

Politechnika Wrocławska

ANALIZA SYNERGII EFEKTÓW
MECHANO-MAGNETOKALORYCZNYCH W STOPACH
Ni-Mn-In ORAZ OPRACOWANIE KONCEPCJI ICH
ZASTOSOWANIA W UKŁADACH CHŁODNICZYCH

mgr inż. Kacper Surma

promotor:

dr hab. inż. Daniel Lewandowski

promotor pomocniczy:

dr inż. Rafał Mech

Wydział Mechaniczny
Katedra Mechaniki, Inżynierii Materiałowej
i Biomedycznej

Wrocław 2026

Streszczenie

Obszarem badawczym niniejszej pracy były badania nad efektami: mechano-, magneto- i multikalorycznym w stopach Ni–Mn–In z grupy stopów Heuslera, pod kątem zastosowania tych materiałów w multikalorycznych układach chłodniczych. Dużą luką badawczą jest synteza nowo opracowanych materiałów kalorycznych w ilościach umożliwiającących skonstruowanie układu chłodniczego. Prace z zakresu inżynierii materiałowej zwykle opisują syntezy nowych materiałów, ale na mikroskalę – masa próbek z reguły mieści się poniżej 20 g. Są to ilości często niewystarczające do konstrukcji prototypowych układów chłodniczych, a opisywane metody syntezy są nieadekwatne do uzyskiwania większych ilości. Niniejsza praca porusza problematykę związaną właśnie z luką między inżynierią materiałową a konstrukcją kalorycznych systemów chłodniczych.

Prace rozpoczęto od ustalenia stanu badań i przeglądu piśmiennictwa – na tej podstawie wybrano stopy Ni–Mn–In z grupy stopów Heuslera. Wykazują one efekty elasto-, baro-, magnetokaloryczne, co czyni je materiałami multikalorycznymi. Następnie opracowano zespół urządzeń i systemów pomiarowych w celu umożliwienia syntezy i charakteryzacji otrzymanych stopów pod względem określenia ich właściwości termomagnetycznych oraz kalorycznych:

- Skonstruowano autorskie stanowisko pieca indukcyjnego umożliwiającego przetop metali o temperaturze topnienia do 1600 °C w ilości do około 200 g. Pozwoliło to nie tylko na przetop składników w tyglu, aby uzyskać stop, ale i późniejszy przetop strefowy w celu uzyskania jednorodnych prętów.
- Zaprojektowano i wykonano stanowisko do pomiaru przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury, w celu łatwej i szybkiej charakteryzacji materiałów pod kątem przemian magnetostrukturalnych.
- Zbudowano stanowisko do pomiarów efektów kalorycznych: elasto- i magnetokalorycznego, za pomocą którego dla uzyskanych materiałów mierzono wartości adiabatycznych efektów: elasto-, magneto- i multikalorycznego.
- Skonstruowano układ chłodziarki magnetokalorycznej bazującej na gado-
linie i zmierzono parametry pracy układu dla dwóch różnych geometrii wypełnień złoża kalorycznego.
- Zaprojektowano chłodziarkę multikaloryczną, wykorzystującą efekt elasto-
kaloryczny i efekt magnetokaloryczny.

Uzyskane wyniki pomiarów potwierdzały występowanie synergii między efektem elasto- i magnetokalorycznym w wybranym materiale (stop $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$).

Abstract

The main area of this thesis is the research on magneto-, mechano- and multicaloric effects in Ni–Mn–In Heusler alloys, with the idea of using them in multicaloric refrigeration systems. There is wide research niche in the area of preparation of new caloric materials in quantities useful for prototyping of cooling systems. Vast majority of research papers focus either on purely materials engineering point of view, on the thermal engineering point of view. Very rarely there are research papers that describe both the manufacture of new materials and their application in caloric system.

The research began from the literature analysis – based on many research papers, the Ni–Mn–In Heusler alloys were chosen, because they have elasto-, baro- and magnetocaloric effects in single alloy. Next, various devices needed to manufacture and characterize the alloy samples were designed and built:

- The induction melting system was constructed, which allows to heat up to about 200 g of metal up to 1600 °C, and the metal can not only be melted in crucible, but there is also the possibility of zone melting, which allowed to manufacture long, homogenous rods of the alloys.
- Test stand for measuring the changes of magnetic permittivity with the change of temperature was designed and built, which allowed for quick characterization of samples in the terms of magnetostructural changes, which are key properties of Ni–Mn–In multicaloric alloys.
- Elasto- and magnetocaloric adiabatic effect test system was designed and built, which allowed for measurement of magneto-, elasto- and multicaloric (by application of two stimuli simultaneously) properties of synthesized alloys.
- Prototype of magnetocaloric cooling system was designed and built, and two different geometries of magnetocaloric regenerator was tested and compared.
- The multicaloric cooling system was designed, using the magneto- and elastocaloric effect synergy.

The results of measurements confirm that there is synergy between elasto- and magnetocaloric effect in the $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ alloy.

Wykaz skrótów, pojęć i oznaczeń

EDS – ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii, metoda mikroanalizy składu chemicznego

FOT – przemiana pierwszego rodzaju

SOT – przemiana drugiego rodzaju

AMR – ang. *Active Magnetocaloric Regenerator* – aktywny regenerator magnetokaloryczny

AMER – aktywny regenerator magneto- i elastokaloryczny

MUF – efekt multikaloryczny przy oddziaływaniu elasto- i magnetokalorycznym w zgodnej fazie (oddziaływaniu naprężeń ściskających towarzyszy oddziaływanie pola magnetycznego)

MUPF – efekt multikaloryczny przy oddziaływaniu elasto- i magnetokalorycznym w przeciwfazie (oddziaływaniu naprężeń ściskających towarzyszy zanik oddziaływania pola magnetycznego)

PPMS – ang. *Physical Properties Measurement System* – urządzenie do badań właściwości fizycznych materiałów, takich jak ciepło właściwe, podatność magnetyczna, przewodność cieplna, przewodność elektryczna itp.

ΔT_{ad} – zmiana temperatury materiału podczas oddziaływania zewnętrznego bodźca w warunkach adiabatycznych

w.cz. – wielka częstotliwość

Spis treści

Streszczenie	2
Abstract	3
Wykaz skrótów, pojęć i oznaczeń	4

I. Część teoretyczna

1. Wprowadzenie	9
2. Analiza stanu wiedzy	11
2.1. Opis zjawisk kalorycznych	11
2.1.1. Termodynamika	13
2.1.2. Termodynamika dla efektu magnetokalorycznego	16
2.1.3. Termodynamika dla efektów mechanokalorycznych	22
2.2. Obiegi termodynamiczne stosowane do opisu układów kalorycznych	26
2.2.1. Cykl Carnota	27
2.2.2. Cykl Braytona z regeneracją	28
2.2.3. Cykl Ericssona	29
2.2.4. Cykl Stirlinga	30
2.2.5. Cykl AMR	31
2.3. Cykle multikaloryczne	32
2.3.1. Cykl wykorzystujący histerezę materiału	32
2.3.2. Cykl z przesuniętym w czasie oddziaływaniem dwóch pól	34
2.3.3. Cykl magnetokaloryczny ze stałymi naprężeniami	34
2.4. Analiza literatury opisującej materiały kaloryczne, ich rodzaje, właściwości i sposoby otrzymywania	36
2.4.1. Stopy Fe–Rh	37
2.4.2. Stopy Heuslera	37
3. Cel i teza pracy	47

II. Badania własne

Wprowadzenie	50
4. System do wytwarzania stopów z rodziny Ni–Mn–In	52
4.1. Ogólna idea systemu topienia indukcyjnego	53
4.1.1. Ampuła kwarcowa	54
4.1.2. System próżniowo-argonowy	57
4.1.3. Układ elektroniczny pieca indukcyjnego	57
4.1.4. Zasilacz trójfazowy	61
4.1.5. Obwody zabezpieczeń	64

5. Wytwarzanie masywnych próbek stopów z rodziny Ni–Mn–In	66
5.1. Dobór składu próbek	67
5.2. Przygotowanie składników	68
5.2.1. Oczyszczanie manganu	68
5.3. Próbki badawcze	69
5.3.1. Metoda formowania stopu bezpośrednio w tyglu	71
5.3.2. Metoda strefowego przetopu	71
5.3.3. Obróbka cieplna	73
5.3.4. Obróbka elektroerozyjna próbek	75
6. Stanowiska badawcze i systemy pomiarowe	77
6.1. System do pomiaru właściwości magnetycznych w funkcji temperatury	77
6.1.1. Ocena poprawności pomiarów przenikalności magnetycznej	80
6.2. Stanowisko do pomiaru właściwości elasto- i magnetokalorycznych	81
6.2.1. Konstrukcja stanowiska	82
6.2.2. Pomiar efektu magnetokalorycznego	83
6.2.3. Pomiar efektów: elasto- i multikalorycznego	85
6.2.4. Przetwarzanie i analiza wyników pomiarów	86
6.2.5. Pomiar porównawczego materiału magnetokalorycznego – gadolinu	88
7. Charakteryzacja mechanomagnetokaloryczna otrzymanych materiałów	91
7.1. Wpływ składu chemicznego na charakterystykę termomagnetyczną stopów Ni–Mn–In	91
7.2. Pomiar składu próbek metodą EDS i obserwacje przemiany martenzytycznej	93
7.3. Pomiar właściwości kalorycznych stopu In15	98
7.3.1. Efekt elastokaloryczny	99
7.3.2. Zależność $\sigma(\varepsilon)$ w funkcji temperatury	101
7.3.3. Efekt magnetokaloryczny	102
7.3.4. Efekty multikaloryczne	105
7.4. Analiza efektów kalorycznych występujących w materiale In15	108
8. Demonstrator układu chłodniczego	112
8.1. Układ magnetokaloryczny	112
8.1.1. Częstki sferoidalne	113
8.1.2. Częstki płatkowe	113
8.1.3. Układ demonstratora chłodziarki magnetokalorycznej	114
8.1.4. Regenerator z wypełnieniem sferoidalnym	116
8.1.5. Regenerator z wypełnieniem płatkowym	116
8.1.6. Analiza jednorodności regeneratora płatkowego	118

8.1.7. Wyniki testów	119
8.1.8. Podsumowanie	120
8.2. Idea układu multikalorycznego	120
9. Wnioski i podsumowanie	124
10. Proponowane kierunki dalszych działań	126
Podziękowania	127
Bibliografia	128
Spis wykresów	140
Spis tabel	146

Część I

Część teoretyczna

1. Wprowadzenie

W obecnych czasach chłodnictwo stanowi kluczową gałąź światowej gospodarki. Szerokie rozpowszechnienie urządzeń chłodniczych pozwala utrzymać łańcuch dostaw żywności, leków, chemikaliów, które są krytycznym elementem funkcjonowania nowoczesnego społeczeństwa. Układy klimatyzacyjne, pozwalające na ochładzanie pomieszczeń latem, stały się nie tylko elementem poprawiającym komfort życia, niekiedy życie wręcz ratują, zwłaszcza w rejonach, gdzie temperatury powietrza osiągają wartości zagrażające zdrowiu. Obecnie (rok 2026) większość urządzeń chłodniczych używanych komercyjnie to urządzenia wykorzystujące zjawisko skraplania i parowania czynników chłodniczych (obieg Rankine'a), w celu przepompowywania ciepła wbrew gradientowi temperatur. Rozwija się także zastosowanie pomp ciepła, działających na tej samej zasadzie, jako urządzeń do ogrzewania budynków. Wszystkie te układy wykorzystują gazowe substancje chłodnicze, które wykazują się szeregiem problemów:

- istnieją czynniki, które są nieszkodliwe dla środowiska i człowieka, jak węglowodory, np. butan czy propan, ale są jednocześnie palne i wybuchowe, przez co stanowią zagrożenie w przypadku awarii;
- istnieją czynniki niepalne i mało toksyczne dla człowieka, jak chlorofluorowęglowodory (HCFC), nazywane od nazwy handlowej freonami, ale są szkodliwe dla środowiska, niszczą warstwę ozonową;
- istnieją czynniki niepalne, mało toksyczne i nie niszczące warstwy ozonowej, jak fluorowane węglowodory (HFC), na przykład popularny czynnik R-134a, ale mają potencjał zwiększania globalnego ocieplenia setki, a nawet tysiące razy wyższy niż dwutlenek węgla;
- istnieją czynniki trudno zapalne, mało toksyczne, nie niszczące warstwy ozonowej, o niewielkim współczynniku zwiększania globalnego ocieplenia, jak fluorowane węglowodory nienasycone (fluorowane olefiny, HFO), ale są kosztowne i nie pokrywają całego zakresu temperatur stosowanego w chłodnictwie;
- istnieją czynniki stosunkowo nieszkodliwe dla środowiska jak amoniak, dwutlenek węgla, ale szkodliwe dla człowieka (amoniak) lub też wymagają wysokich ciśnień (dwutlenek węgla), co czyni wykorzystanie ich w praktyce kłopotliwym i niebezpiecznym.

Ponieważ wszystkie te czynniki chłodnicze są gazami bądź bardzo lotnymi cieczami, w razie wystąpienia awarii ich wyciek do środowiska jest nieunikniony, a podczas serwisowania potrzebne jest użycie specjalnych procedur w celu odzyskania czynnika z układu i niedopuszczenia do jego przedostania się do

otoczenia. Z uwagi na powyższe problemy obecnie w dziedzinie chłodnictwa trwają ciągle poszukiwania alternatywnych rozwiązań.

Jednym z szeroko analizowanych w świecie rozwiązań jest wykorzystanie tak zwanych efektów kalorycznych [1]. Są to zjawiska objawiające się zmianami temperatury ciał stałych pod wpływem działania pola magnetycznego (efekt magnetokaloryczny), pola elektrycznego (efekt elektrokaloryczny), pola naprężeń mechanicznych (efekt elasto- i barokaloryczny). Główną zaletą układów wykorzystujących takie rozwiązania jest fakt, że czynniki chłodnicze są ciałami stałymi – nawet w przypadku awarii ich przedostanie się do środowiska jest mało prawdopodobne. Również, według licznych publikacji [2–4], wykorzystanie układów kalorycznych może pozwolić osiągnąć sprawność około 60% sprawności teoretycznej obiegu Carnota, w porównaniu do około 40-50% sprawności obiegu Carnota uzyskiwanej w obiegach Rankine’a. Stąd też duże zainteresowanie naukowe badaniami w kierunku wykorzystania efektów kalorycznych w układach chłodniczych.

2. Analiza stanu wiedzy

Niniejsza praca porusza wiele różnych aspektów związanych z inżynierią mechaniczną, materiałoznawstwem, inżynierią materiałową, elektroniką, techniką pomiarową. Aby móc zaplanować sposób postępowania, rozpoczęto od zapoznania się z dostępną literaturą związaną z poszczególnymi etapami badań. Istnieje wiele publikacji opisujących różnorakie badania związane z efektami kalorycznymi, jednakże jak do tej pory istnieje bardzo niewiele publikacji, które opisywałyby działający prototyp multikalorycznego układu chłodniczego. Analizę stanu wiedzy podzielono na następujące etapy, zgodne z zakładaną chronologią prowadzenia prac:

- opis termodynamiki związanej z działaniem układów kalorycznych;
- przegląd literatury opisującej materiały kaloryczne, ich rodzaje, właściwości i sposoby otrzymywania;
- analiza publikacji opisujących wykorzystanie pojedynczych efektów kalorycznych (magneto-, elasto-, elektro-, barokalorycznego) w układach chłodniczych;
- przegląd artykułów opisujących efekty multikaloryczne;
- analiza literatury opisującej syntezę i charakteryzację wybranych materiałów multikalorycznych – stopów Ni–Mn–In.

Zasadniczym celem przeglądu literatury i opisu termodynamiki jest krótkie omówienie podstaw fizycznych teorii pracy kalorycznych układów chłodniczych i pomp ciepła. Co prawda dogłębna analiza tych aspektów nie jest głównym celem tej rozprawy, jednak przedstawienie podstaw ułatwia zrozumienie sposobu działania tego typu urządzeń. Jest to niezbędne, aby móc opracować prototypy chłodziarki magneto- i multikalorycznej, których projekty są zwieńczeniem badań, co zostało przedstawione w rozdziale 8.

2.1. Opis zjawisk kalorycznych

Efektami kalorycznymi nazywamy odwracalną zmianę temperatury materiału zachodzącą pod wpływem zewnętrznych pól fizycznych. Może to być oddziaływanie siłami zewnętrznymi na materiał (pole mechaniczne), pole elektryczne lub magnetyczne [5–7]. Zdecydowana większość materiałów wykazuje zmiany temperatury pod wpływem jednego z wyżej wymienionych pól, jednakże aby można było mówić o efekcie kalorycznym, zmiany te muszą być odwracalne. Możemy wyróżnić dwa rodzaje warunków, w których efekty kaloryczne objawiają się na różne sposoby: warunki izotermiczne, gdzie zmiana

entropii materiału pod wpływem zewnętrznego pola skutkuje wymianą energii cieplnej, i warunki adiabatyczne, gdzie działanie zewnętrznego pola wywołuje zmianę temperatury materiału.

Gigantyczne efekty kaloryczne najczęściej występują w pobliżu temperatury, w której zachodzi przemiana fazowa w materiale [8]. Wyróżniamy dwa rodzaje przemian fazowych: przemiana pierwszego rodzaju, gdzie pierwsza pochodna energii swobodnej po danej zmiennej termodynamicznej (np. po temperaturze) jest funkcją nieciągłą oraz przemiany drugiego rodzaju, gdzie wyżej wymieniona pochodna jest ciągłą.

Przemianami pierwszego rodzaju są przemiany, w których występuje ciepło utajone, np. topnienie lodu, wrzenie wody, a w przypadku materiałów kalorycznych – przejście strukturalne, w którym następuje zmiana budowy sieci krystalicznej materiału [6]. Dla materiałów magnetokalorycznych wykazujących takie przejście pochodna namagnesowania po temperaturze jest funkcją nieciągłą. Przejściu tego rodzaju towarzyszy często zmiana objętości materiału, wskutek czego pojawiają się naprężenia wewnętrzne między współistniejącymi fazami. Ponieważ przemiana ta nie występuje natychmiastowo, ogranicza to maksymalną częstotliwość pracy układu. Często przemianie pierwszego rodzaju towarzyszy histereza między działaniem pola zewnętrznego a przemianą materiału pomiędzy poszczególnymi fazami. Zwykle wpływa to negatywnie na cykl termodynamiczny maszyny kalorycznej, ograniczając osiąganą różnicę temperatur. Istnieją jednak koncepcje zakładające wykorzystanie występowania histerezy w celu użycia jedynie okresowej stymulacji materiału. Szerzej opisano to w rozdziale 2.14. Występowanie zmiany objętości materiału przy przemianie fazowej pozwala przewidzieć, iż zgodnie z zasadą przekory (znaną również jako reguła Le Chateliera-Brauna) mówiącą, że jeśli na układ będący w stanie równowagi wywierany jest czynnik zewnętrzny, układ reaguje tak, aby zminimalizować skutki tego czynnika, oddziaływanie mechaniczne na taki materiał może mieć znaczny wpływ na występowanie przejścia strukturalnego. Tego typu materiały są dobrymi kandydatami do badania pod kątem krzyżowych efektów kalorycznych przy jednoczesnym oddziaływaniu mechanicznym i magnetycznym.

Przemiany drugiego rodzaju to takie przemiany, gdzie pierwsza pochodna energii swobodnej po danej zmiennej termodynamicznej (np. po temperaturze) materiału jest funkcją ciągłą. Przykładem takiej przemiany jest przemiana ferromagnetyku w paramagnetyk, której nie towarzyszy zmiana sieci krystalicznej. Ma ona miejsce na przykład w gadolinie. Przemiana taka następuje dużo szybciej niż przemiana pierwszego rodzaju. Można przyjąć, że jest natychmia-

stowa w stosunku do typowych częstotliwości (rzędu 0.1–10 Hz) pracy układów kalorycznych. Zwykle materiały z przemianą drugiego rodzaju mają mniejszą zmianę entropii przy identycznym oddziaływaniu w porównaniu z materiałami z przemianą pierwszego rodzaju, ale przemiana ta występuje w szerszym zakresie temperatury niż przemiana pierwszego rodzaju. Przemianom drugiego rodzaju nie towarzyszy histereza temperaturowa ani magnetyczna. Objętość pozostaje stała – prawdopodobieństwo występowania krzyżowych efektów magnetomechanokalorycznych jest tu dużo mniejsze. Z uwagi na to, że nie następuje zmiana objętości, to oddziaływanie mechaniczne ma małe prawdopodobieństwo wpływu na przemianę magnetyczną.

2.1.1. Termodynamika

Dla materiałów ferroicznych (czyli ferromagnetyków, ferroelektryków i materiałów ferroelastycznych), do których należą materiały magnetokaloryczne oraz magnetyczne stopy z pamięcią kształtu, energia wewnętrzna U jest funkcją wielu zewnętrznych oddziaływań, takich jak magnetyzacja, polaryzacja, odkształcenie, odkształcenie objętościowe oraz entropii S . Oddziaływania te są sprzężone z oddziaływaniem pól zewnętrznych [9, 10]. Iloczyn takich sprzężonych zmiennych mają wymiar energii, podobnie jak dla mechaniki energię przedstawia iloczyn siły i przemieszczenia. Stąd też nazywane są one siłami i przemieszczeniami termodynamicznymi. Związki pomiędzy polami a efektami kalorycznymi przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Termodynamiczne siły i przemieszczenia uogólnione (parametry stanu) dla efektów kalorycznych [11],[6].

Siła uogólniona – pole zewnętrzne	Przemieszczenie uogólnione	Efekt kaloryczny	Energia
Pole magnetyczne $\mu_0 H$	Magnetyzacja (M)	magneto	HdB
Pole elektryczne E	Polaryzacja (P)	elektro	EdP
Izostatyczne ciśnienie p	Objętość (V)	baro	$-pdV$
Jednoosiowe naprężenia (σ)	Odkształcenie (ε)	elasto	$V\sigma d\varepsilon$

Należy zwrócić uwagę, że parametry takie jak odkształcenie, odkształcenie objętościowe czy naprężenia są przyjęte jako parametry opisujące całościowo układ. Na potrzeby niniejszej pracy przyjęto założenie jednolitego stanu odkształcenia, naprężenia, ciśnienia, magnetyzacji, polaryzacji w analizowanej objętości materiału.

Stan układu może być opisany potencjałem termodynamicznym takim jak energia wewnętrzna, która jest funkcją entropii systemu S i innych parametrów stanu (jak M, P, V, ε), przyjmując postać:

$$U = U(S, M, P, V, \varepsilon). \quad (2.1)$$

Zmiana energii wewnętrznej układu w takim wypadku przyjmuje postać:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_i} dS + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_{j \neq i}} dX_i, \quad (2.2)$$

gdzie X_i to parametry stanu inne niż entropia. W przypadku, kiedy system jest w równowadze na początku oraz końcu przemiany, stosując pierwszą i drugą zasadę termodynamiki, możemy uznać temperaturę układu $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_i}$ i pola zewnętrzne jako $y_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_{j \neq i}} dX_i$:

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n y_i dX_i. \quad (2.3)$$

Człon TdS odpowiada za odwracalny przepływ ciepła, a suma składników $y_i dX_i$ – za pozostałe sposoby zmiany energii wewnętrznej układu. W takim układzie potencjały termodynamiczne – energie swobodne Gibbsa $G(T, \{y_i\})$ i Helmholza $F(T, \{X_i\})$ przyjmują postaci:

$$F(T, \{X_i\}) = U - TS, \quad (2.4)$$

$$G(T, \{y_i\}) = U - TS - \sum_{i=1}^n X_i y_i \quad (2.5)$$

Izotermiczna odpowiedź na zewnętrzne pole y_i to:

$$\xi_T^i = (\delta S / \delta y_i)_T = (\partial X_i / \partial T)_{y_i}, \quad (2.6)$$

natomiast adiabatyczna odpowiedź na zewnętrzne pole to:

$$\xi_S^i = (\partial T / \partial y_i)_S = -(\partial X_i / \partial S)_{y_i}, \quad (2.7)$$

gdzie S i T to entropia i temperatura, a pochodne są liczone utrzymując stałe wartości pola $y_{j \neq i}$. Jak wiadomo, najważniejszymi parametrami charakteryzującymi efekty kaloryczne są izotermiczna zmiana entropii ΔS i adiabatyczna

zmiana temperatury ΔT_{ad} , które można wyliczyć ze wzorów:

$$\Delta S = \int_0^{Y_i} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{Y_i} dY_i, \quad (2.8)$$

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^{Y_i} \frac{T}{C_{y_i}} \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_{Y_i} dY_i, \quad (2.9)$$

gdzie Y_i to zewnętrzne pole (magnetyczne, elektryczne, mechaniczne), X_i to związany z nim parametr opisujący poziom uporządkowania (magnetyzacja, polaryzacja, odkształcenie), C_{y_i} to ciepło właściwe dla danego poziomu oddziaływania pola Y_i .

Przy oddziaływaniu na materiał kaloryczny dwóch bodźców jednocześnie, sytuacja staje się bardziej złożona. Na podstawie informacji zawartych w [11] możemy przyjąć, że zmiana entropii przy działaniu dwóch zewnętrznych pól Y_1 i Y_2 opisana jest równaniem:

$$\Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (Y_1, Y_2)] = \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (y_1, 0)] + \Delta S[T, (Y_1, 0) \rightarrow (Y_1, Y_2)]. \quad (2.10)$$

Pierwszy człon tego równania – zmiana entropii pod wpływem zmiany pola z zera do Y_1 – jest tożsamy z równaniem 2.8, natomiast drugi człon możemy przedstawić równaniem:

$$\begin{aligned} \Delta S[T, (Y_1, 0) \rightarrow (Y_1, Y_2)] &= \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (0, Y_2)] + \\ &\int_0^{Y_1} \frac{\partial}{\partial Y'_1} [\Delta S[T, (Y'_1, 0) \rightarrow (Y'_1, Y_2)]] dY'_1 = \int_0^{Y_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T} \right)_{Y_2, Y_1=0} dY_2 \\ &+ \int_0^{Y_1} \frac{\partial}{\partial Y'_1} \left[\int_0^{Y_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T} \right)_{Y'_1, Y_2=0} dY_2 \right] dY'_1 = \int_0^{Y_2} \left(\frac{\partial X_2}{\partial T} \right)_{Y_1, Y_2=0} dY_2 \\ &+ \int_0^{Y_1} \int_0^{Y_2} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dY_1 dY_2. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Równania 2.10 i 2.11 możemy przedstawić w innej postaci, zapisanej jako 2.12, gdzie jasno widoczny jest człon $\frac{\partial \chi_{12}}{\partial T}$, w którym składnik χ_{12} oznacza współczynnik wzajemnej podatności materiału na oddziaływanie multikaloryczne. Tak więc efekt zmiany entropii pod wpływem oddziaływania dwóch (lub więcej) pól na materiał jednocześnie nie jest prostą sumą oddziaływań każdego efektu z osobna, a może dawać większe zmiany entropii bądź temperatury materiału, niż wynikałoby z sumy efektów dla pojedynczych efektów działających

samodzielnie:

$$\begin{aligned} \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (Y_1, Y_2)] &= \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (Y_1, 0)] + \Delta S[T, (0, 0) \rightarrow (0, Y_2)] \\ &+ \int_0^{Y_1} \int_0^{Y_2} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dY_1 dY_2. \end{aligned} \quad (2.12)$$

2.1.2. Termodynamika dla efektu magnetokalorycznego

Na podstawie informacji zawartych w [12] możemy przyjąć, że całkowita entropia materiału składa się z trzech składników: entropii sieci krystalicznej S_{sieci} , entropii magnetycznej S_{mag} oraz entropii elektronowej S_{el} :

$$S(T, H) = S_{sieci}(T, H) + S_{mag}(T, H) + S_{el}(T, H). \quad (2.13)$$

Entropia magnetyczna S_{mag} jest miarą uporządkowania dipoli magnetycznych znajdujących się w materiale, stąd też w obecności zewnętrznego pola magnetycznego w ferromagnetyku entropia ta spada, ponieważ dipole się porządkują – układają zgodnie z zewnętrznym polem. Entropia sieci S_{sieci} związana jest z drganiami sieci krystalicznej – fononami – a zatem i temperaturą materiału. Entropia elektronowa S_{el} jest związana z wolnymi elektronami i jej wartość w materiałach magnetokalorycznych jest pomijalnie mała w porównaniu z pozostałymi składnikami. Pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego dochodzi do magnetyzacji materiału – uporządkowania się dipoli, więc entropia magnetyczna spada o ΔS_M . W przypadku warunków izotermicznych S_{el} i S_{sieci} pozostają niezmiennie. Natomiast w przypadku warunków adiabatycznych (izoeutropowych), aby całkowita entropia pozostała taka sama, musi zostać zachowany warunek:

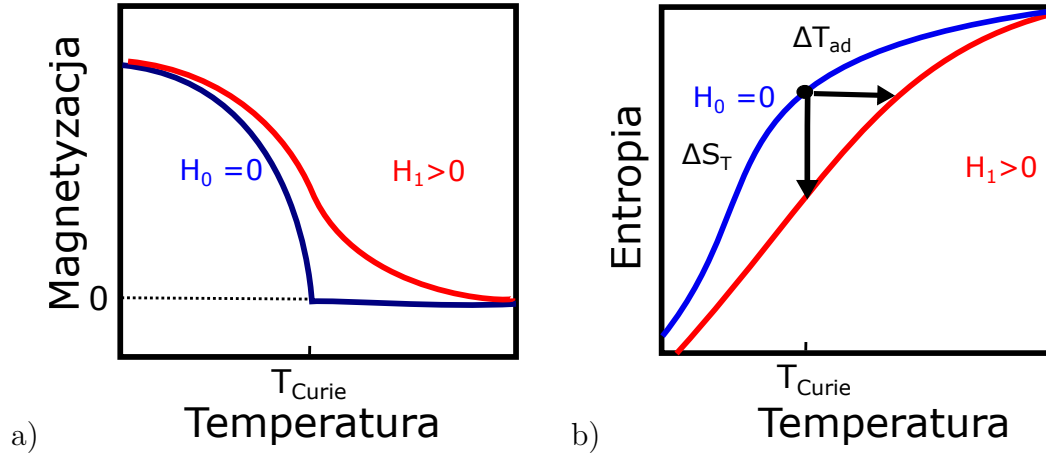
$$\Delta S = \Delta S_{sieci} + \Delta S_{mag} + \Delta S_{el} = 0, \quad (2.14)$$

co przy założeniu, że ΔS_{el} jest pomijalnie mała, sprowadza się do równania:

$$\Delta S_{sieci} = -\Delta S_{mag}. \quad (2.15)$$

Tak więc spadek entropii magnetycznej powoduje wzrost entropii sieci, co objawia się makroskopowo jako wzrost temperatury materiału. Powyższe założenia są w pełni prawidłowe dla materiałów z efektem drugiego rodzaju. Zmiany entropii, magnetyzacji oraz temperatury dla takich materiałów przedstawiono na rysunku 2.1.

Stosując wzory 2.8 i 2.9 dla efektu magnetokalorycznego, w przypadku



Rysunek 2.1. a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z przemianą drugiego rodzaju [8].

materiałów z przemianą drugiego rodzaju uzyskujemy odpowiednio wzór 2.16 i wzór 2.17. Entropię materiału w funkcji temperatury można zaś obliczyć za pomocą wzoru 2.18, na podstawie zmiany ciepła właściwego w funkcji temperatury.

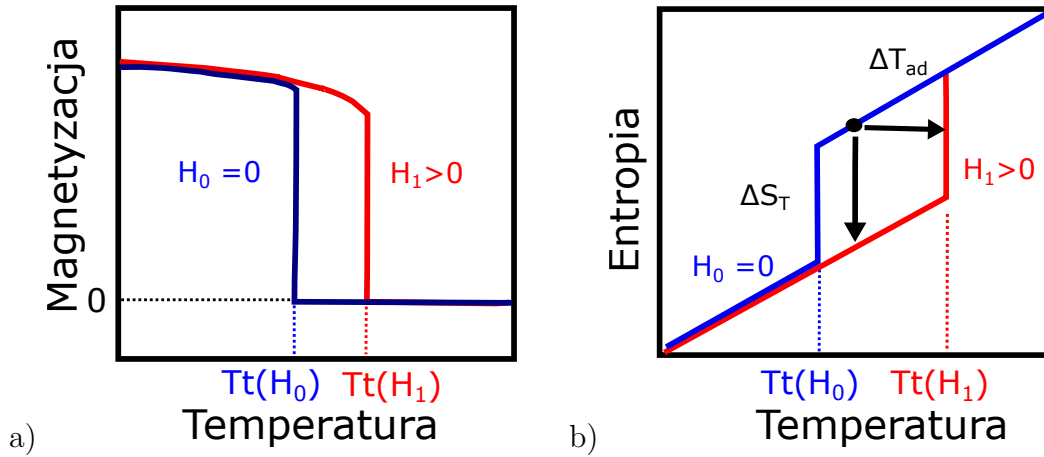
$$\Delta S_T(H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.16)$$

$$\Delta T_{ad}(H) = - \int_0^H \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.17)$$

$$S(T) = - \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.18)$$

Pomiar taki jest typowym pomiarem możliwym do zarejestrowania za pomocą aparatury takiej jak różnicowy kalorymetr skaningowy, który w inżynierii materiałowej jest często stosowanym przyrządem do pomiaru właściwości substancji.

W przypadku materiałów z efektem magnetokalorycznym pierwszego rodzaju sytuacja się komplikuje. Z uwagi na zmianę sieci krystalicznej mamy do czynienia z dwiema formami (zwykle nazywanymi jako austenit i martenzyt). Mogą one współistnieć naraz, różnią się entropią i zmiana ta jest nieciągła oraz może być zależna od czasu – przemiana fazowa nie jest zjawiskiem natychmiastowym. Dla materiałów z prostym efektem magnetokalorycznym zależność magnetyzacji, entropii oraz adiabatycznej zmiany temperatury przedstawiono na rysunku 2.2. Jak można zauważyć na obu rysunkach, wykresy magnetyzacji oraz entropii są nieciągłe; wynika to z przemiany magnetostrukturalnej. Faza ferromagnetyczna jest stabilna w niskich temperaturach, a przy temperaturze T_t przechodzi w fazę wysokotemperaturową, z niższą magnetyzacją.



Rysunek 2.2. a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z przemianą pierwszego rodzaju [8].

Przyłożenie pola magnetycznego H_1 stabilizuje tę fazę i zmiana temperatury przemiany fazowej $\frac{dT_t}{dH}$ może być rozumiana jako przyczyna powstawania efektu magnetokalorycznego w tych materiałach. Przykładowo jeśli materiał znajduje się w temperaturze pomiędzy $T_t(H_0)$ i $T_t(H_1)$, to przyłożenie pola magnetycznego H_1 spowoduje zmianę struktury materiału do fazy niskotemperaturowej. W zależności od warunków (izotermiczne lub adiabatyczne) skutkuje to wydzielaniem ciepła do otoczenia lub wzrostem temperatury.

Występowanie przemiany magnetostrukturalnej jest przyczyną nieciągłości funkcji entropii od temperatury, co jest widoczne na rysunku 2.2 b. Zmiana temperatury przemiany strukturalnej pod wpływem pola magnetycznego powoduje, że wykres ten ma kształt równoległoboku. W warunkach izotermicznych oddziaływanie pola magnetycznego wywołuje zmniejszenie się entropii materiału, ponieważ taka przemiana odpowiada przemieszczeniu się pionowo po wykresie, co zaznaczono pionową strzałką. W warunkach adiabatycznych (izotermopowych) entropia pozostaje stała, więc zmiana temperatury pod wpływem pola magnetycznego odpowiada przemieszczeniu się poziomo po wykresie, co zaznaczono poziomą strzałką. Poniżej punktu przemiany magnetostrukturalnej dla zerowego pola ($T_t(H_0)$) linie entropii w funkcji temperatury nie muszą się pokrywać – materiał może wykazywać pewien efekt magnetokaloryczny drugiego rodzaju.

Z uwagi na nieciągłość funkcji entropii od temperatury, równania 2.16 i 2.17 formalnie nie mogą zostać użyte do obliczenia zmian temperatury oraz entropii, ponieważ w przypadku idealnego przejścia fazowego pochodna $\frac{dM}{dT}$ nie istnieje. Jednakże w rzeczywistości przemiana ta zachodzi w pewnym zakresie temperatur, który nie jest nieskończenie mały, i według niektórych danych

literaturowych obliczenia takie można wykonać [13]. Tym niemniej do opisu przemian w tego typu materiałach lepiej nadaje się inna metodyka, wykorzystująca równanie Clausiusa-Clapeyrona, przedstawiona w publikacjach [14–16]. Wychodząc z równania na energię swobodną Gibbsa 2.19 zakładamy, że w momencie przejścia fazowego energia fazy niskotemperaturowej (indeks górny n) i wysokotemperaturowej (indeks górny w) jest równa :

$$G^n(T_t, H) = G^w(T_t, H). \quad (2.19)$$

Zmiana pola magnetycznego H wymusza zmianę temperatury przemiany fazowej T_t , więc dla dwóch różnych poziomów pola magnetycznego (H_1 i H_2), przy zachowaniu warunków izobarycznych oraz przy założeniu, że pole magnetyczne zmienia tylko temperaturę przemiany bez wpływu na magnetyzację, energię wewnętrzną U oraz entropię S , równania na energię swobodną Gibbsa mogą zostać zapisane w następujący sposób:

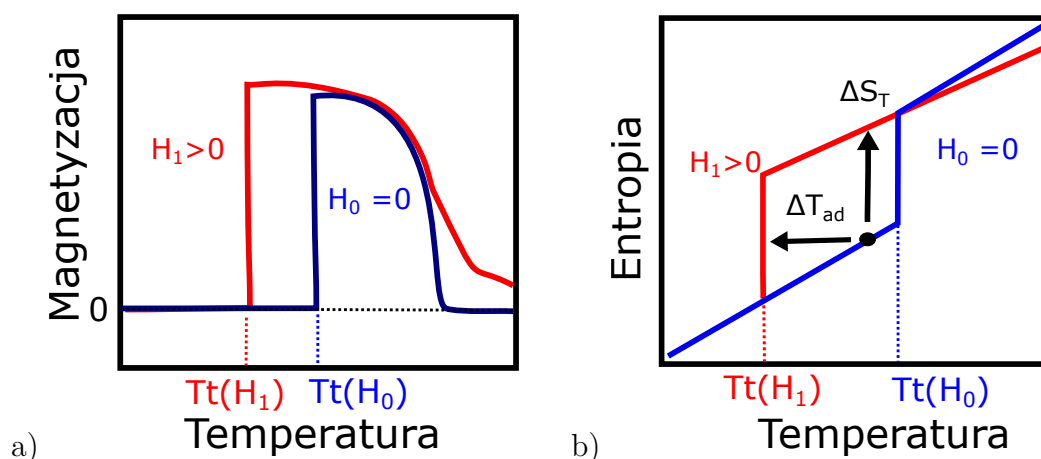
$$U^n - T_t(H_1)S^n - \mu_0 M^n H_1 = U^w - T_t(H_1)S^w - \mu_0 M^w H_1, \quad (2.20)$$

$$U^n - T_t(H_2)S^n - \mu_0 M^n H_2 = U^w - T_t(H_2)S^w - \mu_0 M^w H_2. \quad (2.21)$$

Po odjęciu równania 2.20 od równania 2.21 oraz wprowadzeniu $\Delta T_t = T_t(H_2) - T_t(H_1)$, $\Delta H = H_2 - H_1$, oznaczeniu zmiany entropii pomiędzy fazami wysoko- i niskotemperaturową jako $\Delta S_t = S^w - S^n$ oraz oznaczeniu zmiany namagnesowania jako $\Delta M = |M^w - M^n|$, równanie upraszcza się do postaci:

$$\Delta S_t = -\mu_0 \Delta M \frac{\Delta H}{\Delta T_t}. \quad (2.22)$$

W materiałach z odwrotnym efektem kalorycznym zmiana entropii wewnętrznej materiału zachodzi w odwrotnym kierunku. Entropia rośnie po przyłożeniu pola, co wynika z faktu, że faza o wyższej entropii jest stabilniejsza termicznie w warunkach występowania pola magnetycznego, co powoduje, że zmiany temperatury materiału (albo wymiany ciepła w procesie izotermicznym) mają odwrotny znak niż w przypadku prostego efektu magnetokalorycznego. Zjawisko takie występuje między innymi w niektórych stopach z rodziny stopów Ni–Mn–In, które są jednym z głównych tematów niniejszej pracy. Zmiany entropii, namagnesowania i temperatury dla takich materiałów przedstawione są na rysunku 2.3. Zachodzą analogiczne zależności jak dla prostej przemiany pierwszego rodzaju, ale ich kierunek jest odwrócony. Tak więc faza o większej magnetyzacji jest fazą wysokotemperaturową, faza o mniejszej – niskotemperaturową. Zauważa się także pojawianie się efektu

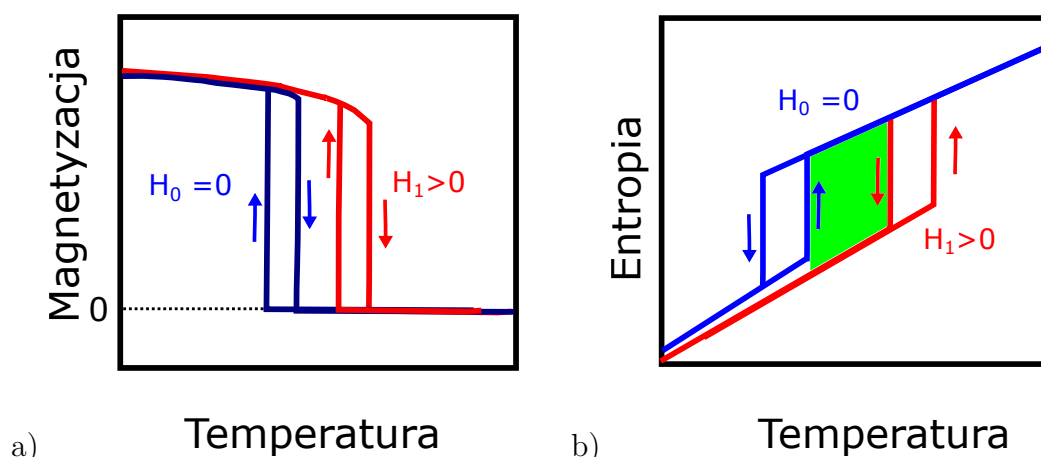


Rysunek 2.3. a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z odwrotną przemianą pierwszego rodzaju [8].

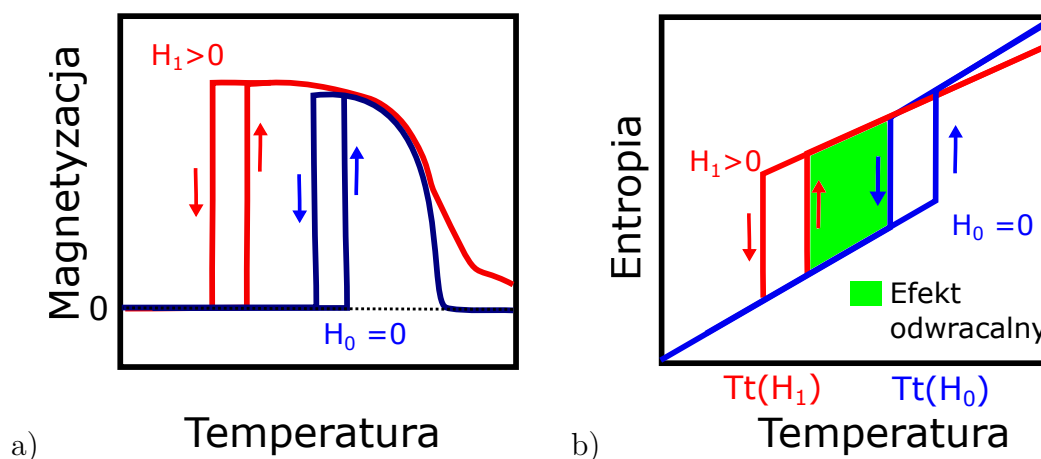
magnetokalorycznego drugiego rodzaju powyżej temperatury $T_t(H_0)$, co widać jako przecięcie się linii na wykresie 2.3b. Adiabatyczna zmiana temperatury ΔT_{ad} jest ujemna, a zmiana entropii ΔS_T jest dodatnia.

W rzeczywistości większość materiałów wykazujących efekty pierwszego rodzaju wykazuje histerezę termiczną przemiany. Oznacza to, że krzywe przemian podczas grzania i chłodzenia nie pokrywają się ze sobą. Przebiegi zmian magnetyzacji i entropii w funkcji temperatury przedstawiono dla materiałów z prostą przemianą na rysunku 2.4, a dla materiałów z odwrotną przemianą – na rysunku 2.5. W obu przypadkach widać, że histereza zawęża dostępny zakres zmian temperatury i entropii materiału. Zwykle jest to niekorzystne z punktu widzenia pracy układów kalorycznych, aczkolwiek istnieje opisany w literaturze cykl pracy chłodziarki multikalorycznej, w którym histereza jest zjawiskiem pożądanym, co szerzej opisano w dalszej części pracy, w podrozdziale 2.3.1.

