

Kraków, dn. 26.08.2024

Imię i nazwisko recenzenta:

dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. instytutu

Dane adresowe:

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej,

Polskiej Akademii Nauk

ul. Reymonta 25

30-059 Kraków

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Kutyni,

pt. Wpływ częściowego podstawienia Mn przez W, Pd, Zr w stopach $Mn_{1-y}X_yCoGe$ na ich strukturę i właściwości termomagnetyczne

Promotor: **dr hab. inż. Piotr Gębara, prof. PCz**

Promotor pomocniczy: **dr Anna Przybył**

Podstawa opracowania

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*”, została wykonana na prośbę Kierownika dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej dr hab. inż. Rafała Prusaka, prof. PCz przedstawionej w piśmie R-WIPiTM.BOD.511.3.2024 z dnia 22.07.2024. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera trzy elementy:

- 1) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 2) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającego się o nadanie stopnia doktora;

3) Ocenę wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

Informacja ogólna

Praca doktorska Pani mgr inż. Karoliny Kutyni dotyczy poszukiwania składu chemicznego stopu na osnowie MnCoGe za pomocą domieszkowania pierwiastkami typu Zr, Pd i W w miejsce Mn w celu osiągnięcia jak najlepszych właściwości magnetokalorycznych w okolicy temperatury pokojowej. Stopy wykazujące przemiany magnetostrukturalne cieszą się obecnie bardzo dużym zainteresowaniem badawczym ze względu na ich potencjalne zastosowania jako czynniki chłodzące w chłodziarkach magnetycznych, które w przyszłości mogą zastąpić tradycyjne chłodziarki sprężarkowe bazujące na sprężaniu i rozprężaniu gazów cieplarnianych, szkodliwych dla środowiska naturalnego. W stopach na osnowie MnCoGe wstępuje bezdyfuzyjna przemiana martenzytyczna z wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej typu Ni₂In (grupa przestrzenna P63/mmc) – zwanej austenitem do niskotemperaturowej fazy rombowej typu TiNiSi (Pnma) zwanej martenzytem podczas odpowiednio procesów chłodzenia i nagrzewania. Przemiany te zachodzą w okolicy temperatury około 420 K i związane są odpowiednio z wydzielaniem i pobieraniem ciepła, co widoczne jest podczas badań w skaningowym kalorymetrze różnicowym. Faza austenityczna i martenzytyczna różnią się właściwościami magnetycznymi ze względu na strukturę krystaliczną i uporządkowania atomowe. Temperatura Curie martenzytu jest bliska $T_C^M = 355K$ podczas gdy austenitu $T_C^A = 276 K$. Widocznym jest, że obydwie temperatury są o wiele niższe niż temperatura przemiany martenzytycznej, dlatego też brak jest sprężenia magnetostrukturalnego (połączenie przemian magnetycznych i strukturalnych) dla stechiometrycznych związków MnCoGe skutkujących gigantycznym efektem magnetokalorycznym. Jednym ze sposobów przesunięcia tych temperatur jest zmiana składu chemicznego tego związku poprzez domieszkowanie innymi pierwiastkami w celu zmiany rodzaju oddziaływań pomiędzy różnymi pierwiastkami w komórce elementarnej austenitu i martenzytu. Właśnie tego zagadnienia dotyczy niniejsza praca doktorska, co wpisują ją w najnowsze trendy w dyscyplinie inżynierii materiałowej związanej z szeroko pojętymi materiałami magnetycznymi. Mając na względzie powyższe stwierdzam, że wybór tematyki rozprawy jest trafny i wpisuje się w nowoczesny nurt badań w inżynierii materiałowej oraz posiada potencjalne zastosowania.

Ocena rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska wykonana została jako zestaw trzech jednotematycznych publikacji opublikowanych w czasopismach z Impact Factorem (IF). Deklarowany udział doktorantki w tych publikacjach to w przypadku dwóch pierwszych 50%, a w trzeciej 80%. Należy więc uznać, że jest przeważający i uprawnia ją do zaliczenia ich jako spójny tematycznie zestaw publikacji stanowiący podstawę niniejszej Rozprawy Doktorskiej na podstawie art. 267 ust. 3 ustawy z dnia 20 lipca

2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r. poz. 85, 374, 695, 875 i 1086 oraz z 2021. Poz. 159). Ponadto, powyższy udział doktorantki w tych pracach potwierdza jej umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, co jest niezbędne przy ubieganiu się o nadanie stopnia doktora.

Rozprawa oparta jest na czterech rozdziałach zawierających wykaz spójnie tematycznie publikacji będących jej podstawą, wykaz udziału własnego w przygotowaniu tych publikacji, wykaz innych publikacji związanych z tematyką rozprawy oraz autoreferat. Dodatkowo złączono streszczenie w języku polskim i angielskim, wnioski i podsumowanie, bibliografie oraz kopie opublikowanych artykułów wchodzących w skład cyklu publikacji.

