwuje się odwracalną, bezdyfuzyjną przemianę martenzytyczną z fazy wysokotemperaturowej, heksagonalnej typu Ni₂In do niskotemperaturowej, rombowej typu TiNiSi. Przemiana ta zachodzi w okolicy 420 K. Temperatury Curie obu faz wynoszą ok. 355 K dla fazy rombowej i ok. 276 K dla fazy heksagonalnej. W takim stopie nie można liczyć na silny efekt magnetokaloryczny, ponieważ przemiana fazowa ze zmianą struktury zachodzi w obszarze paramagnetycznym obu faz. Silnego efektu magnetokalorycznego należałoby szukać tam, gdzie równocześnie z przemianą strukturalną zachodziłaby przemiana magnetyczna. Aby do tego doszło, niezbędne jest zmodyfikowanie składu chemicznego stopu trójskładnikowego tak, aby przesunąć temperatury przemian fazowych pierwszego i drugiego rodzaju, najlepiej w okolice temperatury pokojowej. Temu zagadnieniu jest poświęcona rozprawa doktorska pani mgr inż. Karoliny Kutyni.

Zakres prac opisanych w rozprawie obejmuje wytworzenie, zbadanie struktury, określenie przemian fazowych warunkujących zajście zjawiska magnetokalorycznego, zbadanie właściwości cieplnych i magnetycznych stopów o ogólnym składzie Mn_{1-y}X_yCoGe, gdzie y = 0,03, 0,05, 0,07 lub 0,10. W części dotyczącej metod eksperymentalnych szczegółowo zostały opisane techniki badawcze, których użyto podczas badań.

Nie mam wątpliwości, że przedstawiony w rozprawie cel i zakres badań są bardzo trafne, mieszczą się w obszarze typowej inżynierii materiałowej, a wyniki badań mają zastosowanie zarówno naukowe, jak i użytkowe.

Ocena merytoryczna rozprawy

Autoreferat, zawarty w rozdziale 4 rozprawy, przedstawia podstawy, na których oparty jest eksperyment. Wyjaśnione zostały szczegółowe zagadnienia genezy zjawiska magnetokalorycznego w stopach typu MnCoGe, rozważania krystalograficzne przemiany martenzytycznej oraz sposoby modyfikacji właściwości faz i temperatury zajścia przemian fazowych za pomocą modyfikacji składu chemicznego stopu wyjściowego. Autorka

slusznie uznala, ze zmiana parametrów komórek elementarnych jest droga do wytworzenia materiału spełniającego oczekiwania stawiane stopom do chłodzenia magnetycznego.

Mimo, że większość informacji niezbędnych do zrozumienia podstaw pracy jest zawarta w tej części rozprawy, czyta się ją z pewnym trudem wynikającym z braku uporządkowania przedstawianej wiedzy. Nie zauważyłem głównego nurtu logicznego w rozważaniach, które powinny doprowadzić do finalnego wniosku, że należałoby przeprowadzić takie, a nie inne badania, aby uzyskać odpowiedź na konkretne pytania bądź potwierdzić sens przedstawionego w dalszej części autoreferatu celu pracy. Co gorsza, ten fragment rozprawy czyta się trudno. Autorka przedstawiła ciągły tekst o długości 13 stron, okraszony pięcioma ilustracjami, wśród których są zaledwie 3 wykresy przedstawiające pewne zależności, oraz dwiema tabelami ze szczegółowymi wartościami odległości międzyatomowych i pozycjami Wyckoffa. Aż prosi się, aby rozważania wpływu pewnych czynników nie tylko opisać słownie, ale i przedstawić graficznie. Czytelnik jest zmuszony do odrywania się od rozprawy, aby szukać ewentualnych wykresów w literaturze źródłowej. Nie od dziś znane jest powiedzenie, że jedna fotografia zastępuje tysiąc słów.