Zmiany izotermicznej entropii w funkcji temperatury przy dwóch różnych poziomach namagnesowania dla materiałów pierwszego rodzaju (z prostą i odwrotną przemianą) oraz drugiego rodzaju przedstawiono na rysunku 2.6. Wynika z niego, że dla materiałów z przemianą drugiego rodzaju zakres temperatury, dla którego występuje zmiana entropii, jest dużo szerszy niż dla materiałów z przemianą pierwszego rodzaju. Dla materiałów drugiego rodzaju maksimum zmiany entropii przypada na temperaturę punktu Curie. Przy oddalaniu się od niego zmiana entropii spada, ale zwykle występuje w szerszym zakresie temperatury niż dla materiałów z przejściem pierwszego rodzaju. Magnesowanie materiału zmniejsza entropię, czyli skutkuje wydzielaniem ciepła albo wzrostem temperatury. Materiały z prostą przemianą pierwszego rodzaju również zmniejszają swoją entropię podczas magnesowania, ale na

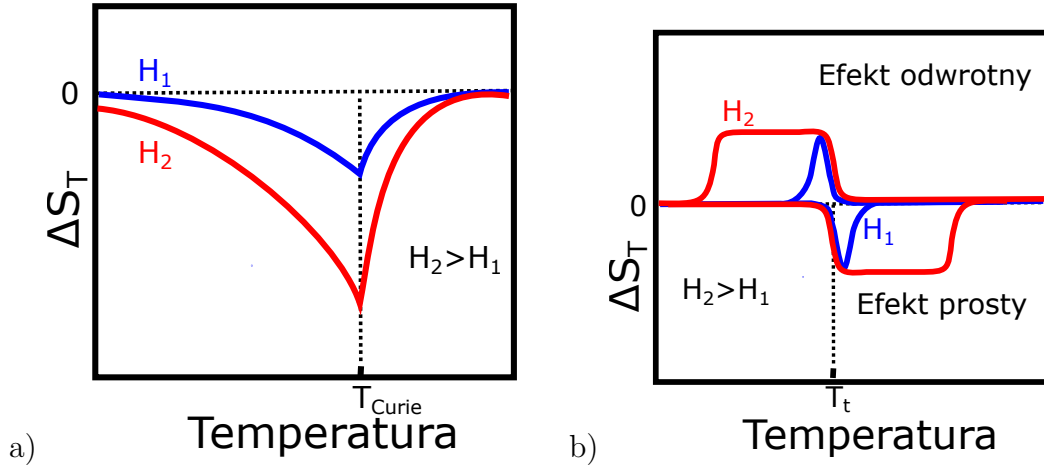


Rysunek 2.4. a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z prostą przemianą pierwszego rodzaju z histerezą [8].



Rysunek 2.5. a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z odwrótną przemianą pierwszego rodzaju z histerezą [8].

ogół w znacznie węższym zakresie temperatury niż materiały z przemianą drugiego rodzaju. Występuje w nich również wypłaszczenie się charakterystyki ΔS_T od temperatury. Pojawia się ono kiedy przemiana dokona się całkowicie – silniejsze magnesowanie nie jest w stanie dalej zmieniać entropii, ponieważ cały materiał zmienił już budowę krystaliczną. Zmiana indukcji pola magnetycznego wpływa na szerokość obszaru, w którym występuje przemiana – silniejsze pole jest w stanie wywołać przemianę dalej od temperatury, przy której przemiana zachodzi w zerowym polu, niż pole słabe. Analogiczny, lecz odwrótny efekt zachodzi w materiałach z odwrótną przemianą pierwszego rodzaju. Magnesowanie tych materiałów zwiększa entropię, a więc i powoduje ich schłodzenie.



Rysunek 2.6. Zmiany entropii w warunkach izotermalnych a) – dla materiałów z przemianą drugiego rodzaju, b) – dla materiałów z przemianą pierwszego rodzaju – górne krzywe opisują materiały z odwrotną przemianą pierwszego rodzaju, dolne – z prostą przemianą pierwszego rodzaju [8].

2.1.3. Termodynamika dla efektów mechanokalorycznych

Dla efektów mechanokalorycznych, jak efekt elasto- i barokaloryczny, również wyróżniamy materiały, w których występuje przemiana pierwszego i drugiego rodzaju. Przemianą pierwszego rodzaju będą wszelkie przemiany fazowe materiału, w których występuje ciepło utajone (topnienie, zmiana struktury krystalicznej), natomiast przy przemianach drugiego rodzaju ciepło utajone nie występuje i entropia układu w zależności od temperatury jest funkcją ciągłą, analogicznie jak omówiono to w przypadku efektu magnetokalorycznego. Na podstawie publikacji [16] wiadomo, że energia wewnętrzna w danej objętości materiału może zostać opisana równaniem:

$$U = u(\epsilon, S, M, V), \quad (2.23)$$

gdzie U to energia wewnętrzna, ϵ to odkształcenia, S to entropia, M to magnetyzacja, V to objętość. **Należy podkreślić, że na potrzeby niniejszej pracy przyjęto założenie, iż magnetyzacja i odkształcenia są stałe w całej objętości materiału.** Każda zmiana oddziaływań wywołuje zmianę energii wewnętrznej, zgodnie z równaniem:

$$\partial U = \partial Q + \partial w + \partial W_i, \quad (2.24)$$

gdzie W to praca wywołująca, a W_i niewywołująca zmiany objętości (izochoryczna). Wynika to z zasady zachowania energii dla układu – zmiana energii jest sumą pracy wykonanej nad układem i ciepła przenikającego przez jego

granice. Ciepło możemy zapisać również jako iloczyn temperatury i entropii, a pracę jako iloczyn ciśnienia i zmiany objętości zsumowany z pracą niewywołującą zmiany objętości (wynikającą na przykład ze zmiany magnetyzacji czy elastycznego odkształcenia). Finalnie ujmując, zmiany energii wewnętrznej mogą być opisane następującym równaniem:

$$\partial U = T\partial S - p\partial V + H\partial M + V_0\sigma\partial\epsilon, \quad (2.25)$$

gdzie V_0 to objętość molowa, M to magnetyzacja, H to natężenie pola magnetycznego, σ to naprężenia jednoosiowe, a ϵ to odkształcenie jednoosiowe. Ujemny znak przy członie związanym ze zmianą objętości wynika z przyjętej konwencji – izostatyczne ściskanie materiału (wzrost ciśnienia i spadek objętości) zwiększa energię układu. Stosując transformatę Legendre’a, możemy przekształcić równanie 2.23, uzyskując równanie na energię Gibbsa:

$$G = U + PV - ST - MH - V_0\sigma\epsilon. \quad (2.26)$$

Dla efektu barokalorycznego wzór na zmianę energii Gibbsa wywołaną zmianą ciśnienia izostatycznego przedstawia się następującym równaniem:

$$\partial G = -S\partial T + V\partial p, \quad (2.27)$$

natomiast entropia i objętość zmienia się zgodnie z równaniami:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}_p, \quad (2.28)$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial T}_T. \quad (2.29)$$

Na podstawie równania 2.28 można zdefiniować pojemność cieplną C w warunkach izobarycznych jako:

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C}{T}. \quad (2.30)$$

Na podstawie publikacji [11] możemy uznać, że relację Maxwella dla efektu barokalorycznego względem S -entropii, T -temperatury, V -objętości, p -ciśnienia można przedstawić następującym równaniem:

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_{H,E} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (2.31)$$

Na podstawie powyższych równań możemy sformułować równania przedstawiające zmianę entropii przy izotermicznym oddziaływaniu ciśnienia na materiał 2.32 i na zmianę temperatury przy adyabatycznym oddziaływaniu ciśnienia na materiał 2.33:

$$\Delta S(T, 0 \rightarrow p) = S(T, p) - S(T, 0) = - \int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad (2.32)$$

$$\Delta T(T, 0 \rightarrow p) = T(S, p) - T(S, 0) = - \int_0^p \frac{T}{C} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (2.33)$$

Na podstawie tych równań można zauważyć, że dużego efektu barokalorycznego można poszukiwać w materiałach, w których występuje duża zmiana objętości pod wpływem zmian temperatury. Znaczne zmiany objętości pod wpływem zmiany temperatury często zachodzą w pobliżu temperatury, przy której występuje przemiana fazowa w materiale. W przypadku materiałów z przemianą pierwszego rodzaju, jak stopy z pamięcią kształtu, z uwagi na nieciągłość funkcji termodynamicznych często stosuje się inną metodykę obliczania zmian entropii i temperatury. Ponieważ w punkcie przemiany współistnieją obie fazy, energia Gibbsa obu faz musi być jednakowa. Podobnie jak w przypadku efektu magnetokalorycznego w materiałach z przemianą pierwszego rodzaju, do opisu można użyć równań Clausiusa-Clapeyrona [16]. W punkcie przemiany fazowej materiału, który zmienia fazę z fazy nazwanej umownie fazą A w fazę nazwaną umownie fazą B, zachodzą następujące zależności:

$$\partial G_A = -S_A \partial T + V_A \partial p, \quad \partial G_B = -S_B \partial T + V_B \partial p. \quad (2.34)$$

Zakładając, że przemiana fazowa fazy A w B zachodzi przy nieskończonej małej zmianie temperatury lub ciśnienia, co oznacza współistnienie faz, zmiany energii swobodnej Gibbsa są równe sobie: $\partial G_A = \partial G_B$. Równanie Clausiusa-Clapeyrona może zostać wyrażone jako:

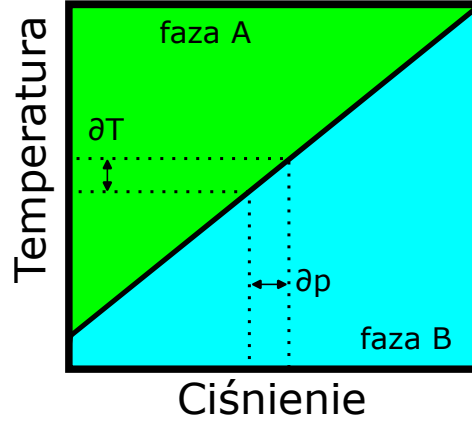
$$-S_A \partial T + V_A \partial p = -S_B \partial T + V_B \partial p, \quad (2.35)$$

co można zapisać również jako:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{\Delta V_{przemiany}}{\Delta S_{przemiany}}, \quad (2.36)$$

gdzie $\Delta V_{przemiany} = V_A - V_B$, $\Delta S_{przemiany} = S_A - S_B$ określają odpowiednio zmianę objętości i entropii materiału podczas przemiany fazowej. Współistnienie obu faz oraz zmiany temperatury i ciśnienia dla przemiany fazowej

schematycznie ukazano na rysunku 2.7. W zależności od zmiany objętości



Rysunek 2.7. Schematyczne przedstawienie przemiany fazowej materiału barokalorycznego.

przy przemianach możemy wyróżnić dwa rodzaje efektu barokalorycznego: prosty, kiedy przy przemianie endotermicznej objętość rośnie (a więc działanie ciśnienia wywołuje przemianę egzotermiczną), i efekt odwrotny – kiedy oddziaływanie ciśnienia wywołuje spadek temperatury (objętość spada przy przemianie endotermicznej).

Dla efektu elastokalorycznego relacje Maxwella można przedstawić następującym równaniem [17]:

$$\rho \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\sigma. \quad (2.37)$$

Po przekształceniu, tak aby uzyskać równanie na zmianę entropii w warunkach izotermicznych, równanie przybiera postać:

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma. \quad (2.38)$$

Z uwagi na to, że w temperaturze przejścia fazowego w idealnym przypadku pochodna $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ ma nieskończoną wartość, podobnie jak dla efektu magneto- i barokalorycznego w materiałach z przemianą pierwszego rodzaju, można użyć równań Clausiusa-Clapeyrona:

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \frac{\epsilon}{\rho} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right), \quad (2.39)$$

gdzie ϵ to odkształcenie przy przemianie fazowej, ρ to gęstość, σ to napężenie. Podobnie jak w przypadku efektów magneto- i barokalorycznego, zmiana entropii dla warunków izotermicznych odpowiada zmianie temperatury mate-

riału w warunkach adiabatycznych, a zmianę tę można obliczyć w przybliżeniu za pomocą równania analogicznego jak dla wcześniej opisanych efektów:

$$\Delta T_{ad} \sim -\frac{T}{c\rho} \Delta S. \quad (2.40)$$

Fakt, że jest to wzór przybliżony wynika z tego, że w rzeczywistości ciepło właściwe c zależy od temperatury.

2.2. Obiegi termodynamiczne stosowane do opisu układów kalorycznych

Każdy rodzaj maszyn cieplnych, silników, chłodziarek lub innych pomp ciepła można opisać odpowiednim dla danej maszyny rodzajem cyklu termodynamicznego, nazywanego też obiegiem termodynamicznym. Na przykład układy, gdzie zachodzi przemiana fazowa czynnika (wrzenie i skraplanie cieczy), opisuje się cyklem Rankine’a – dotyczy on więc układów z turbiną parową lub chłodziarek wykorzystujących skraplanie i parowanie lotnych czynników chłodniczych. Obieg Braytona jest wykorzystywany do opisu działania turbin gazowych, takich jak chociażby silniki stosowane do napędu śmigłowców. W przypadku układów kalorycznych ich działanie również można przedstawić za pomocą różnego rodzaju obiegów termodynamicznych, które jednak będą różniły się od cykli typowych dla układów pracujących przy gazowych bądź ciekłych czynnikach roboczych. Z uwagi na to, że materiały kaloryczne są ciałami stałymi, nie zachodzą tam zależności między temperaturą, ciśnieniem i objętością takie jak dla gazowych bądź ciekłych czynników roboczych, ale można zauważyć analogiczne zależności między temperaturą, entropią i oddziaływaniem bodźców zewnętrznych. Typowymi cyklami termodynamicznymi stosowanymi do opisu pracy układów kalorycznych są następujące obiegi:

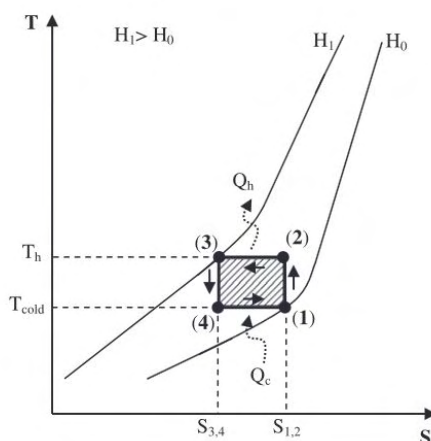
- cykl Carnota,
- cykl Braytona,
- cykl Ericssona,
- cykl Stirlinga,
- cykl z aktywnym regeneratorem magnetokalorycznym (AMR),
- obiegi termodynamiczne wykorzystujące histerezę materiału [18].

Znajomość obiegów termodynamicznych stosowanych do opisu układów kalorycznych jest bardzo istotna dla zaprojektowania kalorycznych urządzeń chłodniczych opisanych w rozdziale 8. W celu wyszczególnienia wad i za-

let poszczególnych rozwiązań te cykle termodynamiczne opisano pokrótce w niniejszym rozdziale.

2.2.1. Cykl Carnota

Podstawowym obiegiem termodynamicznym stosowanym do opisu pracy układów kalorycznych jest cykl Carnota, przedstawiony na przykładzie układu magnetokalorycznego na rysunku 2.8. Składa się on z dwóch przemian izoentropowych i dwóch przemian izotermicznych. Zaczyna się on adiabatycznym



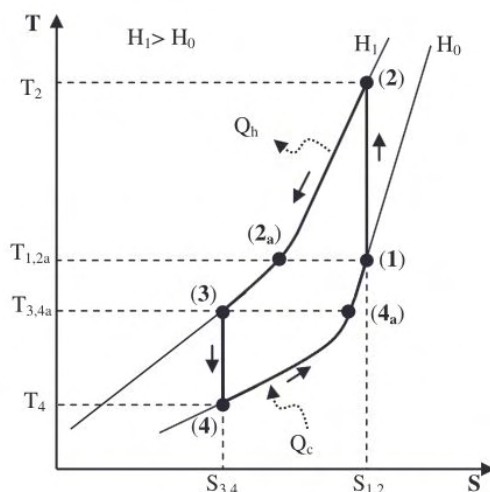
Rysunek 2.8. Obieg Carnota dla układu magnetokalorycznego [19].

procesem zwiększającym temperaturę materiału (magnetyzacją dla układu magnetokalorycznego; dla innych efektów będzie to adiabatyczne oddziaływanie innych czynników, np. pola elektrycznego dla układów elektrokalorycznych, ciśnienia dla układu barokalorycznego), przedstawionym na rysunku 2.8 przejściem z punktu 1 do punktu 2. Po osiągnięciu temperatury równej temperaturze gorącego wymiennika ciepła warunki procesu zostają zmienione i dalsze oddziaływanie (magnetyzacja na tym przykładzie) zmieniają się na proces izotermiczny, aż do osiągnięcia maksymalnego oddziaływania bodźca (na przykładzie – namagnesowanie do osiągnięcia pola H_1), co przedstawia przejście od punktu 2 do 3. Kolejnym etapem jest odwrotna adiabatyczna przemiana – zmniejszenie oddziaływania bodźca zewnętrznego (tutaj rozmagnesowanie) do osiągnięcia przez materiał temperatury równej temperaturze zimnego wymiennika ciepła, przedstawiona przejściem od punktu 3 do 4. Ostatnim etapem jest izotermiczne zmniejszenie oddziaływania bodźca zewnętrznego do zera (tutaj rozmagnesowanie, aż do osiągnięcia pola H_0) i izotermiczne pobieranie ciepła przez materiał kaloryczny, przedstawione przejściem między punktami 4 a 1. Zamyka to cykl do punktu 1 – punktu wyjścia.

Cykl ten, jako teoretyczny, służy do porównywania sprawności innych obiegów termodynamicznych. Realizacja w pełni adiabatycznych i izotermicznych przemian jest w rzeczywistości niemożliwa, a manewrowanie poziomem bodźca zewnętrznego w celu uzyskania konkretnej temperatury materiału bardzo komplikuje układ. W dodatku cykl ten nie pozwala na uzyskanie różnicy temperatury między zimnym i gorącym wymiennikiem ciepła większej niż adiabatyczny efekt kaloryczny w danym materiale. Zwłaszcza dla materiałów magnetokalorycznych adiabatyczny efekt kaloryczny przy użyciu dopuszczalnych z inżyniersko-praktycznego punktu widzenia indukcji pola magnetycznego (poniżej 2 T) jest stosunkowo niewielki, rzędu pojedynczych kelwinów. Powoduje to, że nawet jeśli cykl Carnota byłby możliwy do uzyskania w praktyce, chłodziarka (czy inna pompa ciepła) z takim obiegiem w rzeczywistości prawdopodobnie nie miałyby zastosowania.

2.2.2. Cykl Braytona z regeneracją

Kolejnym obiegiem termodynamicznym, stosowanym do opisu pracy układów kalorycznych, jest cykl Braytona z regeneracją, przedstawiony na rysunku 2.9. Główną różnicą jest przeprowadzenie wymiany ciepła między materiałem a wymiennikami ciepła albo regeneratorem w warunkach stałego oddziaływania bodźca zewnętrznego (tu – pola magnetycznego), co jest znacznie bliższe rzeczywistym warunkom pracy większości układów. Zaczyna się on



Rysunek 2.9. Obieg Braytona z regeneracją dla układu magnetokalorycznego [19].

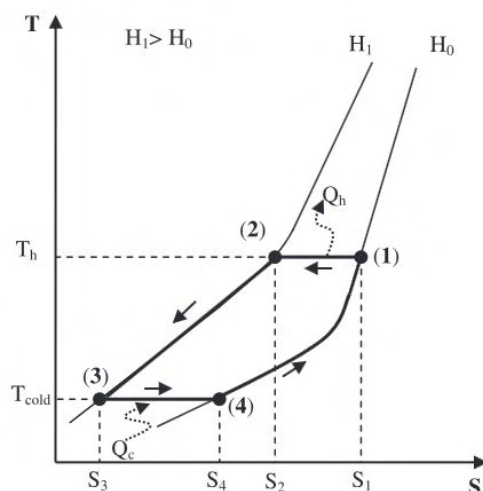
adiabatycznym procesem zwiększającym temperaturę materiału (magnetyzacją dla układu magnetokalorycznego), przedstawionym na rysunku 2.9 jako przejście z punktu 1 do punktu 2. Kolejnym etapem cyklu jest wymiana ciepła

z gorącym wymiennikiem ciepła, aż do wyrównania temperatury w punkcie 2a. Następnie zachodzi wymiana ciepła z regeneratorem – przejście pomiędzy punktami 2a i 3. Regenerator odbiera ciepło od materiału, ochładzając go i samemu się ogrzewając. Następnie zachodzi przemiana adiabatyczna powodująca obniżenie temperatury (tutaj rozmagnesowanie) aż do osiągnięcia punktu 4 – przejście z punktu 3 do 4 na wykresie. Materiał kaloryczny odbiera ciepło z zimnego wymiennika ciepła aż do osiągnięcia jego temperatury (przemiana między 4 i 4a na wykresie), a następnie odbiera ciepło z regeneratora – przemiana między 4 a 1 na wykresie. Etap odebrania ciepła z regeneratora zamyka obieg z powrotem do punktu 1 – punktu wyjścia analizy działania cyklu. Zastosowanie regeneratora powoduje, że możliwe jest osiągnięcie większej różnicy temperatury między gorącym a zimnym wymiennikiem ciepła, niż różnica temperatury wywołana adiabatycznym oddziaływaniem odpowiedniego czynnika na dany materiał (czyli adiabatycznego namagnesowania i rozmagnesowania dla materiału magnetokalorycznego, rozciągnięcia i zluzowania dla materiału elastokalorycznego).

Cykl ten jest bliższy działaniu wielu układów kalorycznych, jednakże również jest trudny do dokładnej realizacji w praktyce. Niemożliwe jest uzyskanie w pełni adiabatycznych warunków oddziaływania bodźca oraz kłopotliwe jest użycie oddzielnego regeneratora. Założenia obiegu Braytona z regeneracją są częściowo spełnione w cyklu aktywnego regeneratora magnetokalorycznego (AMR), który opisany jest w dalszej części pracy, w rozdziale [2.2.5](#).

2.2.3. Cykl Ericssona

Innym obiegiem termodynamicznym stosowanym do opisu pracy układów kalorycznych jest cykl Ericssona, przedstawiony na rysunku [2.10](#). W swoim działaniu obieg Ericssona jest zbliżony do cyklu Braytona z regeneracją. Zaczyna się on oddziaływaniem w warunkach izotermicznych bodźca na materiał, który generuje w nim ciepło (na niniejszym przykładzie – magnesowanie od H_0 do H_1), co na wykresie zaznaczono przejściem między punktami 1 i 2. Materiał kaloryczny oddaje w tym momencie izotermicznie ciepło do gorącego wymiennika ciepła. Następnie zachodzi wymiana ciepła z regeneratorem, oznaczona przejściem między punktami 2 i 3. Kiedy materiał osiągnie temperaturę równą temperaturze zimnego wymiennika ciepła, następuje izotermiczna przemiana, w której zerowane jest zewnętrzne oddziaływanie (na niniejszym przykładzie – demagnetyzacja od H_1 do H_0). Materiał absorbuje ciepło z zimnego wymiennika ciepła, co na wykresie odpowiada przejściu z punktu 3 do 4. Następnie zachodzi wymiana ciepła z regeneratorem, wskutek której materiał

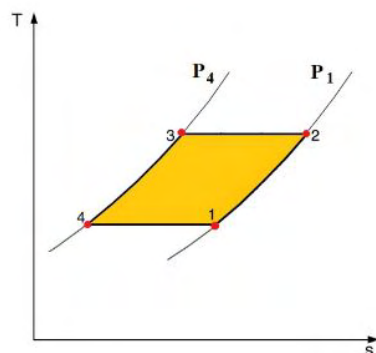


Rysunek 2.10. Obieg Ericssona z regeneracją dla układu magnetokalorycznego [19].

osiąga temperaturę równą temperaturze gorącego wymiennika ciepła, co na wykresie przedstawiono przejściem między punktami 4 i 1, a co zamyka cykl pracy. Główną różnicą jest izotermiczna przemiana pod wpływem działania zewnętrznego bodźca. Utrudnia to realizację tego cyklu w rzeczywistości, gdyż potrzebna jest dokładna kontrola intensywności oddziaływania bodźca na materiał, w celu uzyskania możliwie izotermicznych warunków wymiany ciepła między materiałem a wymiennikami ciepła. W rzeczywistości nie jest możliwa idealnie izotermiczna wymiana ciepła. Aby ciepło mogło przepływać, potrzebny jest gradient temperatury.

2.2.4. Cykl Stirlinga

Innym obiegiem termodynamicznym stosowanym do opisu pracy układów kalorycznych jest cykl Stirlinga, przedstawiony na rysunku 2.11. W swoim działaniu obieg Stirlinga jest bardzo zbliżony do cyklu Ericssona. Zaczyna się on oddziaływaniem bodźca generującego ciepło na materiał w warunkach izotermicznych (na niniejszym przykładzie – polaryzacja od P_1 do P_4), co zaznaczono na wykresie przejściem między punktami 2 i 3. Materiał kaloryczny oddaje w tym momencie izotermicznie ciepło do gorącego wymiennika ciepła. Następnie zachodzi wymiana ciepła z regeneratorem, oznaczona przejściem między punktami 3 i 4. Kiedy materiał osiągnie temperaturę równą temperaturze zimnego wymiennika ciepła, następuje izotermiczna przemiana, w której zerowane jest zewnętrzne oddziaływanie (na niniejszym przykładzie – depolaryzacja od P_4 do P_1). Materiał absorbuje ciepło z zimnego wymien-



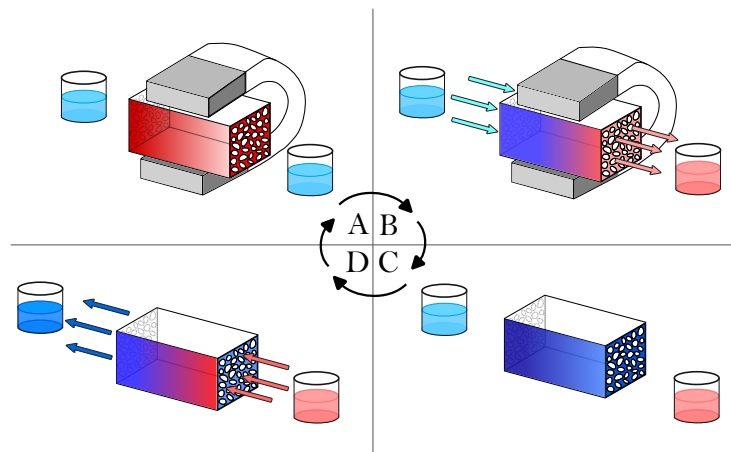
Rysunek 2.11. Obieg Stirlinga dla układu elektrokalorycznego [20].

nika ciepła, co na wykresie odpowiada przejściu z punktu 4 do 1. Następnie zachodzi wymiana ciepła z regeneratorem, wskutek której materiał osiąga temperaturę równą temperaturze gorącego wymiennika ciepła, co na wykresie przedstawiono przejściem między punktami 1 i 2, a co zamyka cykl pracy. Główną różnicą polega na tym, że cykle regeneracji (1–2 i 3–4) zachodzą w warunkach utrzymania stałego efektu oddziaływania pola na materiał (stałego naelektryzowania dla materiałów elektrokalorycznych, stałego namagnesowania dla materiałów magnetokalorycznych), a w cyklu Ericssona stały był poziom samego bodźca. Utrudnia to realizację tego cyklu w rzeczywistości, gdyż w celu uzyskania takich warunków przejścia między punktami 1–2 i 3–4 potrzebna jest dokładna kontrola skutków oddziaływania bodźca na materiał (magnetyzacji dla materiałów magnetokalorycznych, polaryzacji elektrycznej dla materiałów elektrokalorycznych). Pozostają problemy uzyskania możliwie izotermicznych warunków wymiany ciepła między materiałem a wymiennikami ciepła, jak w cyklu Ericssona. Idealnie izotermiczna wymiana ciepła nie jest możliwa w rzeczywistości – aby ciepło mogło przepłynąć, potrzebny jest gradient temperatury.

2.2.5. Cykl AMR

Obieg z wykorzystaniem aktywnego regeneratora magnetokalorycznego (ang. *Active Magnetocaloric Regenerator*, AMR) został opisany pod koniec lat siedemdziesiątych XX wieku [21]. W toku dalszych badań zostało potwierdzone, że jest to jeden z najsprawniejszych obiegów termodynamicznych dla pracy chłodziarki magnetokalorycznej w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej [22]. W tym obiegu materiał aktywny kalorycznie pełni również rolę regeneratora. Cykl pracy układu przypomina obieg Braytona z regeneracją, jednak nie da się go przedstawić wprost na wykresie $S(T)$ z uwagi na istotną

rolę płynu przenoszącego ciepło oraz fakt, że poszczególne części regeneratora odpracowują różne cykle, różniące się zakresem temperatury. Działanie tego obiegu zbliżone jest do kaskadowo połączonych cykli Braytona. Schematyczne działanie układu z cyklem AMR przedstawiono na rysunku 2.12. obieg ten może



Rysunek 2.12. Obieg AMR [23].

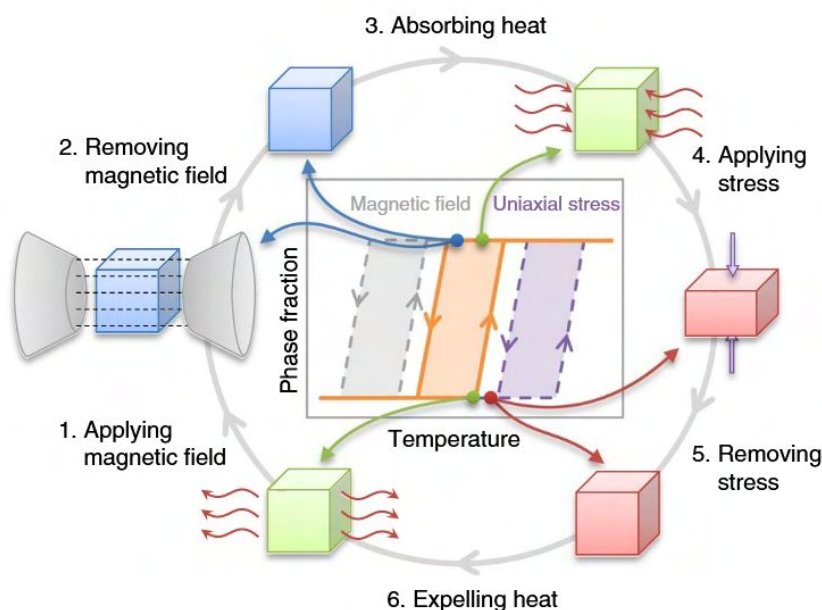
oczywiście również być stosowany w układach z innym zjawiskiem kalorycznym, jak układy elektrokaloryczne [20], elastokaloryczne czy barokaloryczne. Cykl AMR składa się z czterech etapów – dwa to przepływ cieczy, a dwa to oddziaływanie pola magnetycznego na materiał magnetokaloryczny. Cykl zaczyna się od przyłożenia pola magnetycznego do regeneratora wypełnionego materiałem magnetokalorycznym – faza **A**. Temperatura złoża rośnie (dla materiałów wykazujących prosty efekt magnetokaloryczny, jak gadolin), ciepło zostaje przekazane do cieczy wypełniającej złożę. Następnie, w fazie **B**, ciecz jest pompowana do zasobnika po stronie ciepłej, odbierając ciepło z materiału aktywnego. Następnie, w fazie **C**, pole magnetyczne jest usuwane i temperatura materiału spada, ciepło jest odbierane od cieczy wypełniającej regeneratore. W fazie **D** ochłodzona ciecz jest pompowana do zasobnika po stronie zimnej. Fazy obiegu są powtarzane po kolei, cyklicznie, prowadząc do powstania trwałej różnicy temperatur między zbiornikiem ciepłym i zimnym.

2.3. Cykle multikaloryczne

2.3.1. Cykl wykorzystujący histerezę materiału

W wyżej wymienionych klasycznych cyklach pracy układów kalorycznych histereza właściwości kalorycznych materiałów jest zjawiskiem wysoce niepożądanym, które zmniejsza osiągi układu albo wręcz uniemożliwia jego pracę.

Jednak pojawiają się publikacje, gdzie histerezę postanowiono wykorzystać do uzyskania nowego typu cyklu pracy, stosując naprzemiennie dwa bodźce działające na materiał [18, 24]. Główną ideą tego obiegu jest wykorzystanie impulsowego pola magnetycznego do wywołania przemiany fazowej w materiale, który dzięki histerezie „zatrzaśnie się” w nowej postaci fazowej. Przemiana w drugą stronę powodowana jest oddziaływaniem jednoosiowych naprężeń. Schematyczne działanie tego cyklu dla materiału wykazującego odwrotny efekt magnetokaloryczny przedstawiono na rysunku 2.13.



Rysunek 2.13. Cykl wykorzystujący histerezę dla materiału z odwrotnym efektem magnetokalorycznym [18]. 1) – Oddziaływanie polem magnetycznym, 2) – przerwanie oddziaływania pola magnetycznego, 3) – absorpcja ciepła, 4) – przyłożenie obciążenia, 5) – odciążenie materiału, 6) – oddawanie ciepła.

Dzięki zastosowaniu źródła impulsowego pola magnetycznego (pole potrzebne jest tylko do uzyskania przemiany materiału, a nie przez prawie połowę cyklu, jak w typowym cyklu AMR) oraz mniejszemu polu magnetycznemu (wystarczy około 1 T) możliwe jest użycie elektromagnesów impulsowych lub też magnesów trwałych, znacznie mniejszych niż w klasycznych układach kalorycznych. Źródła pola magnetycznego są „piętą Achillesową” prób komercjalizacji układów magnetokalorycznych. Konieczność uzyskania możliwie silnego pola w możliwie dużej objętości materiału aktywnego prowadzi do konieczności użycia macierzy Halbacha z magnesów Nd-Fe-B, które są kosztowne. Trzeba podkreślić, że z uwagi na zawartość neodymu ich dostępność na skalę światową jest ograniczona. Poza tym nawet najsilniejsze macierze magnesów rzadko przekraczają 2 T indukcji pola magnetycznego. Użycie silniejszego pola bardzo

poprawiłoby uzyskiwane parametry układu (sprawność, różnicę temperatury między stroną zimną i ciepłą), ale jest to możliwe do osiągnięcia jedynie przy użyciu elektromagnesów nadprzewodzących bądź elektromagnesów Bittera, co czyni cały układ magnetokaloryczny z takim źródłem pola magnetycznego drogiem i niepraktycznym. Wadą takiego cyklu pracy jest to, że umożliwia on jedynie uzyskanie różnicy temperatury zbliżonej do adiabatycznego efektu kalorycznego oraz do szerokości histerezy w materiale.

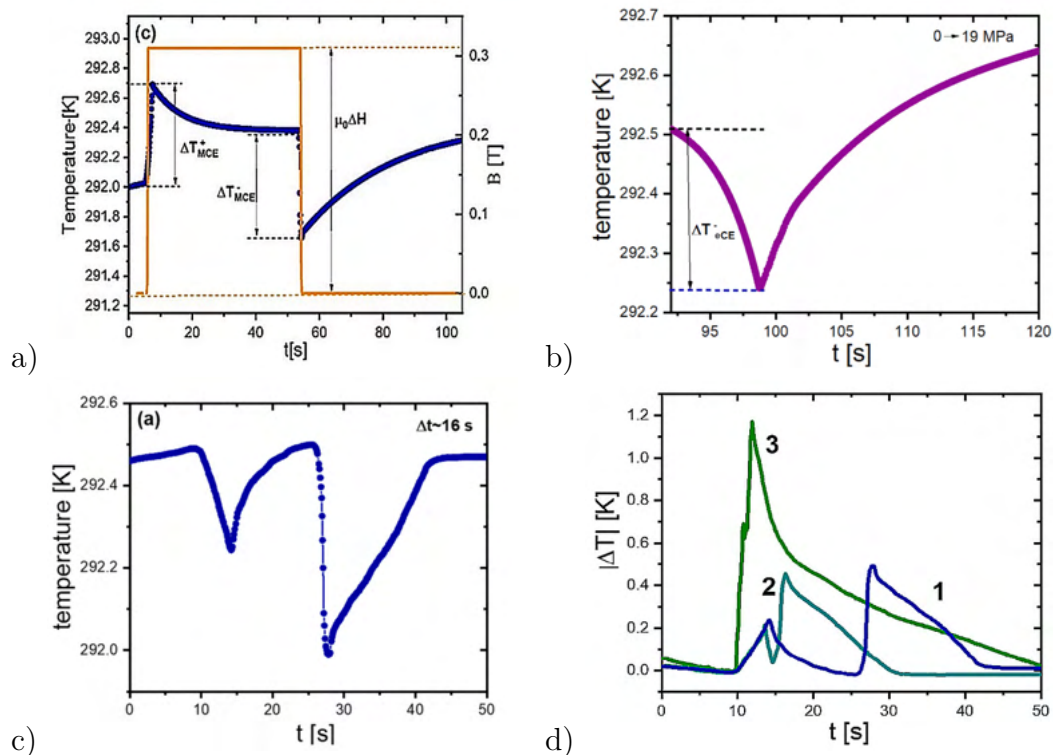
2.3.2. Cykl z przesunięciem w czasie oddziaływaniem dwóch pól

W artykule [5] przedstawiono demonstrator adiabatycznego efektu multikalorycznego w stopie La-Fe-Si:H, wykorzystujący oddziaływanie dwóch pól – mechanicznego w postaci jednoosiowych naprężeń i pola magnetycznego. Urządzenie to jest bardzo bliskie swoim działaniem do pełnego multikalorycznego układu chłodniczego. Autorzy publikacji zbadali wpływ opóźnienia między oddziaływaniem tych dwóch czynników na wartość sumarycznego efektu multikalorycznego. Mierzono różnicę temperatury po poddaniu materiału oddziaływaniu najpierw pola magnetycznego (zanik pola, który dla tego materiału powoduje ochłodzenie), a następnie mechanicznego (przyłożenie siły, również powodujące ochłodzenie materiału), przy czym mierzono pojedyncze oddziaływanie – pojedynczy „skok” temperatury. Wyniki przedstawione w tej publikacji ukazano na rysunku 2.14.

Jak można zauważyć, największy efekt multikaloryczny wystąpił przy prawie jednoczesnym oddziaływaniu dwóch pól na materiał (przesunięcie czasowe 1 s), co jest wynikiem dość intuicyjnym – zachowane warunki zachodzenia procesu są możliwie zbliżone do adiabatycznych. Stąd też do badań związanych z niniejszą pracą, dla stanowiska do pomiarów efektu multikalorycznego (rozdział 6.2) oraz prowadzonych na nim pomiarów (rozdział 7.3.4), również przyjęto oddziaływanie dwoma polami jednocześnie (mechanicznym i magnetycznym).

2.3.3. Cykl magnetokaloryczny ze stałymi naprężeniami

W artykule [25] zaproponowano wykorzystanie innej cechy materiałów multikalorycznych – zmiany temperatury maksimum efektu magnetokalorycznego pod wpływem naprężeń. Dzięki temu zjawisku można zmieniać właściwości materiału multikalorycznego w regeneratorze magnetokalorycznym, tak aby w każdym obszarze regeneratora materiał pracował w temperaturze, w której osiąga on maksimum efektu magnetokalorycznego. Do pracy układu wykorzystywana jest stymulacja pojedynczym polem – polem magnetycznym, a zmiana

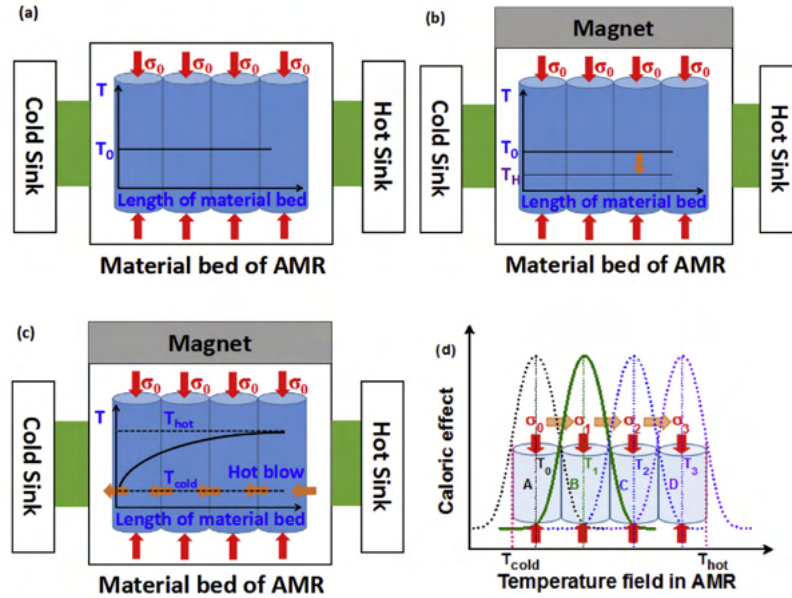


Rysunek 2.14. a) – Efekt magnetokaloryczny dla materiału La-Fe-Si:H, b) – efekt elastokaloryczny dla materiału La-Fe-Si:H, c) – efekt multikaloryczny przy opóźnieniu 16 s między oddziaływaniem pola magnetycznego i mechanicznego, d) – wartość bezwzględna efektu multikalorycznego dla opóźnienia 16, 5, i 1 s (odpowiednio linie 1, 2 oraz 3).

Ilustracje pochodzą z artykułu [5].

naprężeń działających na materiał służy w tym wypadku tylko do zmiany jego właściwości magnetokalorycznych i naprężenia są stałe w okresie jednego cyklu.

Z uwagi na fakt, że w tej propozycji obiegu cieplnego układu pompy ciepła nie wykorzystuje się stymulacji materiału naprężeniami bezpośrednio do uzyskania efektu kalorycznego, nie jest to cykl multikaloryczny w pełnym tego słowa znaczeniu. Jednakże w celu poprawy parametrów pracy układu również wykorzystuje on materiały multikaloryczne i umożliwia użycie dodatkowego oddziaływania zewnętrznego. Stąd też można go zakwalifikować do cykli multikalorycznych.



Rysunek 2.15. Schematyczne przedstawienie idei dostrajania właściwości materiału poprzez zmianę naprężeń. a) – Stan początkowy przy temperaturze T_0 i naprężeniach σ_0 . b) – Oddziaływanie polem magnetycznym – temperatura rośnie do T_H . c) – Przepływ cieczy – ustala się gradient temperatury wewnątrz regeneratora. d) – Etap strojenia regeneratora – poprzez zmianę naprężeń charakterystyka materiału zmieniana jest w taki sposób, aby w całej objętości regeneratora pracował on blisko maksimum charakterystyki. Ilustracje pochodzą z artykułu [25].

2.4. Analiza literatury opisującej materiały kaloryczne, ich rodzaje, właściwości i sposoby otrzymywania

Istnieje bardzo szeroki wybór literatury opisującej efekty kaloryczne występujące w różnorodnych materiałach. Efekty magnetokaloryczne zachodzą w ferromagnetykach, elektrokaloryczne – w dielektrykach o budowie polarnej [26], elastokaloryczne – w materiałach z pamięcią kształtu oraz w niektórych polimerach. Efekt barokaloryczny występuje w materiałach, w których zachodzi przemiana związana ze zmianą objętości (np. przemiana martenzytyczna), a także w niektórych polimerach lub solach nieorganicznych [27]. Do celu budowy układu chłodniczego o dużej sprawności materiał aktywny powinien spełniać następujące kryteria:

- maksimum efektu kalorycznego w temperaturze bliskiej temperaturze pracy układu chłodniczego;
- występowanie silnego efektu kalorycznego – dużej zmiany temperatury i entropii przy oddziaływaniu określonym bodźcem (polem magnetycznym, naprężeniami, ciśnieniem);

- możliwie niska cena – brak metali szlachetnych i metali ziem rzadkich w składzie;
- brak toksyczności;
- dobre przewodnictwo termiczne i niewielkie ciepło właściwe;
- odporność na korozję;
- dobre właściwości mechaniczne (istotne zwłaszcza dla materiałów elasto- i barokalorycznych);
- występowanie więcej niż jednego efektu kalorycznego (dla układów multikalorycznych).

Przegląd piśmiennictwa związanego ze stanem badań dotyczących materiałów kalorycznych pozwolił przybliżyć, jakie ich rodzaje są przedmiotem eksperymentów prowadzonych na całym świecie. Na jego podstawie wybrano materiał wykorzystany w dalszych pracach – stop Ni–Mn–In należący do rodziny stopów Heuslera.

