# Dr Anna Wójcik

Promotor: **dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN**, Promotor pomocniczy: **dr inż. Maciej Szczerba**

**Tytuł rozprawy: Struktura i odwrotny efekt magnetokaloryczny w stopach Heuslera Ni-Co-Mn-Sn-Me (Me=Fe, Cu, Si)**

**Tytuł rozprawy w języku angielskim: Structure and inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn-Me (Me=Fe, Cu, Si) Heusler alloys**

Słowa kluczowe: **stopy Heuslera Ni-Co-Mn-Sn; odwrotny efekt magnetokaloryczny; przemiana martenzytyczna**

Keywords: **Ni-Co-Mn-Sn Heusler alloys; inverse magnetocaloric effect; martensitic transformation**

**Charakterystyka pracy w języku polskim**

Przedmiotem badań rozprawy doktorskiej jest charakterystyka struktury krystalicznej i wielkości odwrotnego efektu magnetokalorycznego w stopach Heuslera Ni-Co-Mn-Sn-Me (Me=Fe, Cu, Si). Trójskładnikowe stopy Heuslera Ni-Mn-Sn cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na możliwości aplikacyjne jako sensory, siłowniki oraz elementy chłodzące w lodówkach. Ich właściwości związane są z występowaniem odwracalnej przemiany martenzytycznej z ferromagnetycznej fazy austenitu (macierzystej) o wysokiej symetrii do martenzytu wykazującego słabe właściwości magnetyczne i niską symetrię. Możliwości aplikacyjne są ściśle związane z wielkością różnicy namagnesowania pomiędzy fazą macierzystą a martenzytyczną i temperaturą przemiany martenzytycznej. Niniejsza rozprawa doktorska opisuje wpływ zarówno zmiany składu chemicznego (dodatku Fe, Cu, Si) oraz metody otrzymywania (odlewanie konwencjonalne oraz odlewanie na wirujący walec ang. melt-spinning) na mikrostrukturę, strukturę krystaliczną, temperaturę przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz wielkość odwrotnego efektu magnetokalorycznego. Otrzymane materiały były charakteryzowane z wykorzystaniem szeregu technik badawczych. Obserwacje mikrostrukturalne były prowadzone z wykorzystaniem mikroskopii optycznej oraz elektronowej. Struktura krystaliczna stopów została zbadana za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Temperatury przemian martenzytycznej i magnetycznej zostały wyznaczone na podstawie pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz magnetometrii z wirującą próbką. Wartości zmiany entropii magnetycznej oraz pojemności cieplnej, opisujące wielkość odwrotnego efektu magnetokalorycznego były obliczone na podstawie badań magnetycznych.

Otrzymane wyniki pokazują, ze dodatek piątego składnika do czteroskładnikowego stopu Ni-Co-Mn-Sn silnie wpływa na strukturę i odwrotny efekt magnetokaloryczny. Zastąpienie atomów Ni przez atomy Cu wzmacnia efekt magnetokaloryczny oraz przesuwa przemianę martenzytyczna w stronę temperatury pokojowej. Dodatek krzemu w miejsce Sn powoduje zwiększenie wartości zmiany entropii magnetycznej przy jednoczesnym wzroście temperatur przemiany martenzytycznej. Podstawienie atomów Fe w miejsce Ni wpływa niekorzystnie zarówno na wartości efektu magnetokalorycznego, jak również silnie obniża temperaturę przemiany martenzytycznej. Co więcej, wielkości charakteryzujące efekt magnetokaloryczny są znacznie wyższe w przypadku stopów otrzymywanych w procesie odlewania konwencjonalnego niż taśm. Ponadto, temperatura przemiany martenzytycznej jest wyższa dla stopów w postaci litej w porównaniu z szybkochłodzonymi taśmami, co jest związane z rozdrobnieniem ziarna oraz naprężeniami wprowadzonymi podczas procesu odlewania na wirujący walec. Taśmy charakteryzują się jednakże większą jednorodnością chemiczną niż próbki masywne. Dodatkowo, kształt i wielkość taśm są korzystne dla zastosowań jako materiały chłodzące, gdyż zwiększa to wymianę ciepła pomiędzy materiałem magnetokalorycznym a czynnikiem chłodzącym.