Zasadnicza, merytoryczna część rozprawy zawarta jest w rozdziale 4 zatytułowanym Autoreferat. W rozdziale tym Doktoranta przedstawia krótki stan wiedzy związany z odkryciem zjawiska magnetokalorycznego i rozwojem badań nad tym zjawiskiem. Następnie przechodzi do opisu szczegółowego stopów typu $MM'X$ charakteryzujących się ferromagnetyczną przemianą martenzytyczną. Wskazuje na zakres temperaturowy tej przemiany, rodzaj występujących faz oraz ich właściwości magnetyczne w różnych temperaturach. Ze względu na wyższą temperaturę Curie niskotemperaturowej fazy martenzytycznej (355K), niż wysokotemperaturowej fazy austenitycznej (276K) przemiana w tych stopach zachodzi w stanie paramagnetycznym bez sprzężenia magnetostrukturalnego, korzystnego dla efektu magnetokalorycznego.

W dalszym etapie doktorantka opisuje przykłady badań tych stopów z różnymi domieszkami (Ru, Sn) wpływającymi na przesunięcie zakresu temperaturowego przemiany martenzytycznej oraz temperatur Curie martenzytu i austenitu oraz omawia artykuł związany z opracowaniem wysokiej wydajności metody obliczeniowej do projektowania składów stopów magnetokalorycznych, w których występuje przemiana magnetoskukturalna. Metoda ta oparta jest na funkcji pracy (ϕ) oraz gęstość elektronów na krawędzi komórki Wignera–Seitza (nWs) powiązanych równaniem (1.1) przedstawionym w rozprawie. *W tym miejscu chciałbym nadmienić, że jakkolwiek podrozdział 4.1.1 dostarcza pewną wiedzę na temat stopów typu $MM'X$, popartą przypisami literaturowymi, to jednak napisany jest dość chaotycznie, bez myśli przewodniej i trudno wskazać co jest w nim najbardziej istotne w aspekcie do pracy doktorskiej.*

Następnie doktorantka opisuje strukturę stopów $MM'X$. Ponownie przytacza wiedzę na temat stopu $MnCoGe$, w którym dla składu stechiometrycznego brak jest sprzężenia magnetostrukturalnego, ze względu na niekorzystny układ temperaturowy przemian magnetycznych i strukturalnych poszczególnych faz. Przytacza również szereg tabel z danymi dotyczącymi projektowania stopów z domieszkami Fe i Ni w aspekcie liczby symetrycznie odrębnych uporządkowanych komórek oraz objętości największych wyliczonych komórek, sąsiedztwa najbliższych określonych atomów w strukturze heksagonalnej oraz rombowej w stopach z $Mn_{1-x}CoFe_xGe$, pozycji Wyckoffa, krotności oraz pozycji atomowych każdego z pierwiastków występujących w fazie heksagonalnej i rombowej stopu $MnCoGe$. *Wiadomym jest, że wszystkie te dane służą do prawidłowego projektowania stopów magnetokalorycznych i wpływają na ich właściwości, jednakże brak jest jakiegokolwiek informacji w jakim zakresie zostały wykorzystane do projektowania stopów będących przedmiotem rozprawy.*

Najbardziej interesującym i spójnym wydaje się rozdział dotyczący zależności zmian entropii od pola magnetycznego, w którym doktorantka przedstawiła genezę szacowania współczynnika n określającego rodzaj uporządkowania magnetycznego materiału w danej temperaturze. Również charakterystyczna, silna zmiana tego współczynnika z wartości ujemnych do wartości $n > 2$ wskazuje na zakres występowania przemiany pierwszego rzędu, co jest bardzo czułym współczynnikiem do wykrycia tego zjawiska i z sukcesem doktorantka zastosowała go w swoich publikacjach będących podstawą doktoratu.

Następny rozdział Autoreferatu przedstawia cel i tezy pracy. Jako główny cel wskazano wytworzenie stopów Mn–Co–Ge domieszkowanych W, Pd lub Zr w postaci litej, których punkt Curie znajduje się w pobliżu temperatury pokojowej oraz sformułowano aż cztery tezy rozprawy doktorskiej. Myślę, że wszystkie cztery tezy należało zebrać w jedną bardziej ogólną, natomiast cel powinien być poszerzony o zakresy projektowania, wytwarzania i analizy właściwości wyżej wymienionych stopów.

Rozdział 4.3 dotyczy opisu części doświadczalnej, w którym doktorantka krótko opisuje wszystkie zastosowane techniki badawcze przy realizacji celu pracy i udowodnienia postawionych tez. Rozdział 4.3.6 dotyczy zaś omówienia wyników badań, które zostały przedstawione w publikacjach zakwalifikowanych jako jednotematyczny zestaw będący podstawą pracy doktorskiej. Powyżej przedstawione rozdziały pracy doktorskiej potwierdzają, że Doktoranta prezentuje dobrą ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynieria materiałowa w zakresie projektowania i analizy właściwości stopów magnetokalorycznych.