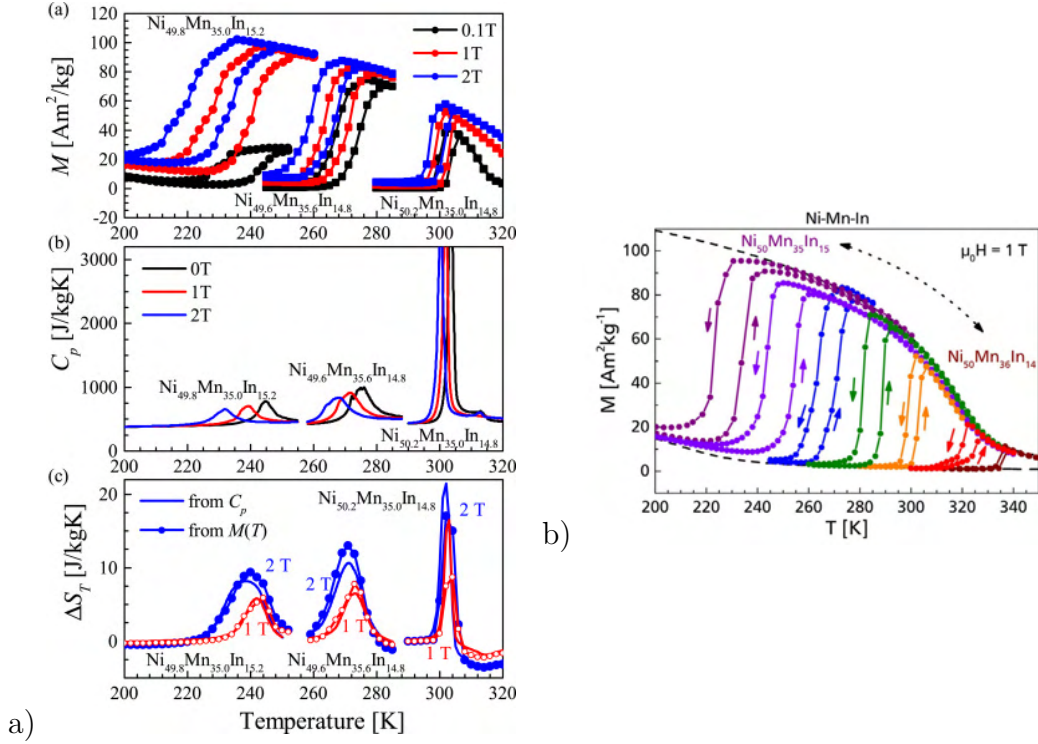
2.4.1. Stopy Fe–Rh

Stopy Fe–Rh (głównie $Fe_{49}Rh_{51}$), to grupa materiałów, w których jako w jednych z pierwszych odkryto gigantyczny efekt magnetokaloryczny [28]. Posiadają one bardzo dobre właściwości magneto-, elasto- i barokaloryczne, osiągając $\frac{\Delta S}{\Delta p} \simeq 12 \frac{J}{kgKkbar}$ dla efektu barokalorycznego i $\frac{\Delta S}{\mu_0 \Delta H} \simeq 12 \frac{J}{kgKT}$ dla efektu magnetokalorycznego [29]. Jednakże, aby efekt był powtarzalny, pierwszy cykl magnetyzacji i demagnetyzacji musi zachodzić w warunkach izotermicznych [30]. Materiał wykazuje efekt elastokaloryczny przy ściskaniu, natomiast pod wpływem naprężeń rozciągających pojawia się w nim odwrotny efekt elastokaloryczny – wzrost naprężeń obniża temperaturę [31]. Jednakże mimo dobrych parametrów, materiał ten ma bardzo niewielkie szanse na szerokie zastosowanie w chłodnictwie z uwagi na bardzo wysoką cenę rodu, wynoszącą około 1981 PLN za gram.

2.4.2. Stopy Heuslera

Jedną z najistotniejszych pod względem kaloryczności są stopy niklu z tzw. grupy Heuslera. W ujęciu ogólnym stopy Heuslera to grupa o wzorze X_2YZ , gdzie X i Y są metalami przejściowymi układu okresowego, natomiast Z to pierwiastek z bloku p. Wiele z nich ma właściwości kaloryczne [18, 32–36]. Szczególnie istotną grupą są stopy z rodziny Ni–Mn–In, które wykazują efekty magnetokaloryczne (prosty i odwrotny [37]), efekt barokaloryczny, efekt elastokaloryczny. Materiały te są bardzo czułe na zmianę składu – już niewielkie zmiany ilości składników wpływają mocno na ich parametry kaloryczne [38–40].

Na rysunku 2.16 przedstawiono charakterystyki parametrów różnych stopów Ni–Mn–In od temperatury.



Rysunek 2.16. a) – Charakterystyki magnetyzacji, ciepła właściwego, zmiany entropii wywołanej działaniem pola magnetycznego dla różnych stopów Ni–Mn–In [39]. b) – Charakterystyki magnetyzacji od temperatury dla różnych stopów Ni–Mn–In [40].

Również dodatki, takie jak: miedź, kobalt [41], tytan [42], bor [43], gadolin [44], chrom [45] wpływają na ich parametry kaloryczne. Badane są również inne, bardziej wyrafinowane sposoby dostrajania parametrów tych stopów, jak naświetlanie wiązką elektronów [46]. Stosunkowo rzadko analizowanym aspektem jest wpływ zawartości wodoru, który bywa częstym zanieczyszczeniem manganu, na właściwości kaloryczne [47]. Gaz ten jest niewykrywalny w większości standardowych metod pomiaru składu próbek, jak analiza EDS czy XRF. Materiały te dodatkowo cechują się umiarkowaną ceną składników, nie zawierają bądź zawierają bardzo mało metali ziem rzadkich, co czyni je szczególnie interesującymi pod względem wykorzystania w komercyjnych układach chłodniczych. Wadą niektórych stopów Heuslera, zwłaszcza stopów Ni–Mn–In, jest ich znaczna kruchość. Stwarza ona duże ryzyko pęknięcia materiału w trakcie pracy urządzenia, zwłaszcza przy wykorzystaniu efektu elastokalorycznego. Na podstawie tabel 2.2, 2.3 można zauważyć, że stopy Heuslera na bazie niklu i manganu (Ni–Mn–In, Ni–Mn–Sn, Ni–Mn–In–Co, itp.) są często badanymi materiałami w aspekcie mechanokaloryczności. W po-

łączeniu z właściwościami magnetokalorycznymi można wnioskować, że jest to bardzo obiecująca grupa stopów pod względem badań nad multikalorycznością – połączeniem mechano- i magnetokaloryczności.

Tabela 2.2. Właściwości fizyczne materiałów elastokalorycznych [48].

Material	C	ρ	T_t	ϵ	ΔS_t	ΔT_t	$dT/d\sigma$	$\Delta\sigma$	ΔS_i	ΔS_e	ΔT_d	ΔT_e	Źródło
	[J/kg · K]	[kg/m ³]	[K]	[%]	[J/kg · K]	[K]	[10 ⁻³ K/MPa]	[MPa]	[J/kg · K]	[J/kg · K]	[K]	[K]	
Cu _{68.13} Zn _{15.74} Al _{16.13} (sc)	430	7700	230	8	21	11	500	120	20.7	11	6	11	[49, 50]
Cu ₆₈ Zn ₁₆ Al ₁₆	430	7700	200	7	18	8	500	50	18	13	6	8	[51]
Cu ₈₃ Al ₁₄ Ni ₃ (sc)	410	7600	250	8	21	13	500	150	–	26	16	–	[52]
Ni _{50.38} Ti _{49.62} (sc)	590	7600	220	5	42–50	16–19	125	500	–	40	15	–	[53]
Ni _{48.7} Ti _{51.3}	550	6450	220	8	–	–	–	300	26	–	–	10	[54]
Ni ₅₀ Ti ₅₀ (wire)	550	6500	300	8	40	22	–	500	–	46	25	–	[55]
Ni _{48.5} Ti _{51.1} (wire)	550	6500	300	5	–	–	133	800	–	46	25	–	[56]
Ni _{47.5} Ti _{52.5} (wire)	550	6500	300	7	70–80	38–44	200	175	70	–	–	38	[57]
Ni ₅₀ Ti ₅₀ (film)	420	6500	260	3.5	77	48	–	500	–	26	16	–	[58]
Ni _{50.5} Ti _{49.5} (foil)	500	6500	280	6	–	–	–	1300	–	100	58	–	[59]
Ni _{50.5} Ti _{49.1} Fe _{0.4} (foil)	500	6500	200	4	80	32	–	500	–	42	17	–	[60]
Ni ₄₅ Ti _{47.25} Cu ₅ V _{2.75}	500	6500	250	5	40	20	–	500	–	16	8	–	[61]
Ni _{47.9} Ti _{52.6} (wire) ^R	500	6500	310	0.5	18	11	50	175	13	–	–	8	[57]
Ti _{59.4} Ni _{32.5} Cu _{12.6} (film)	840	6500	320	1.5	52	20	–	300	–	21	6	–	[62]
Ti _{54.7} Ni _{30.7} Cu _{12.3} Co _{2.3}	420	6450	280	1.7	30	20	95	200	40	15	10	27	[63]
Fe ₄₉ Rh ₅₁	470	9800	310	0.3	13	8	–20	500	–	7	5	–	[64]
Fe _{68.8} Pd _{31.2} (sc)	400	8900	250	2	1	0.6	1000	200	–	5	3	–	[65, 66]
Ni _{52.6} Mn _{21.9} Ga _{24.2} Fe _{1.3}	450	8000	330	3	20	15	165	10	6	–	–	4	[67]
Ni _{50.5} Mn _{21.7} Ga _{24.7} Co _{3.1}	450	7900	270	1.8	16	10	–	10	3	–	–	2	[68]
Ni ₅₄ Fe ₁₉ Ga ₂₇	470	8450	280	3	11	6	–	170	–	7	4	–	[69]
Ni ₅₄ Fe ₁₉ Ga ₂₇ (sc)	460	8450	280	14	16–20	10–12	300–700	150	–	13	8	–	[53, 70]
Ni ₅₀ Fe ₁₉ Ga ₂₇ Co ₄ (sc)	450	8500	300	4.5	11	7	400	300	–	15	10	–	[71]
Co ₄₀ Ni _{33.17} Al _{28.63}	480	7300	290	10	44	26	240	50	–	5	3	–	[53]
Ni ₄₃ Mn ₄₀ Sn ₁₀ Cu ₇	450	7900	320	1	54	38	200	10	2	–	–	1.5	[72]
Ni ₄₆ Mn ₃₈ Sb ₁₂ Co ₄	400	7700	300	2.5	34	25	130	100	20	–	–	15	[73]
Ni _{43.5} Mn ₃₉ Sn ₁₁ Co _{6.5}	500	8050	260	3	14	7	100	300	12	–	–	6	[74]
Ni ₄₅ Mn ₄₄ Sn ₁₁	580	7900	270	2.3	32	15	–	260	–	13	6	–	[75]
Ni _{45.7} Mn _{36.6} In _{13.3} Co _{5.1}	460	8100	280	1	–	–	–	100	–	6	4	–	[76]
Ni ₄₅ Mn _{36.4} In _{13.6} Co ₅	460	8100	250	3	18	10	–	150	–	7	4	–	[77]
Ni _{48.4} Mn _{34.8} In _{16.8}	400	7150	300	1.5	40	30	240	250	–	5	4	–	[78]

Tabela 2.3: Właściwości fizyczne materiałów barokalorycznych [4].

Typ/podtyp	Skład	$T_{maxefektu}$		dT/dp	Δp	ΔT_{ad}	Δs	Rodzaj przejścia	Ref
		[K]	[K]						
Magneto- strukturalne	$Gd_5Si_2Ge_2$	260		35	0,20	1,1	6,2	FOT	[79]
(PM do FM)	$LaFe_{11.33}Co_{0.47}Si_{1.2}$	250		-94	0,20	2,2	8,7	SOT	[80]
	$La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$	304		-70	0,90	/	17,4	SOT/FOT	[81]
	$La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$	353		7,5	0,40	1,0	17,2	SOT	[82]
Magnetyczne	$Ni_{49.26}Mn_{36.08}In_{14.66}$	293		18	0,26	4,5	24,4	FOT	[83]
stopy z	$Ni_{2.02}Mn_{1.36}In_{0.62}$	346		18,3	0,25	4,0	10	FOT	[38]
pamięcią	$Ni_{2.05}Mn_{1.30}In_{0.65}$	330		16,5	0,25	4,0	5	FOT	[38]
kształtu	$Ni_{1.99}Mn_{1.37}In_{0.64}$	329		19,5	0,25	4,0	6	FOT	[38]
(MSMA)	$Ni_{1.99}Mn_{1.34}In_{0.67}$	306		13,7	0,20	2,0	4	FOT	[38]
	$Ni_{2.00}Mn_{1.32}In_{0.68}$	275		18,8	0,25	3,0	4	FOT	[38]
	$Ni_{43.3}Co_{7.4}Mn_{30.8}Ga_{18.5}$	403		26	0,25	/	12	FOT	[84]
	$Ni_{42.3}Co_{7.9}Mn_{38.8}Sn_{11}$	346		47	0,62	10	23	FOT	[85]

Tabela 2.3 – kontynuacja

Klasa/podklasa	Materiał	$T_{maxefektu}$ [K]	dT/dp [K/GPa]	Δp [GPa]	ΔT_{ad} [K]	Δs [J/K/kg]	Rodzaj przejścia	Ref
	$Ni_{55.5}Mn_{17.8}Ga_{26.7}$	315	/	0,622	/	10,52	FOT	[86]
	$Ni_{58.3}Mn_{17.1}Ga_{24.6}$	318	4	1,05	2,8	13,6	FOT	[87]
	$Ni_{50}Mn_{31.5}Ti_{18.5}$	249	2,6	0,38	3,7	35	FOT	[88]
	$Ni_{35.5}Co_{14.5}Mn_{35}Ti_{15}$	291	50	0,10	2,3	8,5	FOT	[89]
	$Ni_{44.6}Co_{5.5}Mn_{35.5}In_{14.4}$	272	44	0,60	6,0	15,6	FOT	[87]
FM do AFM	$Fe_{49}Rh_{51}$	310	60	0,25	5,0	12	FOT	[29]
Inne magneto- strukturalne	$MnCoGe_{0.99}In_{0.01}$	310	-77	0,30	9,4	52	FOT	[90]
	$MnCoGeB_{0.03}$	286	-100	0,26	12,5	30	FOT	[91]
	Mn_3GaN	290	-65	0,09	4,8	21,6	FOT	[92]
	Mn_3NiN	262	-14	0,28	3,5	35	FOT	[93]
Stopy ABX	$(MnNiSi)_{0.62}(FeCoGe)_{0.38}$	338	-75	0,27	16,0	57	FOT	[94]

Tabela 2.3 – kontynuacja

Klasa/podklasa	Materiał	$T_{macefektu}$		dT/dp	Δp	ΔT_{ad}	Δs	Rodzaj przejścia	Ref
		[K]	[K]						
i martenzyty	$MnNiSi_{0.61}FeCoGe_{0.39}$	311		-70	0,26	6,0	44	FOT	[95]
	$MnNiSi_{0.60}FeCoGe_{0.40}$	280		-73	0,23	4,0	47	FOT	[95]
	$MnNiSi_{0.59}FeCoGe_{0.41}$	247		-75	0,23	1,8	24	FOT	[95]
	$Co_{50}Fe_{2.5}V_{31.5}Ga_{16}$	277		25	0,50	6,0	31	FOT	[96]
	$Co_{51}Fe_1V_{33}Ga_{15}$	320		/	0,10	7,7	16,5	FOT	[96]
AFM do PM	$Ni_{0.95}Fe_{0.05}S$	274		-75	0,10	9,2	39,6	FOT	[97]
	$Ni_{0.875}Fe_{0.125}S$	294		-75	0,10	9,2	49,5	FOT	[97]
	$Ni_{0.85}Fe_{0.15}S$	303		-75	0,10	8,3	52,8	FOT	[97]
	$Ni_{0.825}Fe_{0.175}S$	318		-75	0,10	10,7	46,8	FOT	[97]
Oksyfluorki i fluorki	Rb_2KTiOF_5	215		110	0,60	16,5	46	FOT	[98]
	$(NH_4)_2NbOF_5$	260-220		-45	1,00	16,0	100	FOT	[98]
	$(NH_4)_2MoO_2F_4$	272		93	0,90	18,0	80	FOT	[99]

Tabela 2.3 – kontynuacja

Klasa/podklasa	Materiał	$T_{maxefektu}$ [K]	dT/dp [K/GPa]	Δp [GPa]	ΔT_{ad} [K]	Δs [J/K/kg]	Rodzaj przejścia	Ref
	$(NH_4)_2WO_2F_4$	201	13	0,90	12,6	50,3	FOT	[99]
	$(NH_4)_3NbOF_6$	260-262	16	1,35	21,7	-109	FOT	[100]
	$(NH_4)_3TiOF_5$	264,7	6,3	2,4	15,3	-85	FOT	[100]
	$(NH_4)_2SnF_6$	110	-157	0,10	11,0	61	FOT	[101]
	K_2TaF_7	486,2	220	0,20	20,0	36	FOT	[102]
Trifluorki	$Sc_{1-x}Ti_xF_3$ ($x=0,85$)	283	723	0,10	/	12	FOT	[103]
Ferroelektryki	$PbTiO_3$	763	-140	0,26	-1,9	2,7	FOT	[104]
	$(NH_4)_2SO_4$	220	-51	0,10	9,4	58	FOT	[105]
	$BaTiO_3$	400	-56	0,10	4,0	1,47	FOT	[106]
	NH_4HSO_4	160	-123	0,10	-10,0	60	FOT/SOT	[107]
Przewodniki	AgI	420	-135	0,25	18	60,0	FOT	[108]
superjonowe	Li_3N	300	/	1,00	$\sim 2,8$	32,0	No phase	[109]

Tabela 2.3 – kontynuacja

Klasa/podklasa	Materiał	$T_{maxefektu}$ [K]	dT/dp [K/GPa]	Δp [GPa]	ΔT_{ad} [K]	Δs [J/K/kg]	Rodzaj przejścia	Ref
	Cu_2Se	400-700	/	1,00	~ 10	15-45	Superion.	[110]
Perowskity	$[TPrA]Mn[dca]_3$	330	231	0,007	4,1	30,5	FOT	[111]
hybrydowe	$[TPrA]Cd[dca]_3$	385	382	0,007	1,4	11,5	FOT	[112]
	$(CH_3)_2NH_2Mg(HCOO)_3$	263	-43	0,206	8,1	39,9	FOT/SOT	[113]
	$[(CH_3)_4N]Mn[N_3]_3$	305	120	0,090	/	70,0	FOT	[114]
	$[(CH_3)_4N][Cd(N_3)_3]$	260	12,39	/	/	/	FOT	[115]
Spin-	$[Fe(pzt)_6](PF_6)_2$	74	290	0,10	27	46,0	Spin-CO	[116]
crossovery	$[Fe(hyptrz)_3]A_2 \cdot H_2O$	273	332	0,09	10	56,0	Spin-CO	[117]
	$[Fe(phen)_2(NCS)_2]$	170	170-440	0,10	11	78,0	Spin-CO	[118]
	$[FeL_2][BF_4]_2$	260	100-200	0,10	6	/	Spin-CO	[119]
	$[CrI_2][(depe)_2]$	168,5	520	0,20	10,6	/	Spin-CO	[120]
	$Fe_3(bntrz)_6(tcnsset)_6$	383	250	0,26	35	120,0	Spin-CO	[121]

Tabela 2.3 – kontynuacja

Klasa/podklasa	Materiał	$T_{maxefektu}$ [K]	dT/dp [K/GPa]	Δp [GPa]	ΔT_{ad} [K]	Δs [J/K/kg]	Rodzaj przejścia	Ref
Polimery i elastomery	PVDF – TrFE CTFE	368	/	0,20	18,6	120,0	SOT	[122]
	Vulcanized Nat. rubber	300	/	0,173	11	/	No phase	[123]
	PDMS rubber	283	/	0,39	28	150,0	No phase	[124]
	Nitrile Butadiene Rubber	314	/	0,39	16,4	59,0	Glass t.	[125]
	Acetoxysilicone (ASR)	250	270	0,17	21	182,0	FOT	[126]
Kryształy plastyczne	$(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$	315	103	0,25	7,5	421,0	FOT	[127]
	$(CH_3)C(CH_2OH)_3$	354	86	0,24	10	490,0	FOT	[128]
	$(CH_3)_3C(CH_2OH)$	232	170	0,26	16	293,0	FOT	[128]
	$(NH_2)C(CH_2OH)_3$	406,8	26	0,25	8	600,0	FOT	[128]
	$(NH_2)(CH_3)C(CH_2OH)_2$	352,7	75	0,25	15	690,0	FOT	[128]

Tabela 2.3 – kontynuacja

Klasa/podklasa	Materiał	$T_{maxefektu}$ [K]	dT/dp [K/GPa]	Δp [GPa]	ΔT_{ad} [K]	Δs [J/K/kg]	Rodzaj przejścia	Ref
	C_{60}	257	170	0,10	9,7	30,0	FOT	[129]
	Carboranes $C_2B_{10}H_{12}$	/	0,38	0,03	11	106,2	FOT	[130]
	$Li_2B_{12}H_{12}$	475	65	0,40	26	387,0	FOT	[131]
n-alkany	$C_{16}H_{34}$	295	/	0,40	58	730	L-S	[132]
	$C_{18}H_{38}$	305	/	0,45	50	700	L-S	[132]
	$C_{20}H_{42}$	313,8	175,7	0,218	38	941	L-S	[133]

3. Cel i teza pracy

Analiza literatury wykazuje istnienie dużego zainteresowania ze strony naukowej, ale też komercyjno-ekonomicznej nowymi rodzajami technik chłodniczych. Duże nadzieje związane są z wykorzystaniem efektu magnetokalorycznego ze względu na jego aspekt ekologiczny. Szacuje się, że sprawność układów budowanych z jego wykorzystaniem może przewyższać efektywność tradycyjnych technologii chłodniczych – systemów wykorzystujących przemianę fazową między ciekłą a gazową postacią czynnika chłodniczego. Dotychczasowymi ograniczeniami uniemożliwiającymi powszechne zastosowanie są niewystarczające wielkości i zakresy zmian temperatury oraz konieczność generowania silnych pól magnetycznych. Dlatego poszukiwane są inne rozwiązania, na przykład łączenie kilku efektów, opisywane jako efekty multikaloryczne. Zdecydowana większość literatury opisuje bądź to aspekt inżynierii materiałowej [28, 83, 88, 134–136] samych materiałów kalorycznych, bądź też układy wykorzystujące pojedyncze efekty (na przykład magnetokaloryczny [137, 138], elastokaloryczny [139, 140], elektrokaloryczny [20, 141], barokaloryczny [4]), bez prób skonstruowania kompletnego układu chłodniczego wykorzystującego synergię tych efektów w jednym materiale. Jest też stosunkowo niewiele prac poświęconych tematyce wykorzystania nowo uzyskanych materiałów kalorycznych w układach chłodniczych. Większość istniejącej literatury albo koncentruje się na otrzymywaniu i badaniu właściwości samych materiałów kalorycznych, ograniczając się do niewielkich próbek rzędu kilku gramów, albo opisuje układy chłodnicze skonstruowane przy wykorzystaniu dostępnych komercyjnie materiałów kalorycznych. Na podstawie analizy literatury, jako materiały multikaloryczne będące obiektem dalszych badań wybrano stopy Ni–Mn–In z grupy stopów Heuslera. Było to podyktowane występowaniem w nich aż trzech efektów kalorycznych — magneto-, elasto- i barokalorycznego. Współistnienie tak wielu efektów w jednym materiale pozwala przypuszczać, że będą między nimi zachodziły wzajemne interakcje i możliwe jest występowanie efektu synergii, pożądanego w układach multikalorycznych. Istotnym czynnikiem wyboru była również stosunkowa łatwość jego wytwarzania. Składniki tego typu stopów są nietoksyczne, a technologia ich wytwarzania nie wymaga nietypowych procesów, takich jak wygrzewanie w atmosferze wodoru przy stopach La–Fe–Si:H. Zjawiska kaloryczne w stopach Ni–Mn–In mogą zachodzić w bardzo szerokim zakresie temperatur, w tym w zakresie bliskim temperaturze pokojowej. Dzięki temu stanowią wysoce atrakcyjny materiał do zastosowania w układach chłodniczych powszechnego użytku, takich jak lodówki, klimatyzacja.

tory itp. Mając na uwadze powyższy stan wiedzy i lukę badawczą w obszarze multikalorycznych stopów Heuslera, sformułowano następującą tezę tej pracy:

Oddziaływanie połączonych mechanicznych i magnetycznych pól w stopach z rodziny Ni–Mn–In umożliwi uzyskanie efektów multikalorycznych, które będą konkurencyjne w stosunku do efektów monokalorycznych, co pozwoli na opracowanie nowych koncepcji pracy multikalorycznych maszyn ciepłych.

W celu wykazania powyższej tezy założono realizację szeregu **kluczowych zadań**:

- projekt i budowa układu pozwalającego na uzyskiwanie materiałów kalorycznych w ilościach rzędu kilkudziesięciu gramów o zadanej geometrii, umożliwiającej dalsze wykorzystanie w budowie systemu chłodniczego;
- projekt i budowa stanowiska pomiarowego do pomiaru właściwości magneto-, elasto- i multikalorycznych;
- przeprowadzenie badań wytworzonych materiałów kalorycznych z grupy Ni–Mn–In oraz analiza wzajemnego wpływu i zależności efektów mechano- i magnetokalorycznych;
- budowa oraz badania demonstratora pompy ciepła, wykorzystującej jedynie efekt magnetokaloryczny, w cyklu pracy AMR (Aktywnego Magnetokalorycznego Regeneratora);
- opracowanie koncepcji cyklu pracy i konstrukcji pompy ciepła działającej na podstawie zmierzonych efektów multikalorycznych.

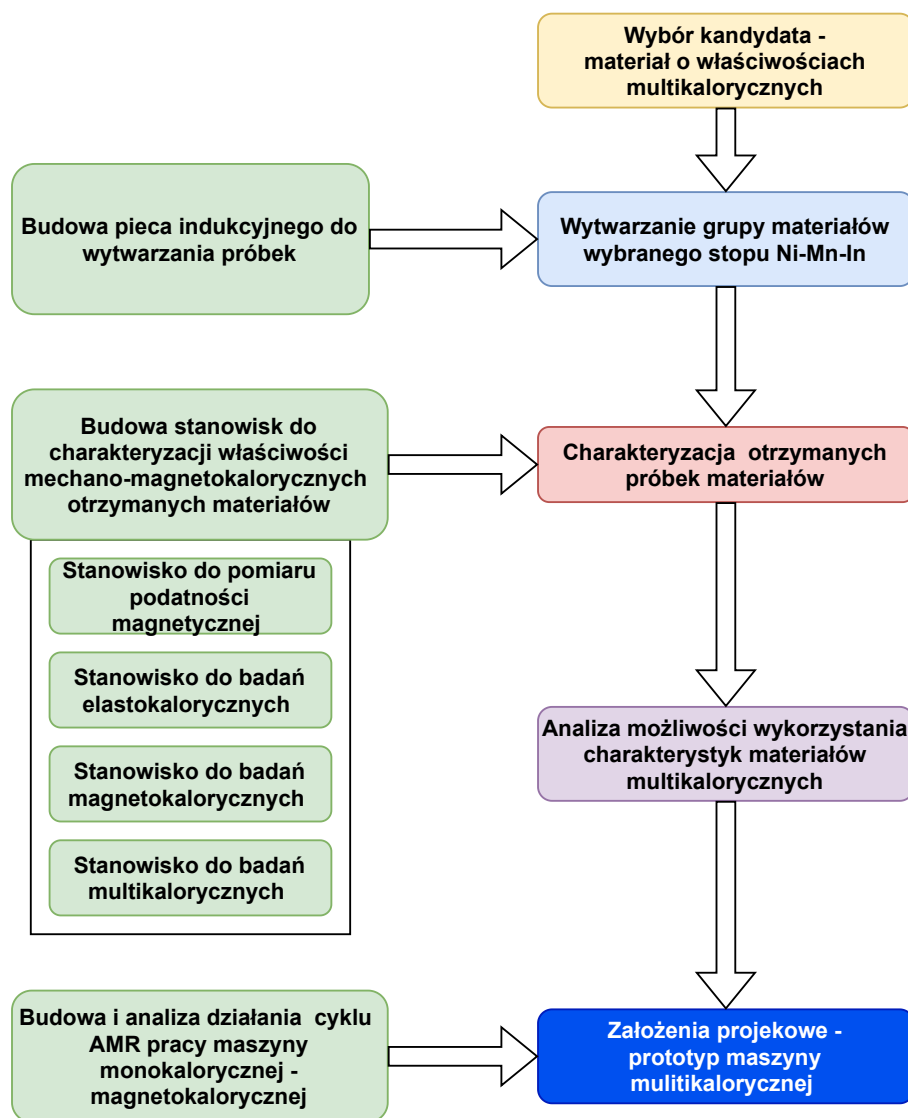
Część II

Badania własne

Wprowadzenie

Niniejszy rozdział pracy doktorskiej poświęcony jest szczegółowemu omówieniu metodyki badawczej, która obejmuje cykl od przygotowania wysokiej czystości masywnych próbek, przez autorską technologię wytopu indukcyjnego, zaawansowane procedury charakteryzacji multikalorycznej wraz z finalnym projektem demonstratora maszyny mechanomagnetykalorycznej. Brak komercyjnej dostępności stopów Ni–Mn–In z grupy Heuslera, połączony ze skąpymi opisami samego procesu ich otrzymywania, wymusił opracowanie autorskiej procedury produkcji. Opracowano technologię uzyskiwania tych metali w ilościach do około 200 g oraz formowania ich w kształt użyteczny pod kątem dalszego zastosowania w układach chłodniczych. Opanowanie metody ich przygotowania stało się zadaniem o kluczowym znaczeniu dla konstrukcji opartych na nich układów chłodniczych.

Poniżej, na rysunku [3.1](#), zaprezentowano plan prac badawczych w postaci schematu blokowego. Jego celem jest przedstawienie sposobu realizacji ścieżki badawczej i strategii osiągnięcia celu pracy.



Rysunek 3.1. Schemat postępowania i zależności kolejnych etapów pracy badawczej.

4. System do wytwarzania stopów z rodziny Ni–Mn–In

Większość dostępnej literatury związanej z wytwarzaniem materiałów z rodziny Ni–Mn–In zawiera opisy metody topienia łukiem elektrycznym w osłonie argonu [83, 142–144]. Wstępne testy i próby zrealizowane na potrzeby niniejszej pracy wykazały szereg niedostatków tej metody.

Głównym problemem jest bardzo niewielka możliwość regulacji temperatury roztopionego metalu. Występuje duży gradient temperatury między łukiem elektrycznym, a spodem próbki spoczywającym na chłodzonej powierzchni. Aby podtrzymać łuk elektryczny, wymagane też jest określone ciśnienie argonu. Wymusza to konieczność wielokrotnego przetapiania próbki w celu jej homogenizacji oraz utrudnia usuwanie ewentualnych gazów rozpuszczonych w metalu, takich jak wodór. Sprzyja to powstawaniu porowatości oraz niejednorodności uzyskanego stopu.

Do otrzymywania stopów multikalorycznych używane są również systemy do indukcyjnego przetapiania metali [145, 146], nie są jednak tak popularne prawdopodobnie z uwagi na wyższy koszt takich systemów oraz mniejszą uniwersalność. Piece indukcyjne wymagają na ogół użycia tygla i musi on być wykonany z materiału, który zarówno wytrzyma temperaturę konieczną do roztopienia składników, jak i nie będzie reagował ze wsadem. Istnieją układy, w których występuje nietopliwy tygiel chłodzony z zewnątrz bądź też przetapianie zachodzi w stanie lewitacji, osiągniętej dzięki siłom elektrodynamicznym.

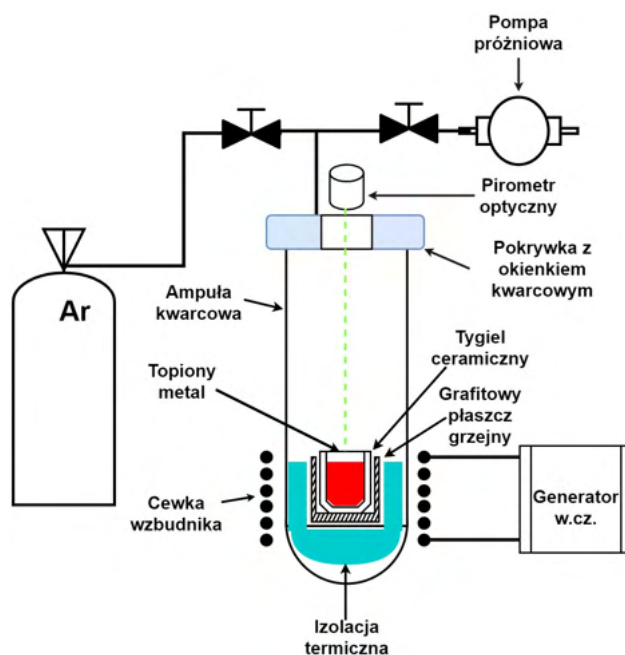
Na potrzeby niniejszej pracy postanowiono zaprojektować i wykonać prototyp pieca indukcyjnego, umożliwiającego uzyskiwanie wlewków o masie rzędu kilkudziesięciu do około dwustu gramów, z możliwością kontroli ciśnienia atmosfery ochronnej. Konieczność samodzielnej konstrukcji takiego stanowiska podyktowana została nieakceptowalnie wysoką ceną rozwiązań komercyjnych oraz możliwością adaptacji parametrów układu, jeśli dalsze badania wykażą konieczność zmian. Zastosowanie pieca indukcyjnego umożliwia znacznie bardziej równomierny rozkład temperatury we wsadzie oraz pozwala na roztopienie całego wsadu i utrzymanie go w stanie ciekłym przez dłuższy czas, rzędu kilkunastu–kilkudziesięciu minut, co umożliwia dokładne wymieszanie się składników próbki. Z uwagi na założenie możliwości przetopu materiałów w postaci proszków, korzystne okazało się użycie możliwie wysokiej częstotliwości pracy układu, rzędu kilku megaherców. Moc energii wielkiej częstotliwości (w.cz.) wstępnie oszacowano na około 1.5 kW.

Stanowisko do przetopu indukcyjnego powstawało w wyniku wielu iteracji procesów projektowania i prototypowania. Kolejne modyfikacje wynikały z pojawiania się w toku prac badawczych potrzeb i wyzwań, takich jak na przykład koncepcja przetopu strefowego, czy też konieczność zwiększenia mocy zasilacza, która w pierwotnej wersji okazała się niewystarczająca. W niniejszej pracy ujęto syntetycznie jedynie najważniejsze – z punktu widzenia procesu technologicznego – etapy rozwoju tego urządzenia, pomijając aspekty czysto inżynierskie, nieistotne dla naukowej wartości rozprawy.

4.1. Ogólna idea systemu topienia indukcyjnego

Zaprojektowany system, którego schemat blokowy przedstawiono na rysunku 4.1, składa się z trzech części:

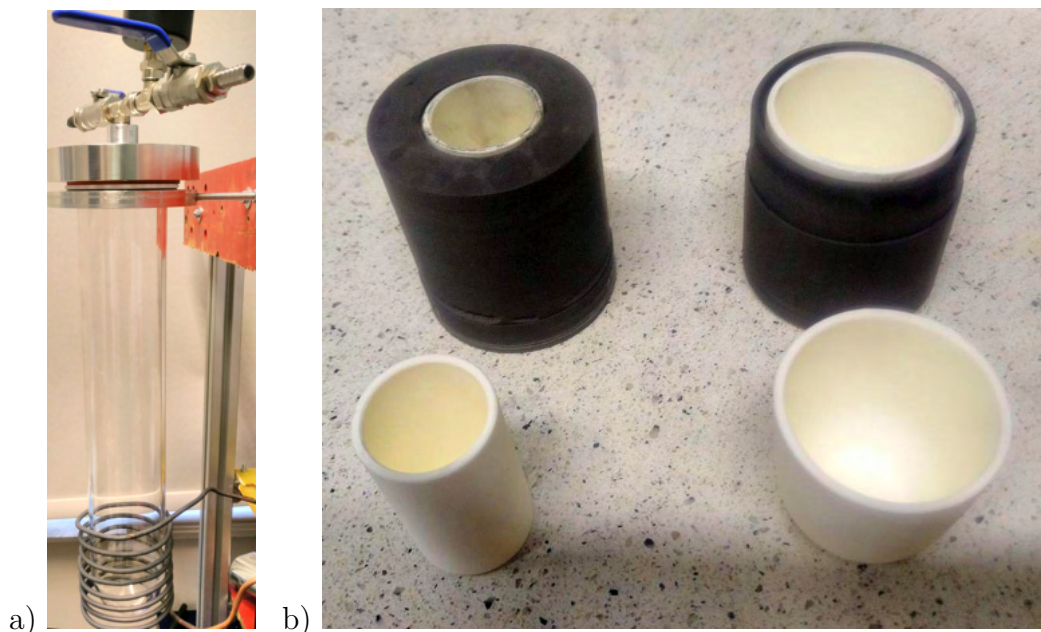
- naczynia utrzymującego roztopiony metal w kontrolowanej atmosferze, chroniącej go przed reakcją z powietrzem;
- systemu zapewniającego atmosferę ochronną – argon – oraz możliwość regulacji ciśnienia tej atmosfery;
- układu elektronicznego – generatora sygnału wielkiej częstotliwości zapewniającego energię potrzebną do indukcyjnego rozgrzewania wsadu.



Rysunek 4.1. Schemat blokowy systemu topienia.

4.1.1. Ampuła kwarcowa

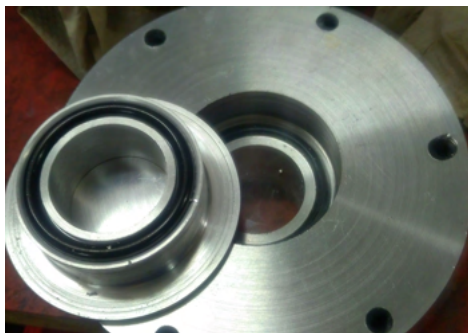
Szkło kwarcowe nie ma dostatecznie wysokiej temperatury topnienia, aby wykonana z niego ampuła mogła bezpośrednio służyć do topienia metali takich jak nikiel. Kwarc może reagować na gorąco z niektórymi metalami, takimi jak mangan lub ind. Z tego powodu przewidziano wykorzystanie tygla wykonanego z tlenku glinu bądź podobnych materiałów ceramicznych, o odpowiednio wysokiej wytrzymałości termicznej, jak i obojętnych chemicznie w stosunku do roztopionego wsadu. Pierwsze testy praktyczne wykazały, że aby zapewnić równomierne nagrzewanie się tygli, a więc zapobiec szokowi termicznemu oraz ich pękaniu, konieczne okazało się dodanie grafitowego bloku grzejnego, otaczającego tygiel i wyrównującego temperaturę na całej jego powierzchni. Między grafitowym blokiem grzejnym, a ampułą została umieszczona termoizolacja w postaci maty ceramicznej, wykonanej z włókien z tlenku glinu spojonych polimerowym lepiszczem. Widok ampuły oraz tygli z blokami grzejnymi przedstawiono na rysunku 4.2. Od góry ampuła zamknięta jest aluminiową pokrywą, wyposażoną w umieszczony na środku wizjer ze szkła kwarcowego oraz zawory umożliwiające zarówno doprowadzenie gazu ochronnego do środka ampuły, jak i odpompowanie zawartości ampuły za pomocą pompy próżniowej.



Rysunek 4.2. a) – Kwarcowa ampuła, b) – tygle z kompozytu tlenek glinu-tlenek cyrkonu oraz grafitowe bloki grzejne.

Widok przykrywki przedstawiono na rysunku 4.3. Szkło kwarcowe, z którego wykonano okienko, dzięki małej tłumienności w zakresie bliskiej podczer-

wieni ($0.8\text{--}1.6\text{ }\mu\text{m}$) pozwala na pomiar temperatury wsadu za pomocą pirometru optycznego. Jednocześnie niski współczynnik rozszerzalności termicznej szkła kwarcowego zapewnia dużą odporność na szoki termiczne wywołane przypadkowym rozprysnięciem się płynnego wsadu po powierzchni ampuły lub okienka.



Rysunek 4.3. Wizjer w pokrywie ampuły – widoczne uszczelnienia.

Uszczelnienie zarówno okienka ampuły, jak i pokrywy uzyskane jest poprzez użycie o-ringów wykonanych z Vitonu. Jest to materiał odporny na temperaturę do około 200°C . Do pomiaru temperatury użyto pirometru Optris CTratio 1M. Jest to dwukolorowy pirometr, mierzący intensywność promieniowania emitowanego w dwóch długościach fali w zakresie bliskiej podczerwieni (ok. $0.8\text{ }\mu\text{m}$ i ok. $1.2\text{ }\mu\text{m}$). Dzięki pomiarowi dla dwóch długości fali, możliwe jest obliczenie temperatury obiektu bez konieczności informacji o jego emisyjności. Użycie takiego pirometru rozwiązało trzy główne problemy związane z pomiarem temperatury wsadu w piecu:

- Po pierwsze, prawie niemożliwe jest użycie termopary bądź innego elementu elektronicznego mierzącego bezpośrednio temperaturę tygla – silne pole elektromagnetyczne pieca z łatwością zakłóci taki pomiar, a napięcie, jakie mogłoby zostać zaindukowane na przewodach, może zniszczyć układ pomiarowy.
- Po drugie, metal może zmieniać swoją emisyjność wraz z temperaturą, na powierzchni formować się może warstwa żużla o innej emisyjności.
- Po trzecie, podczas topienia pod próżnią część metalu może odparowywać z tygla i osadzać się na powierzchni szkła, a ampuła i okienko mogą pokrywać się warstewką metalu.

Podkreślić należy, że pirometr dwukolorowy dużo dokładniej mierzy temperaturę poprzez zanieczyszczone szkło niż jednobarwny, ponieważ temperatura jest obliczana na podstawie stosunku intensywności dla dwóch długości fali. Natomiast błąd pomiaru przy pirometrze jednobarwnym i zanieczyszczonym szkłem może sięgać kilkudziesięciu procent. Producent użytego pirometru podaje

dokładność $\pm(1\%$ wartości zmierzonej $+ 1^{\circ}\text{C})$ dla materiału o emisyjności $\varepsilon = 1$. Wybrany przyrząd ma wbudowany laser 532 nm, o mocy około 1 mW. Zielonym punktem świetlnym wskazuje on obszar, temperatura którego jest aktualnie mierzona. Znacząco usprawnia to pracę i pozwala na kontrolę poprawności pomiaru.

Wybór materiału na tygla był bardzo ważny, aby uzyskać wysoką jakość stopów. Z komercyjnie dostępnych materiałów wybrano kompozyt z mieszanki tlenku glinu i tlenku cyrkonu, który ma większą odporność na szoki termiczne niż czysty tlenek glinu, wytrzymuje temperatury do około 1700°C i nie wykazuje reaktywności chemicznej ze składnikami stopów, badanie których jest głównym celem niniejszej pracy. Niestety, przetopy gadolinu oraz tytanu wykazały, że te metale reagują z tygłem, co skutkuje ich zanieczyszczeniem bądź też wysoką adhezją metalu do tygla po ostygnięciu, uniemożliwiającą wyjęcie wsadu bez jego zniszczenia. Pierwsze testy wykazały również konieczność wykonania bloków grzewczych, które pozwalałyby na równomierne ogrzewanie tygla z zewnątrz. Bez takich elementów nagrzewanie się wsadu jest nierównomierne, a sam tygiel nagrzewa się jedynie wtórnie, od rozgrzanego wsadu. To z kolei powoduje nierównomierne nagrzewanie się ścianek tygla i ich pękanie. Aby ten problem rozwiązać, wykonano najpierw cyrkonowe, a później grafitowe bloki grzejne. Cyrkon okazał się mieć zbyt niską temperaturę topnienia i uległ miejscowemu stopieniu, grafit zaś ma pewną niewielką tendencję do odgazowania i pokrywania termoizolacji oraz ścianek ampulej warstewką węglopodobnego zanieczyszczenia.

Jako izolację termiczną, oddzielającą ampulę od bloku grzewczego, użyto komercyjnego papieru ceramicznego dostępnego pod nazwą Kaowool 1600. Jest to materiał przypominający filc, zrobiony z włókien z tlenku glinu sklejonych polimerowym lepiszczem. Przy pierwszym rozgrzaniu wymaga utleniającej atmosfery – konieczne jest wypalenie lepiszcza. Stąd też stosowano dwie metody przygotowania termoizolacji. Odmierzony kawałek, ucięty i wstępnie uformowany wokół bloku grzejnego, wypalano w piecu muflowym w temperaturze bliskiej 1000°C przez około 1 godzinę bądź też wygrzewano palnikiem propanowo-tlenowym w płomieniu utleniającym, do zaniku emisji charakterystycznego zapachu rozkładającego się lepiszcza. Pozostała po takim wypaleniu struktura z tlenku glinu traci swoją elastyczność, jednakże wytrzymuje temperaturę do 1600°C , nie emitując zanieczyszczeń gazowych.

4.1.2. System próżniowo-argonowy

Kolejnym kluczowym podsystemem jest układ kontroli atmosfery wewnątrz ampuły. Umożliwia on odpompowanie powietrza za pomocą próżniowej pompy rotacyjnej oraz napełnienie ampuły argonem, podawanym z butli poprzez reduktor ciśnienia. System ten wyposażono w mechaniczny manuwakuometr oraz elektroniczny próżniomierz Piraniego. Zapewniono też możliwość napełnienia ampuły innymi gazami niż argon, o ile są one kompatybilne z pompą próżniową. Na przykład wykorzystywano mieszanekę około 50% argonu z tlenem do czyszczenia wnętrza ampuły ze zwęglonych zanieczyszczeń pochodzących od lepiszcza zawartego w termoizolacji w stanie surowym. Plazma wygenerowana w takim ośrodku (przy niskim ciśnieniu i braku wsadu w piecu pole elektromagnetyczne wzbudnika intensywnie jonizuje gaz) posiada silnie utleniające właściwości i usuwa substancje węglopodobne, utleniając je do tlenku bądź dwutlenku węgla, który jako gaz jest łatwy do usunięcia. Pompa próżniowa umożliwia osiągnięcie ciśnienia około 5×10^{-3} mbar (0.5 Pa), natomiast z uwagi na wytrzymałość ampuły nadciśnienie w środku ograniczono do 1 bara względem ciśnienia atmosferycznego. Proces przetopu nie wymaga istnienia nadciśnienia względem atmosfery, natomiast podciśnienie konieczne jest do odgazowywania roztopionego metalu, jak i do skutecznego usunięcia resztek powietrza przed wytopem. Ampuła wykonana jest ze szkła kwarcowego o grubości ścianki 2.5 mm, średnicy zewnętrznej 60 mm i długości 300 mm. Ciśnienie wewnątrz regulowane jest poprzez otwieranie i zamykanie dwóch zaworów: jeden po otwarciu umożliwia odpompowanie zawartości ampuły, drugi zaś służy do wpuszczania gazów.