Najistotniejszy zarzut do Doktorantki, dotyczący wprowadzenia literaturowego, dotyczy wyjaśnienia wyboru wolframu, palladu i cyrkonu jako pierwiastków modyfikujących stop trójskładnikowy. Nigdzie we wprowadzeniu nie znalazłem nawet najmniejszej wzmianki o wolframie i o palladzie, a cyrkon znalazł się jedynie w składzie stopu amorficznego $Fe_{83}Zr_6B_{10}Cu_1$. Zaraz po przeglądzie literaturowym, w drugim akapicie rozdziału 4.2. Cel i teza pracy znajduję stwierdzenie: „Na podstawie przeprowadzonego szczegółowego przeglądu literaturowego, a także wstępnych badań własnych sformułowano następujące tezy rozprawy doktorskiej:

1. (...)
2. Różnica promieni jonowych między Mn, a domieszkami W, Pd, Zr wpływa na zniekształcenia komórki, a także sprzyja wzrostowi stałych sieci.
3. Wzrost dodatku W, Pd, Zr wpływa na zmianę właściwości termomagnetycznych, takich jak temperatura Curie (T_C), czy wartość zmiany entropii magnetycznej (ΔS_M)”

Wygląda na to, że Doktorantka wyjęła te trzy dodatki stopowe „z kapelusza”, a nie wybrała ich w sposób świadomy. Nie twierdzę, że zbadanie ich wpływu na strukturę i właściwości badanej serii stopów jest pozbawione sensu. Jest pozbawione potwierdzenia w przeglądzie literaturowym.

W rozdziale 4.2. Cel i teza pracy jasno przedstawiono cel pracy oraz postawiono cztery tezy. Tezy o numerach od 2 do 4 można zweryfikować pozytywnie lub negatywnie w wyniku przeprowadzonych eksperymentów, natomiast teza nr 1 nie potrzebuje dowodzenia. Wiadomo z literatury, na którą powołuje się Doktorantka, że w stopach MM^*X występują dwie fazy krystaliczne o określonych typach sieci krystalicznej. Zresztą, Doktorantka ten fakt stwierdziła już w rozdziale 4.4.1. Stopy typu MM^*X .

Po lekturze części dotyczącej metodyki badań stwierdzam, że zastosowane techniki badawcze zostały dobrane prawidłowo, a wyniki badań powinny wystarczyć do udowodnienia postawionych tez i osiągnięcia postawionego celu. W dalszym ciągu recenzji wskazuję jednak,

że można było nieco rozszerzyć zakres badań czy analiz wyników, aby uzyskać więcej wiarygodnych informacji o badanych stopach.

Muszę jednak zauważyć, że na samym początku procesu badawczego popełniony został błąd w doborze materiałów do badań: zabrakło stopu wyjściowego bez modyfikacji, czyli MnCoGe. Stanowiłby dobry materiał referencyjny dla pozostałych stopów o składzie zmodyfikowanym czwartym pierwiastkiem. Zbadanie czterech stopów o różnych proporcjach czwartego składnika nieco ogranicza możliwości wyciągania wniosków, i bardziej przypomina proces świadomej optymalizacji składu pod kątem uzyskania stopów o najlepszych właściwościach użytkowych.

Mam zastrzeżenie co do sposobu wytworzenia materiałów do badań: Doktorantka pisze, że stopy zostały dziesięciokrotnie przetopione łukowo w celu ujednorodnienia składu. Jest to bardzo istotne, szczególnie w przypadku stopów zawierających wolfram. Jednakże takie ujednorodnienie daje tylko efekty w skali makro. Chłodzenie po topieniu łukowym jest dość szybkie, nie dając czasu na odpowiednie zajście dyfuzji. Nie dysponując wykresem równowagi fazowej stopów trójskładnikowych sprawdziłem wykresy dla stopów dwufazowych i zauważyłem, że po drodze ze stanu ciekłego do temperatury pokojowej występują też fazy pośrednie, które krystalizując powodują niejednorodności składu chemicznego w skali mikro. Jest prawdopodobne, że pojawiają się one także w stopie trójskładnikowym, a tym bardziej w czteroskładnikowych. W takiej sytuacji aż prosi się o wyżarzanie ujednorodniające w odpowiednio wysokiej temperaturze i chłodzenie z piecem. Niestety, tej obróbki cieplnej nie przeprowadzono. Nie dysponując twardymi dowodami w postaci wyników odpowiednich badań, mogę jedynie przypuszczać, że linie dyfrakcyjne dla stopów z cyrkonem i z palladem, szczególnie dla $y = 0,10$, są wyraźnie poszerzone właśnie z powodu niejednorodności składu chemicznego w skali submikroskopowej, bo poszerzenie linii dyfrakcyjnych jest na to dowodem, a nie jednorodny rozkład pierwiastków przedstawiony jako Fig. 2 w artykule A2 czy jako Fig. 2 w artykule A3.