Podsumowując, dodatek niewielkiej ilości piątego składnika do stopów czteroskładnikowych Ni-Co-Mn-Sn oraz dobór techniki otrzymywania silnie wpływa na właściwości magnetyczne i strukturalne, zwiększając efekt magnetokaloryczny.

**The abstract of the thesis (in English)**

The present work investigates structure and inverse magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn-Me (Me=Fe, Cu, Si) Heusler alloys. Ni-Mn-Sn-based Heusler alloys have attracted much attention as multifunctional materials. Their unique properties are related to the occurrence of martensitic transformation accompanied by large magnetization change. The potential applications are strongly dependent on temperature of the martensitic transformation and the value of magnetization change between austenite and martensite phases. Here, the influence of both the chemical composition modification (replacement of Ni by Fe, and Cu, and Si for Sn) and the fabrication method (conventional casting and melt-spinning processes) on microstructure, structure, martensitic transformation temperature and the value of inverse magnetocaloric effect have been examined. Alloys were characterized by means of several techniques. The microstructural observations were performed by light and electron microscopy. Structure of alloys were investigated by X-ray diffraction. Characteristic temperatures of both martensitic and magnetic transitions were estimated by means of differential scanning calorimetry and vibrating sample magnetometry. The values of magnetic entropy change and refrigerant capacity, which describe the magnitude of inverse magnetocaloric effect were calculated using magnetic measurements.
The results shows that the addition of fifth element into quaternary Ni-Co-Mn-Sn alloys strongly affects the structure and inverse magnetocaloric effect. The substitution of Ni by Cu enhances both magnetic entropy change and refrigerant capacity while shifting martensitic transformation temperature close to room temperature. The Si addition leads to an increase of magnetocaloric properties, whereas martensitic transformation is shifted to higher temperatures. Fe doping strongly decreases martensitic transformation temperature and significantly reduces magnetic entropy change. Moreover, the magnitudes of inverse magnetocaloric effect for alloys with the same compositions are higher for bulks than ribbons. Furthermore, martensitic transformation temperatures are lower for ribbons with regard to bulks, which is related to the grain size refinement and higher internal stresses introduced during melt-spinning process. Ribbons are characterized by higher chemical homogeneity than bulks. Additionally, the shape of ribbons is favorable for refrigerant applications, as it improves the heat exchange between caloric material and sinks.
One can conclude that small addition of the fifth element as well as fabrication method strongly influences the magnetic properties and the structural behavior, whereby enhancing magnetocaloric properties important for applications.

**Publikacje z zakresu pracy:**

-

*Transformation behavior and inverse caloric effects in magnetic shape memory Ni44-xCuxCo6Mn39Sn11 ribbons*; **A. Wójcik**, W. Maziarz, M.J. Szczerba, M. Sikora, A. Żywczak, C. O. Aguilar-Ortiz, P. Álvarez-Alonso, E. Villa, H. Flores-Zúñiga, E. Cesari, J. Dutkiewicz, V.A. Chernenko; Journal of Alloys and Compounds 721 (2017) 172.

-

*Tuning magneto-structural properties of Ni44Co6Mn39Sn11 Heusler alloy ribbons by Fe-doping* ;
**A. Wójcik**
, W. Maziarz, M.J. Szczerba, M. Sikora, J. Dutkiewicz, E. Cesari; Materials Science and Engineering B 209 (2016) 23.

-

*Influence of Fe addition on the martensitic transformation, structure and magnetic properties of metamagnetic Ni-Co-Mn-Sn alloys*; **A. Wójcik**, W. Maziarz, M. Szczerba, M. Sikora, Ł. Hawełek, P. Czaja; Acta Physica Polonica A 130 (2016) 1026.