4.1.3. Układ elektroniczny pieca indukcyjnego

Jako element generujący sygnał w.c.z. wybrano lampy elektronowe, a konkretnie pentody nadawcze GU-81. Duża część obecnie spotykanych rozwiązań w piecach indukcyjnych wykorzystuje tranzystory [147–149] lub tyrystory [150], jednakże pracują one zwykle na dużo niższych częstotliwościach, rzędu kilku do kilkuset kHz. Układy półprzewodnikowe, które automatycznie śledzą za częstotliwością rezonansową (zależną od indukcyjności wzbudnika), są dużo bardziej skomplikowane [148, 151, 152] niż samowzbudny oscylator w układzie Colpittsa wykonany na lampach elektronowych, w którym wzbudnik stanowi fragment obwodu rezonansowego generatora [153, 154]. Istotną kwestią jest zmiana indukcyjności cewki-wzbudnika, wynikająca ze zmiany przenikalności magnetycznej materiału podczas przejścia przez punkt Curie. Z uwagi na niską cenę lamp GU-81, prostotę układu, prostotę mechanicznej konstrukcji (lampy

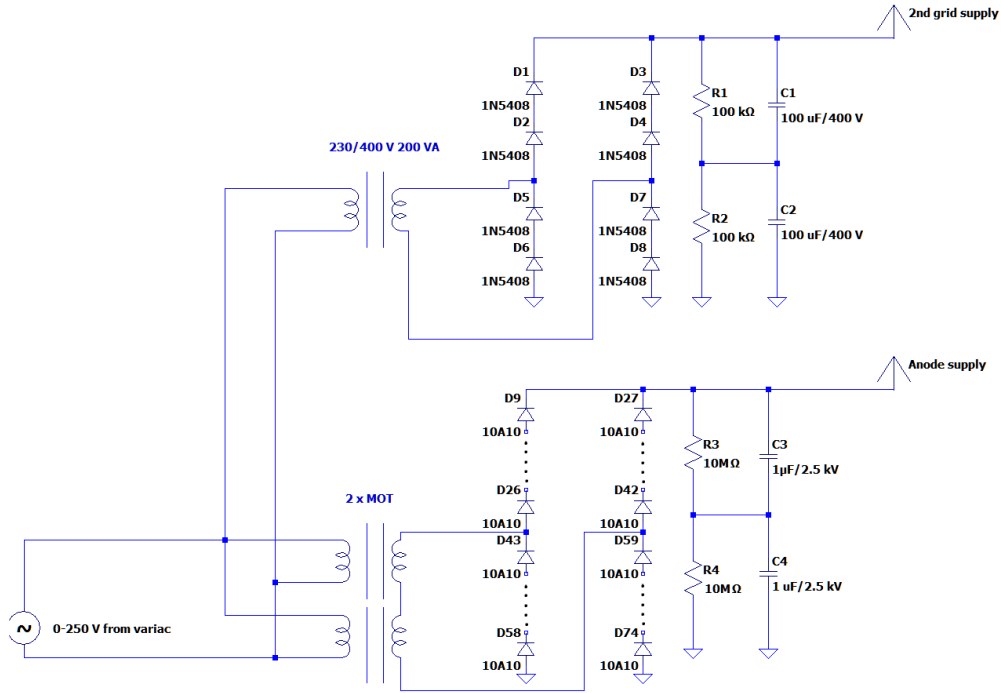
te w przeciwieństwie do metalowo-ceramicznych jak GU-43 nie wymagają intensywnego wymuszonego chłodzenia powietrzem), zaprojektowano generator w.cz. w układzie Colpittsa, pracujący na dwóch takich lampach połączonych równolegle. Dopuszczalna długoczasowa moc strat na anodzie lampy GU-81 wynosi 450 W, tak więc para takich lamp zapewnia dopuszczalną moc strat anodowych równą 900 W. Przy założeniu sprawności około 70%, co jest typową wartością dla lamp pracujących w klasie C, pozwoli to osiągnąć moc w.cz. równą 2100 W, co jest wartością z zapasem spełniającą założenia.

Układ zasilacza do generatora pieca indukcyjnego składa się z trzech głównych modułów:

- zasilacza żarzenia, którym jest transformator 230/12 V 300 W,
- zasilacza siatki drugiej wykonanego na transformatorze 230/400 V 300 W z prostownikiem pełnookresowym,
- zasilacza anodowego, zapewniającego napięcie około 3 kV przy prądzie bliskim 1 A.

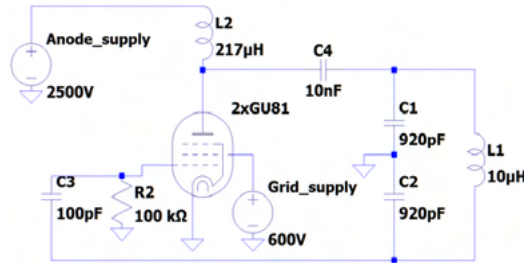
Napięcie anodowe przekracza dopuszczalną wartość podaną w karcie katalogowej lampy GU-81, jednakże sprawdzono eksperymentalnie, że lampy te mogą pracować z napięciem anodowym sięgającym 10 kV. Nie powoduje to ich uszkodzenia. Najprawdopodobniej wartość podana w katalogu wynika z konieczności zachowania możliwie liniowej charakterystyki lamp przy pracy w roli wzmacniacza nadawczego w.cz., co jest typową aplikacją tego typu lamp. Pierwsza wersja pieca indukcyjnego wykorzystywała zasilacz wykonany z dwóch transformatorów MD-101FTR-1, które połączone równolegle dawały około 2500 V napięcia przemiennego przy zasilaniu 230 V na uzwojeniu pierwotnym. Prostownik napięcia anodowego wykonano w układzie Graetza, wykorzystując po 15 sztuk diod 10A10 (10 A 1 kV) połączonych szeregowo w każdej gałęzi. Z uwagi na niedostępność i wysoki koszt kondensatorów na tak wysokie napięcie, nie zastosowano wygładzania napięcia anodowego. Do zasilania siatki drugiej obu lamp zastosowano transformator 230/400 V z prostownikiem w układzie Graetza wykorzystującym 8 diod 1N5408 połączonych po dwie szeregowo w każdej gałęzi. Napięcie siatki drugiej było wygładzone dwoma kondensatorami 100 μ F/400 V połączonymi szeregowo, z dołączonymi równolegle opornikami 100 k Ω 5 W dla wyrównania rozkładu napięcia. Moc regulowano poprzez zmianę napięcia sieciowego 230 V, zasilającego zasilacze: anodowy i siatki drugiej za pomocą autotransformatora laboratoryjnego. Schemat zasilacza ukazano na rysunku 4.4.

Prototypowanie układu generatora w.cz. zaczęto od wykonania symulacji w programie LTSpice. Uproszczony schemat oscylatora przedstawiono na



Rysunek 4.4. Schemat zasilacza anodowo-siatkowego.

rysunku 4.5. Do celów symulacji utworzono model lampy o charakterystyce odpowiadającej dwóm lampom GU-81 połączonym równolegle. Następnie na



Rysunek 4.5. Uproszczony schemat oscylatora w.cz.

podstawie wzorów przedstawionego w publikacji [153] obliczono parametry obwodu rezonansowego LC. Arbitralnie przyjęto dobroć obwodu rezonansowego około 100. Następnie, zgodnie z równaniem 4.1 :

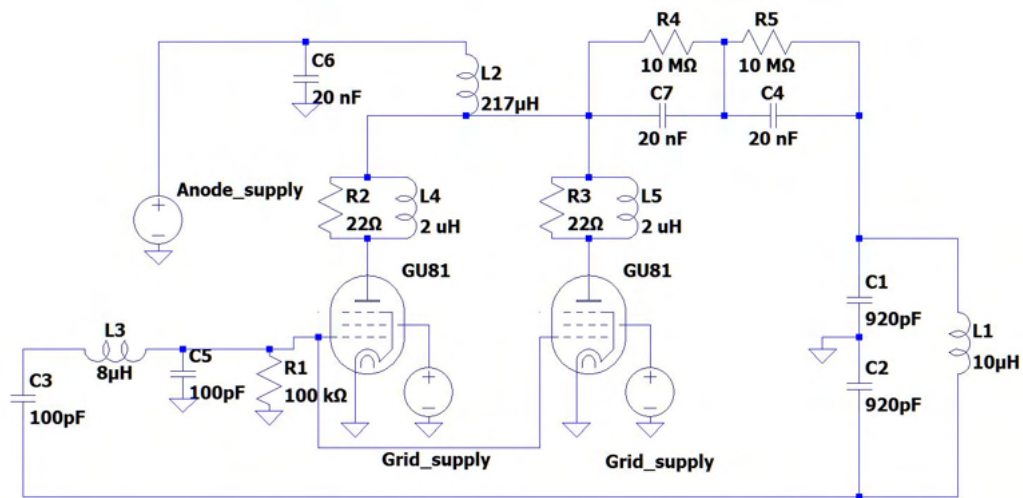
$$Q_L = \frac{V_a^2}{X \times P_{out}}, \quad (4.1)$$

gdzie V_a to napięcie anodowe w woltach, X to reaktancja kondensatora lub cewki w obwodzie rezonansowym wyrażona w omach, P_{out} to moc wyjściowa wyrażona w watach, obliczono, że dla wartości szczytowej napięcia anodowego wynoszącej 5 kV oraz 2 kW mocy wyjściowej, jest potrzebna impedancja X wynosząca 125 omów, aby uzyskać Q_L wynoszącą 100. Przyjęto

częstotliwość pracy około 3.5 MHz, co daje głębokość wnikania (wynikającą z efektu naskórkowego) rzędu kilkudziesięciu mikrometrów, a to z kolei spełnia wymagania procesu nagrzewania drobnych proszków. Jednocześnie lampy GU-81 zachowują przy tej częstotliwości jeszcze dobre parametry. Przy wyższych częstotliwościach, powyżej kilkunastu MHz, pasożytnicze pojemności i indukcyjności lamp zaczynają negatywnie wpływać na ich działanie. Zaokrąglając do typoszeregu wartości, jako kondensatory wybrano zespół czterech kondensatorów ceramicznych 470 pF, 15 kV o dopuszczalnej mocy biernej 40 kVA każdy. Są to specjalne kondensatory, pochodzące z wojskowego sprzętu łączności, przeznaczone do pracy w układach wielkiej częstotliwości przy dużych prądach oraz dużej mocy biernej, jak układy rezonansowe bądź dopasowujące impedancję. Połączone szeregowo-równolegle tworzą one zespół o pojemności 470 pF, z dopuszczalnym napięciem 30 kV oraz 160 kVA mocy biernej. Polaryzację siatki pierwszej zapewniono poprzez użycie kondensatora oddzielającego składową stałą o wartości 100 pF oraz rezystora upływowego, którego wartość dobrano na 100 k Ω . W rzeczywistym układzie zastosowano 20 szt. oporników 5.1 k Ω o mocy 5 W każdy, połączonych szeregowo.

Dławik anodowy wykonano jako cewkę powietrzną bez rdzenia, nawiniętą na rurę z laminatu szklano-epoksydowego o średnicy 50 mm, używając drutu nawojowego podwójnie emaliowanego o średnicy 0.4 mm. Dławik nawinięto w trzech sekcjach, oddzielonych przerwą o szerokości około 2 cm, aby uniknąć rezonansu własnego związanego z pojemnościami międzyzwojowymi. Sumaryczna indukcyjność wyniosła 230 μ H, co odpowiada impedancji przy 3.5 MHz wynoszącej około 5 k Ω . Brak występowania rezonansu własnego w zakresie 1-30 MHz potwierdzony został poprzez pomiar wektorowym analizatorem LiteVNA, który sprzężono z badanym dławikiem za pomocą pętli indukcyjnej. Jest to metoda pomiaru rezonansów własnych dławików szeroko stosowana przy budowie radioamatorskich wzmacniaczy nadawczych pracujących na lampach. Wymagania stawiane dławikowi anodowemu w piecu indukcyjnym i we wzmacniaczu w.cz. są bardzo zbliżone – w obu przypadkach rezonans własny dławika jest niedopuszczalny. Podczas pierwszych prób uruchomienia układu zauważono tendencję do wzbudzania się układu na pasożytniczym rezonansie z częstotliwością około 22 MHz. Jako środek zaradczy zastosowano filtr dolnoprzepustowy LC, składający się z kondensatora 100 pF i cewki 8 μ H, z częstotliwością odcięcia około 5.6 MHz. Filtr ten umieszczono w obwodzie siatki pierwszej. Dodano również tłumiki antyparazytowe w obwodzie anodowym, składające się z 10 zwojów drutu miedzianego 0.5 mm na oporniku drutowym 22 Ω 10 W, między anodą każdej z lamp a resztą obwodu anodowego.

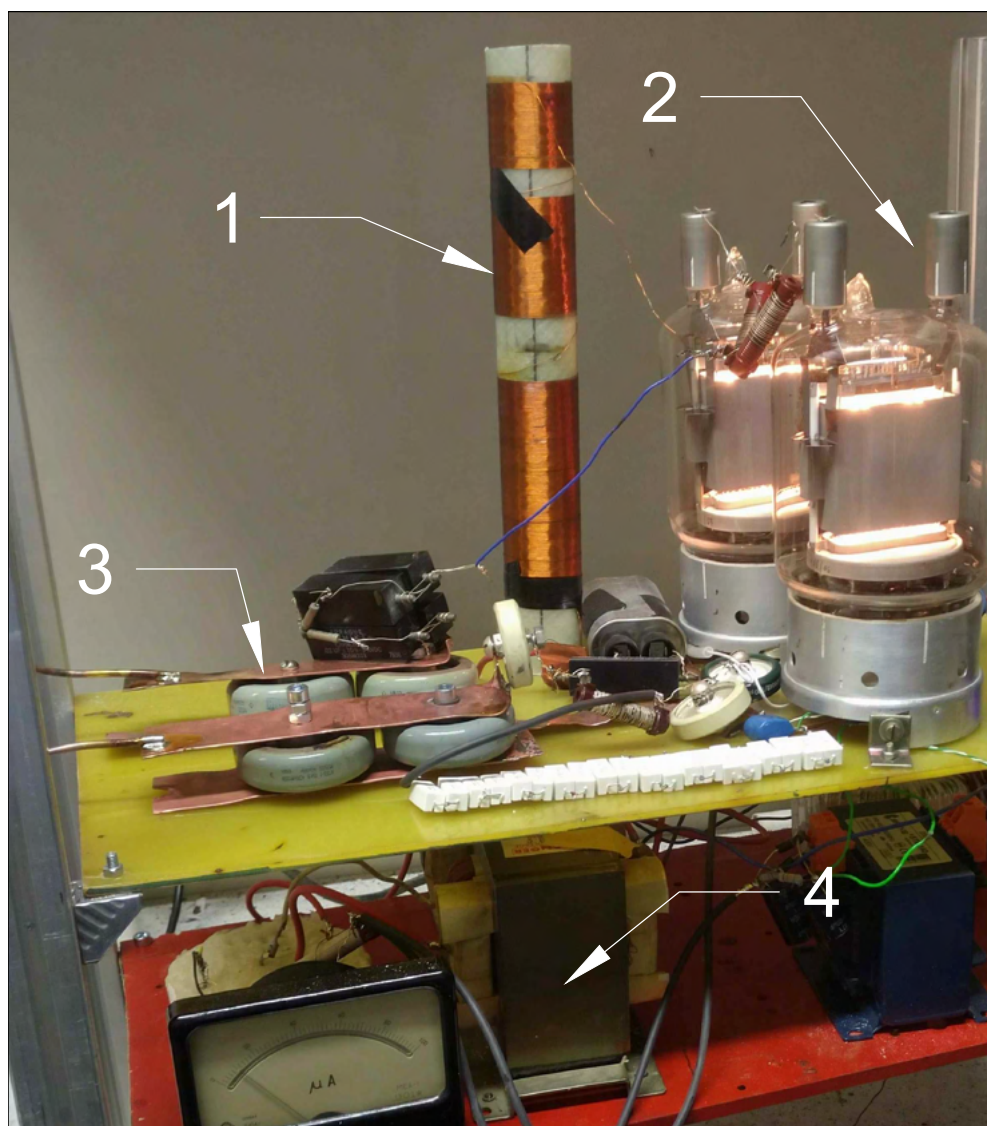
Modyfikacje te zapobiegły niepożądanym oscylacjom. Finalny schemat części w.cz. przedstawiono na rysunku 4.6, a konstrukcję układu na rysunku 4.7.



Rysunek 4.6. Dokładny schemat generatora w.cz. pieca indukcyjnego.

4.1.4. Zasilacz trójfazowy

Pierwsza wersja pieca indukcyjnego wykazała szereg niedostatków, głównie związanych z układem zasilacza. Jednofazowy zasilacz anodowy dostarczał wysokiego napięcia o dużym poziomie pulsacji, wygładzanie go wymagałoby kosztownych i trudnodostępnych kondensatorów na odpowiednio wysokie napięcie. Dodatkowo transformatory, mimo wymuszonego chłodzenia powietrzem za pomocą wentylatora, nagrzewały się do granic zadziałania bezpiecznika termicznego umieszczonego wewnątrz uzwojenia pierwotnego. Fakt, że jeden z końców uzwojenia wtórnego jest fabrycznie połączony z rdzeniem, utrudniał konstrukcję mechaniczną całości, ponieważ rdzeń transformatora znajduje się na wysokim potencjale względem ziemi. Aby rozwiązać niedogodności związane z zasilaczem anodowym, postanowiono zbudować zmodernizowaną jego wersję. W celu zmniejszenia pulsacji zastosowano układ trójfazowego zasilacza z prostownikiem pełnookresowym. Wykorzystano trzy identyczne transformatory (typu MD-101FTR-1), których uzwojenia (zarówno pierwotne, jak i wtórne) połączono w gwiazdę. Regulację napięcia wykonano poprzez regulację fazową napięcia podawanego z sieci na uzwojenie pierwotne, na stronie wtórnej podłączono prostownik pełnookresowy, składający się ze 120 szt. diod 10A10, po 20 szt. diod w każdej gałęzi. Nie zdecydowano się na zastosowanie prostownika sterowanego z uwagi na problemy z dostępnością elementów na dostatecznie wysokie napięcia. Drugim czynnikiem był fakt, iż transformatory

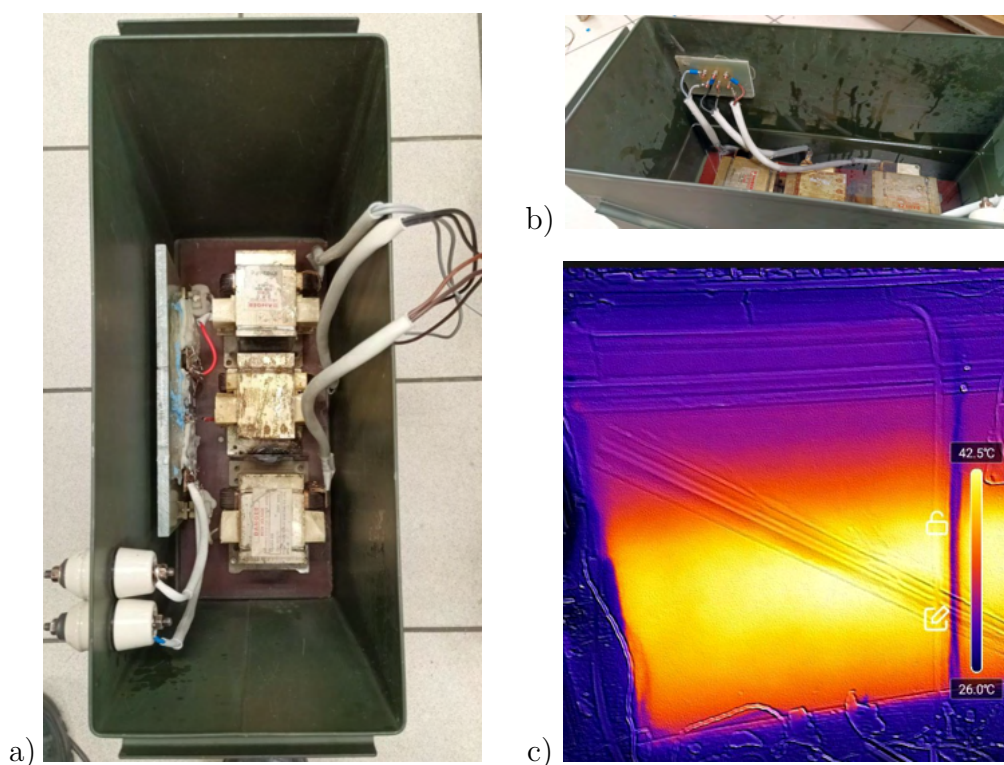


Rysunek 4.7. Prototyp układu. 1) – Dławik anodowy, 2) – pentody GU-81, 3) – kondensatory rezonansowe, 4) – transformator zasilacza napięcia anodowego.

tego typu pracują na granicy nasycenia rdzenia, a nawet przy niewielkim jego nasyceniu, co powoduje dużo większą moc strat niż przy typowych transformatorach przewidzianych do pracy ciągłej. Obniżenie wartości napięcia na

uzwojeniu pierwotnym zmniejsza nasycenie rdzenia, a zatem i zmniejsza nagrzewanie się całości względem pracy transformatora przy pełnym napięciu na uzwojeniu pierwotnym oraz napięciu wyjściowym ograniczonym prostownikiem sterowanym po stronie wtórnej.

Całość nowego zasilacza anodowego (transformatory i mostek prostowniczy) umieszczono dla poprawy chłodzenia, poprawy izolacji i ochrony przed kurzem w stalowej skrzynce, zalanej olejem parafinowym służącym za ciepły dielektryk. Jako obudowę wykorzystano skrzynkę stalową (o wymiarach 48x37x19 cm). W celu izolacji od obudowy transformatory umieszczono na podstawce z tekstolitu, a prostownik zmontowano przestrzennie i zalano żywicą elektroizolacyjną, tak aby od strony obudowy było jej co najmniej centymetr. Zalany blok prostownika przykręcono do podstawy transformatorów tak, aby po umieszczeniu w obudowie znajdował się na jej boku. Widok trójfazowego zasilacza anodowego przedstawiono na rysunku 4.8.



Rysunek 4.8. Zasilacz trójfazowy: a) – przed zalaniem olejem, b) – zalany olejem parafinowym, c) – termogram zasilacza WN po półtorej godzinie pracy na pełnej mocy.

Po zalaniu całości olejem wytworzono w skrzyni podciśnienie (około 50 mbar) w celu usunięcia pęcherzy powietrza uwięzionych w uzwojeniach transformatora. Następnie dolano oleju tak, aby osiągnął on poziom około 15 cm nad rdzeniami transformatorów. Zapewniło to wystarczającą objętość oleju, aby

mogła zachodzić naturalna konwekcja, poprawiająca chłodzenie transformatorów. Zwiększyła się też powierzchnia, którą ciepło jest oddawane do otoczenia. Masa oleju (około 10 kg) zapewnia też większą bezwładność termiczną niż mają same transformatory, co przy pracy przerywanej, jak w przypadku pieca, zapobiega ich przegrzewaniu się.

Przewody wejściowe (wyprowadzono na zewnątrz wszystkie końce uzwojeń pierwotnych) i wyjściowe (biegun dodatni i ujemny wysokiego napięcia) wyprowadzono poprzez przepusty izolacyjne. Po stronie niskonapięciowej przepust wykonano z płytki z laminatu szklano-epoksydowego, w którą wklejono miedziane śruby. Po stronie wysokonapięciowej użyto fabrycznych przepustów z porcelany elektrotechnicznej. Tak wykonany zasilacz anodowy okazał się dawać napięcie około 4.5 kV bez obciążenia, które spadało do około 4 kV przy obciążeniu 1 A. Długotrwałe (około 1.5 h) użytkowanie pieca przy pełnej mocy nie spowodowało nadmiernego wzrostu temperatury – temperatura stalowej obudowy zasilacza osiągnęła po takim czasie około 42 °C w najgorętszych miejscach (mierzone kamerą termowizyjną wbudowaną w telefon Ulefone Armor 25T), rozkład temperatury przedstawiono na rysunku 4.8 c. Biorąc pod uwagę, że uzwojenia transformatorów wykonane są w klasie odporności termicznej H, co odpowiada maksymalnej temperaturze pracy 180 °C, a temperatura zadziałania wbudowanego zabezpieczenia termicznego wynosi około 150 °C, to chłodzenie poprzez naturalną konwekcję w oleju jest w pełni wystarczające dla zapewnienia poprawnej pracy układu. Nie prowadzono dokładnego pomiaru temperatury uzwojeń z uwagi na występujący tam wysoki potencjał względem ziemi, co przy próbie jego dokonania grozi uszkodzeniem sprzętu i porażeniem.

4.1.5. Obwody zabezpieczeń

W celu zabezpieczenia przeciwpożarowego i przeciwporażeniowego postanowiono zastosować przekaźnik ziemnozwarciowy, reagujący na pojawienie się upływu prądu z obwodów wysokiego napięcia do ziemi. Przekaźnik ten wykonano na bazie mechanizmu z wyłącznika różnicowoprądowego – wykorzystano mechanizm elektromagnetycznie zwalnianego wyłącznika. Zmierzono, że rozłącza on styki przy przepływie prądu 3,5 mA, co jest wartością dopuszczalną zarówno z uwagi na zagrożenie pożarowe, jak i porażeniowe. Aby wyzwalacz reagował na prąd przemienny, dodano mostek prostowniczy; w celu zabezpieczenia wyzwalacza przed przepięciem przy metalicznym zwarcu wysokiego napięcia z ziemią dodano iskrownik gazowany na 350 V oraz opornik o wartości 10 kΩ, który zmniejsza prąd szczytowy do 35 mA. Układ taki umieszczono między biegunem ujemnym wysokiego napięcia, a przewodem ochronnym sieci

zasilającej. Tym sposobem zamykają się przez niego wszelkie doziemienia obwodów wysokiego napięcia. Przeprowadzono testy odporności przekaźnika ziemnozwarciowego na udary prądowe – rozładowano przez niego kondensator $2\ \mu F$ naładowany do napięcia 6 kV, co nie spowodowało uszkodzenia iskrownika gazowanego ani nie zmieniło prądu wyzwalań (co mogłoby zdarzyć się, gdyby obwód magnetyczny wyłącznika został trwale przemagnesowany).

Przeprowadzono również test w układzie rzeczywistym, spowodowano doziemienie przez opornik o wartości $1\ M\Omega$, co wywołało prąd upływu około 4 mA. Wywołał on wyzwolenie wyłącznika. Uznano, że zapewnia to wystarczającą ochronę przed wystąpieniem doziemień. Zastosowano również układy zabezpieczające same lampy przed przeciążeniem w obwodach siatkowych – siatki pierwszej i siatki drugiej. Obwód anodowy, z uwagi na dużą bezwładność termiczną anod lamp i dopuszczalne przeciążenie do 600 W mocy strat w anodzie dla każdej lampy przez 3 minuty, nie wymaga zabezpieczenia przed krótkotrwałymi przeciążeniami. Natomiast przy włączeniu pieca bez elementu odbierającego energię w.cz. (jak blok grzejny do tygli albo wsad) następuje wzrost prądu siatki pierwszej w lampach, co grozi przekroczeniem wartości dopuszczalnej i z uwagi na jej małą bezwładność termiczną – szybkim jej uszkodzeniem. Stąd też zastosowano analogiczny układ elektromagnetyczny wyzwalań wyłącznika, jak dla przekaźnika ziemnozwarciowego. Przez dobór odpowiedniego opornika uzyskano prąd wyzwalań 40 mA, co daje maksymalny prąd siatki pierwszej 20 mA dla każdej lampy, a co jest zgodne z dopuszczalnymi parametrami katalogowymi (maksymalny prąd katalogowy to 20 mA dla jednej lampy).

Wszystkie układy zabezpieczeń rozłączają zasilanie bloku zasilaczy: anodowego i zasilacza siatki drugiej. Dodatkowym zabezpieczeniem jest wyłącznik nadprądowy, którym jest typowy wyłącznik nadprądowy stosowany w instalacjach elektroenergetycznych o charakterystyce B i prądzie znamionowym 10 A, umieszczony w obwodzie zasilania zasilaczy: anodowego i siatki drugiej.

5. Wytwarzanie masywnych próbek stopów z rodziny Ni–Mn–In

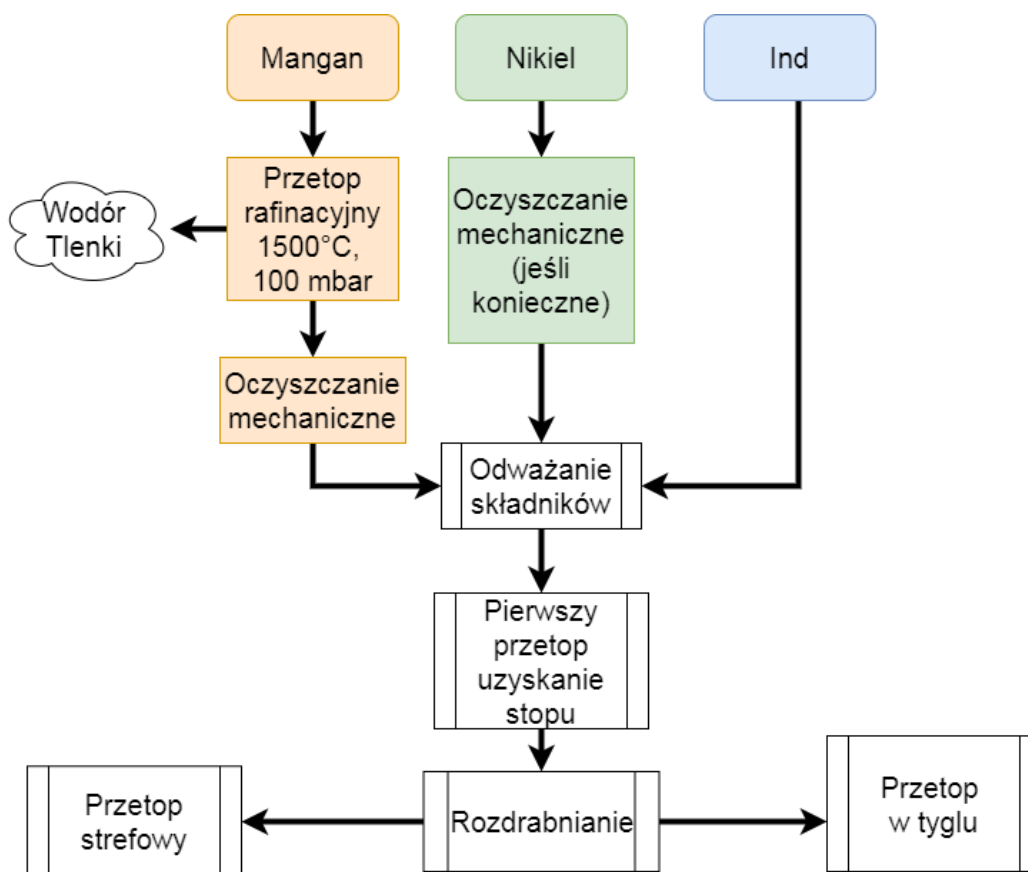
Literatura przedmiotu dotycząca wytwarzania i charakteryzacji stopów z rodziny Ni–Mn–In obejmuje liczne prace naukowe, w tym rozprawy doktorskie [39, 155, 156] oraz prace magisterskie [45]. Analizowane w nich materiały są zwykle wytwarzane przez autorów w skali laboratoryjnej (w niewielkich ilościach) [83, 88, 157–159], ponieważ stopy tego typu o pożądanych właściwościach nie są dostępne komercyjnie. Z tego względu zdecydowano się na samodzielne wytworzenie materiałów. Podczas doboru metod oraz narzędzi służących do przygotowania stopów bazowano zarówno na informacjach zawartych w literaturze, jak i na doświadczeniu zespołu badawczego [160] w realizacji podobnych zagadnień. Uznano, że opanowanie metodyki oraz zrozumienie jej wpływu na cechy strukturalne i funkcjonalne stopów pozwoli na uzyskanie materiałów odpowiednich do zastosowania w konstrukcji multikalorycznej pompy ciepła.

Proces wytwarzania stopów składał się z kilkunastu etapów, z których każdy miał kluczowe znaczenie. Bardzo ważnym aspektem okazało się oczyszczenie składników, a zwłaszcza manganu. Zanieczyszczenia znajdujące się w manganie i na jego powierzchni powodowały powstawanie porowatych próbek, co dyskwalifikowało je z udziału w dalszych badaniach, zwłaszcza pod kątem efektów mechanokalorycznych.

Również dobór właściwego profilu temperaturowo-czasowego podczas przetapiania próbek okazał się być bardzo istotny pod względem jednorodności stopów i zachowania ich składu chemicznego. Jako kryteria jakości przyjęto:

- jednorodność próbek (brak pęcherzy, spienienia, wtrąceń niemetalicznych oraz jam skurczowych wewnątrz próbki),
- straty masy podczas przetopu nieprzekraczające 0.5% (czyli 5‰),
- jednorodność składu potwierdzoną badaniami za pomocą mikroskopu elektronowego z przystawką EDS.

Schemat przyjętej procedury wytwarzania stopów Ni–Mn–In przedstawiono na rysunku 5.1. Zawiera ona kluczowe aspekty, które sukcesywnie omawiane są w kolejnych punktach tego rozdziału.



Rysunek 5.1. Schematyczny rysunek przedstawiający sekwencję czynności wykonanych w ramach przygotowania stopów Ni-Mn-In.

5.1. Dobór składu próbek

Bazując na przeglądzie i analizie literatury, skupiono się na rodzinie stopów $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$. W tym zakresie składów wykazują one zarówno prosty efekt magnetokaloryczny (drugiego rodzaju, w okolicy temperatury Curie austenitu), jak i odwrotny efekt magnetokaloryczny (pierwszego rodzaju, towarzyszący przemianie martenzytycznej, będącej przemianą magnetostrukturalną). Występowanie przemiany martenzytycznej determinuje również istnienie efektu elastokalorycznego. Materiały, których temperatury tych przemian są blisko siebie, a jednocześnie znajdują się w okolicy temperatury pokojowej, stają się kandydatami do budowy maszyny multikalorycznej, która może w przyszłości zastąpić istniejące systemy chłodnicze.

Jako docelowe próbki badawcze wybrano grupę próbek obejmującą pięć różnych składów. Składy i oznaczenia próbek zestawiono w tabeli 5.1. Jako kluczowe wybrano próbki o składzie oznaczonym In15. Pozostałe próbki, różniące się składem chemicznym, miały na celu weryfikację informacji zawartych w literaturze (niewielkie zmiany stosunku indu do manganu).

Tabela 5.1. Oznaczenia próbek stopów Ni–Mn–In wytworzonych w ramach niniejszej pracy.

Skład	Numer próbki	Nazwa
$Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$	21, 31, 41	In14
$Ni_{50}Mn_{35.5}In_{14.5}$	22, 32, 42	In14.5
$Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	23, 33, 43, 52, 53, 54, 55	In15
$Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	23, 34, 44	In15.5
$Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$	45, seria próbna 1-20	In16

5.2. Przygotowanie składników

Aby uzyskać powtarzalny skład i właściwości wytwarzanych stopów, zwrócono szczególną uwagę na jakość i czystość składników. Zakupiono metale (nikiel, mangan, ind, kobalt) o czystości co najmniej 99.95%. Jednakże jest to czystość podawana jako czystość względem zawartości innych metali, a nie na przykład tlenków czy innych produktów korozji. Z uwagi na odporność chemiczną wszystkie postaci indu były czyste i błyszczące metalicznie na powierzchni, więc uznano że materiał w takim stanie nie wymaga dalszej obróbki przed jego wykorzystaniem. Nikiel posiadano w dwóch postaciach: litego kawałka o rozmiarach około 50x50x15 mm oraz kul o średnicy w przedziale 3–8 mm. Blok niklu pocięto na paski, umyto stężonym kwasem solnym i wodą destylowaną, a następnie wysuszono w strumieniu argonu, aby usunąć tlenki powstałe podczas cięcia i nie dopuścić do powstania nowych. Kule niklu zaś poddano obróbce ścierniej, umieszczając je w młynie kulowym wraz z zawiesziną tlenku glinu w nafcie, obtoczono, a następnie umyto z nafty heksanem.

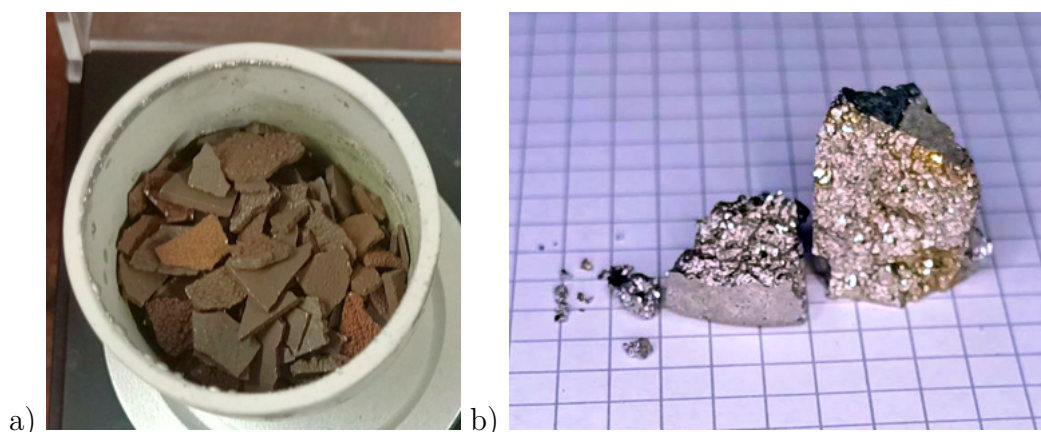
5.2.1. Oczyszczanie manganu

Mangan w stanie dostarczonym przez producenta miał formę płatków pokrytych warstwą tlenków – sprzedawany był pod nazwą „mangan pasywowany”. Wybrano taką postać z uwagi na większą czystość mierzoną względem zawartości innych metali niż w wersji niepasywowanej. Z uwagi na zawartość tlenków wymagał szczególnego przygotowania przed właściwą syntezą stopów. Znając sposób uzyskiwania manganu (proces elektrolityczny) podejrzewano, że może on zawierać uwieczony gaz – wodór, który mógł istotnie wpływać na porowatość próbek. Zastosowanie topników w rodzaju eutektyku $NaCl/KCl$ czy dwutlenku krzemu SiO_2 okazało się nieprzydatne, z uwagi na silne parowanie eutektyku $NaCl/KCl$, jak i zanieczyszczanie stopu krzemem w przypadku SiO_2 .

Najlepszym rozwiązaniem okazało się przetopienie manganu w tyglu, bez dodatków topnika, za to pod niskim ciśnieniem w celu usunięcia ewentualnych gazów uwieczonych w manganie. Proces przeprowadzono przy ciśnieniu około 100-120 mbar, przy czym do temperatury 700 °C, przy której pirometr zaczął podawać wiarygodne odczyty, utrzymywano próżnię około 10^{-2} mbar, w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń, wilgoci itp. Niskie ciśnienie wymusiło ograniczenie mocy pieca, gdyż przy mocy większej od około 30% w ampule następował zapłon plazmy. Po podniesieniu ciśnienia zwiększano moc pieca, do około połowy, i utrzymywano aż do całkowitego roztopienia manganu. Tuż po jego roztopieniu powierzchnia metalu zaczęła intensywnie pieniać się i burzyć, ampula pokrywała się czarnym, lustrzanym nalotem. Mangan nie może wrzeć przy takich parametrach (około 100 mbar bezwzględnego ciśnienia i temperatura około 1320 °C). Prawdopodobnie przyczyną pienienia się metalu była obecność jakiegoś gazu, najprawdopodobniej wodoru. Przemawia za tym również fakt, że zjawisko ustąpiło samoistnie po chwili (około 1 minuty). Obecności wodoru dowodzi także duża rozbieżność wskazań między elektronicznym próżniomierzem Piraniego, a mechanicznym manuwakuometrem. Próżniomierz Piraniego wskazał gwałtowny wzrost ciśnienia do końca skali (do ciśnienia atmosferycznego), a próżniomierz mechaniczny tego nie odnotował. Lekkie gazy jak wodór i hel mają dużo większą przewodność cieplną niż powietrze, więc pojawienie się takiego gazu powoduje, że próżniomierz Piraniego, mierzący przewodność cieplną ośrodka, zawyża wskazania. Występowanie helu w manganie jako zanieczyszczenia jest skrajnie mało prawdopodobne – nie wykorzystuje się go w procesie produkcji manganu; w naturze występuje on w ilościach większych niż śladowe jedynie w gazie ziemnym z niektórych złóż. Wodór natomiast powstaje w procesie elektrolitycznego uzyskiwania manganu z jego związków. W trakcie oczyszczania manganu zaobserwowano wytwarzanie się zielonkawego, bardzo kruchego i sypkiego szkliwa, które wypływało na jego powierzchnię. Przypuszczalnie były to pozostałości po procesie przereagowania tlenków z powierzchni metalu z materiałem tygla. Po ostygnięciu mangan można było łatwo wyjąć z tygla, a szkliwo usunąć mechanicznie. Fotografie manganu w takiej postaci, w jakiej dostarczył go producent, i przełomu manganu po oczyszczeniu przedstawiono na rysunkach 5.2.

5.3. Próbkki badawcze

W trakcie początkowego etapu procesu uruchamiania stanowiska do topienia wykonano serię kilkudziesięciu próbek wstępnych. W ten sposób dopa-



Rysunek 5.2. Widoki: a) – manganu pasywowanego w stanie dostarczenia, b) – manganu oczyszczonego poprzez przetop.

sowywano parametry obróbki i korygowano błędy w metodzie wytwarzania. Próbkę z tej serii nazwano próbką wstępną i wyniki dotyczące ich produkcji i badań nie będą bezpośrednio pokazywane i analizowane, chociaż ich wytworzenie i charakterystyka były żmudne i czasochłonne.

Po dopracowaniu parametrów wytopu próbek w serii próbnej ustanowiono następującą metodę wytopu stopów Ni–Mn–In:

- oczyszczenie manganu przez przetop czystego manganu bez dodatków w tyglu i jego odgazowanie;
- mechaniczne oczyszczanie wystudzonego manganu z tlenków na powierzchni;
- odważenie składników stopu na wadze analitycznej z dokładnością do 10 mg (masa próbki w zakresie 20–100 g, błąd nie przekracza 0.5 ‰);
- przetopienie składników w atmosferze ochronnej argonu w tyglu $\varnothing 40 \times 40$ mm pod ciśnieniem 0.5 bara ciśnienia bezwzględnego, w temperaturze $\sim 1050^\circ \text{C}$, aby zminimalizować parowanie składników, i utrzymanie takiej temperatury przez 10 minut;
- zwiększenie ciśnienia argonu do 1 bara ciśnienia bezwzględnego i ochłodzenie stopu do temperatury pokojowej;
- rozdrobnienie mechaniczne otrzymanego stopu;
- powtórny przetop – w tyglu $\varnothing 25 \times 40$ mm bądź w kwarcowej ampule – metodą przetopu strefowego.

Pomiary masy tygla ze składnikami oraz tygla z gotowym stopem w postaci krążka wykazały zmianę masy poniżej 50 mg, co oznacza, że taka procedura przetopu wprowadza straty poniżej 2.5 ‰ (zależnie od masy próbki, zmianę policzono dla najmniej korzystnego przypadku; przy typowych próbkach o masie około 50 g jest to poniżej 1.25‰), co jest znaczną poprawą w stosunku do przetopu łukowego. W literaturze często spotyka się konieczność dodawania

nawet kilku procent manganu [32, 44, 161], aby skorygować straty przy topieniu. W celu uzyskania kształtu próbek, który umożliwiałby pomiar właściwości mechanicznych, magnetycznych i multikalorycznych, wykorzystano dwie metody formowania stopu – zastyganie w tyglu oraz przetop strefowy.

5.3.1. Metoda formowania stopu bezpośrednio w tyglu

Po uzyskaniu stopu w tyglu $\varnothing 40 \times 40$ mm i jego ostygnięciu w postaci krążka, przedstawionego na rysunku 5.3, materiał poddano mechanicznemu rozdrabnianiu. Celem takiego działania było uzyskanie wysokiej jednorodności stopu. Aby nadać właściwy kształt próbce, wykonywano ponowny przetop w tyglu $\varnothing 25$ mm. Materiał nagrzewano w piecu indukcyjnym do 1100°C , aby całkowicie przeszedł w fazę ciekłą, przy ciśnieniu 0.5 bara ciśnienia bezwzględnego, aby ograniczyć tworzenie się pęcherzy gazowych. Po upłynięciu czasu metalu zwiększano ciśnienie do 1 bara ciśnienia bezwzględnego, aby „docisnąć” stop do dna tygla. Chłodzenie prowadzono przy ograniczonej mocy pieca do około 15% i wzbudniku przesuniętym powyżej tygla. Pozwoliło to na uzyskanie gradientu temperatury, tak aby najniższa temperatura w tyglu była blisko jego dna. Przy całkowitym wyłączeniu pieca najszybciej spada temperatura samego metalu w tyglu (oddaje on ciepło przez promieniowanie podczerwone i widzialne) i kierunek krzepnięcia jest niekorzystny – od powierzchni metalu do dna tygla. W połączeniu ze skurczem było to przyczyną tworzenia się jam skurczowych i pustych pęcherzy, które wykluczają takie próbki z dalszych badań.