Skoro mowa o badaniach dyfrakcyjnych, to do wyników analizy nie mam zastrzeżeń, ale mam wątpliwości, czy Doktorantka miała pewność jaki dokładnie materiał badała. Zakładam, że badania były prowadzone w temperaturze pokojowej, ponieważ nie ma w rozprawie informacji o temperaturze badania. Należy zauważyć, że w przypadku kilku stopów w okolicy temperatury otoczenia zachodzi przemiana fazowa pierwszego rodzaju, czyli przemiana struktury. Charakterystyczną cechą takich przemian jest histereza temperaturowa, którą widać np. na Fig. 5 w artykule A2, zarówno na krzywych kalorymetrycznych, jak i krzywych termomagnetycznych. Rodzą się więc pytania: czy próbka w dyfraktometrze „doszła” do temperatury otoczenia od strony wysokiej temperatury, czy od strony niskiej temperatury? W jakim stopniu zaszła przemiana fazowa, pośrodku której wykonywano badanie struktury? A może należało próbkę przed badaniem wygrzać i zbadać, a następnie schłodzić i ponownie zbadać? Sądzę, że najlepszym sposobem na wyjaśnienie takich wątpliwości byłoby przeprowadzenie badań dyfrakcyjnych w szerszym zakresie temperatury w komorze temperaturowej Anton Paar TTK450, która jest częścią wyposażenia laboratorium, i z której, jak mniemam, Doktorantka mogłaby swobodnie korzystać.

Za bardzo dobry pomysł uważam zastosowanie metody kalorymetrii różnicowej w badaniach stopów. Jest to technika badawcza, która pozwala na bezpośrednie obserwowanie efektów cieplnych przemian fazowych zachodzących podczas nagrzewania i podczas chłodzenia. Można dzięki temu rozróżnić przemiany pierwszego rodzaju (czyli strukturalne) i drugiego rodzaju (np. magnetyczne), a także określić zakres temperatury, w którym zachodzą przemiany. Wyniki badań kalorymetrycznych stopów z palladem potwierdzają bez wątpliwości wnioski wyciągnięte z badań termomagnetycznych, zarówno bezpośrednio z obserwacji krzywych $M = f(T)_H$, jak i wyników ich analizy w postaci krzywych $\Delta S_M = f(T)$, a także krzywych $n = f(T)$. Należy tylko żałować, że tak przydatne badania kalorymetryczne zastosowano wobec stopów domieszkowanych palladem lub wolframem, a pominięto je w przypadku stopów z cyrkonem.

Dużą część pracy Doktorantka poświęciła – bardzo słusznie – badaniom magnetycznym, na podstawie których wyciągnęła wnioski najistotniejsze z punktu widzenia celu pracy. Pomiar krzywych $M = f(T)_H$ jest tutaj wręcz koniecznym punktem badań, a późniejsza analiza pozwala na określenie zależności $\Delta S_M = f(T)$. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autorka rozprawy, oprócz oczywistej analizy zmian entropii, pokusiła się o analizę przebiegu zależności od temperatury wykładnika n występującego w równaniu $\Delta S_M \propto H^n$. Przebieg zależności $n = f(T)$ pozwala na dość pewne odróżnienie przemian drugiego rodzaju od przemian pierwszego rodzaju, w których zmiana struktury powoduje przejście ze stanu ferro- do stanu paramagnetycznego i w efekcie wyraźne zaburzenie przebiegu krzywej $n(T)$. Wyniki analiz wskazały, że wnioski co do charakteru przemian fazowych wyciągnięte z wyników innych technik badawczych są spójne.

W moim subiektywnym przekonaniu Doktorantka mogła też sporządzić i przeanalizować wykresy Arrotta. Dane wyjściowe były dostępne, ponieważ są to zależności $M = f(T)_H$ dla kilku wartości pola magnetycznego H . Analiza wykresów Arrotta umożliwia określenie, czy przejście między stanem magnetycznie uporządkowanym lub rozporządkowanym jest wskutek przemiany pierwszego rodzaju czy drugiego rodzaju. W drugim przypadku jest również możliwe określenie wartości temperatury Curie.