Jakkolwiek recenzowana rozprawa doktorska opiera się na trzech artykułach opublikowanych po recenzjach wymaganych przez czasopisma, nie zwalnia mnie to z obowiązku wskazać pewne uchybienia i niejasności, które zauważyłem podczas ich analizy.

Cechę wspólną wszystkich trzech prac jest brak analizy stechiometrycznego stopu bazowego MnCoGe (bez dodatku czwartego pierwiastka), który poddaje się modyfikacji poprzez dodatek tych samych ilości pierwiastków stopowych Zr, Pd i W Mn_{1-x}CoGe w ilościach $x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ i 0.1 . Uważam to za dość istotne niedopatrzenie, jakkolwiek znane są w literaturze charakterystyki strukturalne i właściwości magnetyczne stechiometrycznego stopu MnCoGe, to jednak wytwarzając serię stopów z powyższymi dodatkami, stosując własną technologię odlewania (topienie łukowe) oraz pierwiastki o określonym stopniu czystości, istotnym było wytworzenie stopu bazowego i do niego porównywać stopy zmodyfikowane. Taka procedura jest np. przedstawiona w pracy [22] cytowanej w pracy A1, gdzie analizowano podobne zawartości dodatku Zr do stopu MnCoGe. W pracy A1 brak jest analizy składu chemicznego badanych stopów, co jest niezwykle istotne w aspekcie jednorodności wytworzonych materiałów. Interesującym jest w tej pracy fakt występowania przemiany strukturalnej pierwszego rodzaju w stopie z dodatkiem 0.05 Zr, potwierdzony analizą wykładnika n i zwiększonymi wielkościami zmian entropii ΔS_M i pojemności cieplnej RC . Brak jest natomiast tej przemiany w stopach z dodatkiem $0.01, 0.03$ i 0.1 . Co jest tego przyczyną?

W pracy A2 dotyczącej wpływu zamiany Mn przez Pd na strukturę właściwości termomagnetyczne i przemiany fazowe w stopie MnCoGe przedstawiono na Rys. 5 krzywe DSC i

namagnesowania M w funkcji temperatury T uzyskane dla badanych stopów. Interesujący jest fakt występowania tylko pików od przemiany magnetycznej krzywych DSC dla stopów z zawartością Pd 0.03 i 0.1, co się stało z przemianą strukturalną? Na krzywych $M(T)$ widać jednak, że również w tych stopach występuje pewna histereza prawdopodobnie związana z przemianą strukturalną.

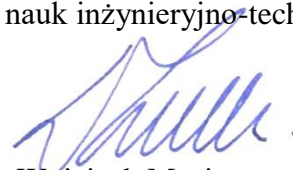
W pracy A3 udowodniono, że podstawiając niemagnetyczny W w ilościach 0.01 0.03, 0.05, 0.07 i 0.1 za Mn w stopie MnCoGe powoduje obniżenie temperatury TC i niekorzystnie wpływa na efekt magnetokaloryczny obniżając wielkości zamian entropii ΔS_M i pojemności cieplnej RC.

Następnym moim zdaniem, dość istotnym niedopatrzeniem we wszystkich pracach jest brak zastosowania dodatkowej obróbki cieplnej po procesie przetapiania łukowego. Jakkolwiek, kilkukrotne przetapianie łukowe uważa się za proces wytwarzania materiałów o najbardziej jednorodnej mikrostrukturze (odlewniczej), jednakże ze względu na różnice temperatur topnienia poszczególnych pierwiastków, różne układy równowagi i fazy w nich występujące, można spodziewać się pewnych segregacji mikrostrukturalnych. Dlatego też, często stosuje się wysokotemperaturowe wyżarzanie w atmosferze ochronnej w celu dyfuzyjnego wyrównania składu w całej objętości projektowanych stopów. Tego typu zabiegi zastosowali np. autorzy w pracach [*Scripta Materialia* 66 (2012) 642–645] [*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 581 (2023) 170969], [*J Mater Sci* (2021) 56:1472–1480], w przypadku badania tego samego typu stopów. Dodatkowym mankamentem recenzowanych prac, wydaje się brak analizy mikrostrukturalnej, która rozwiązała by powyższe wątpliwości. Jednakże, co interesujące w pracach innych autorów opublikowanych w liczących się czasopismach dotyczących tych stopów również badania mikrostrukturalne stanowią marginalną część. Jest to dość zaskakujące w aspekcie badań materiałowych i w pewnym sensie również usprawiedliwia doktorantkę za brak tego typu poszerzonej analizy.

Na zakończenie chciałbym nadmienić, że powyższe uwagi nie umniejszają jakości opublikowanych prac i rozwiązanych w nich problemów naukowych i powinny być traktowane jako podstawa do dalszej dyskusji na temat tych interesujących materiałów oraz jako wskazówki i kierunki przyszłych badań. Opublikowane prace stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie projektowania, wytwarzania i analizy właściwości stopów magnetokalorycznych.

Wniosek końcowy

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. instytutu