Na rysunku 5.3 przedstawiono widok wlewka uzyskanego po pierwszym etapie (przetop ze składników) w tyglu $\varnothing 40 \times 40$ mm, próbki z jamą skurczową wewnątrz (przy całkowitym wyłączeniu pieca podczas drugiego przetopu), z jamą skurczową u góry i próbki pozbawionej jamy skurczowej.

W trakcie topienia próbek kontrolowano przebieg temperatury stopu za pomocą pirometru. Wykres zmian podczas wytwarzania dla próbki o składzie $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ przedstawiono na rysunku 5.4.

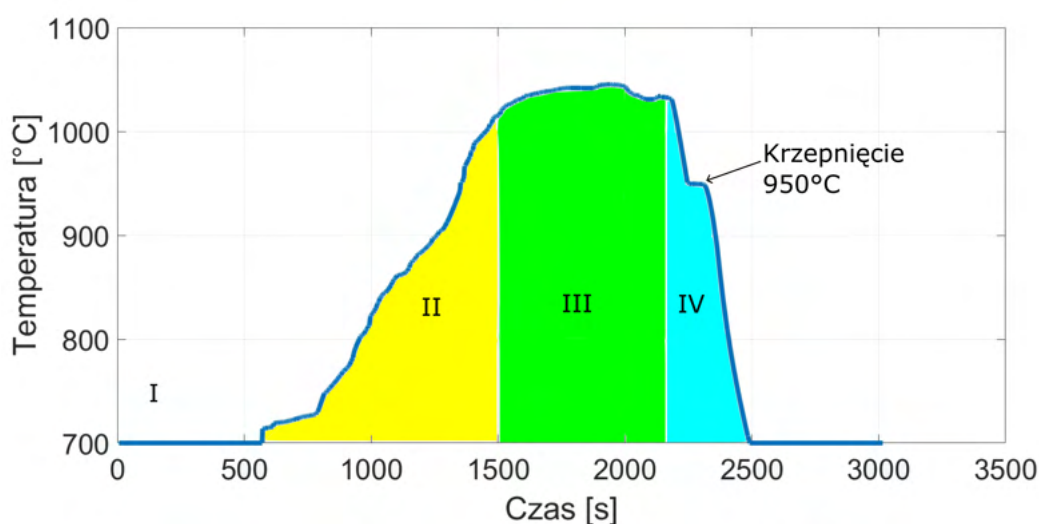
Na wykresie widoczne jest plateau temperatury, która osiągnęła około 1050°C oraz proces krzepnięcia metalu, zaczynający się około 2200 sekundy od początku pomiaru, przy temperaturze 950°C .

5.3.2. Metoda strefowego przetopu

Proces strefowego przetopu został wprowadzony w celu usunięcia pustek powstających na skutek skurczu materiału w trakcie stygnięcia. Pozwalało to przesunąć jamę usadową w górną część próbki, którą można było po procesie



Rysunek 5.3. a) – Próbki po pierwszym przetopieniu, b) – przekrój próbki z jamą skurczową w środku, c) – jama skurczowa na górze próbki, d) – przekrój próbki bez jamy skurczowej.

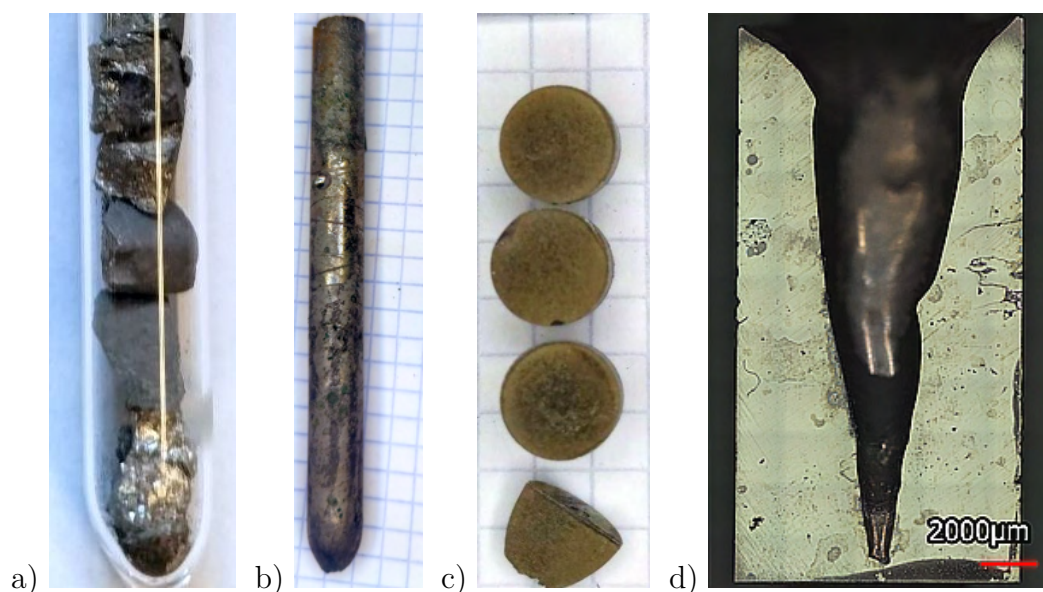


Rysunek 5.4. Zmiany temperatury w czasie wytwarzania próbki. Obszar I – temperatura poniżej progu pomiaru pirometru (700°C), II – nagrzewanie wsadu, III – stop w większości płynny, stały Ni i Mn rozpuszczają się w ciekłej fazie bogatej w In, zachodzi homogenizacja stopu, IV – ochładzanie stopu, widoczne plateau przy 950 °C podczas krystalizacji stopu.

odciąć. Proces prowadzono umieszczając wstępnie rozdrobniony mechanicznie wlewek z pierwszego przetopu stopu Ni–Mn–In w rurce ze szkła kwarcowego. Jeden z jej końców wcześniej został zaślepiony. Średnica rurki wynosiła 10 mm, co pozwalało uzyskać odpowiedni wymiar poprzeczny próbek do dalszych badań. Otrzymany pręt wymagał jedynie pocięcia na odcinki o odpowiedniej długości i odrzucenia skrajnych części.

Po umieszczeniu materiału wewnątrz rurki łączono ją z systemem próżniowym, usuwano z niej powietrze, trzykrotnie przepłukiwano argonem i przy ciśnieniu argonu około 0.5 bara ciśnienia bezwzględnego odtapiano rurkę od systemu. Następnie do tak utworzonej ampuley mocowano uchwyt, również wykonany z rurki kwarcowej. Tak przygotowany zestaw umieszczano we wzbudniku pieca indukcyjnego i podgrzewano do jego roztopienia i osiągnięcia lokalnie przez metal temperatury 1100 °C. Ampulę powoli przesuwano w dół z taką prędkością, aby front roztopionego metalu utrzymywał się w połowie wysokości wzbudnika. Rozdrobniony metal opadał grawitacyjnie sukcesywnie w dół. W trakcie procesu przesuwano miejsce bezpośredniego topienia w górę, a na dole rozpoczynał się proces zastygania metalu. Utrzymanie stałej prędkości przesuwania ampuley w dół pozwalało na otrzymywanie jednorodnych próbek.

Metoda ta umożliwiła uzyskanie próbek o kształcie walcowym dłuższych niż metoda przetopu w tyglu, a dzięki stosunkowo niskiej temperaturze (1100°C) reakcja Mn z SiO_2 praktycznie nie zachodziła, co potwierdziły badania składu metodą EDS. Przygotowanie materiału do topienia i uzyskanie próbki pokazano na rysunku 5.5.



Rysunek 5.5. a) – Ampuła do strefowego topienia załadowana rozdrobnionym stopem, b) – próbka po przetopie strefowym, c) – przekroje poprzeczne oraz d) – zgląd przekroju jamy skurczowej (górną próbkę).

5.3.3. Obróbka cieplna

Bazując na danych z literatury, próbki po wytworzeniu poddano obróbce cieplnej. Podstawową operacją było wyżarzanie przez 72 h w temperaturze

900 ° C, co miało na celu ujednolicenie składu chemicznego. Pod koniec wyżarzania stosowano dwa rodzaje operacji: przesycanie, polegające na gwałtownym chłodzeniu w wodzie destylowanej z lodem lub równowagowe ochłodzenie próbek w czasie około 20 h, polegające na chłodzeniu próbki wraz z piecem. Aby podczas wyżarzania nie zachodziły zmiany składu chemicznego, użyto atmosfery ochronnej – umieszczono próbki w kwarcowej ampule, odpompowano do uzyskania próżni około 5×10^{-3} mbar, napełniono argonem do ciśnienia atmosferycznego, jeszcze raz odpompowano, a na koniec napełniono argonem do ciśnienia bezwzględnego około 500 mbar. Podciśnienie w ampule jest wymagane ze względów technologicznych, aby możliwe było łatwe jej odtopienie od układu pompowego. Jednocześnie takie ciśnienie zabezpiecza przed parowaniem składników z powierzchni, co mogłoby mieć miejsce w wysokiej próżni.

Próbki oznaczono poprzez naniesienie numerów na ich powierzchnię pisakiem elektroiskrowym – trwałą metodą znakowania metalu, odporną na wysoką temperaturę. W celu dodatkowego zabezpieczenia stopów przed utlenianiem, w ampule umieszczono również kawałki wiórów cyrkonowych, służących jako geter, czyli substancja reagująca z gazami reaktywnymi i wiążąca je chemicznie. Geter aktywowano poprzez rozżarzenie w piecu indukcyjnym, co przedstawiono na rysunku 5.7. Widok ampuley gotowej do wyżarzania przedstawiono na rysunku 5.6.



Rysunek 5.6. Ampuła gotowa do wyżarzania.

Próbki wyżarzano w piecu mufowym w temperaturze 900°C. Dla bezpieczeństwa próbek piec rozgrzewano wstępnie przed umieszczeniem w nim ampuley, aby uniknąć możliwości roztopienia metalu pod wpływem wahań temperatury, które mogą towarzyszyć rozruchowi pieca. Temperaturę krzepnięcia próbek oszacowano na około 930–950 °C, co zostało ustalone na podstawie pomiarów pirometrem podczas ich przygotowywania.

Przesycanie okazało się jednak procesem niekorzystnym pod względem wytrzymałości mechanicznej uzyskanych próbek. Wytworzone naprężenia hartownicze powodowały dużą ich kruchość i niską wytrzymałość mechaniczną. Niektóre próbki pękały przy sile poniżej 1 kN, odpowiadającej naprężeniom

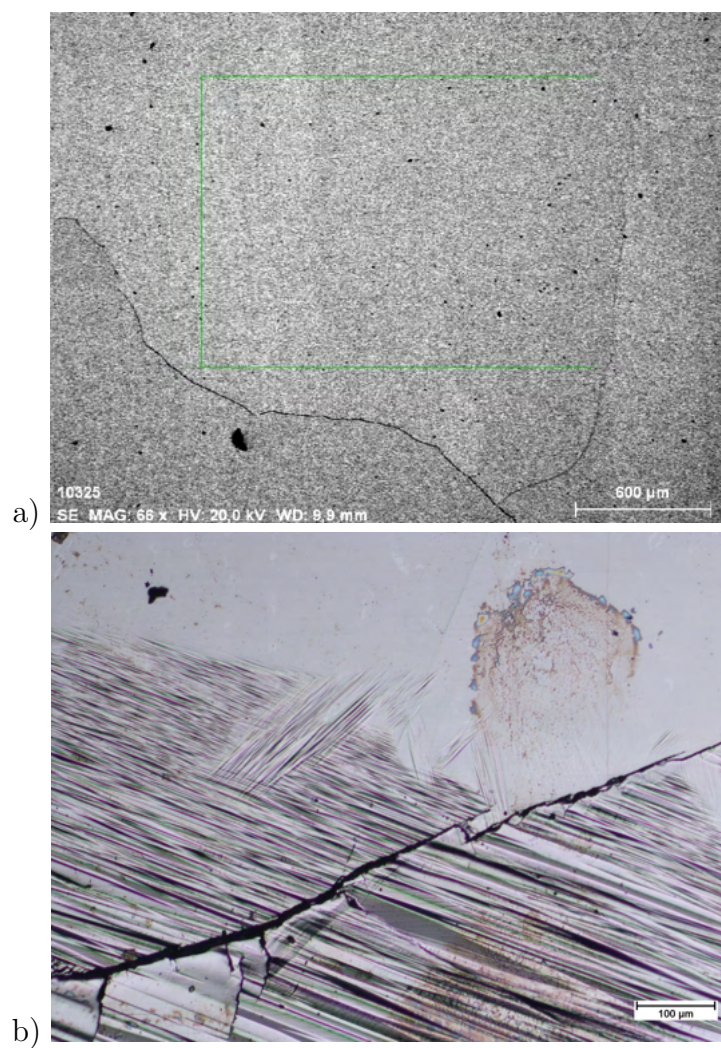


Rysunek 5.7. Rozgrzewanie getera w piecu indukcyjnym.

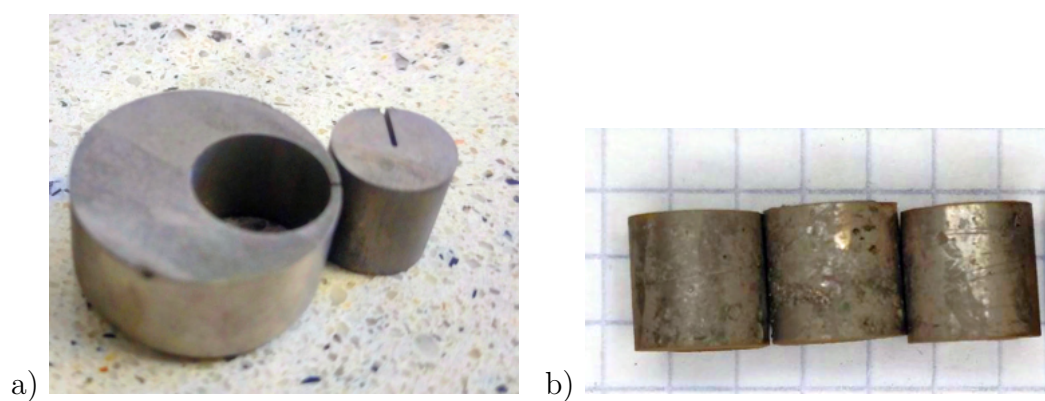
13 MPa, co czyni je zupełnie nieużytecznymi pod kątem zastosowania elastokalorycznego. Pęknięcia próbek wywołane gwałtownym chłodzeniem przedstawiono na rysunku [5.8](#).

5.3.4. Obróbka elektroerozyjna próbek

Precyzyjnie określony kształt próbek otrzymywano wykorzystując metodę obróbki elektroerozyjnej, czyli elektrodrażenia z wykorzystaniem drutu jako elektrody (ang. *Wire Electric Discharge Machining* – WEDM). Metoda ta, zastępując klasyczną obróbkę skrawaniem, umożliwiła wycinanie precyzyjnego kształtu próbek mimo znacznej kruchości stopów Ni–Mn–In. Zarówno próbki uzyskane poprzez odlewanie metalu w tyglu, jak i uzyskane przetopem strefowym uformowano w cylindry średnicy 10 mm i długości 10 mm. Przykładowe fotografie przedstawiono na rysunku [5.9](#).



Rysunek 5.8. Pęknięcia próbek po przesycaniu: a) – widok pod mikroskopem elektronowym, b) – widok pod mikroskopem optycznym, widoczna martenzytyczna struktura próbki.



Rysunek 5.9. Próbkę obróbkę metodą WEDM: a) – próbka wycięta z materiału wlewka w tyglu, b) – próbki wycięte z pręta uzyskanego przetopem strefowym.

6. Stanowiska badawcze i systemy pomiarowe

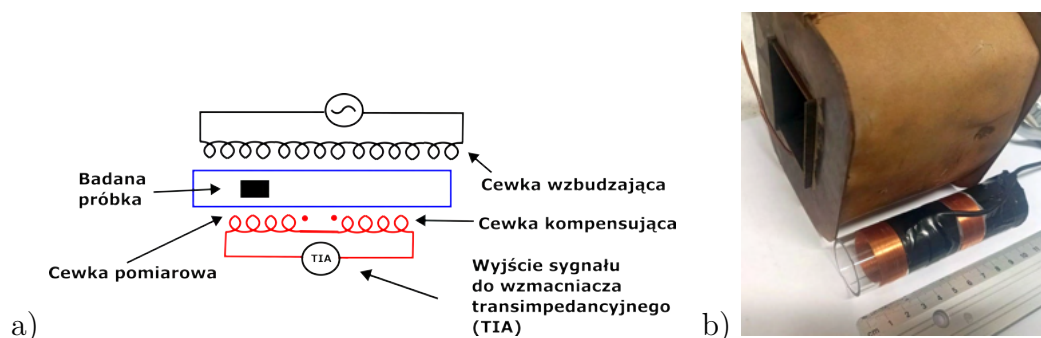
W tym rozdziale opisano aparaturę oraz stanowiska badawcze wykorzystywane do charakteryzacji wytworzonych materiałów. Ze względu na ich unikatowy charakter część z nich została zaprojektowana i zbudowana od podstaw. Opracowano nie tylko konstrukcję techniczną, ale również algorytmy obróbki danych.

6.1. System do pomiaru właściwości magnetycznych w funkcji temperatury

Efekt magnetokaloryczny w próbkach towarzyszy przemianom magnetycznym zachodzącym w materiale pod wpływem zmiany temperatury. Z tego względu kluczowym sposobem charakteryzacji uzyskanych próbek jest analiza, jak zmienia się ich magnetyzacja pod wpływem zmiany temperatury. Najpopularniejszą metodą pomiaru całokształtu właściwości magnetycznych próbek nowych materiałów jest wykorzystanie urządzenia typu PPMS, magnetometru z wibrującą próbką (VSM) lub podobnych urządzeń pomiarowych. Ze względu na brak łatwego dostępu do tego typu urządzeń, postanowiono zbudować własne stanowisko pomiarowe, które pozwoli na analizę zmiany przenikalności magnetycznej (a więc i magnetyzacji) wytworzonych próbek. W ten uproszczony, lecz szybki sposób szacowano wpływ zmian składu chemicznego na temperatury przemian magnetycznych stopów Ni–Mn–In. Na podstawie uzyskanych wyników korygowano proces wytwarzania stopów przed przeprowadzeniem dalszych badań.

Urządzenie do pomiaru zmian właściwości magnetycznych pod wpływem temperatury składa się z układu trzech cewek otaczających próbkę, systemu obróbki sygnału oraz systemu akwizycji danych. Schematyczną konstrukcję sondy przedstawiono na rysunku 6.2a, natomiast na rysunku 6.2b fotografię prototypu.

Sonda pomiarowa składa się z trzech cewek powietrznych. Pierwsza z nich, pełniąca funkcję cewki wzbudzającej, ma największą średnicę i zasilana jest sygnałem przemiennym o częstotliwości 20–100 Hz i regulowanej amplitudzie. Wewnątrz tej cewki znajdują się dwie szeregowo połączone cewki (pomiarowa i kompensująca) o jednakowej liczbie zwojów i średnicy, nawinięte w przeciwnym kierunku na szklanej rurce, a więc nieprzewodzącej i diamagnetycznej.

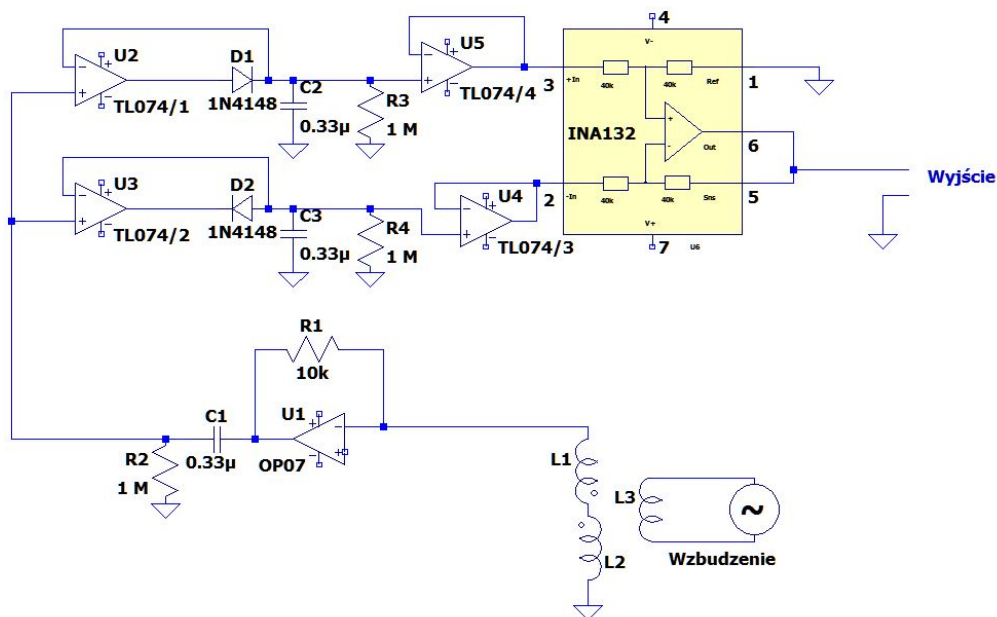


Rysunek 6.1. a) – Schemat sondy do pomiaru zmian przenikalności magnetycznej, b) – widok rzeczywistego prototypu tej sondy rozłożonej na części; w tle widoczna cewka wzbudzająca, na pierwszym planie – układ cewki pomiarowej i kompensującej.

Dzięki ich symetrycznej budowie i szeregowemu połączeniu obu cewek, po ich umieszczeniu wewnątrz cewki wzbudzającej, indukowane napięcia wzajemnie się znoszą. Wynika to z faktu, że ich wartości chwilowe są identyczne co do modułu, lecz mają przeciwny znak. Próbka danego materiału wprowadzona do cewki pomiarowej, zaburza rozkład linii pola magnetycznego tym silniej, im większa jest jej przenikalność magnetyczna. W ten sposób na końcach takiej sondy uzyskujemy napięcie, które jest proporcjonalne do przenikalności magnetycznej badanej próbki.

Należy mieć świadomość uproszczenia, polegającego na tym, że badana próbka nie tworzy dobrze zdefiniowanego obwodu magnetycznego. W związku z tym niemożliwy jest pomiar dokładnej wartości przenikalności magnetycznej materiału, a jedynie ocena jej zmian wraz ze zmianą temperatury. Jednak do wyznaczenia temperatury przemian magnetycznych w materiale wystarczająca jest znajomość charakteru zmian przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury (wzrostu, spadku, pozycji ekstremów). Opracowane stanowisko doskonale spełnia to zadanie. Sygnał z sondy z cewkami przesyłany jest do układu obróbki, składającego się ze wzmacniacza transimpedancyjnego, prostownika międzyszczytowego oraz wzmacniacza napięcia międzyszczytowego. Schemat ideowy przedstawiono na rysunku 6.2; dla zwiększenia czytelności pominięto linie zasilania. Wszystkie wzmacniacze zasilane są napięciem symetrycznym 15 V, uzyskanym ze scalonej, izolowanej galwanicznie przetwornicy 5 V na ± 15 V. Rozwiązanie to pozwoliło na zasilenie układu z portu USB komputera służącego do akwizycji danych z urządzenia TC-08. Zastosowanie izolacji galwanicznej pozwoliło na uniknięcie tworzenia pętli masy.

Wzmacniacz wejściowy wykonano jako wzmacniacz transimpedancyjny. Z uwagi na niską impedancję wyjściową układu cewek pomiarowych L1 i L2



Rysunek 6.2. Schemat układu do obróbki-kondycjonowania sygnału. Dla czytelności pominięto linie zasilania wzmacniaczy operacyjnych.

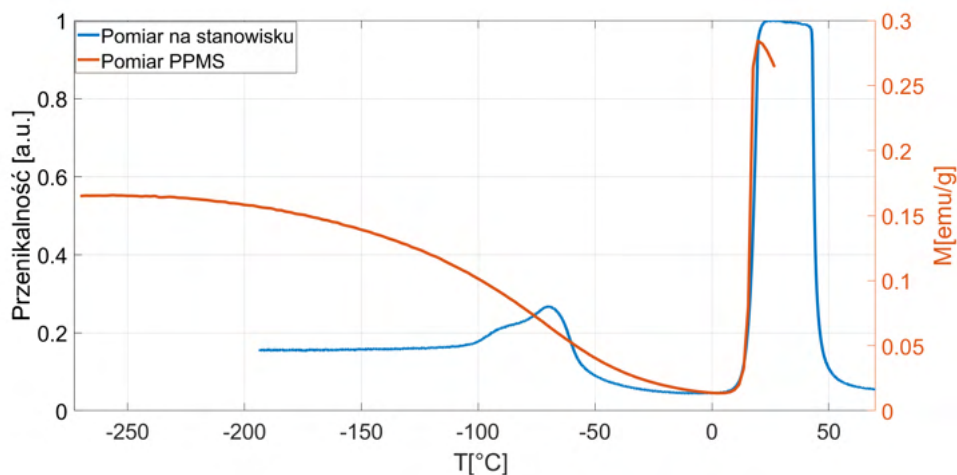
uznано, że będzie lepiej dopasowany impedancyjnie. Ponadto dzięki temu, że wejście stanowi wirtualne zwarcie (ma potencjał bardzo bliski potencjałowi masy), wpływ pojemności przewodów będzie w mniejszym stopniu zniekształcał sygnał niż przy typowym wzmacniaczu napięciowym. Jako wzmacniacz wykorzystano wzmacniacz operacyjny OP07 z uwagi na jego bardzo małe napięcie niezrównoważenia (ok. $85 \mu V$). Użyto częstotliwości pomiarowej wynoszącej kilkadziesiąt herców, ponieważ przy wyższych częstotliwościach zjawisko naskórkowości i prądów wirowych mogłoby zmieniać mierzoną przenikalność i wprowadzać przez to przekłamania pomiaru. Za wzmacniaczem wejściowym zbudowano filtr górnoprzepustowy na elementach C1 i R2, o częstotliwości odcięcia (-3 dB) równej około 0.5 Hz . Dzięki temu pomiary prowadzone w zakresie częstotliwości $20\text{--}100 \text{ Hz}$ znajdowały się w paśmie jego przenoszenia. Za filtrem umieszczono dwa prostowniki szczytowe, stanowiące układ znany jako „idealna dioda”, złożony ze zwykłej diody prostowniczej i wzmacniacza operacyjnego korygującego jej nieliniowość (wzmacniacze TL074/1 dla prostownika wartości dodatniej i TL074/2 dla wartości ujemnej). Jako wzmacniacze w tej części układu zastosowano wzmacniacz TL074, zawierający cztery wzmacniacze operacyjne z wejściem na tranzystorach FET. Zapewnia on wysoką impedancję wejściową, w przeciwieństwie do wcześniej użytego wzmacniacza OP07. Sygnał jest wygładzany na obwodach RC ($R3\text{--}C2$ i $R4\text{--}C3$ dla wartości dodatniej i ujemnej), o stałej czasowej około 0.33 s , co jest wartością spełniającą warunek,

aby stała czasowa była dużo większa niż okres sygnału. Pozwala to na uzyskanie ustalonej wartości napięcia szczytowego. Sygnały wygładzonej wartości szczytowej są buforowane wtórniki TL074/3 i TL074/4, aby wyeliminować wpływ stosunkowo niewielkiej impedancji wejściowej wzmacniacza różnicowego na napięcie na filtrach R4-C3 i R3-C2 wygładzających wartości szczytowe. Następnie sygnały trafiają na wejścia wzmacniacza różnicowego na układzie INA132, na którego wyjściu pojawia się sygnał będący różnicą napięć wejściowych. Pomiar wartości międzyszczytowej pozwolił na próbkowanie sygnału wyjściowego za pomocą systemu akwizycji danych TC-08, który pozwala na jednoczesną akwizycję danych z ośmiu kanałów, które można konfigurować jako wejścia dla różnych rodzajów termopar albo jako wejście napięciowe (z zewnętrzną przystawką – dzielnikiem napięcia). Maksymalna częstotliwość próbkowania wynosi 10 Hz, co jest zdecydowanie zbyt małą wartością, aby móc bezpośrednio próbować sygnał uzyskany ze wzmacniacza transimpedancyjnego. Z twierdzenia Shannona-Kotelnikowa wynika, że aby móc wiernie odwzorować sygnał analogowy (ciągły) sygnałem dyskretnym, częstotliwość jego próbkowania musi być co najmniej dwa razy większa niż największa składowa częstotliwości próbkowanego sygnału ciągłego. Wstępna obróbka i uzyskanie wartości międzyszczytowej pozwalają na akwizycję za pomocą jednego urządzenia (TC-08) danych sygnału o przenikalności i o temperaturze próbki (mierzonej termoparą typu T, czyli miedź-konstantan). Zmianę temperatury próbki w zakresie od $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ uzyskano najpierw schładzając ją w ciekłym azocie, a następnie podgrzewając promiennikiem podczerwieni.

6.1.1. Ocena poprawności pomiarów przenikalności magnetycznej

W celu potwierdzenia przydatności stanowiska do wyznaczenia temperatury przemiany magnetostrukturalnej próbkę stopu In15 (próbka nr 52) poddano badaniu z wykorzystaniem profesjonalnej aparatury do charakteryzacji właściwości fizycznych (Physical Properties Measurement System firmy Quantum Design). Na rysunku 6.3 przedstawiono porównanie wyników pomiaru magnetyzacji dla próbki nr 52 zmierzonej za pomocą PPMS oraz przenikalności magnetycznej zmierzonej za pomocą skonstruowanego stanowiska. Oba te urządzenia pokazały charakterystyki, które się ze sobą pokrywają na odcinku odpowiadającym przemianie magnetostrukturalnej. Urządzenie PPMS miało ograniczenie zakresu pomiarowego do 300 K ($27\text{ }^{\circ}\text{C}$), co uniemożliwiło porównanie pełnej charakterystyki magnetyzacji w całym zakresie temperatur przemian magnetycznych.

Zgodność charakterystyk w obszarze uskoku odpowiadającego przemianie



Rysunek 6.3. Pomiar magnetyzacji w emu/g (prawa oś rzędnych) i przenikalności magnetycznej (w jednostkach umownych, gdzie 1 to maksymalna przenikalność dla danej próbki, na lewej osi rzędnych) w funkcji temperatury. Pomiar na stanowisku był prowadzony dla próbki ogrzewanej w zerowym stałym polu magnetycznym, a na maszynie PPMS – dla chłodzonej w zerowym stałym polu magnetycznym.

magnetostrukturalnej wskazuje, że zaprojektowane i skonstruowane stanowisko jest zupełnie wystarczające do wyznaczania temperatur przemiany magnetostrukturalnej, zastępując trudnodostępny i drogi w eksploatacji (użycie ciekłego helu) system PPMS. Uzyskane dane, chociaż skromniejsze, są zupełnie wystarczające do wstępnej charakteryzacji materiału pod kątem zastosowań kalorycznych.

6.2. Stanowisko do pomiaru właściwości elastycznych i magnetokalorycznych

Podstawowym urządzeniem do badań związanych z charakteryzacją nowo uzyskanych materiałów kalorycznych jest system, który pozwoli zmierzyć właściwości badanego materiału w interesującym nas przedziale temperatury. Jedną z metod pomiaru takich właściwości jest adiabatyczny efekt kaloryczny (magneto- i elastokaloryczny) realizowany poprzez pomiar temperatury materiału, stymulowanego pulsującym bodźcem przy powoli zmieniającej się temperaturze otoczenia. Taki pomiar daje najbardziej przydatną informację pod względem osiągnięć materiału w układzie pompy ciepła. Prawidłowa realizacja eksperymentu wymaga spełnienia następujących warunków:

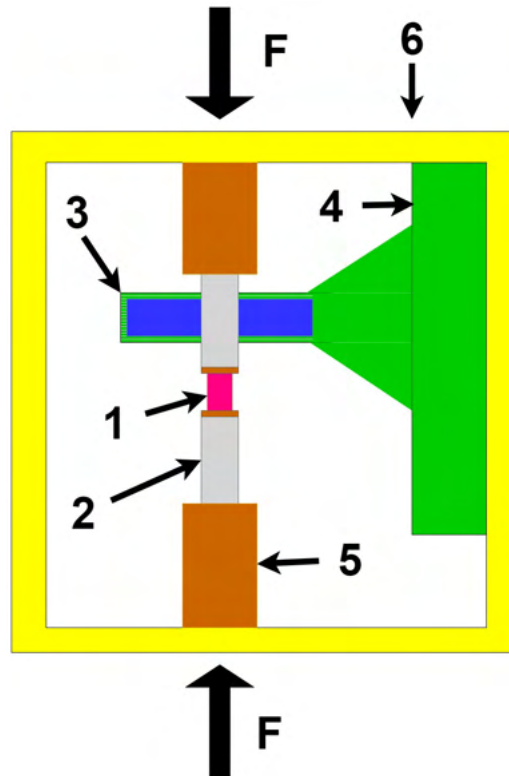
- temperatura próbki musi istnieć powoli zmieniana w zakresie, dla którego chcemy prowadzić pomiar (na tyle powoli, aby każdy cykl poddawania

- próbki działaniu bodźca był w przybliżeniu w warunkach stałej temperatury);
- temperatura próbki musi być precyzyjnie mierzona czujnikiem o możliwie małej bezwładności termicznej, aby móc zmierzyć zmianę temperatury, zanim dojdzie do wymiany ciepła z otoczeniem;
 - musi być możliwość szybkiego zmieniania poziomu bodźca, aby warunki zmiany temperatury materiału były możliwie adiabatyczne;
 - musi istnieć możliwość jednoczesnego lub przesuniętego w fazie oddziaływania zestawem bodźców, gdy interesuje nas efekt multikaloryczny.

6.2.1. Konstrukcja stanowiska

Biorąc pod uwagę powyższe wymagania postanowiono wykonać stanowisko, umożliwiające pomiar efektu magneto-, elasto- i multikalorycznego w badanych materiałach. Urządzenie skonstruowano jako przystawkę do maszyny wytrzymałościowej MTS810. Zapewnia ona możliwość precyzyjnego oddziaływania siłą bądź przemieszczeniem. System wyposażono w komorę termoizolacyjną, wewnątrz której zainstalowano układ regulacji temperatury, oparty na modułach Peltiera, umożliwiający utrzymanie i zadawanie przebiegów temperatury w zakresie od 10 °C do 60 °C. Spełnia to pierwszy warunek, czyli możliwość powolnej zmiany temperatury próbki w kontrolowany sposób. Sama próbka mocowana jest przez zaciśnięcie jej między dwoma uchwyty, wykonanymi jako walce ze stali 316L słabo przewodzącej ciepło (około $16.2 \frac{W}{m \times K}$), z tekstolitowymi nakładkami, stanowiącymi dodatkową termoizolację. Taki sposób mocowania zapewnia możliwie skuteczną izolację termiczną próbki, jednocześnie pozwalając na oddziaływanie na nią siłą ściskającą. Zaniechano prób pomiaru właściwości próbek poddanych rozciąganiu, z uwagi na duże problemy z ich umocowaniem i wysoką kruchością. Schematyczny widok układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 6.4.

Pomiar temperatury materiału był możliwy dzięki użyciu termopar typu K, które zgrzewano do powierzchni badanej próbki. Użycie cienkiej termopary (średnica około 100 μm) zamocowanej bezpośrednio do powierzchni próbki minimalizuje bezwładność pomiaru. Cienka termopara ma małą masę, a więc i małą pojemność cieplną, a metoda połączenia – zgrzanie – zapewnia bardzo dobrą przewodność termiczną między termoparą a badaną próbką. W celu akwizycji danych sygnał z termopary, sygnał o sile i przemieszczeniu oraz o temperaturze wewnątrz komory pomiarowej podłączono do układu akwizycji danych typu CP-42 firmy HBM. Jest to wielofunkcyjny układ pomiarowy, umożliwiający kondycjonowanie oraz akwizycję szerokiego wachlarza sygnałów

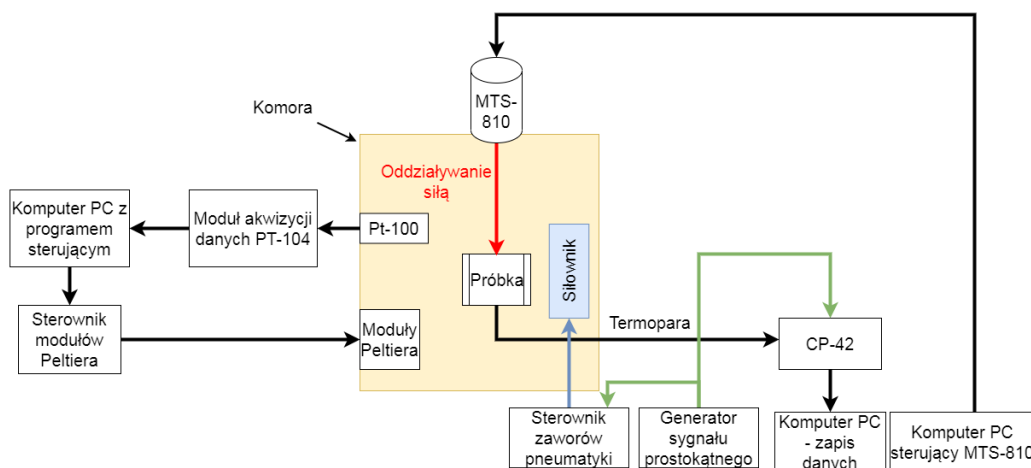


Rysunek 6.4. Schemat ideowy stanowiska do pomiaru efektów kalorycznych: 1) – badana próbka, wyposażona w termoparę, 2) – uchwyt trzymający próbkę wykonany ze stali 316L z tekstolitowymi nakładkami, 3) – macierz Halbacha, zapewniająca oddziaływanie pola magnetycznego, 4) – siłownik pneumatyczny, umożliwiający zmianę położenia macierzy Halbacha względem próbki, 5) – walce tekstolitowe, przekazujące siłę między szczękami maszyny a uchwytem próbki, 6) – obudowa komory wykonana z pianki polistyrenowej.

z różnych czujników. Umożliwia on próbkowanie z częstotliwością ponad 1kHz, co z zapasem wystarcza, aby wiernie odwzorować zmieniający się sygnał pomiarowy. Częstotliwość pracy układu demonstratora kalorycznego to około 1 Hz, co wynika z ograniczenia możliwości prędkości ruchu siłownika z macierzą Halbacha oraz czasu stabilizacji maszyny wytrzymałościowej po zmianie siły, które wynoszą około 100–150 ms.

6.2.2. Pomiar efektu magnetokalorycznego

Schemat blokowy działania układu do pomiaru adiabatycznych efektów kalorycznych w konfiguracji do pomiaru efektu magnetokalorycznego przedstawiono na rysunku 6.5. W lewej części schematu widoczna jest pętla automatyki regulacji temperatury wewnątrz komory, składająca się z czujnika Pt-100, modułu akwizycji PT-104, komputera z programem sterującym regulacją temperatury działającym w środowisku VEE, sterownika modułów Peltiera oraz



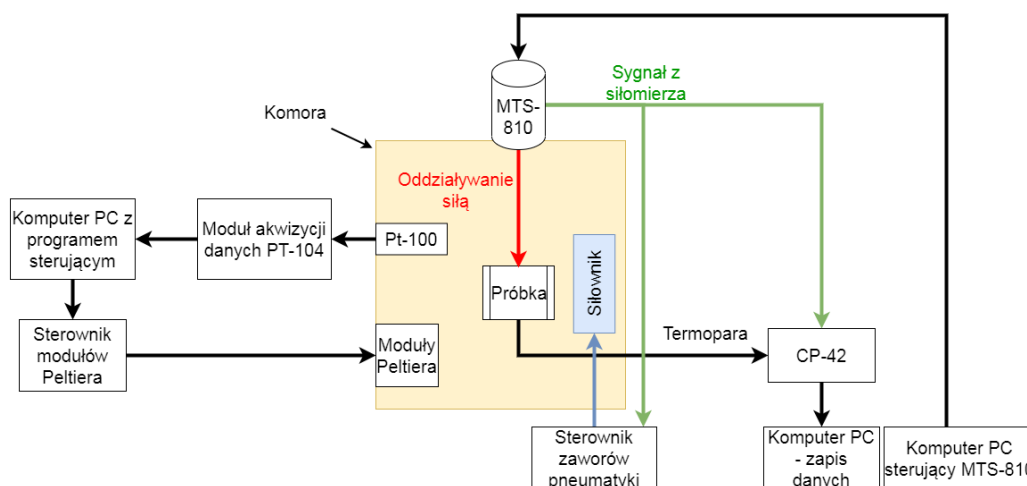
Rysunek 6.5. Schemat blokowy stanowiska badawczego do pomiaru efektu magnetokalorycznego.

samych modułów Peltiera chłodzonych cieczą. Program działa jako sterownik PID z nastawą, która może automatycznie zmieniać się w czasie w ustalonym zakresie. Sterownik zapewnia płynną regulację mocy i biegunowości zasilania modułów Peltiera, co umożliwia zarówno grzanie, jak i chłodzenie wnętrza komory pomiarowej. Moduły Peltiera są dodatkowo zabezpieczone termostatami bimetalicznymi, które przy przekroczeniu temperatury 70°C dają sygnał do wyłączenia zasilania. Ten fragment układu zapewnia powolne „skanowanie” temperatury w trakcie pomiaru. W prawej części rysunku przedstawiono system sterowania bodźcami oraz pomiaru efektu ich oddziaływania na próbkę. Komputer sterujący maszyną MTS-810 pozwala na regulację siły, jaką oddziałuje ona na próbkę. Do typowych pomiarów stosowano siłę około 100–150 N, która była wystarczająca, aby unieruchomić próbkę siłami tarcia, a jednocześnie wywołać w niej naprężenie około 1.25 MPa, pomijalnie małe z uwagi na efekty elastokaloryczne. Generator sygnału prostokątnego generuje przebieg o częstotliwości około 1 Hz, który jest podawany na sterownik siłownika pneumatycznego oraz do urządzenia do akwizycji danych CP-42. W takt tego sygnału sterowane są zawory elektromagnetyczne, które kierują sprężonym powietrzem, powodując ruch posuwisto-zwrotny siłownika, a w konsekwencji przesuwanie macierzy Halbacha otaczającej próbkę. Zmiana jej położenia powoduje oddziaływanie pola magnetycznego na próbkę (jeśli siłownik jest uniesiony do góry) bądź też oddalenie próbki od obszaru oddziaływania pola magnetycznego (jeśli siłownik jest przesunięty w dół). Doprowadzenie tego sygnału do systemu pomiarowego CP-42 pozwala na duże ułatwienie przy późniejszym przetwarzaniu danych, gdyż informuje o tym, kiedy próbka była poddana działaniu pola magnetycznego. Sygnał ten jest powtarzalny i czysty,

bez istotnych przepięć, skoków, zafalowań, co istotnie upraszcza algorytm wykrywania chwili zmiany położenia magnesów względem próbki.

6.2.3. Pomiar efektów: elasto- i multikalorycznego

Schemat blokowy działania układu do pomiaru adiabatycznych efektów kalorycznych w konfiguracji do pomiaru efektu elasto- i multikalorycznego przedstawiono na rysunku 6.6. W lewej części schematu widoczna jest pętla



Rysunek 6.6. Schemat blokowy stanowiska do pomiaru efektu elasto- i multikalorycznego.