Idąc tym tropem, mam drobne zastrzeżenia co do sposobu określenia temperatury Curie w badanych fazach. Doktorantka określiła wartości T_C znajdując punkt przegięcia krzywych termomagnetycznych zmierzonych w polu magnetycznym o indukcji 0,01 T. Moim zdaniem taki wynik nie jest wiarygodny, ponieważ może być zaburzony o efekty związane z istnieniem wielu domen w tak słabym polu. Aby mieć pewność co do prawidłowości wyniku określenia temperatury przemiany magnetycznej, należałoby sprawdzić, czy w polu o takim natężeniu materiał był w stanie nasycenia magnetycznego. Takiego potwierdzenia w rozprawie ani w artykułach nie znalazłem. W takich przypadkach pomocna jest właśnie analiza wykresów Arrotta. Poza tym wiadomym jest, że im silniejszego pola magnetycznego użyje się, tym wyższą temperaturę Curie wykaże materiał. Badane stopy mają pracować w przy zmianach pola około 1 – 2 T, a więc optimum efektu magnetokalorycznego przesunie się o kilka – kilkanaście kelwinów w górę.

Przeprowadzone porównanie wyników badań termomagnetycznych i efektów ich analiz pozwoliło Doktorantce wybrać skład stopu o optymalnym składzie, który najlepiej nadawałby

się do zastosowania w chłodziarkach wykorzystujących zjawisko magnetokaloryczne. Jest to stop zawierający 0,05 mola palladu na mol stopu. Jak słusznie Autorka rozprawy zauważyła, w przypadku tego stopu za silny efekt magnetokaloryczny odpowiedzialna jest przemiana pierwszego rodzaju. Można było się spodziewać takiej korelacji, ale znalezienie optymalnego składu, dla którego silny efekt wystąpił, wymagało wykonania serii badań, których Doktorantka podjęła się na początku pracy.

W punkcie 4.3.6. Pomiar pętli histerezy Doktorantka napisała: „Pomiar statycznej pętli histerezy w temperaturze otoczenia dla wytworzonych serii stopów MnCoGe modyfikowanych W, Pd, Zr przeprowadzony został w celu zaobserwowania przebiegu namagnesowania materiału paramagnetycznego.” Ani w autoreferacie, ani w artykułach, nie widać śladu po przeprowadzonych pomiarach, można tylko znaleźć komentarze Autorki, że pętle histerezy stopu z cyrkonem o zawartości $y = 0,03$ oraz stopów z palladem o zawartości $y = 0,03$ i $0,05$ wykazały nieznaczną histerezę. Takie wyniki należałoby w jakiś sposób unaocznic czytelnikom rozprawy, jeśli nie w opublikowanych artykułach, to chociażby w autoreferacie.

Podsumowanie

Do zalet przedstawionej do recenzji pracy zaliczam wytworzenie trzech serii stopów z różnymi dodatkami i przeprowadzenie badań pozwalających na znalezienie składu chemicznego stopów zoptymalizowanego pod kątem właściwości użytkowych. Wyniki badań pozwoliły na zidentyfikowanie rodzaju przemian fazowych zachodzących w stopach MnCoGe z dodatkami stopowymi i powiązanie przemian ze zmierzoną wartością efektu magnetokalorycznego, i ostatecznie umożliwiły wyjaśnienie dlaczego niektóre stopy wykazują efekt niewielki, a niektóre na tyle duży, że można je zastosować do aktywnych regeneratorów magnetycznych. Bez wątplenia praca pani mgr inż. Karoliny Kutyni stanowi wartościowy wkład do rozwoju wiedzy na temat stopów o właściwościach magnetokalorycznych, potwierdzony publikacjami w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu.

Za słabsze strony rozprawy uznaję niepełne wykorzystanie możliwości badawczych i analitycznych, a także brak uzasadnienia wyboru wolframu, palladu i cyrkonu jako pierwiastków modyfikujących stop trójskładnikowy MnCoGe. Te wady nie powinny jednak przysłonić mojego ogólnego przekonania, że przedstawiona do recenzji rozprawa stanowi istotny wkład w rozwój inżynierii materiałów do schładzania magnetycznego.

Podsumowując, w mojej opinii przedłożona do recenzji rozprawa doktorska przygotowana przez panią mgr inż. Karolinę Kutynię całkowicie spełnia wymagania zawarte w odpowiednich przepisach prawa, zatem wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa na Politechnice Częstochowskiej o dopuszczenie rozprawy do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynierijno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.



dr hab. inż. Jarosław Ferenc, prof. uczelni