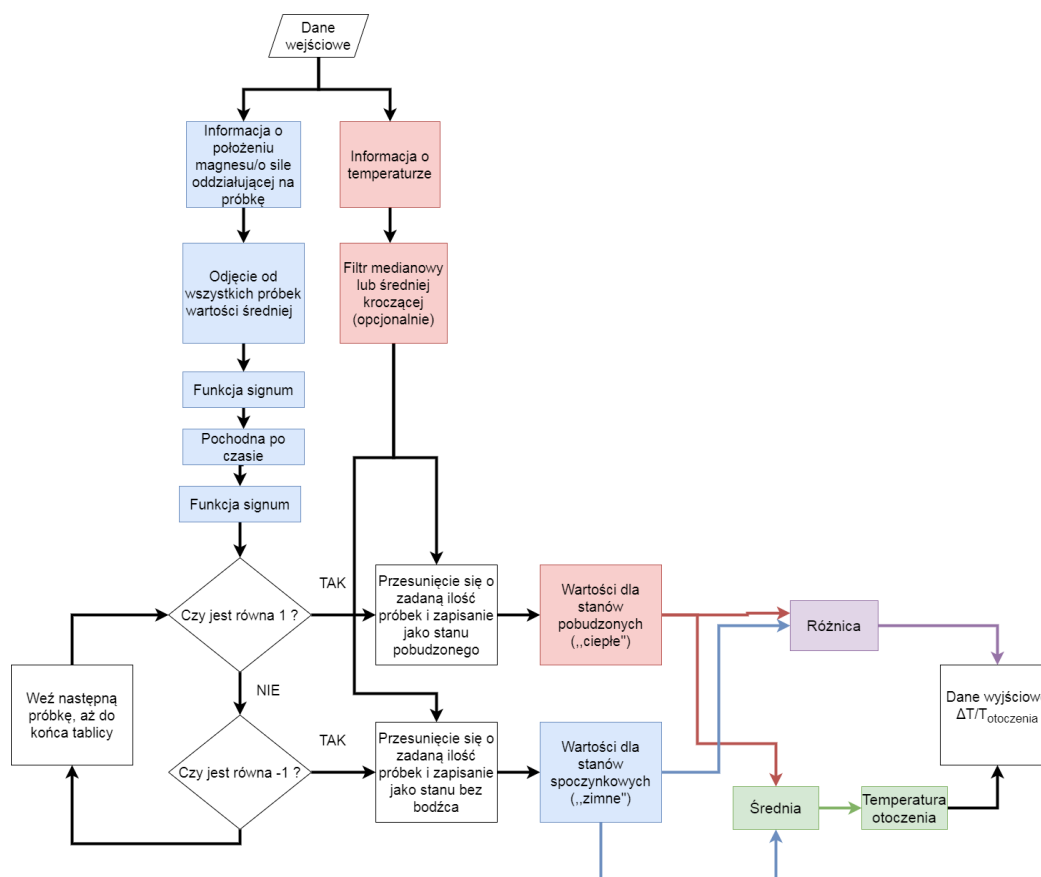
automatyki regulacji temperatury wewnątrz komory, która działa identycznie jak we wcześniejszej konfiguracji układu. Analogicznie ten fragment układu zapewnia powolną, stabilną zmianę temperatury w trakcie pomiaru. W prawej części rysunku przedstawiono system sterowania bodźcami oraz pomiaru efektu ich oddziaływania na próbkę. Komputer sterujący maszyną MTS-810 pozwala na regulację siły, jaką maszyna działa na próbkę. Możliwe jest ustawienie na nim polecenia oddziaływania cyklicznie zmieniającym się obciążeniem. Do pomiaru efektu elasto- i multikalorycznego wygenerowano przebieg prostokątny, również o częstotliwości około 1 Hz, który w stanie niskim osiągał siłę około 100–150 N, a w stanie wysokim – rzędu od kilku do kilkudziesięciu kN, dobraną tak, aby próbka nie została zniszczona mechanicznie. Unikano ustawiania zerowej siły w stanie niskim, aby maszyna nie odsuwała szczęk od badanej próbki. Sygnał o sile z wewnętrznego siłomierza MTS-810 wyprowadzono na zewnątrz i podłączono do systemu akwizycji danych oraz do sterownika elektrozaworów kontrolujących siłownik pneumatyczny poruszający macierz Halbacha. Zmiana położenia macierzy powoduje oddziaływanie pola magnetycznego na próbkę bądź też oddalenie próbki od obszaru oddziaływania

polu magnetycznego. Taka konfiguracja umożliwia bądź to pomiar efektu elastokalorycznego, przy zamkniętym dopływie sprężonego powietrza i opuszczonym magnecie, bądź też pomiar efektu multikalorycznego, przy zapewnieniu synchronicznego oddziaływania dwoma bodźcami – siłą i polem magnetycznym. Doprowadzenie sygnału o sile do systemu pomiarowego CP-42 pozwala na duże ułatwienie przy późniejszym przetwarzaniu danych. Informuje on o tym, kiedy próbka była poddana działaniu bodźców, jak też o wartości siły oddziaływania mechanicznego. Sygnał ten jest powtarzalny i czysty.

6.2.4. Przetwarzanie i analiza wyników pomiarów

Dane uzyskiwane z urządzenia CP-42 są rejestrowane w postaci tabeli. Kolejne kolumny zawierają czas, jaki upłynął od początku pomiaru, temperaturę, a także informację o sile z siłomierza MTS-810 lub o sygnale sterującym siłownikiem pneumatycznym. Aby wyznaczyć zależność efektu kalorycznego od zmian temperatury próbki, potrzebne jest użycie odpowiedniego algorytmu. Schemat blokowy działania programu do pomiaru adiabatycznych efektów kalorycznych przedstawiono na rysunku 6.7.

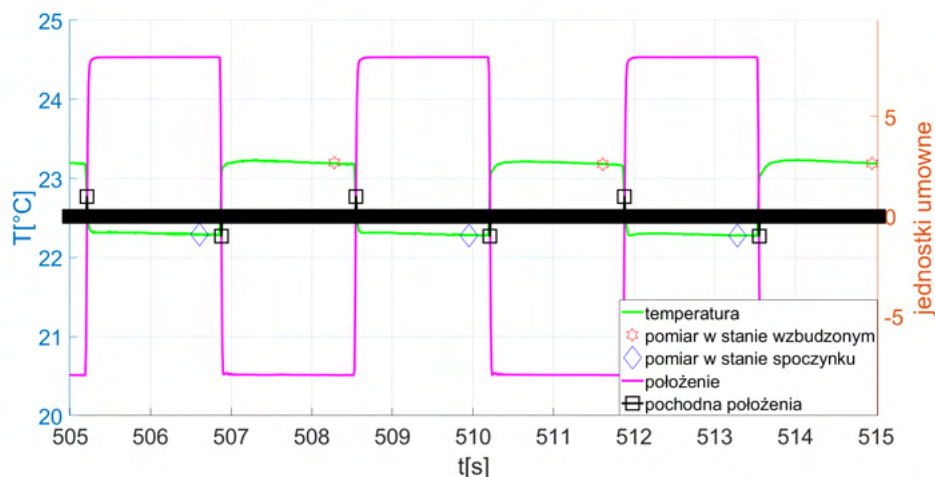
Głównym celem działania tego algorytmu jest wyliczenie charakterystyki zmian wielkości efektów kalorycznych w funkcji zmieniającej się temperatury otoczenia próbki. O ile przy przemianach nieadiabatycznych, w których cykl zmian oddziaływania bodźca na próbkę trwa odpowiednio długo i temperatura próbki osiąga temperaturę otoczenia, o tyle przy przemianie adiabatycznej próbka gwałtownie przechodzi między dwoma stanami – stymulowanym i nie-stymulowanym, nie osiągając temperatury otoczenia. Jako temperaturę otoczenia przyjęto średnią między stanem pobudzonym (pod działaniem bodźca), a stanem spoczynkowym. Tak więc algorytm najpierw normalizuje informację o oddziaływaniu bodźca, sprowadzając ją do przebiegu prostokątnego. Następnie, przy użyciu pochodnej dyskretnej (różnicy pomiędzy kolejnymi elementami tablicy danych) wykrywany jest moment, w którym następuje zmiana stanu bodźca. Ponieważ przy samej zmianie bodźca występują zakłócenia i stany nieustalone (jak chociażby zakłócenie wywołane indukcją elektromagnetyczną w termoparze przy pomiarze efektu magneto- i multikalorycznego), algorytm próbkuje temperaturę po pewnym czasie od przyłożenia bodźca. Wartość tego opóźnienia można łatwo ustawiać i dobrać takie opóźnienie, aby próbkowana była reprezentatywna informacja o temperaturze. Po wyznaczeniu wszystkich temperatur dla kolejnych cykli pracy urządzenia następuje wyliczenie różnicy między sąsiednimi stanami (pobudzonym i spoczynkowym), która daje nam parametr ΔT , czyli miarę uzyskanego adiabatycznego efektu kalorycznego,



Rysunek 6.7. Uproszczony schemat blokowy algorytmu przetwarzania danych pomiarowych.

oraz wyliczenie średniej między dwoma sąsiednimi stanami (pobudzonym i spoczynkowym), która odpowiada ekwiwalentnej temperaturze otoczenia próbki. W rzeczywistości algorytm zawiera dodatkowe funkcje filtrujące, służące do zapobiegania wykrywaniu fałszywych cykli pracy. Powstała też zmodyfikowana wersja algorytmu, zmniejszająca błąd wynikający z dużej prędkości zmian temperatury próbki. Modyfikacja ta stała się istotna przy próbie pomiaru efektów kalorycznych w szerszym zakresie temperatury niż może ustabilizować komora pomiarowa. W zmodyfikowanym algorytmie różnica mierzona jest nie między temperaturą dla kolejnych następujących po sobie stanów (pobudzonego i spoczynkowego), a między średnią dwóch sąsiednich stanów wzbudzonych i stanem spoczynkowym. W ten sposób aproksymowany jest przyrost temperatury poprzez napływ ciepła od otoczenia jako liniowy narost i minimalizowany wpływ zmian temperatury w czasie na wynik pomiaru. Na rysunku 6.8 przedstawiono przebieg wewnętrznych zmiennych algorytmu podczas analizy danych z pomiaru efektu magnetokalorycznego.

Na lewej osi rzędnych przedstawiono temperaturę próbki w stopniach



Rysunek 6.8. Wykres zmian wewnętrznych zmiennych: temperatury wybranych wartości pomiarowych w stanie wzbudzenia oraz spoczynku, położenia próbki względem magnesu oraz znormalizowanej pochodnej położenia próbki względem magnesu dla pomiaru magnetokalorycznego.

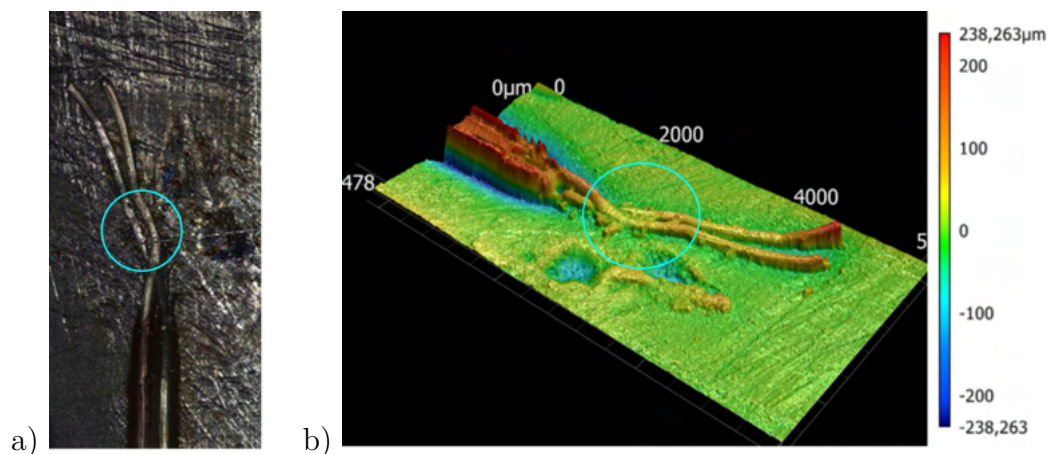
Celsjusa, na prawej – znormalizowany przebieg zmian położenia magnesu względem próbki oraz znormalizowaną pochodną tego wykresu. W ustalonej odległości od punktów, gdzie występuje zbocze przebiegu położenia (a więc pochodna osiąga niezerowe wartości), pobierane są próbki pomiarowe temperatury (zarówno w stanie wzbudzonym – poddanym działaniu pola magnetycznego, jak i w stanie spoczynkowym – bez oddziaływania pola magnetycznego).

W trakcie badań niektórych próbek pojawiła się potrzeba prowadzenia pomiarów parametrów kalorycznych w temperaturach wyższych bądź niższych niż zakres pracy komory (10 °C – 60 °C). Maksymalny zakres pomiarowy sięga od temperatury około -200 °C, co jest końcem zakresu pomiarowego używanych termopar i temperaturą wrzenia ciekłego azotu (-196 °C), do około 150 °C, co jest ograniczeniem wynikającym z odporności termicznej tekstolitu użytego jako podkładki pod próbkę. Do schłodzenia próbek i uzyskania niskich temperatur wykorzystywano ciekły azot, natomiast do podgrzewania – promiennik podczerwieni.

6.2.5. Pomiar porównawczego materiału magnetokalorycznego – gadolinu

W celu sprawdzenia poprawności pomiarów na wykonanym stanowisku postanowiono określić właściwości magnetokaloryczne wzorcowego materiału – gadolinu o czystości 99,99% (producent: Sigma-Aldrich) w formie polikrystalicznej. Próbkę w postaci walca o średnicy 10 mm i wysokości 10 mm

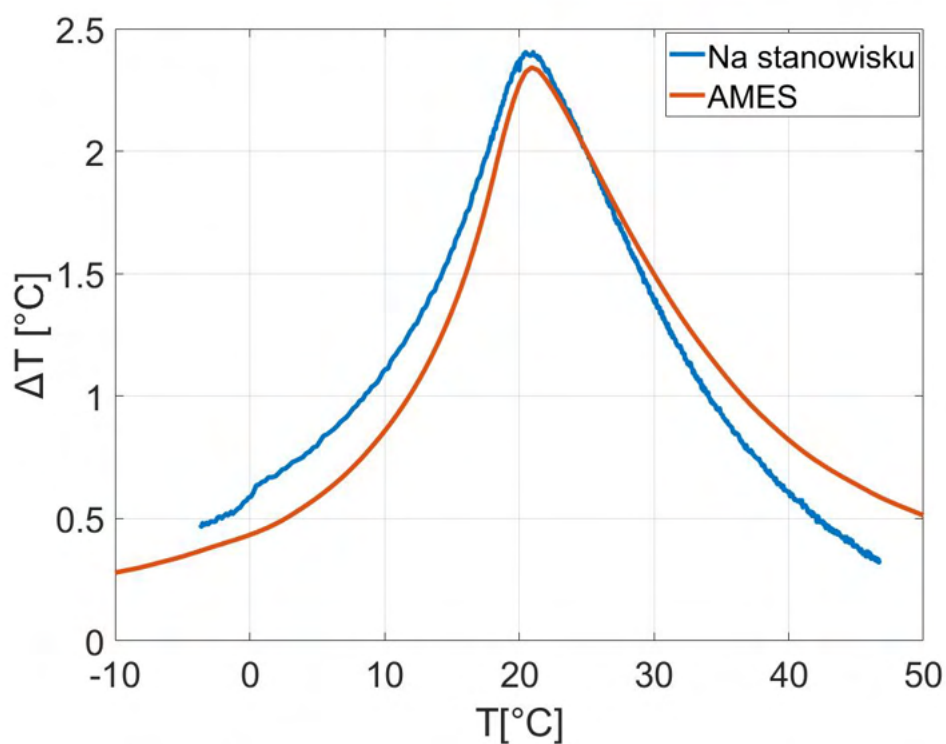
wyposażono w termoparę, zgrzaną za pomocą zgrzewarki kondensatorowej (100 mF) bezpośrednio z jej powierzchnią. Poprzez regulację napięcia naładowania kondensatora oraz czasu przepływu prądu ustalono parametry zapewniające najlepszą jakość spoiny, które wynosiły odpowiednio 14 V i 70 ms czasu przepływu prądu. Za pomocą mikroskopu Keyence VKX-3000 wykonano fotografię miejsca zgrzania termopary i poddano obserwacji profil tak wykonanej spoiny. Przedstawiono to na rysunku 6.9. Widoczne jest wtopienie się drutów termopary na około połowę ich średnicy w materiał próbki, co stanowi dobry kompromis między wytrzymałością mechaniczną tak wykonanego złącza a kontaktem termicznym. Dodatkowe złącza drutów termopary i materiału próbki nie mają wpływu na poprawność pomiaru temperatury. Powstają wtedy dwa złącza: pierwszy drut termopary–próbka i próbka–drugi drut termopary. Ponieważ próbka ma identyczny skład chemiczny w obu miejscach styku, efekty termoelektryczne złączy próbka–drut termopary kompensują się wzajemnie.



Rysunek 6.9. a) – Widok spoiny termopary pod mikroskopem, b) – skan profilu powierzchni spoiny termopary. Jasnoniebieską elipsoidą oznaczono miejsce wykonania spoiny.

Próbkę przed badaniem schłodzono do temperatury około -5°C , a następnie umieszczono na stanowisku i przeprowadzono eksperyment zgodnie z wyżej opisaną procedurą pomiaru właściwości magnetokalorycznych, w zakresie do 45°C . Rezultaty przedstawiono na rysunku 6.10. Uzyskane wartości maksimum efektu (wynoszące 19.3°C na osi odciętych i około 2.6°C na osi rzędnych) są zgodne z danymi literaturowymi dla tego materiału oraz indukcji pola magnetycznego (0.9 T). Na tej podstawie można stwierdzić, że stanowisko działa prawidłowo. Dane porównawcze pochodzą z Ames National Laboratory. Przy czym wyznaczono je dla zmiany indukcji pola magnetycznego o 0.9 T. Pewna niewielka, lecz zauważalna różnica w przebiegu charakterystyk wynika z faktu, że badanie wykonano dla monokryształu gadolinu na podstawie przeliczenia

z funkcji ciepła właściwego w zależności od temperatury i pola magnetycznego. Z kolei badania na stanowisku przeprowadzono dla próbki polikrystalicznej poprzez bezpośredni pomiar różnicy temperatur między stanem pobudzenia polem magnetycznym i stanem spoczynkowym (w polu bliskim ziemskiemu polu magnetycznemu).

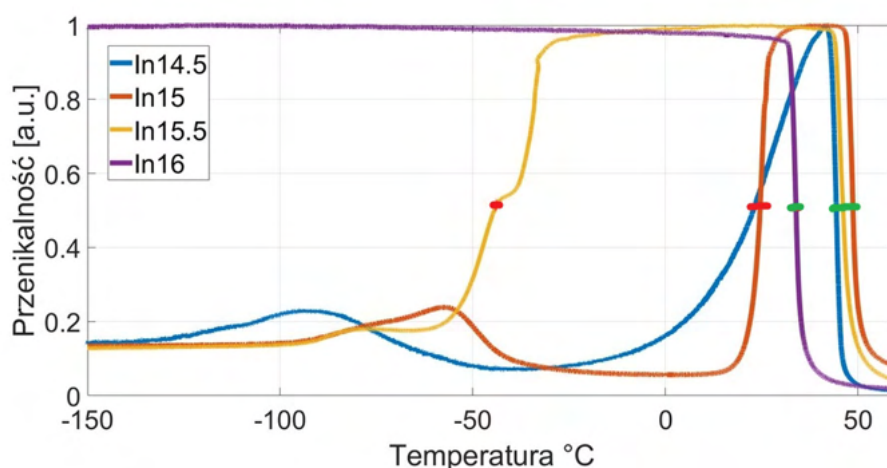


Rysunek 6.10. Wykres adiabatycznego efektu magnetokalorycznego dla próbki czystego gadolinu w zależności od temperatury; niebieską linią przedstawiono wyniki ze stanowiska, pomarańczową – wynik pomiaru uzyskany w laboratorium Ames National Laboratory.

7. Charakteryzacja mechanomagnetokaloryczna otrzymanych materiałów

7.1. Wpływ składu chemicznego na charakterystykę termomagnetyczną stopów Ni–Mn–In

Wytworzone wcześniej próbki o składach wymienionych w tabeli 5.1 poddano obróbce cieplnej – wyżarzaniu przez 72 h w temperaturze 900 °C, a następnie chłodzono razem z piecem (proces chłodzenia do temperatury pokojowej trwał około 20 h). Następnie wykonano pomiar charakterystyki zmian ich przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury, co przedstawiono na rysunku 7.1. Analizując wykres zauważono, że gwałtowny narost przenikal-



Rysunek 7.1. Zmiany przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury dla próbek o różnym składzie. Czerwonym kolorem zaznaczono punkty w połowie wysokości szczytów przenikalności dla narostu, zielonym – dla spadku przenikalności.

ności magnetycznej towarzyszący przemianie martenzytyczno-austenitycznej widoczny jest tylko dla próbek zawierających 15 i 15.5% indu. Badano również próbkę zawierającą 14% indu. Analizowana próbka w całym zakresie temperatur charakteryzuje się znacznie niższą przenikalnością magnetyczną niż pozostałe, oraz brakiem wyraźnych punktów zmiany tej właściwości. Z tego powodu została ona pominięta na wykresie. Pomiary wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości indu zmienia się położenie punktu Curie (temperatury, przy której przenikalność gwałtownie spada). Jeszcze wyraźniejsze przesunię-

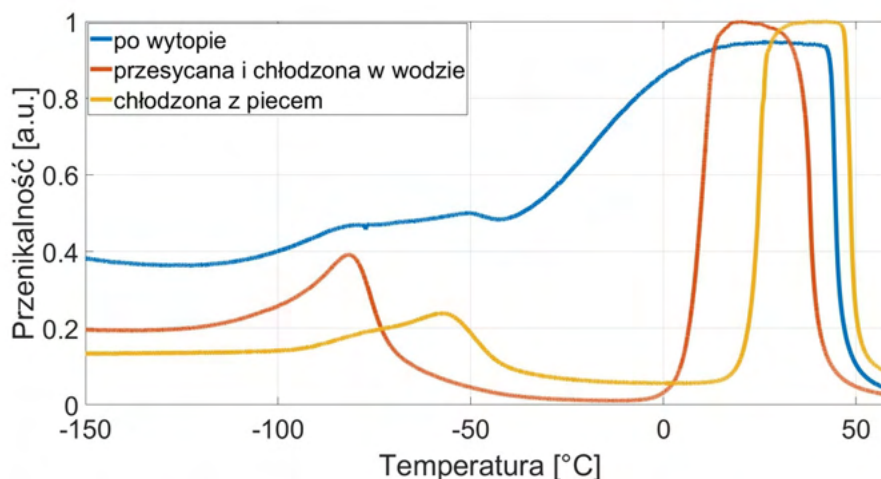
cie obserwuje się w przypadku z fazy paramagnetycznej w ferromagnetyczną. Temperatury przemian, wyznaczone w połowie wysokości wzrostu lub spadku charakterystyki, zestawiono w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Temperatury przemian dla wybranych składów.

Próbka	Przemiana magnetostrukturalna [$^{\circ}$ C]	Punkt Curie [$^{\circ}$ C]
In14.5	26.7	44.29
In15	25	48.61
In15.5	-46	46.00
In16	brak	33.82

Temperatury przemiany martenzytycznej próbek In14.5 i In15 są zbliżone, jednakże znacznie łagodniejszy narost dla próbki In14.5 pozwala przewidywać, że efekty magneto- i elastokaloryczny będą zachodziły w niej znacznie słabiej niż w próbce In15. Na tej podstawie do dalszych badań wybrano stop In15.

Następnie przygotowano trzy próbki In15 uzyskane z jednego wytopu, z których każdą poddano innej obróbce cieplnej. Pierwszą zbadano w stanie wyjściowym (po wytopie), drugą po przesyceniu, a trzecią po wyżarzeniu i chłodzeniu wraz z piecem. Wyniki przedstawiono na rysunku 7.2. Analiza



Rysunek 7.2. Zmiany przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury dla próbek In15 poddanych różnej obróbce cieplnej.

różnic pokazuje wyostrenie przebiegu przemian dla próbek poddanych wyżarzaniu. Z kolei temperatury przemian próbki chłodzonej gwałtownie (poddanej przesyceniu) są wyraźnie przesunięte w dół w stosunku do próbki poddanej

wolnemu chłodzeniu z piecem. Temperatury wyznaczone w połowie wysokości uskoków odpowiadających przemianom termomagnetycznym zestawiono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2. Temperatury przemian dla próbki In15.

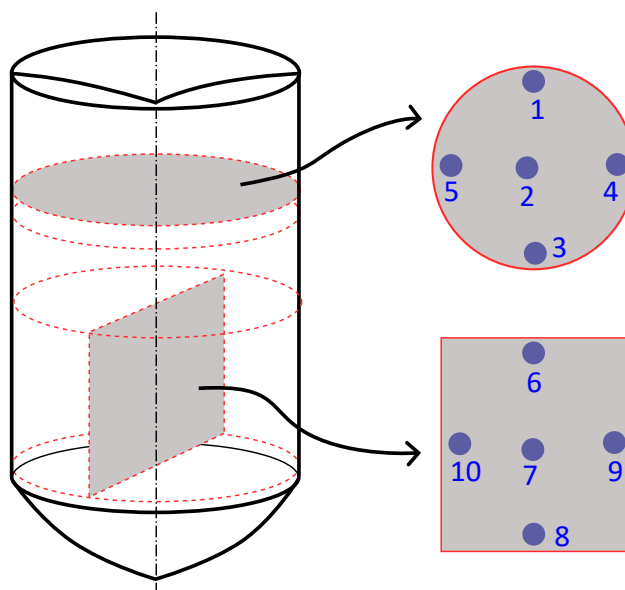
Typ obróbki	Przemiana	Punkt
	magnetostrukturalna [° C]	Curie [° C]
Po wytopie	-35.0	44.7
Przesycana	9.7	38.1
Chłodzona z piecem	24.5	48.7

Próbki poddane przesycaniu i gwałtownemu chłodzeniu wykazały się wysoką kruchością. Cecha ta praktycznie uniemożliwia obciążanie polem mechanicznym i wywołanie efektu elastokalorycznego. Na podstawie wyników powyższych eksperymentów wywnioskowano, że do dalszych badań efektów kalorycznych najbardziej odpowiedni będzie stop o składzie $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ poddany wyżarzaniu i powolnemu chłodzeniu wraz z piecem.

7.2. Pomiar składu próbek metodą EDS i obserwacje przemiany martenzytycznej

W celu zbadania homogeniczności stopu In15 przygotowano zglądy metalograficzne dwóch przekrojów: poprzecznego i wzdłużnego, które wycięto ze skrajnych obszarów próbki nr 52. Z całego pręta wycięto obszar tuż pod końcem jamy skurczowej (w celu wykonania przekroju poprzecznego), oraz obszar na samym końcu pręta, w miejscu przejścia w część cylindryczną, tuż nad wyoblonym zakończeniem (w celu wykonania przekroju podłużnego). Tak przygotowane zglądy poddano badaniom składu chemicznego metodą EDS, w skrajnych położeniach: na środkach krawędzi próbki i na jej geometrycznym środku, wykonując po pięć pomiarów dla każdej próbki. W przypadku przekroju poprzecznego w jego geometrycznym środku występowało zagłębienie – pozostałość jamy skurczowej. Dlatego też pomiar EDS w tym obszarze wykonano tuż przy krawędzi tego zagłębienia. Lokalizacje punktów pomiarowych przedstawiono na rysunku 7.3.

Przykładowy wynik badania składu próbki metodą EDS, uzyskany w punkcie 1 dla przekroju poprzecznego, przedstawiono w tabeli 7.3. Dla większej czytelności wyniki kolejnych pomiarów zebrano w zbiorczych zestawieniach, gdzie pozostawiono jedynie wartości stężenia w procentach atomowych i wielkość



Rysunek 7.3. Schematyczne przedstawienie lokalizacji punktów pomiarowych składu chemicznego metodą EDS – zgodnie z numeracją w tabeli 7.4 i 7.5.

błędu pomiarowego. W tabeli 7.4 zamieszczono dane dla przekroju poprzecznego, natomiast w tabeli 7.5 – dla podłużnego. Analizując wyniki, zauważono, że odchylenia standardowe nie przekraczają błędu pomiarowego samego urządzenia. Na tej podstawie można uznać, że próbka jest homogeniczna w stopniu, na jaki pozwala określić to czułość zastosowanego mikroskopu elektronowego i detektora EDS Zeiss EVO 25.

Tabela 7.3. Wyniki pomiaru metodą EDS dla punktu 1 przekroju poprzecznego.

Element	Series	unn. C	C norm.	Atom. C	Error
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Manganese	K-series	21.56	29.64	34.75	0.6
Nickel	K- series	34.95	48.05	50.73	1.0
Indium	L-series	16.23	22.32	14.52	0.5
	Total:	72.73	100.00	100.00	

Obraz próbki uzyskany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, przedstawiony na rysunku 7.4, ujawnia jednorodną strukturę oraz brak wtrąceń i wydzielen, odróżniających się od osnowy. Pozostałe fotografie na rysunku 7.4 przedstawiają mapy rozkładu pierwiastków wykonane metodą spektroskopii EDS. Widoczne jest na nich równomierne rozłożenie składników stopu. Stanowi to kolejne potwierdzenie wysokiej jednorodności materiału.

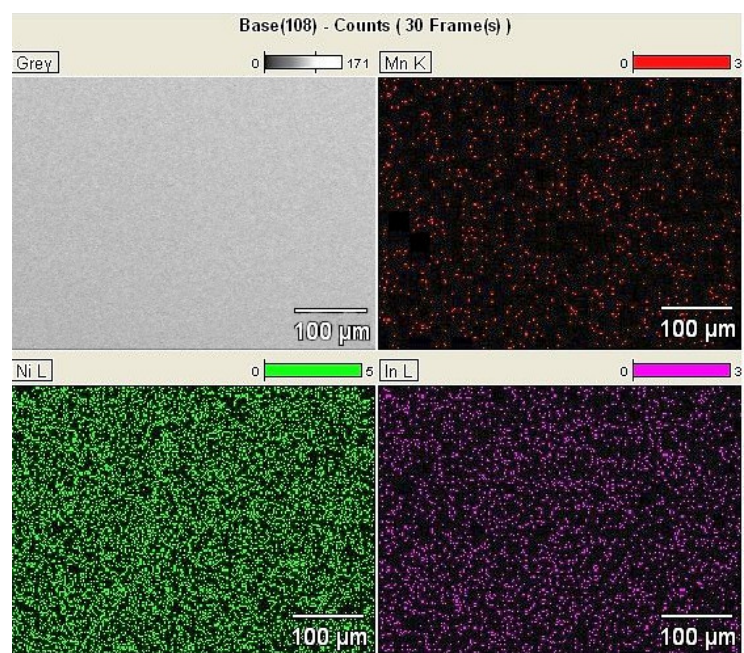
Tabela 7.4. Wyniki mikroanalizy metodą EDS dla wybranych punktów przekroju poprzecznego.

	Ni	Mn	In	Błąd		
Miejsce	[at.%]	[at.%]	[at.%]	Ni [at.%]	Mn [at.%]	In [at.%]
1	50.73	34.75	14.52	0.6	1	0.5
2	50.57	34.81	14.62	0.6	1	0.5
3	50.46	34.87	14.68	0.6	1	0.5
4	50.52	34.88	14.6	0.6	1	0.5
5	50.33	34.99	14.67	0.6	1	0.6
Średnia	50.52	34.86	14.62			
Odch. std.	0.120	0.073	0.052			

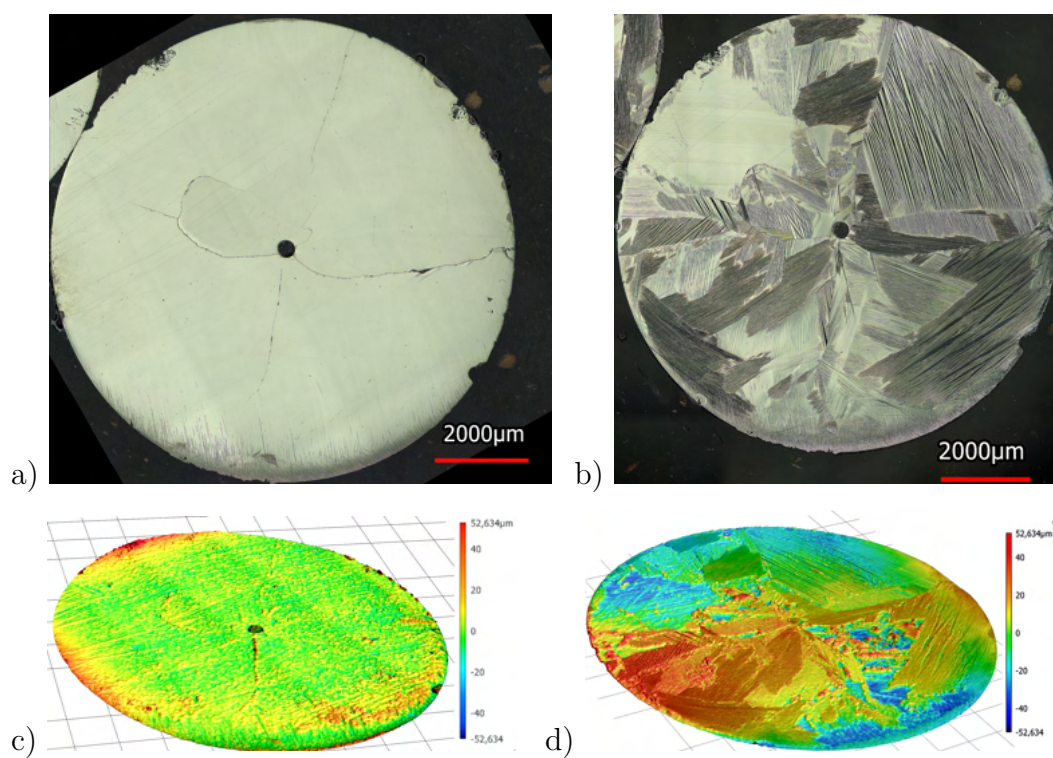
Tabela 7.5. Wyniki mikroanalizy metodą EDS dla wybranych punktów przekroju wzdłużnego.

	Ni	Mn	In	Błąd		
Miejsce	[at.%]	[at.%]	[at.%]	Ni [at.%]	Mn [at.%]	In [at.%]
6	50.51	35.05	14.44	0.6	1	0.5
7	50.64	34.63	14.72	0.6	1	0.5
8	50.5	34.66	14.85	0.6	1	0.5
9	50.35	34.79	11.86	0.6	1	0.5
10	50.69	34.64	14.67	0.6	1	0.6
Średnia	50.54	34.75	14.11			
odch. std.	0.109	0.150	1.03			

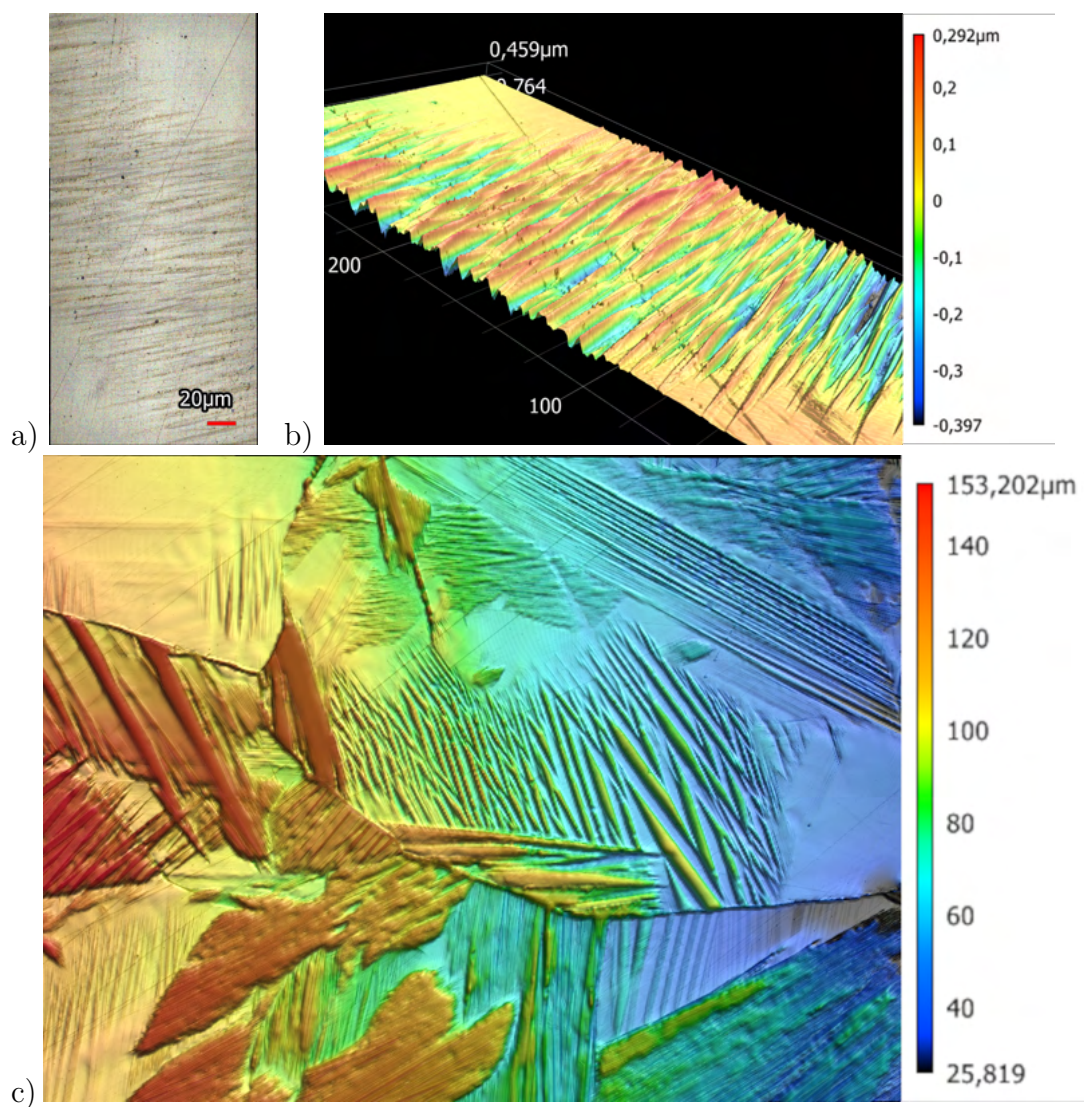
Przeprowadzono również obserwacje w świetle widzialnym próbek w dwóch temperaturach – poniżej i powyżej przemiany martenzytycznej. Pozwoliło to bezpośrednio zaobserwować przemianę martenzytyczną. Towarzyszy jej odkształcanie się powierzchni próbki i pojawienie się dobrze widocznych (nawet gołym okiem) igieł martenzytu. Wykorzystując możliwości mikroskopu Keyence VKX-3000, wykonano skany profilu powierzchni próbki (stosując tryb laserowej mikroskopii konfokalnej). Porównanie przekroju poprzecznego w temperaturze pokojowej (około 25° C w trakcie prowadzenia pomiaru) oraz w obniżonej temperaturze (około 0° C) w fazie martenzytycznej przedstawiono na rysunku 7.5. Rezultaty dla przekroju podłużnego przedstawiono na rysunku 7.6.



Rysunek 7.4. Ocena jednorodności chemicznej metodą mapowania EDS.



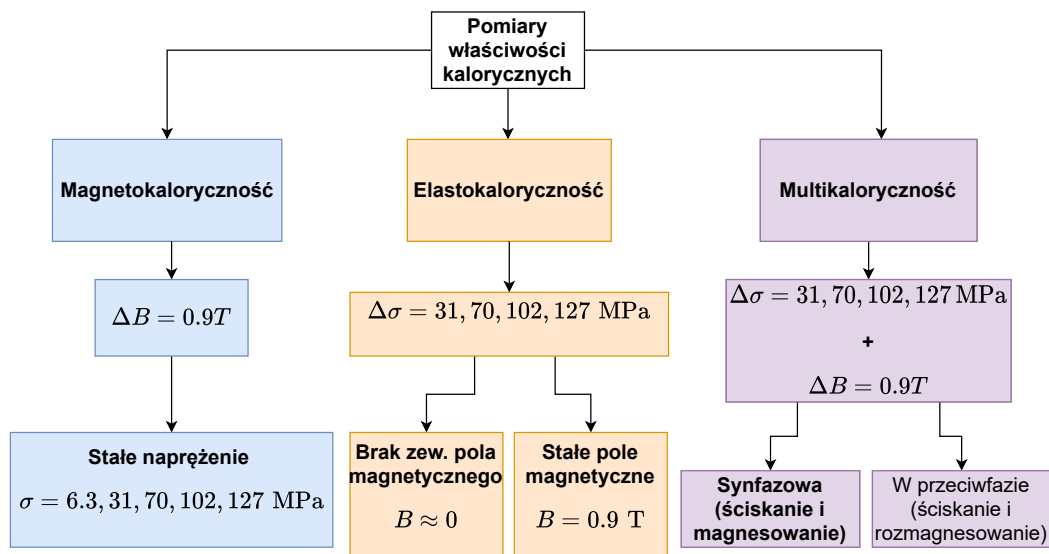
Rysunek 7.5. Zgłady przekroju poprzecznego próbek: a) – w stanie austenitycznym, b) – w stanie martenzytycznym oraz profile: c) – w stanie austenitycznym, d) – w stanie martenzytycznym.



Rysunek 7.6. Pomiary dla przekroju podłużnego: a) – widok struktury – początek przemiany martenzytycznej, b) – wizualizacja profilu powierzchni dla początku przemiany, c) – widok struktury martenzytycznej dla końca przemiany z nałożoną mapą wysokości powierzchni.

7.3. Pomiary właściwości kalorycznych stopu In15

Aby uzyskać możliwie pełny obraz właściwości kalorycznych stopu, zmierzono adiabatyczne efekty kaloryczne dla wielu możliwych kombinacji oddziaływań mechanicznych i magnetycznych. Z uwagi na najwyższy potencjał zastosowania w układach chłodniczych, przebadano właściwości elastokaloryczne i magnetokaloryczne. Plan eksperymentów związanych z badaniami efektów kalorycznych przedstawiono na rysunku 7.7. Z kolei w tabeli 7.6 zamieszczono



Rysunek 7.7. Plan badań właściwości kalorycznych materiałów $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$.

sposób, w jaki oznaczono wyniki poszczególnych badań. Pozwala to na szybką identyfikację rodzaju przeprowadzonego badania, a szczególnie parametrów pól które oddziaływały na materiał w danym eksperymencie.

Tabela 7.6. Schematy oznaczenia typu badania. Symbole: B – stała wartość pola magnetycznego, S – stała wartość naprężenia, DB – zmiana wartości pola magnetycznego, DS – zmiana wartości naprężenia.

Lp	Typ badania	Oznaczenie	x	y
1	Magnetokaloryczność	MC-DBx-Sy	09 $\Rightarrow$ 0.9 T	6-127 MPa
2	Elastokaloryczność	EC-Bx-Dy	09 $\Rightarrow$ 0.9 T 0 $\Rightarrow$ $\approx$ 0 T	31-127 MPa
3	Multikaloryczność (synfazowa)	MUF-DBx-DSy	09 $\Rightarrow$ 0.9 T	31-127 MPa
4	Multikaloryczność (w przeciwfazie)	MUPF-DBx-DSy	09 $\Rightarrow$ 0.9 T	31-127 MPa

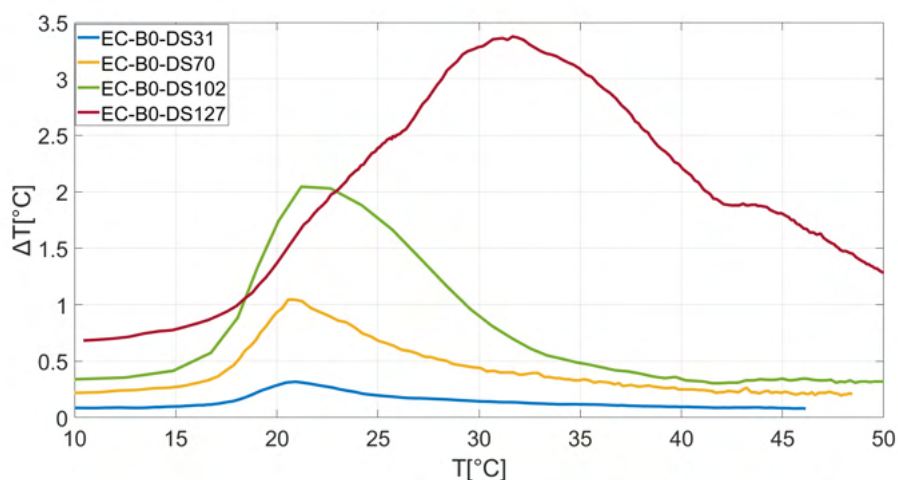
Badania rozpoczęto od pomiaru efektów magnetokalorycznych zarówno dla próbki praktycznie nieobciążonej (naprężenia 6 MPa, wynikające z siły koniecznej do utrzymania próbki w maszynie), jak i obciążonej stałymi naprężeniami ściskającymi o wartościach $\sigma = 31, 70, 102, 127$ MPa. Wartości naprężeń dobrano na podstawie wstępnych pomiarów mechanicznych. Wynikało z nich, że dla uzyskanych próbek przekroczenie naprężeń o wartości około 150 MPa skutkowało pękaniem materiału wzdłuż granicy ziaren zaledwie po kilku cyklach pracy. Pozostałe wartości wybrano jako około 25, 50 i 75% wartości maksymalnej. Podczas pomiarów magnetokaloryczności próbkę poddawano działaniu skokowo zmiennego pola magnetycznego o indukcji $\Delta B = 0.9$ T – od okolic 0 (naturalne pole magnetyczne Ziemi) do 0.9 T, uzyskiwanego na stanowisku pomiarowym przez przesuwanie macierzy Halbacha względem próbki. Następną grupą pomiarów były pomiary efektu elastokalorycznego, które polegały na badaniu adiabatycznej zmiany temperatury pod wpływem oddziaływania skokowo zmiennego pola mechanicznego – naprężeń ściskających o wartościach zgodnych z przyjętymi do pomiaru efektu magnetokalorycznego z oddziaływaniem stałych naprężeń. Tak więc przyjęto zmiany naprężeń $\Delta\sigma$ o wartościach 31, 70, 102 i 127 MPa. Uzyskano to dzięki wykorzystaniu możliwości maszyny MTS-810, która pozwala na obciążanie próbek prostokątnym przebiegiem siły. Pomiar elastokaloryczności powtórzono również dla warunków, w których na próbkę działało stałe pole magnetyczne o indukcji 0.9 T.

Finalnie poddano badaniu krzyżowe oddziaływanie pól – magnetycznego i mechanicznego – na dwa odmienne sposoby. Zmierzono adiabatyczne zmiany temperatury dla synfazowego efektu multikalorycznego – kiedy ściskano próbkę w tym samym czasie, w którym oddziaływało na nią pole magnetyczne oraz odciażano próbkę w tym samym momencie, kiedy pole magnetyczne było sprowadzane do wartości bliskiej zeru. Analogicznie efektem multikalorycznym w przeciwfazie nazwano sytuację, kiedy ściskaniu próbki towarzyszył zanik pola magnetycznego.

7.3.1. Efekt elastokaloryczny

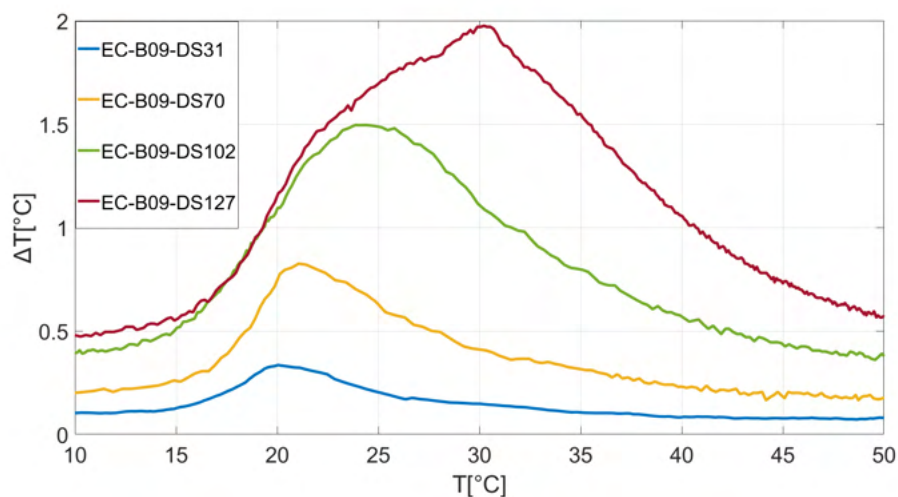
Badania właściwości elastokalorycznych próbek przeprowadzono poprzez pomiar adiabatycznej zmiany temperatury wywołanej wpływem naprężeń, dla kolejnych wartości zmian naprężenia $\Delta\sigma = 31, 70, 102$ i 127 MPa – zakładając jednorodny stan jednoosiowych naprężeń w materiale. Na rysunku 7.8 przedstawiono przebieg efektu elastokalorycznego dla różnych wartości naprężeń

w funkcji temperatury. Obserwując wykres, można zauważyć, że efekt ten nie ma zależności liniowej.



Rysunek 7.8. Efekt elastokaloryczny dla czterech wartości zmian naprężenia przy braku oddziaływania zewnętrznym polem magnetycznym.

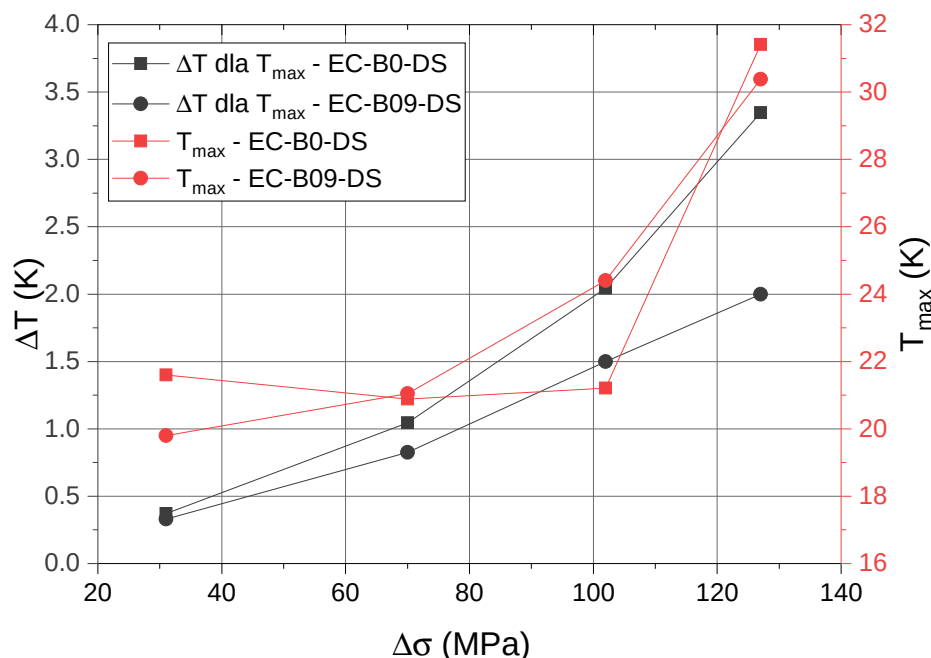
Badania efektu elastokalorycznego powtórzono, uwzględniając wpływ stałego pola magnetycznego o indukcji 0.9 T, co przedstawiono na rysunku 7.9. Zaobserwowano zmniejszenie się efektu zmian temperaturowych, a dla najmniejszej wartości naprężeń – przesunięcie się maksimum efektu w stronę niższych temperatur.



Rysunek 7.9. Efekt elastokaloryczny dla czterech wartości zmian naprężenia, przy oddziaływaniu stałego pola magnetycznego.

Aby lepiej przedstawić różnice między charakterystykami dla czystego efektu elastokalorycznego i dla efektu elastokalorycznego w stałym polu

magnetycznym, dane przedstawiono zbiorczo na rysunku 7.10. Widoczne jest osłabienie się efektu elastokalorycznego przy oddziaływaniu stałego pola magnetycznego oraz wzrost wpływu naprężeń na temperaturę, przy której występuje maksimum efektu elastokalorycznego.

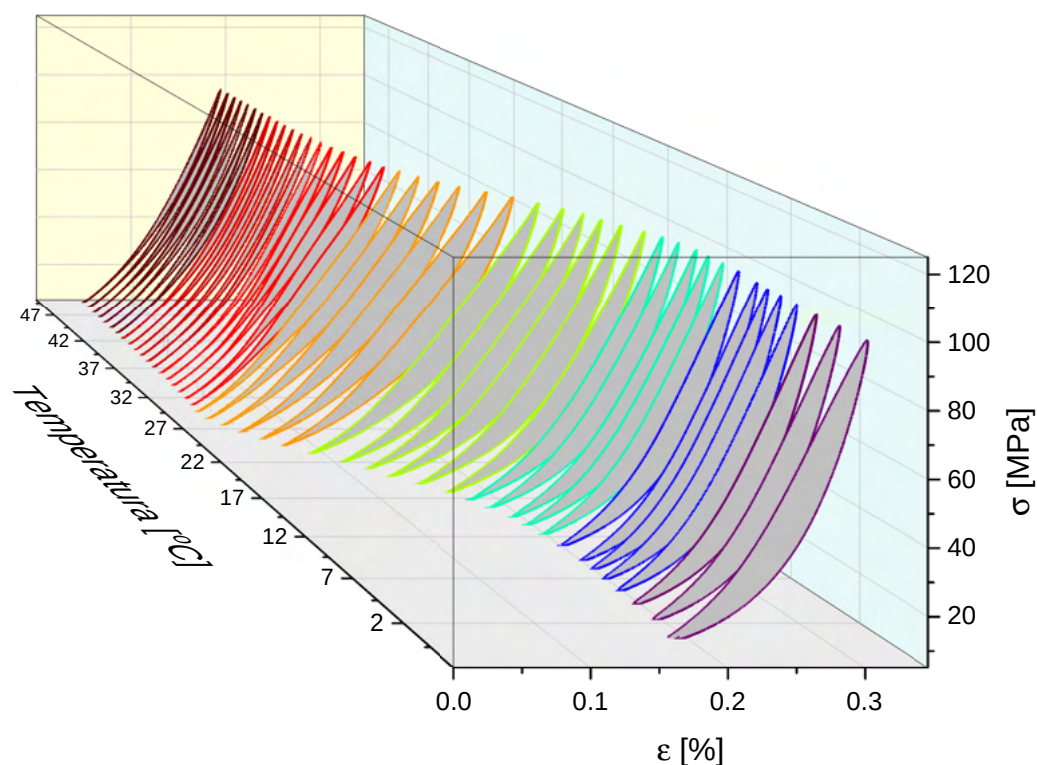


Rysunek 7.10. Zmiana temperatury, przy której zachodzi maksimum efektu elastokalorycznego oraz zmiana wartości maksymalnej adiabatycznego efektu elastokalorycznego dla różnych wartości naprężeń – w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji 0.9T i bez pola.

7.3.2. Zależność $\sigma(\varepsilon)$ w funkcji temperatury

W trakcie badań elastokalorycznych zaobserwowano, że zależność naprężenia od odkształcenia nie zachowuje się w sposób liniowo-sprężysty. Ponadto jej charakter ulegał zmianie w funkcji temperatury – szczególnie w okolicy temperatur przemian strukturalnych i magnetycznych. W celu szczegółowej obserwacji zjawiska wykonano szereg testów obciążenia próbki ze stałą jego prędkością. Na powierzchni próbki przyklejono tensometr rezystancyjny oraz zgrzano termoparę. Tak przygotowaną próbkę umieszczono na stanowisku do pomiaru efektów kalorycznych, schłodzone do około -30 °C ciekłym azotem, a następnie poddano cyklicznemu obciążeniu od 500 N do 12.6 kN, co przy średnicy próbki 13 mm dawało naprężenia od 3.75 do 95 MPa. Wyniki badań, pętle histerezy $\sigma(\varepsilon)$ w funkcji temperatury, pokazano na rysunku 7.11.

Początek pomiarów, dla temperatury w okolicy 0°C, wybrano jako wartość, kiedy próbka znajduje się w całości poniżej przemiany martenzytycznej; 20 °C



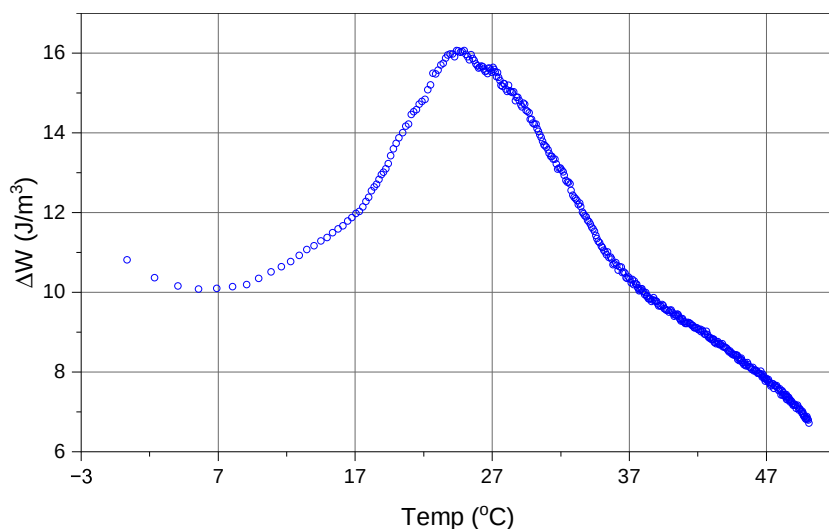
Rysunek 7.11. Pętle histerezy $\sigma(\varepsilon)$ w funkcji temperatury.

to początek przemiany i okolice maksimum efektu elastokalorycznego dla mniejszych wartości naprężeń, 24 °C to środek przemiany magnetostrukturalnej mierzonej magnetometrem, 31 °C to maksimum efektu elastokalorycznego dla 127 MPa, a 49 °C to temperatura dużo powyżej punktu Curie. Można zauważyć, że we wszystkich tych temperaturach próbka zachowuje się nieliniowo, ma pętlę histerezy, której wielkość ulega zmianie. W celu pokazania tej zależności wykonano obliczenie pól pętli histerezy dla poszczególnych temperatur i umieszczono na rysunku 7.12. Maksimum zostaje osiągnięte dla okolic 25°C. Zwraca uwagę, że ta wartość pokrywa się z temperaturą przemiany magnetostrukturalnej wyznaczonej w poprzednich badaniach (tabela 7.2).

7.3.3. Efekt magnetokaloryczny

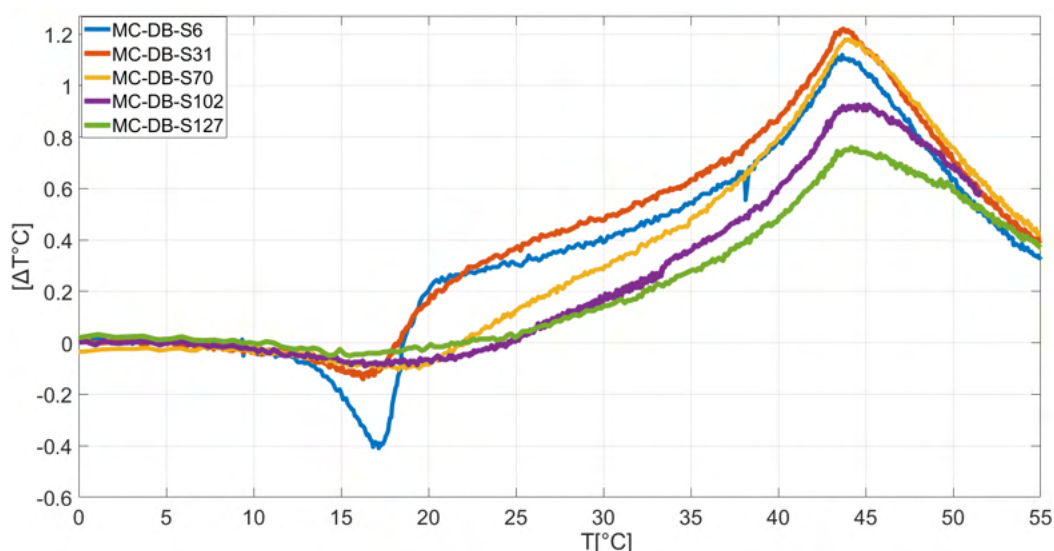
Kolejnym etapem charakteryzowania analizowanego materiału był efekt magnetokaloryczny. W badanym stopie Ni–Mn–In spodziewano się występowania zarówno efektu magnetokalorycznego prostego, zwanego dodatnim, jak i odwrotnego, zwanego ujemnym. Na podstawie badań przenikalności magnetycznej możliwe było wstępne określenie temperatur ich występowania.

Pomiar efektu magnetokalorycznego prowadzono z jednoczesnym uwzględnieniem obecności pola mechanicznego. Eksperymenty wykonywano dla pięciu

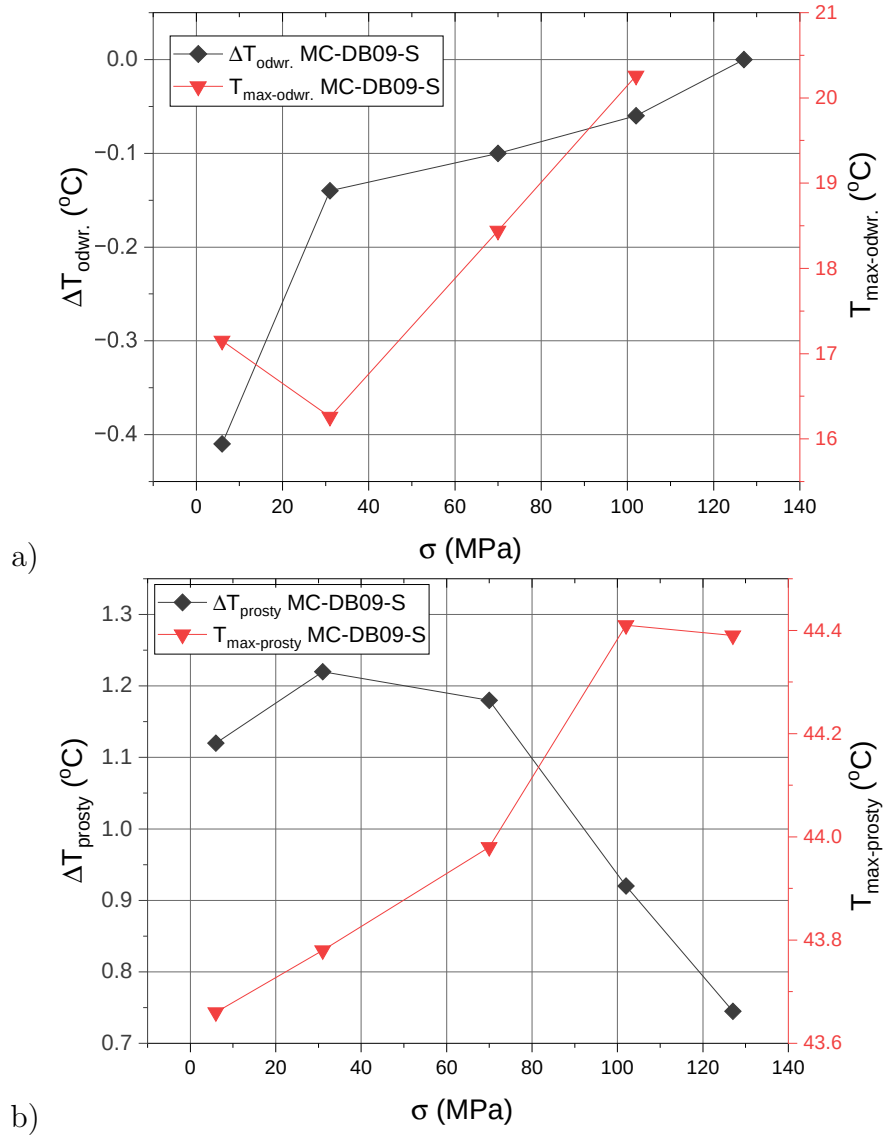


Rysunek 7.12. Zmiana pól pętli histerezy $\sigma(\varepsilon)$ w funkcji temperatury.

różnych wartości stałego naprężenia ściskającego $\sigma = 6, 31, 70, 102$ i 127 MPa. Wyniki umieszczono na rysunku 7.13. Wartość 6 MPa przyjęto za minimalną, a wynikała ona z konieczności mocowania próbki przez siły tarcia wywołane naciskiem osiowym – przy sile nacisku dającej mniejsze naprężenia próbka mogła zostać przesunięta w bok poprzez siły przyciągania magnetycznego występujące w macierzy Halbacha. Analizę temperatur występowania ekstremów efektów magnetokalorycznych (prostego i odwrotnego) oraz wartości tych ekstremów dla różnych naprężeń ściskających umieszczono na rysunku 7.14.



Rysunek 7.13. Przebiegi zmian efektów magnetokalorycznych dla różnych wartości stałych naprężeń ściskających. Widoczny efekt magnetokaloryczny prosty i odwrotny.



Rysunek 7.14. Temperatury występowania ekstremów prostego T_{prosty} i odwrotnego $T_{odwr.}$ efektu magnetokalorycznego oraz ich wartości w funkcji naprężeń ściskających dla zmiany pola magnetycznego $\Delta B=0.9$ T.

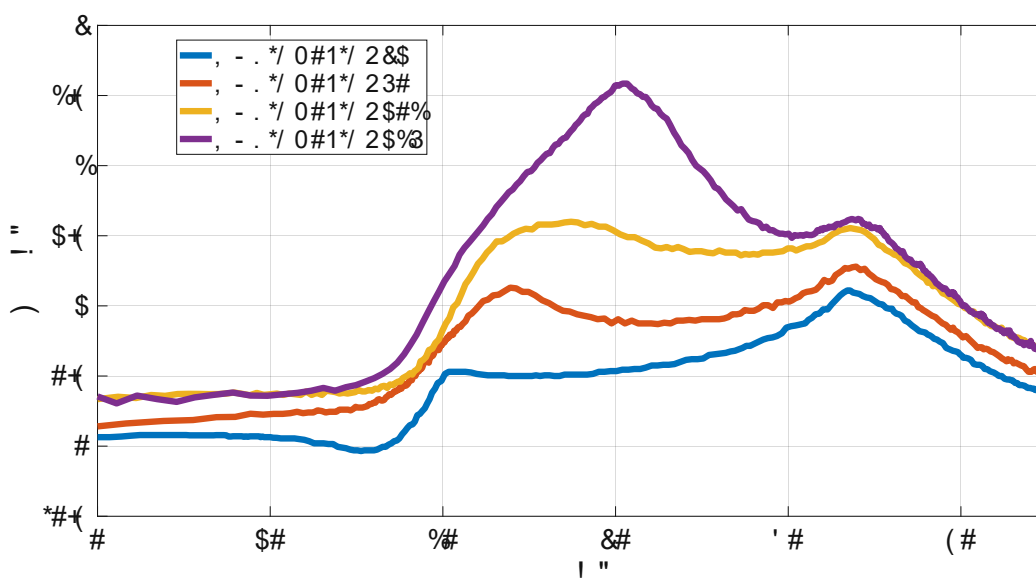
Widoczny jest spadek ekstremów obu efektów kalorycznych – prostego i odwrotnego przy wzroście naprężeń, przy czym efekt odwrotny zanika już praktycznie przy naprężeniach 70 MPa, natomiast efekt prosty występuje nawet przy 127 MPa, ale ze zmniejszoną wartością. Jak można zauważyć na wykresach, wprowadzenie wstępnych naprężeń o wartości 31 MPa daje maksymalną wartość prostego efektu magnetokalorycznego, natomiast odwrotny efekt magnetokaloryczny osłabia się znacząco przy takim naprężeniu. Większe wartości naprężeń wstępnych powodują zmniejszenie obu efektów kalorycznych.

7.3.4. Efekty multikaloryczne

Znając skutki, jakie powodują niezależnie od siebie pola mechaniczne i magnetyczne, zdecydowano się na kolejnym etapie badań połączyć oddziaływanie tych dwóch pól jednocześnie. Celem wykonanych pomiarów było wyznaczenie właściwości multikalorycznych. Próbkę z materiału typu In15 poddawano działaniu pola magnetycznego i mechanicznego w zgodnej fazie oraz w przeciwfazie. Realizowano przy tym dwa scenariusze współpracy tych oddziaływań:

- MUF – w fazie, wzrost naprężeń ściskających występował w tej samej chwili, w której umieszczano materiał w polu magnetycznym,
- $MUPF$ – w przeciwfazie, wzrost naprężeń ściskających występował przy jednoczesnym zaniku pola magnetycznego.

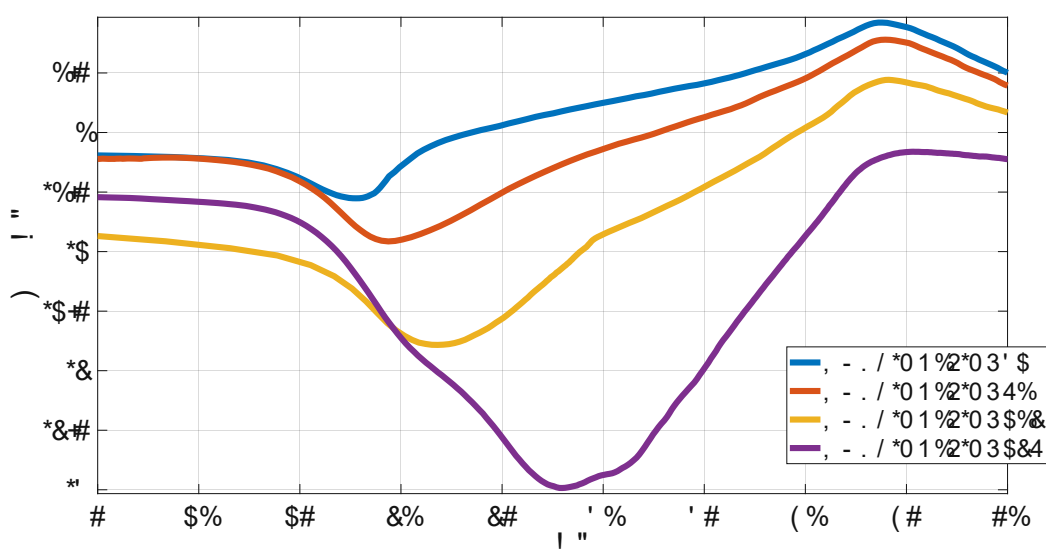
Badania przeprowadzono dla czterech wartości zmiany naprężenia analogicznie jak przy poprzednich pomiarach efektu elastokalorycznego $\Delta\sigma = 31, 70, 102$ i 127 MPa. Pole magnetyczne pojawiało się na skutek oddziaływania na próbkę macierzą Halbacha o wewnętrznym polu o indukcji 0.9 T. Wyniki badań dla efektu MUF zaprezentowano na rysunku 7.15.



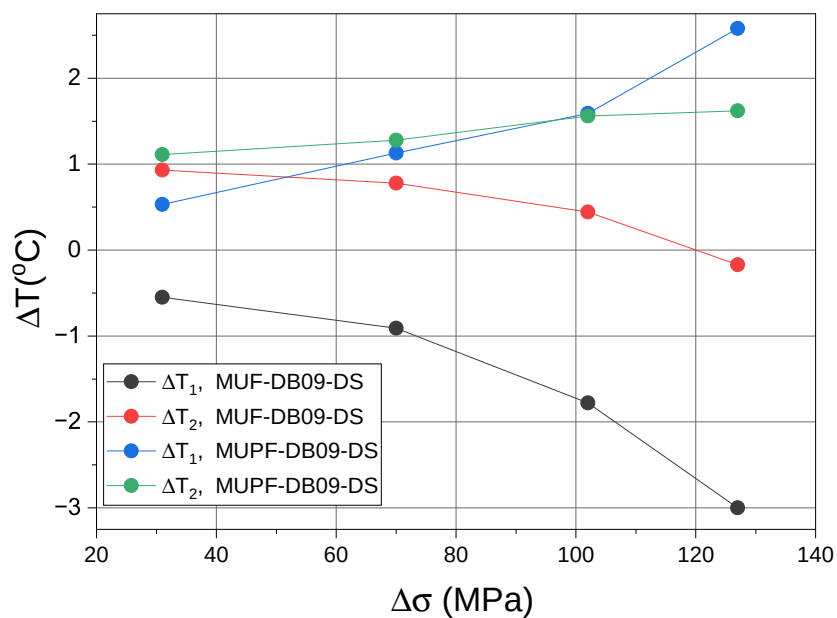
Rysunek 7.15. Efekty multikaloryczne – MUF dla różnych wartości zmian naprężeń w materiale oraz zmian pola 0.9 T, oddziałujących w fazie.

Na podstawie tych wykresów można zauważyć, że działanie synchroniczne na-prężen i pola magnetycznego minimalizuje odwrotny efekt magnetokaloryczny, a wręcz powoduje jego zanik. Pojawia się natomiast szeroki zakres efektu multikalorycznego, sięgający od okolic szczytu dla efektu elastokalorycznego

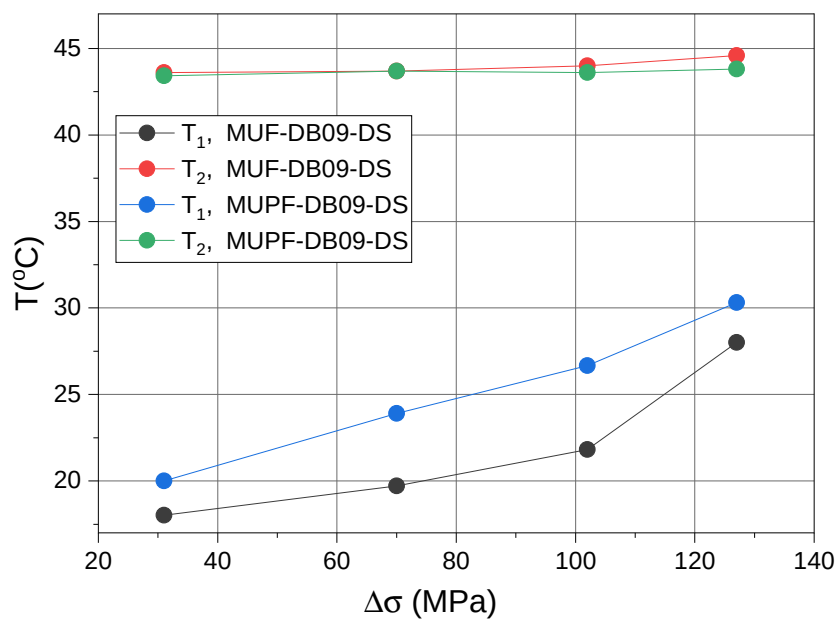
Wyniki badań dla efektu *MUPF* zaprezentowano na rysunku 7.16. Działanie w przeciwfazie maksymalizuje synergię odwrotnego efektu magnetokalorycznego i efektu elastokalorycznego, minimalizując prosty efekt magnetokaloryczny. Charakterystyka osiąga kształt zbliżony do krzywej Gaussa, z jasno wyrażonym pojedynczym ekstremum (minimum dla temperatur zbliżonych do temperatury ekstremum odwrotnego efektu magnetokalorycznego i efektu elastokalorycznego), natomiast ekstremum w zakresie temperatur towarzyszących prostemu efektowi magnetokalorycznemu maleje wraz ze wzrostem napreżeń.



Na obu przebiegach multikalorycznych zarówno MUF , jak i $MUPF$ zarejestrowano występowanie dwóch lokalnych wartości ekstremalnych. Ich położenie oraz wartość zebrano w postaci wykresów na rysunku 7.17.



a)

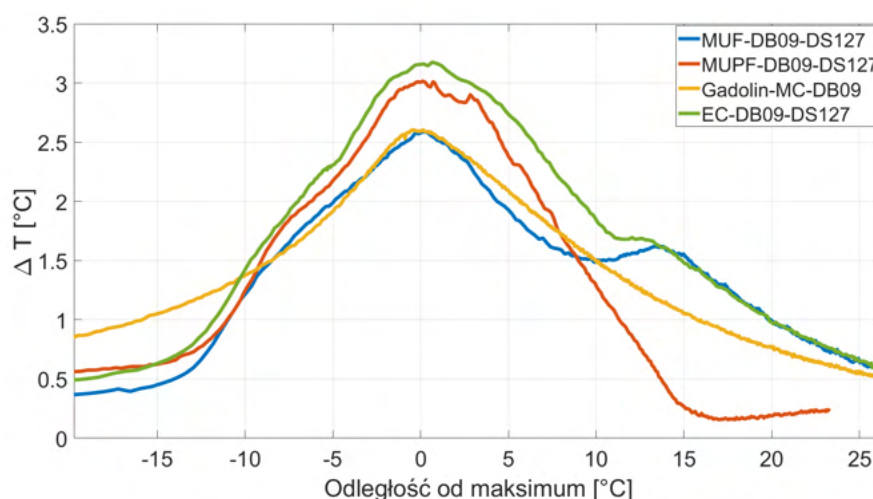


b)

Rysunek 7.17. Zależności: a) – wartości maksimum efektu multikalorycznego dla stymulacji w fazie i przeciwfazie, b) – temperatury, przy których występują maksima dla efektu multikalorycznego dla stymulacji w fazie i przeciwfazie.

7.4. Analiza efektów kalorycznych występujących w materiale In15

Stop In15 cechuje się wysokim potencjałem odnośnie wykorzystania w konstrukcji multikalorycznego układu chłodniczego. Otrzymane charakterystyki efektów: multikalorycznego w fazie i przeciwfazie, magnetokalorycznego oraz elastokalorycznego dla maksymalnej wartości zmian naprężeń ($\Delta\sigma = 127$ MPa) zebrano na wspólnym wykresie – rysunek 7.18. Ponadto dołączono charakterystykę efektu magnetokalorycznego otrzymanego dla gadolinu przy $\Delta B = 0.9T$. Dla lepszego porównania różnic pomiędzy materiałami wykresy znormalizowano w taki sposób, aby temperaturę maksimum efektu ustalić na umowne zero, a temperaturę najwyższego ekstremum na dodatnią wartość. Uzyskano w ten sposób wykresy, które przedstawiają jak zmienia się wartość adiabaticznego efektu kalorycznego w funkcji oddalania się temperatury od temperatury, przy której efekt jest najsilniejszy.



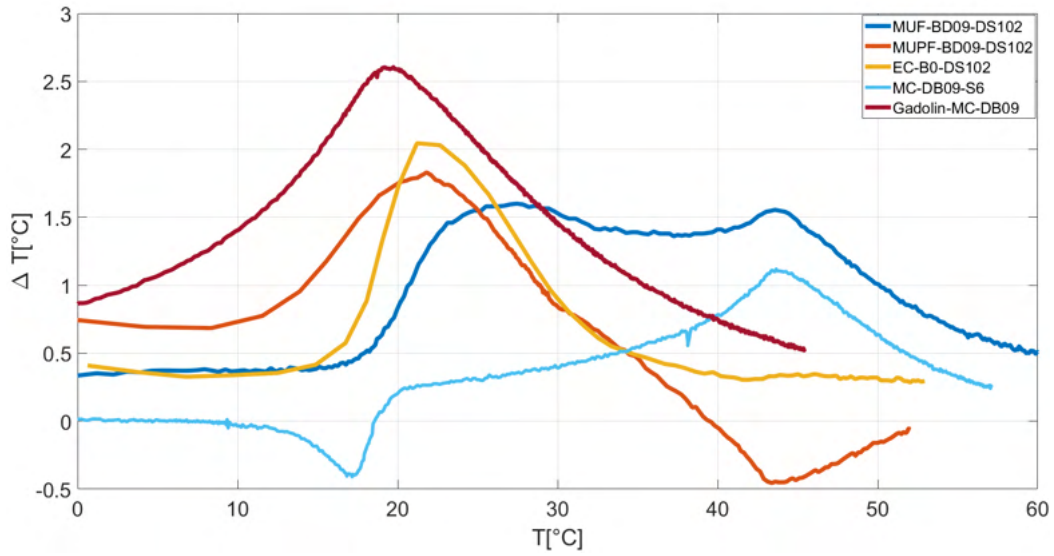
Rysunek 7.18. Porównanie efektów: magnetokalorycznego dla Gd oraz efektów elasto- i multikalorycznych przy $\Delta\sigma = 127$ MPa w stopie In15.

Jak można zauważyć, największą wartość w maksimum osiąga efekt elastokaloryczny. Przewyższa on nawet charakterystykę gadolinu w szerokim zakresie, od -15°C do ponad $+25^{\circ}\text{C}$ względem wartości maksymalnej. Następny w kolejności, jeśli chodzi o wartość, jest efekt multikaloryczny w przeciwfazie (MUPF). W zakresie od -9°C do $+7.8^{\circ}\text{C}$ względem szczytu ma on większą wartość niż efekt magnetokaloryczny w gadolinie. Efekt multikaloryczny synfazowy (MUF) osiąga maksimum porównywalne z Gd. W zakresie od $+2.5^{\circ}\text{C}$ do $+10^{\circ}\text{C}$ względem piku jest nieznacznie mniejszy niż efekt magnetokaloryczny dla Gd, ale w zakresie od $+10^{\circ}\text{C}$ do $+25^{\circ}\text{C}$ względem maksimum wzrasta

i w drugim, lokalnym maksimum staje się o około $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ większy niż efekt magnetokaloryczny dla gadolinu. Analizując wyżej wymienione charakterystyki stopu In15, możemy zauważyć, że istnieje duży potencjał wykorzystania efektów multikalorycznych w układach chłodniczych. Materiał ten osiąga porównywalne bądź lepsze parametry od dobrze zbadanego gadolinu w szerokim zakresie temperatur – od około $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dla efektu w przeciwfazie) po zakres o szerokości $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (od $-8.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+24.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) dla efektu synfazowego, jeśli pominiemy niewielki spadek względem gadolinu w części tego zakresu, rekompensowany drugim maksimum lokalnym.

Powyższa analiza pozwala jednoznacznie wskazać efekt elastokaloryczny jako dominujące zjawisko w przypadku materiału In15. Efekt ten osiąga najwyższe wartości praktycznie w całym badanym zakresie temperatur. Równocześnie próbując przewidywać (z przebiegów przedstawionych dla rysunku 7.10) dalszą zmianę ΔT w funkcji $\Delta\sigma$, można spodziewać się jeszcze lepszych rezultatów. Zależność ta ma wyraźną tendencję wzrostową. Niestety istnieje fizyczne ograniczenie. Spora część wytworzonych próbek materiału ulegała zniszczeniu w granicy 130–150 MPa. Pękały krucho, rozsypując się na drobne kawałki. Mechanizm pękania nie został zbadany, ale jego przyczyn można upatrywać we wpływie obróbki cieplnej i dużego skurczu podczas zastygania materiału (a zatem związanych z tym naprężeń), obecności drobnych mikropęknięć w mikrostrukturze oraz w cyklicznych warunkach pracy.

Mając na uwadze powyższe ograniczenia, wykonano analizę w zakresie naprężeń, uznanych za bezpieczne dla wytworzonych stopów In15. Wartość graniczną przyjęto $\Delta\sigma = 102\text{ MPa}$. Wykresy efektów kalorycznych (elasto-, magneto-, multikalorycznego w fazie i przeciwfazie) dla przyjętego naprężenia przedstawiono na rysunku 7.19. W tym wypadku z uwagi na niewielką różnicę między temperaturami maksimów nie normalizowano wykresów – pozostawiono je wprost jako funkcję adiabatycznej zmiany temperatury od temperatury otoczenia. Można łatwo zauważyć, że wykres efektu multikalorycznego w fazie (MUF) osiąga wypłaszczenie w zakresie od około $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ do około $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, co daje około 20 stopni zakresu, w którym właściwości kaloryczne jedynie nieznacznie się zmieniają, a efekt osiąga około $1.45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jest to zakres znacznie szerszy niż dla efektu czysto elastokalorycznego i magnetokalorycznego. Oznacza to, że określenie, która charakterystyka jest najlepsza staje się niejednoznaczne. Mając na uwadze różnice pomiędzy otrzymanymi wynikami, poszukiwano wielkości, która w wyraźny sposób pozwoli je scharakteryzować. Obserwacja wielkości maksymalnej temperatury (tzw. pik) jest na pewno najłatwiejszym sposobem, często występującym w literaturze, jak to przedstawiono w tabe-

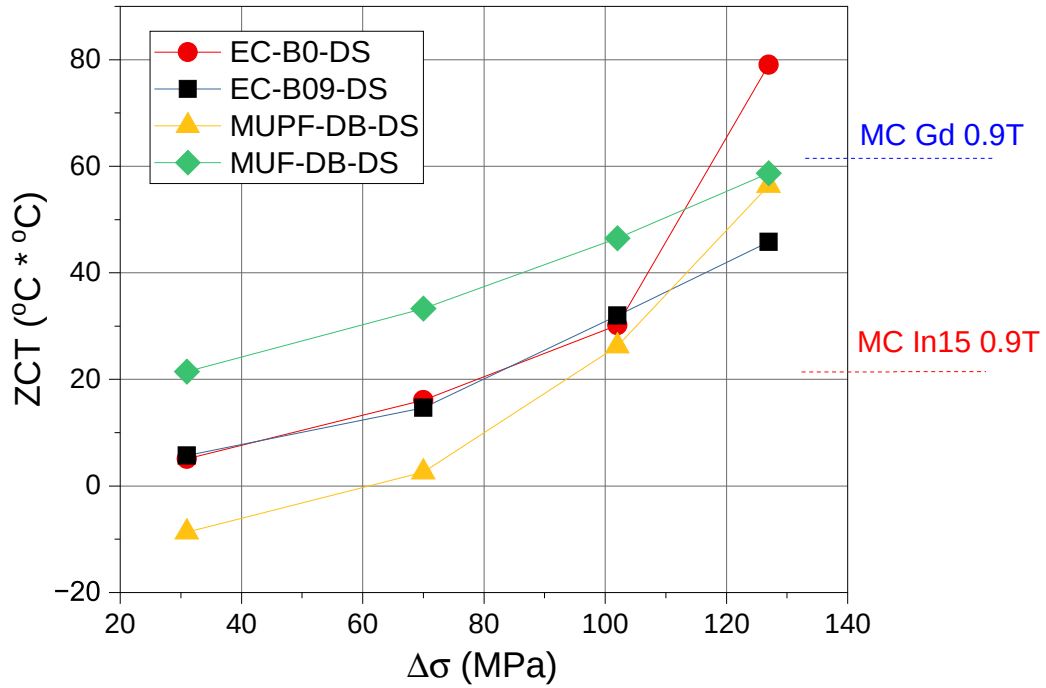


Rysunek 7.19. Porównanie efektów kalorycznych : magnetokalorycznego dla Gd oraz In15, elastokalorycznego, MUF , $MUPF$ dla $\Delta\sigma = 102$ MPa w stopie In15.

lach 2.2, 2.3. Problem pojawia się, gdy istnieje więcej niż jeden pik lub łączą się one w ciągły przebieg. Z punktu widzenia działania maszyny kalorycznej ideałem charakterystyki materiału aktywnego jest wysoka zmiana temperatury w szerokim zakresie (charakterystyka przypominająca prostokąt). Projektując działanie maszyny magnetokalorycznej (chłodziarki magnetycznej) chcemy uzyskać dużą użytkową różnicę temperatur pomiędzy ciepłym a zimnym końcem - a w zasadzie odpowiednią temperaturę chłodzenia. Wymaga to pracy materiału w szerokim zakresie temperatur (sięgającym kilkudziesięciu stopni Celsjusza), natomiast charakterystyka ΔT gadolinu jest nieliniowa i spada poza swoim maksimum w punkcie Curie.

W celu oszacowania różnic pomiędzy otrzymanymi charakterystykami wprowadzono nowy parametr, czyli Zdolność Chłodzenia opartą na Temperaturze (oznaczany dalej ZCT). Opisuje on wielkość pola znajdującego się pod wykresem dla charakterystyki kalorycznej $\Delta T(T)$ w wybranym zakresie temperatury. Dla In15 przyjęto arbitralnie od 10 °C do 50 °C. Współczynnik ZCT nie występuje bezpośrednio w literaturze, ale może być traktowany jako odpowiednik współczynnika RCP (*Relative Cooling Power*) wyliczanego dla entropii ΔS_m (J/kg K) [162]. RCP jest nazywane wydajnością czynnika chłodniczego i określa jak dużo energii może zostać przeniesione pomiędzy zimnym i gorącym końcem w cyklu chłodniczym. Współczynnik ZCT dla charakterystyk elastokalorycznych i multikalorycznych In15 obliczono, wykonując całkowanie numeryczne metodą trapezów, a ich rezultat przedstawiono na zbiorczym wy-

kresie w funkcji zmiany naprężenia – rysunek 7.20. Dla bezpiecznego zakresu naprężeń do 102 MPa widać, że efekt MUPF ma przewagę w stosunku do pojedynczych efektów magnetokalorycznego i elastokalorycznego, co można przedstawić jako główny argument za słusznością tezy pracy.



Rysunek 7.20. Porównanie efektów kalorycznych za pomocą wielkości pola pod krzywą $\Delta T(T)$ dla efektu elastokalorycznego i multikalorycznego przy różnych wartościach zmian naprężenia $\Delta\sigma$ w stopie In15. Dodatkowo oznaczono wartości ZCT wyznaczone dla efektu magnetokalorycznego dla In15 i gadolinu.

8. Demonstrator układu chłodniczego

Opanowanie technologii uzyskiwania stopu Ni–Mn–In umożliwiło otrzymywanie elementów o kontrolowanych właściwościach fizycznych, w tym o pożądanej masie i geometrii. Stało się to punktem wyjścia do budowy maszyny ciepłej – pompy ciepła, której działanie będzie wykorzystywać właściwości kaloryczne stopu Ni–Mn–In przedstawione w poprzednich rozdziałach pracy.

W przypadku wykorzystania ciał stałych o właściwościach kalorycznych najczęściej rozpowszechnioną maszyną jest pompa ciepła działająca w oparciu o efekt magnetokaloryczny i gadolin. Stanowi to dobry punkt odniesienia w stosunku do najpowszechniejszych systemów chłodniczych bazujących na przemianie fazowej ciecze–gaz.

Kluczowym aspektem, determinującym rozwiązania konstrukcyjne, jest realizowany cykl termodynamiczny. W przypadku magnetokalorycznych maszyn jest to cykl AMR. Umożliwia on dla relatywnie niewielkich zmian temperatury, rzędu kilku stopni, uzyskiwanych w pojedynczym procesie oddziaływania polem magnetycznym, sumarycznie uzyskać różnicę temperatur rzędu kilkudziesięciu stopni Celsjusza, jaka wymagana jest do budowy na przykład lodówki domowego użytku.

Mając na uwadze cel pracy, jakim jest wykazanie możliwości wykorzystania materiału o multikalorycznych właściwościach do budowy maszyny ciepłej, zrealizowano kolejno dwa etapy. W pierwszym zdecydowano się wykonać maszynę wykorzystującą pojedynczy efekt (magnetokaloryczny w gadolinie) tak, by opanować warsztat związany z cyklem termodynamicznym i działaniem wszystkich elementów systemu. Materiał taki wykorzystano z uwagi na jego łatwą dostępność i dobrze poznane właściwości kaloryczne, co umożliwiło skoncentrowanie się na aspektach związanych bezpośrednio z konstrukcją samego układu chłodniczego. Drugi etap obejmuje projekt maszyny działającej na zasadzie sprzężenia efektów magneto- i elastokalorycznego w uzyskanych i scharakteryzowanych stopach Ni–Mn–In. Rozwinięto w nim układ chłodziarki magnetokalorycznej, dodając możliwość oddziaływania polem mechanicznym – jednoosiowymi naprężeniami ściskającymi oraz zmodyfikowano obieg medium przenoszącego ciepło.

8.1. Układ magnetokaloryczny

Prace nad budową testowego układu magnetokalorycznego rozpoczęto od analizy rozwiązań znanych z literatury i podsumowania doświadczeń zespołu

badawczego. Od czasu pierwszego prototypu chłodziarki magnetokalorycznej, zbudowanego w 1976 roku przez G.V. Browna, stworzono wiele różnych prototypowych układów magnetokalorycznych [138, 163–170]. W takich układach jest wiele aspektów, rozwiązanie których stanowi wyzwanie naukowo-badawcze. Należą do nich dobór samego materiału magnetokalorycznego (parametry, geometria, rozmieszczenie), a także kształt i forma regeneratora, w którym jest on umieszczony. Regenerator magnetokaloryczny jest „sercem” układu i to od niego głównie zależą osiągi całego systemu. Często wybraną postacią materiału są sferoidalne cząsteczki lub sferoidalny proszek. Dają one dużą porowatość złoża (małe opory przepływu), jednocześnie zachowując najmniejszy stosunek powierzchni do objętości dla danego materiału. Skrajnie przeciwnym rozwiązaniem są wytłaczane [171], spiekane lub wytwarzane metodami addytywnymi (tak zwany druk 3D) struktury o złożonych kształtach [172–174]. Oferują one znacznie większą powierzchnię wymiany ciepła i mają dobrze kontrolowaną geometrię, ale wymagają specjalistycznych urządzeń do ich wytwarzania oraz materiału w odpowiedniej formie.

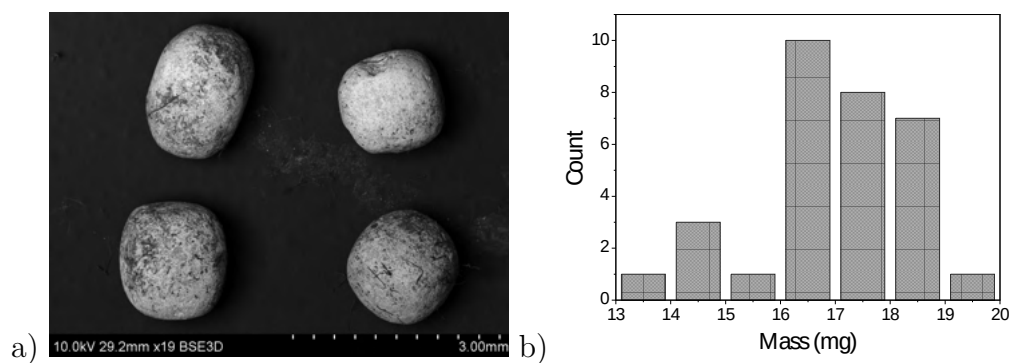
Budując maszynę magnetokaloryczną, skonstruowano dwa regeneratory magnetokaloryczne o jednakowej masie materiału aktywnego, gęstości nasypowej oraz identycznych wymiarach geometrycznych. Jako materiał wykorzystano gadolin wysokiej czystości (99.99%), który w postaci wlewk przetworzono na dwa rodzaje cząstek: cząstki sferoidalne oraz płatkowe, którymi wypełniono regeneratory.

8.1.1. Cząstki sferoidalne

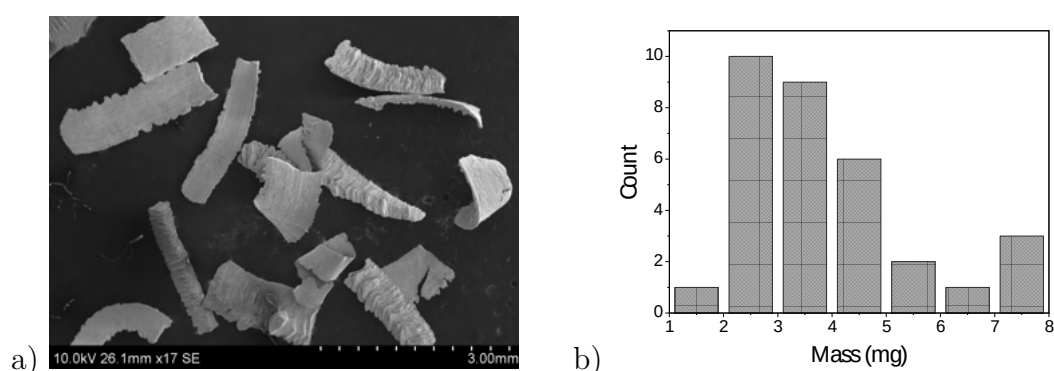
Cząstki o kształcie zbliżonym do sferycznego uzyskano poprzez wstępne cięcie wlewków materiału na sześciany o boku około 2 mm za pomocą elektrodrażarki drutowej, a następnie obróbkę ścierną w młynie kulowym. Proces ten doprowadził do wyoblenia krawędzi oraz usunięcia warstwy tlenków powstałej po procesie cięcia. Obraz cząstek uzyskany w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) przedstawiono na rysunku 8.1a, natomiast rozkład statystyczny ich masy na rysunku 8.1b.

8.1.2. Cząstki płatkowe

Drugą grupę wypełnienia stanowiły cząstki w kształcie wiórów płatkowych, które uzyskano za pomocą obróbki skrawaniem. Parametry (prędkość skrawania, posuw) dobrano tak, aby uzyskać kształty o długości rzędu milimetrów, szerokości około milimetra i grubości poniżej milimetra. Obraz otrzymanych cząstek wraz z histogramem rozkładu masy przedstawiono na rysunku 8.2.



Rysunek 8.1. a) – Sferoidalne cząstki obserwowane za pomocą mikroskopu SEM, b) – histogram rozkładu masy cząstek.



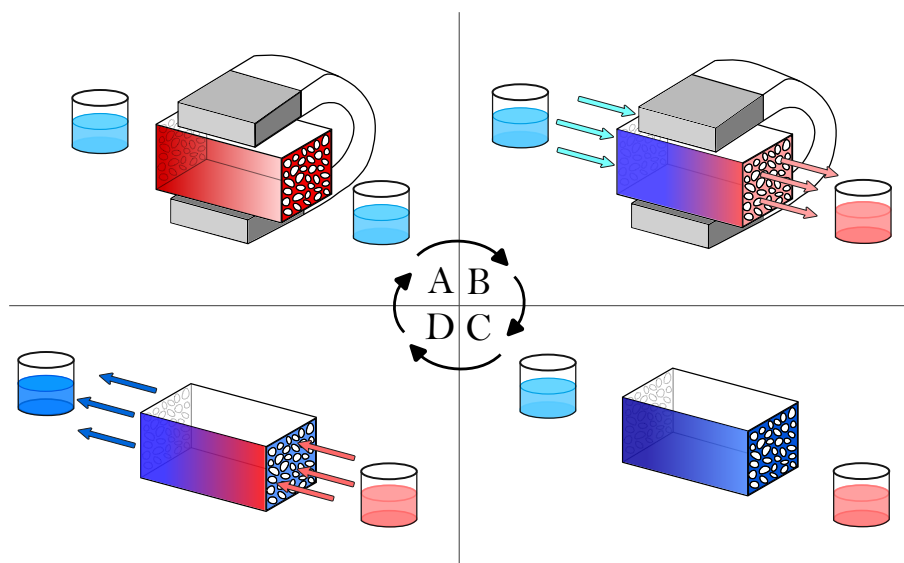
Rysunek 8.2. a) – Fotografia płatków uzyskana za pomocą mikroskopu SEM, b) – histogram rozkładu masy cząstek.

8.1.3. Układ demonstratora chłodziarki magnetokalorycznej

Głównym elementem pompy ciepła jest materiał magnetokaloryczny. Realizacja cyklu termodynamicznego i wymiana ciepła pomiędzy tak zwaną ciepłą i zimną stroną wymaga dodatkowych elementów układu. Mają one również istotny wpływ na wydajność urządzenia. Budując taki system, należy wziąć pod uwagę:

- rodzaj cyklu pracy;
- układ zadawania zewnętrznego pola magnetycznego;
- rodzaj medium przenoszącego ciepło i system jego obiegu;
- czujniki pomiarowe temperatury, ciśnienia i natężenia przepływu tego medium;
- system kontroli i synchronizacji wszystkich elementów składowych.

Do budowy układu magnetokalorycznego wykorzystano cykl aktywnego magnetokalorycznego regeneratora (AMR). Zasadę działania takiego obiegu termodynamicznego przedstawiono na rysunku 8.3. Cykl AMR składa się z czterech etapów: dwa to przepływ cieczy, a kolejne dwa to oddziaływanie



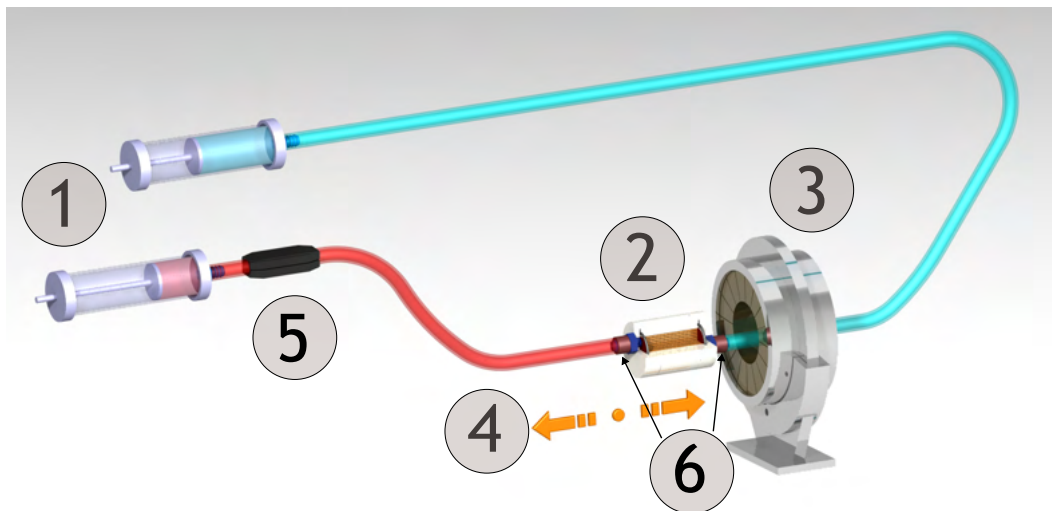
Rysunek 8.3. Zasada działania obiegu AMR – ukazano kolejność przepływu cieczy przenoszącej ciepło i oddziaływania pola magnetycznego [23].

pola magnetycznego na materiał magnetokaloryczny. Cykl zaczyna się od umieszczenia regeneratora wypełnionego materiałem magnetokalorycznym w obszarze silnego pola magnetycznego – faza **A**. Temperatura złoża rośnie (dla materiałów wykazujących prosty efekt magnetokaloryczny, takich jak gadolin), ciepło zostaje przekazane do cieczy wypełniającej złożę. Następnie, w fazie **B**, ciecz jest pompowana do zasobnika po stronie ciepłej, odbierając ciepło z materiału aktywnego. W fazie **C** pole magnetyczne jest usuwane i temperatura materiału spada, ciepło jest odbierane od cieczy wypełniającej regeneratore. W fazie **D** ochłodzona ciecz jest pompowana do zasobnika po stronie zimnej. Fazy cyklu są powtarzane po kolei, cyklicznie, prowadząc do powstania trwałej różnicy temperatur między zbiornikiem ciepłym i zimnym. Kluczową cechą cyklu AMR jest użycie materiału magnetokalorycznego zarówno jako materiału chłodniczego, jak i jako regeneratora przechowującego ciepło pomiędzy fazami cyklu. Wykorzystanie zjawiska regeneracji jest podobne jak w przypadku chłodziarki czy silnika Stirlinga.

Jako ciecz przenoszącą ciepło zastosowano roztwór 0.5% tetraboranu sodu i 0.05% hydrazyny w wodzie destylowanej. Tetraboran sodu i hydrazyna stanowiły inhibitory korozji.

Schemat chłodziarki magnetokalorycznej przedstawiono na rysunku 8.4. Regenerator wypełniony materiałem kalorycznym był poruszany względem macierzy Halbacha za pomocą układu napędu liniowego, działającego jako serwomechanizm. Do pompowania cieczy przenoszącej ciepło zastosowano dwie pompy tłoczkowe. Dzięki zastosowaniu czujników pozycji i mikrokontrolera

możliwe było dość uniwersalne sterowanie pracą układu. Zależności czasowe cyklu, sekwencja ruchów oraz ilość i prędkość pompowanej cieczy mogły być precyzyjnie zmieniane. Pomiar temperatury wykonywano za pomocą dwóch termopar umieszczonych na obu końcach regeneratora (zimnym i ciepłym).



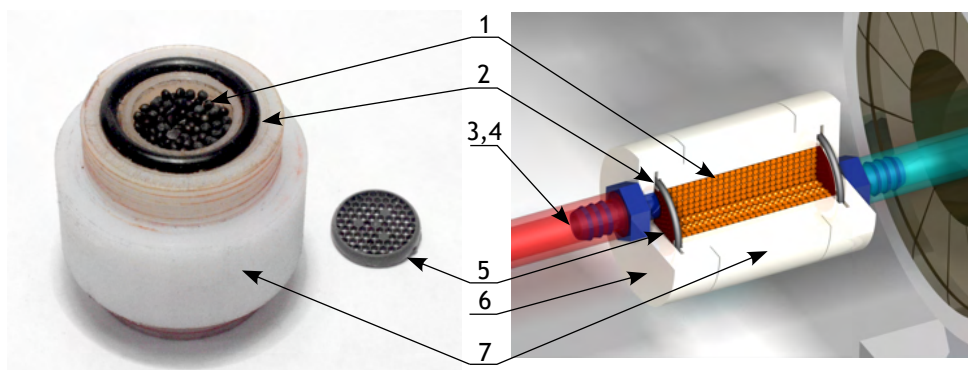
Rysunek 8.4. Schemat chłodziarki magnetokalorycznej: 1) – pompy tłoczkowe, 2) – regenerator, 3) – macierz Halbacha, 4) – kierunek ruchu regeneratora wsuwanego i wysuwanego z macierzy Halbacha, 5) – czujnik natężenia przepływu, 6) – miejsca pomiaru ciśnienia cieczy.

8.1.4. Regenerator z wypełnieniem sferoidalnym

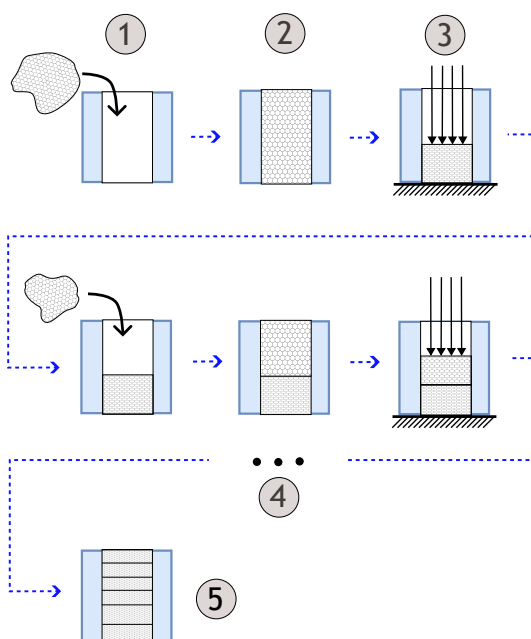
Posiadając materiał (gadolin) w dwóch postaciach, wykonano dwa regeneratory magnetokaloryczne. Ich kształt był identyczny – walec wypełniony materiałem aktywnym. W pierwszym regeneratorze użyto gadolinu w postaci cząstek sferoidalnych, co przedstawiono na rysunku 8.5. Proces wypełniania regeneratora był dość prosty. Na jego końcu umieszczono sitko, po czym usypało cząstki gadolinu lekko wstrząsając regeneratorem, aż ułożyły się stabilnie. Po napełnieniu regeneratora dokonano pomiaru masy i obliczono gęstość nasypową. Otrzymana wartość to 60% gęstości litego gadolinu. Parametr ten zachowano przy wypełnianiu drugiego regeneratora.

8.1.5. Regenerator z wypełnieniem płatkowym

Napełnianie drugiego regeneratora płatkami gadolinu wymagało bardziej złożonego procesu, którego schematyczną procedurę pokazano na rysunku 8.6. Jako że gęstość nasypowa była bardzo mała (około 20% litego metalu), stosowano cyklicznie proces prasowania i dosypywania płatków, tak aby uzyskać dla danej objętości masę, która odpowiada gęstości 60% litego metalu.



Rysunek 8.5. Konstrukcja regeneratora. Po lewej stronie przedstawiono fotografię z widocznym wypełnieniem, sitkiem i uszczelkami. Po prawej stronie przedstawiono przekrój: 1) – wypełnienie aktywne magnetokalorycznie, 2) – uszczelka o-ring, 3) i 4) – złącza gorącej i zimnej strony, 5) – sitko, 6) – przykrywkę z podłączeniami ciepłej i zimnej strony, 7) – obudowa.



Rysunek 8.6. Metoda napełniania regeneratora płatkowego: 1) – swobodne umieszczenie płatków gadolinu w obudowie regeneratora, 2) – pomiar masy, 3) – proces mechanicznego prasowania do osiągnięcia zadanej gęstości, 4) i 5) – powtarzanie procesu aż do całkowitego napełnienia regeneratora.

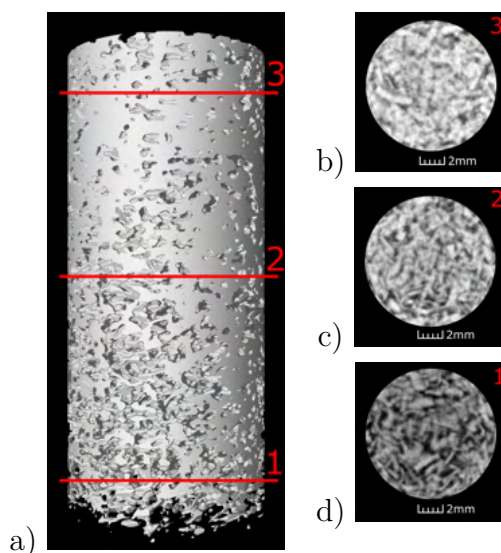
W Tabeli 8.1 pokazano zbiór wielkości fizycznych charakteryzujących wytworzone regeneratory: m_{part} , średnia masa cząstek; V_{part} , średnia objętość cząstek; e , porowatość (ułamek objętości wolnych przestrzeni); S_b , powierzchnia właściwa regeneratora; S , powierzchnia właściwa cząstek. Wartości współczynników S i S_b obliczono zakładając, że cząstki są idealnymi sferami albo prostopadłościanami.

Tabela 8.1. Zestawienie parametrów regeneratorów.

Rodzaj regeneratora	Rozmiar cząstki (mm)	V_{part} (mm^3)	m_{part} (mg)	e (-)	S_b (1/m)	S (1/m)
Sferoidalny	1.6	2.14	16.5	0.641	2345	3750
Płatkowy	2.9x0.6x0.25	0.435	3.4	0.641	7322	12022

8.1.6. Analiza jednorodności regeneratora płatkowego

Opisaną metodę napełniania regeneratora wiórami płatkowymi zrealizowano w kilku cyklach, co – jak się spodziewano – ma wpływ na rozkład wypełnienia. Aby to sprawdzić, postanowiono wykorzystać metodą rentgenowskiej tomografii komputerowej. Mikrotomogramy zostały wykonane za pomocą tomografu Waygate V|tome|x M 300/180 ¹⁾. Rezultaty badań w formie wizuali-



Rysunek 8.7. a) – Tomogram w widoku 3D, b) – przekrój na górze, c) – przekrój na środku, d) – przekrój na dole.

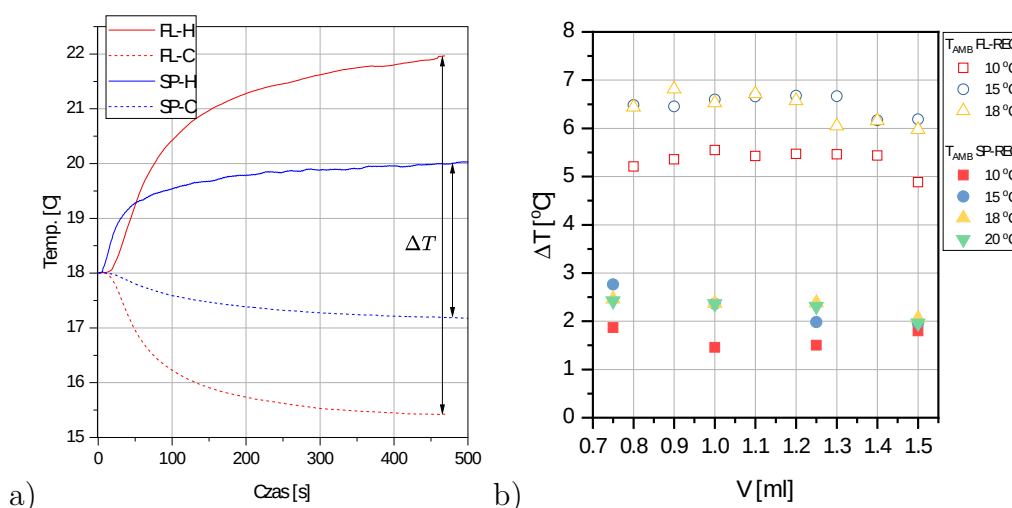
zacji struktury przedstawiono na rysunku 8.7. Jaśniejsze miejsca reprezentują obszary o większej gęstości, to znaczy zagęszczenia gadolinu, a ciemniejsze – o mniejszej gęstości, czyli puste przestrzenie. Z uwagi na silne pochłanianie promieniowania rentgenowskiego, skomplikowaną strukturę i małe rozmiary cząstek, niemożliwe jest pokazanie kształtu poszczególnych cząstek, ale widoczny jest pewien trend w zmianach gęstości wzdłuż osi głównej. Wynika on ze sposobu, w jaki został napełniony regeneratore (rysunek 8.6). Ważnym

¹⁾ Podziękowania dla Grzegorza Ziółkowskiego z Katedry Technologii Laserowych, Automatyki i Organizacji Produkcji Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej, <https://www.camt.pl/index.php/en/about-us/>

elementem procesu wypełniania regeneratora było dążenie do zachowania możliwie swobodnego przepływu cieczy przez niego, i niedoprowadzenie do nadmiernego wzrostu oporów przepływu (a więc spadku ciśnienia) w trakcie pracy.

8.1.7. Wyniki testów

Osiągi układów wykorzystujących te dwa regeneratory zostały przebadane dla różnych temperatur otoczenia i dla różnych objętości przepływu cieczy. W żadnym pomiarze nie było obciążenia cieplnego, oba końce – zimny i ciepły – były termicznie odizolowane. Cykl pracy układu regulowano czasem i ilością przetłaczanej cieczy, czasem oddziaływania lub braku pola magnetycznego. Temperaturę mierzono termoparami typu J, umieszczonymi na samych końcach złoża. Przebieg temperatury na ciepłym i zimnym końcu regeneratora przedstawiono na rysunku 8.8.



Rysunek 8.8. Porównanie zmian temperatury dla obu regeneratorów: a) – przykładowe przebiegi w czasie, b) – zestawienie wyników dla grupy testów przy różnych temperaturach otoczenia i ilości tłoczonych cieczy. Oznaczenie wypełnienia: FL – płatkowe, SP – sferoidalne.

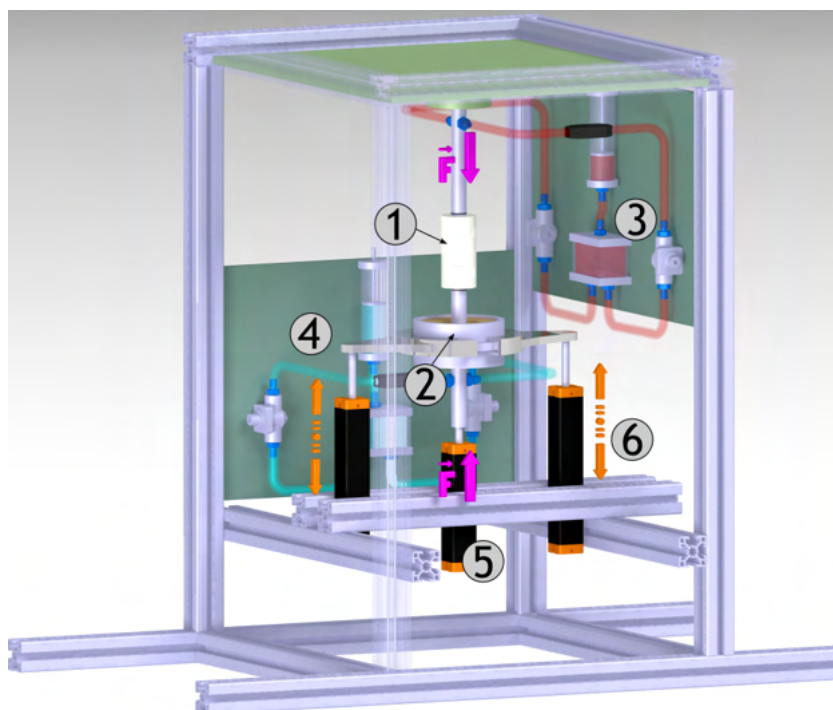
Po uruchomieniu systemu różnica temperatur między końcami gwałtownie rosła: zimny ochładzał się, a ciepły nagrzewał, jednak po pewnym czasie temperatury się ustabilizowały. Kiedy zaobserwowano brak dalszych zmian temperatury, badanie zatrzymywano i obliczano różnicę temperatur ΔT między stroną zimną, a ciepłą. Kolejne eksperymenty prowadzono dla różnych wybranych temperatur otoczenia i różnych objętości przepompowanej cieczy.

8.1.8. Podsumowanie

Zaprojektowano, zbudowano i przetestowano maszynę wykorzystującą pojedynczy efekt kaloryczny – efekt magnetokaloryczny. Jako materiał aktywny wykorzystano gadolin w dwóch postaciach, poddając go działaniu zewnętrznego pola magnetycznego. System działał w oparciu o cykl AMR, co pozwoliło na uzyskanie osiągnięć różnicy temperatur kilkukrotnie większych niż zmiany na skutek pojedynczego adiabatycznego oddziaływania polem (dla gadolinu: 1 Tesla – maksymalnie 2.5 K). Szerszy opis układu opublikowano w [23].

8.2. Idea układu multikalorycznego

Projekt demonstratora układu multikalorycznego, który przedstawiono na rysunku 8.9, bazuje na wcześniej zaprojektowanych i wykonanych stanowiskach: demonstratorze układu magnetokalorycznego oraz stanowisku do badań efektów multikalorycznych.

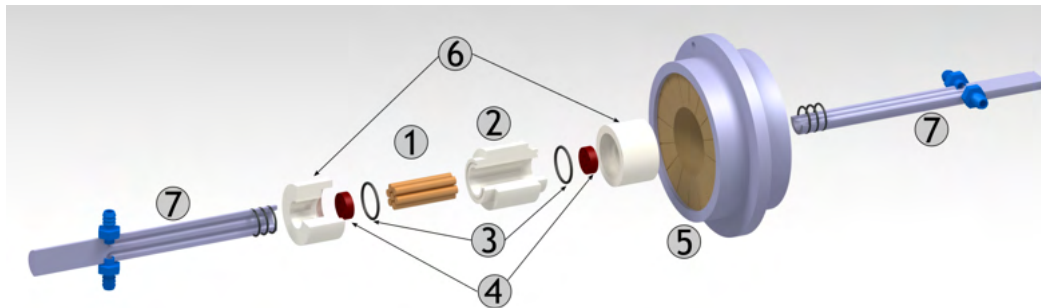


Rysunek 8.9. Idea multikalorycznego systemu chłodniczego: 1) – regenerator (AMER), 2) – macierz Halbacha, 3) – gorąca strona układu, 4) – zimna strona układu, 5) – siłownik pozwalający na obciążenie złoża regeneratora, 6) – siłowniki pozwalające na ruch macierzy Halbacha.

Proponowanym rozwiązaniem jest wykorzystanie regeneratora wypełnionego materiałem multikalorycznym, umieszczonego w układzie umożliwiającym oddziaływanie naprężeniami mechanicznymi oraz polem magnetycznym.

Przepływ cieczy zrealizowany będzie za pomocą układu pomp tłokowych, analogicznych jak w układzie magnetokalorycznym. Budowa regeneratora multikalorycznego jest sprawą bardziej złożoną niż regeneratora magnetokalorycznego. Z uwagi na konieczność oddziaływania naprężeń na materiał musi on mieć postać, która umożliwi wytworzenie jak najbardziej równomiernego stanu naprężeń w całej jego objętości. Wynika to z faktu, że efekty elastocaloryczne są zależne monotonicznie od przyłożonych naprężeń. Nie jest to zależność liniowa, ale jest to funkcja rosnąca. Tak więc korzystne jest użycie jak największych naprężeń, ograniczonych jedynie wytrzymałością materiału.

Regenerator układu multikalorycznego szczegółowo przedstawiono na kolejnym rysunku 8.10. Jak już wcześniej wspomniano, istotna w tym wypadku jest geometria materiału znajdującego się w regeneratorsze. Z uwagi na koniecz-

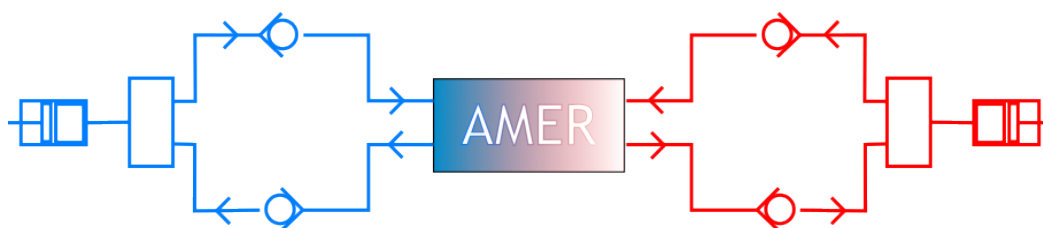


Rysunek 8.10. Szczegóły budowy regeneratora multikalorycznego (AMER):
 1) – pręty materiału multikalorycznego, 2) – obudowa regeneratora,
 3) – uszczelnienia, 4) – pierścienie pośredniczące, 5) – macierz Halbacha,
 6) – pokrywy regeneratora, 7) – pręty prowadzące z kanałami wodnymi.

ność połączenia ze sobą dwóch istotnych parametrów, mianowicie wysokiej odporności na obciążenie mechaniczne (w tym wypadku wytrzymałości na ściskanie), a także dużej powierzchni wymiany, zdecydowano, że wkład regeneratora będzie miał postać prętów wykonanych z materiału multikalorycznego o średnicy 6 mm. Pręty zostaną umieszczone w taki sposób, żeby zachować między nimi przestrzeń pozwalającą na swobodny przepływ medium chłodzącego. Istotnie duży nacisk położony został na system przenoszenia obciążenia. W tym celu zastosowano złożony system obciążający w postaci odpowiednio ukształtowanego pierścienia opartego na materiale multikalorycznym oraz prętów prowadzących, które pozwolą na dostarczenie medium oraz przeniesienie obciążenia. Pierścień opiera się bezpośrednio na każdym z prętów regeneratora oraz posiada przestrzeń pozwalającą na swobodny przepływ medium chłodzącego. Pręty prowadzące mają natomiast wydrążone wewnątrz dwa kanały pozwalające na przepływ cieczy i opierają się na zewnętrznej płaszczyźnie pierścienia. Z uwagi na odpowiednio dobraną grubość pierścienia

pośredniczącego zadawane obciążenie będzie równomiernie przekazywane na materiał multikaloryczny.

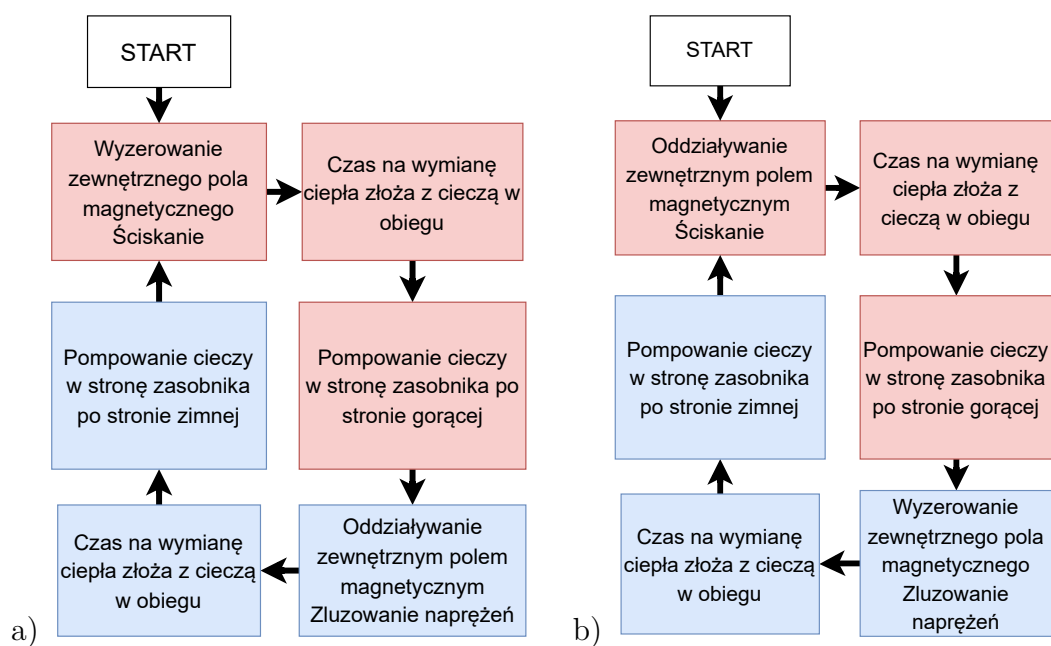
Idea stanowiska multikalorycznego zakłada również rozbudowanie zarówno części gorącej, jak i zimnej układu w taki sposób, aby ciecz chłodząca mogła przepływać w dwóch kierunkach. Dzięki temu praca układu powinna być jeszcze bardziej wydajna, niż miało to miejsce w przypadku stanowiska do badań magnetokalorycznych. Idea pracy polega na zastosowaniu dodatkowych zbiorników pomiędzy pompami tłokowymi, a regeneratorem oraz zamontowaniu dwóch zaworów zwrotnych uniemożliwiających cofanie się cieczy do regeneratora. Schematycznie sposób przepływu cieczy pokazano na rysunku 8.11.



Rysunek 8.11. Schemat przepływu cieczy w układzie multikalorycznym.

Maszyna taka umożliwiać będzie uzyskiwanie złożonego cyklu oddziaływania polem magnetycznym, ściskania oraz tłoczenia cieczy. Na podstawie badań materiału multikalorycznego w postaci stopu In15 uznano, że najkorzystniejsze będzie oddziaływanie tymi dwoma czynnikami naraz, w fazie bądź przeciwfazie. Schematyczną kolejność faz cykli przedstawiono na rysunku 8.12.

Dzięki wykorzystaniu elektronicznego sterowania pozycją magnesu, oddziaływaniem mechanicznym i przepływem cieczy możliwe jest zaprogramowanie praktycznie dowolnego algorytmu pracy układu. Na rysunku 8.12 podano przykłady najbardziej oczywistych sekwencji pracy układu multikalorycznego, aczkolwiek możliwe są dowolne inne cykle pracy, na przykład sekwencyjne sterowanie polem mechanicznym i polem magnetycznym (zamiast jednoczesnego, opisanego na schemacie). Dobór najlepszego cyklu pracy takiego układu wymaga badań laboratoryjnych na prototypie układu i porównania osiągnięć dla różnych parametrów, podobnie jak zrobiono to w przypadku układu czysto magnetokalorycznego opisanego w rozdziale 8.



Rysunek 8.12. Etapy działania układu multikalorycznego a) – pracującego w przeciwfazie między oddziaływaniem mechanicznym i magnetycznym, b) – pracującego przy oddziaływaniu mechanicznym i magnetycznym w zgodnej fazie ze sobą.

9. Wnioski i podsumowanie

Problematyka podjęta w niniejszej pracy doktorskiej wpisuje się w trend szerszych poszukiwań alternatywnych technologii chłodniczych, które mogłyby zastąpić tradycyjne układy sprężarkowe wykorzystujące szkodliwe dla środowiska czynniki gazowe. Wyjątkowość rozprawy polega na kompleksowym podejściu do zagadnienia multikaloryczności – od autorskiej metodyki wytwarzania materiałów, przez budowę unikatowych stanowisk pomiarowych, aż po opracowanie nowej koncepcji cyklu pracy maszyny cieplnej. **Wypełnienie luki badawczej** nastąpiło poprzez analizę synergii efektów mechano- i magnetokalorycznych w stopach Heuslera z rodziny Ni–Mn–In, co do tej pory w literaturze było rzadko podejmowane, szczególnie w kontekście wykorzystania do budowy maszyn kalorycznych.

Wykazano, że w wytworzonych stopach $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ zachodzi synergia efektu magnetokalorycznego i elastokalorycznego, a pochodzący od ich połączenia efekt multikaloryczny ma przewagę nad pojedynczym oddziaływaniem. Wnioski wyciągnięto na podstawie obserwacji poszerzenia zakresu temperatur, w których występuje efekt multikaloryczny, jak i przebiegu jego zmian oraz wielkości wprowadzonego parametru ZCT (zdolności chłodzenia opartej na temperaturze), co potwierdza słuszność założonej tezy.

Poniżej dodatkowo wyszczególniono zadania zrealizowane w pracy i opisano ich rezultaty. Podzielono je na pięć części: system do wytwarzania i przygotowania materiału, autorskie stanowiska pomiarowe, badania synergii efektów, maszynę magnetokaloryczną oraz koncepcję demonstratora multikalorycznego:

1. *Projekt i budowa układu do wytwarzania materiałów kalorycznych w ilościach rzędu kilkudziesięciu gramów.* Skonstruowano autorskie stanowisko pieca indukcyjnego wykorzystującego lampy elektronowe GU-81, umożliwiające przetop do 200 g metalu w temperaturze do 1600 °C. Opracowana procedura pozwoliła na uzyskanie jednorodnych próbek stopów Ni–Mn–In przy minimalnych stratach masy (poniżej 0.5%)
2. *Projekt i budowa stanowisk pomiarowych do badań właściwości magneto-, elasto- i multikalorycznych.* Wykonano unikatowe stanowiska będące przystawką do maszyny wytrzymałościowej MTS-810, wyposażone w macierz Halbacha (0.9 T) oraz komorę z regulacją temperatury (10–60 °C). System

umożliwia precyzyjny pomiar adiabatycznych zmian temperatury pod wpływem dwóch bodźców jednocześnie.

3. *Badania wytworzonych materiałów Ni–Mn–In oraz analiza efektów mechano- i magnetokalorycznych.* Wybrano stop $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ jako bazowe rozwiązanie wykazujące się efektem multikalorycznym. Potwierdzono występowanie synergii między efektami. Wykazano, że oddziaływanie w fazie (MuF) w ograniczonym zakresie naprężeń pozwala na uzyskanie efektu multikalorycznego w poszerzonym zakresie temperatur w stosunku do czystego efektu magnetokalorycznego lub elastokalorycznego.
4. *Budowa i badania demonstratora pompy ciepła z Aktywnym Magnetokalorycznym Regeneratorem (AMR).* Skonstruowano działający układ bazujący na gadolinie, testując dwie geometrie wypełnienia złoża: sferoidalną i płatkową. Uzyskano stabilną różnicę temperatur między stroną zimną a ciepłą, co potwierdziło poprawność przyjętych założeń konstrukcyjnych i sterowania.
5. *Opracowanie koncepcji cyklu pracy AMER i konstrukcji pompy ciepła opartej na efektach multikalorycznych.* Zaprojektowano regenerator multikaloryczny w postaci wiązki prętów ze stopu Ni–Mn–In, zapewniający równomierne przenoszenie naprężeń mechanicznych przy zachowaniu swobodnego przepływu medium przenoszącego ciepło. Opracowano sekwencje pracy układu dla stymulacji synfazowej i przeciwfazowej, które wykorzystują informacje o właściwościach badanych materiałów Ni–Mn–In.

10. Proponowane kierunki dalszych działań

Głównym problemem praktycznym w wykorzystaniu stopów Ni–Mn–In jest ich znaczna kruchość i tendencja do pękania wzdłuż granic ziaren. Opracowana technologia przetopu strefowego wygląda bardzo obiecująco pod względem możliwości uzyskiwania monokrystalicznych próbek. W obecnej postaci, bez szczególnego zarodkowania narostu, udało się zredukować liczbę kryształów próbki do zaledwie kilku ziaren w przekroju – ziarna sięgają około 5 mm szerokości w przekroju i około 10 mm długości. Dalsze dopracowanie procesu krzepnięcia kierunkowego stopów Ni–Mn–In może umożliwić uzyskanie monokrystalicznych próbek, które – z uwagi na brak granicy ziaren – mogą być znacznie wytrzymalsze mechanicznie. Interesujące wydaje się również zbadanie możliwości wytwarzania próbek o zmieniającym się składzie, tak aby tworzyły regenerator multikaloryczny o zmieniającej się temperaturze maksimum efektu kalorycznego wzdłuż swojej długości. Dzięki temu przy dużej różnicy temperatury między gorącym i zimnym końcem cała objętość regeneratora będzie pracować przy temperaturze, przy której efekt jest maksymalny. Istotnym aspektem, który wymaga podjęcia dalszych badań, jest również wpływ zawartości wodoru w stopie Ni–Mn–In na jego właściwości kaloryczne. Z uwagi na to, że pomiar zawartości wodoru wymaga nietypowych technik analitycznych, nie analizowano dogłębnie tego kierunku (poza aspektem odgazowania stopu w celu uzyskania jednorodnych odlewów). Interesującym tematem dalszych badań i eksperymentów jest również optymalizacja złoża regeneratora multikalorycznego pod kątem zapewnienia jednocześnie równomierności naprężeń oraz wymiany energii cieplnej pomiędzy materiałem kalorycznym a medium przenoszącym ciepło. W przeciwieństwie do systemów magnetokalorycznych, niemożliwe jest w tym przypadku zastosowanie typowych porowatych złożów z uwagi na konieczność oddziaływania na materiał siłą mechaniczną.

Podziękowania

Niniejsza praca doktorska nie powstałaby bez życzliwości i wsparcia wielu osób. W tym miejscu chciałbym podziękować wszystkim, którzy dzięki wiedzy, doświadczeniu, życzliwości przyczynili się do realizacji badań i stworzenia rozprawy doktorskiej. Chciałbym podziękować w szczególności:

- **dr. hab. inż. Danielowi Lewandowskiemu**, mojemu promotorowi, za okazaną mi pomoc, prowadzenie kierunku moich działań badawczych i opiekę nad całokształtem działań naukowych,
- **dr. inż. Rafałowi Mechowi**, mojemu promotorowi pomocniczemu, za pomoc i wsparcie podczas realizacji prac badawczych,
- **moim Rodzicom**, za rozbudzenie we mnie zainteresowań naukowo-technicznych i umożliwienie mi realizacji moich pasji związanych z szeroko rozumianą elektroniką i radiotechniką, które chociaż będące jedynie hobby, okazały się bardzo przydatne w moich badaniach naukowych,
- **dr. inż. Jurijowi Koszkidko** z Oddziału Niskich Temperatur i Nadprzewodnictwa INTiBS PAN, za wskazanie idei stanowiska do pomiaru przenikalności magnetycznej, które okazało się jednym z kluczowych narzędzi badawczych,
- **Michałowi Adamskiemu** z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, za nauczanie mnie praktycznych umiejętności obróbki szkła kwarcowego, która stała się nieodzowna podczas prac związanych z uzyskiwaniem stopów Ni-Mn-In,
- **wszystkim Koleżankom i Kolegom**, zarówno z Katedry Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej, jak i z Wydziału Elektroniki, Fotoniki i Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej, za współpracę, która rozwijała moje horyzonty badawczo-naukowe, niejednokrotnie wychodząc poza zakres prac związanych z doktoratem.

Bibliografia

- [1] Cirillo L., Greco A., Masselli C., *Analysis of the environmental impact of a heat pump based on the elastocaloric effect*, International Journal of Refrigeration, 156, 2023, 161–172. [10](#)
- [2] Johra H., Bahl C., *Innovative heating and cooling systems based on caloric effects: A review* 2022. [10](#)
- [3] Zhang F., Miao X., van Dijk N., Brück E., Ren Y., *Advanced magnetocaloric materials for energy conversion: Recent progress, opportunities, and perspective*, Advanced Energy Materials, 14, 21, 2024. [10](#)
- [4] Cirillo L., Greco A., Masselli C., *Cooling through barocaloric effect: A review of the state of the art up to 2022*, Thermal Science and Engineering Progress, 33, 2022, 101380. [10](#), [40](#), [47](#), [146](#)
- [5] Amirov A., Samsonov D., *Demonstration of the multicaloric effect in a laboratory prototype*, Journal of Applied Physics, 136, 5, 2024. [11](#), [34](#), [35](#), [141](#)
- [6] Amirov A.A., Tiszyn A.M., Pachomow O.B., Мультикалорики — новые материалы энергетики и стрейтроники, Физика твердого тела, 64, 4, 2022, 395. [11](#), [12](#), [13](#), [146](#)
- [7] Planes A., Castán T., Saxena A., *Thermodynamics of multicaloric effects in multiferroic materials: application to metamagnetic shape-memory alloys and ferrotoroidics*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 374, 2074, 2016, 20150304. [11](#)
- [8] Gottschall T., *On the magnetocaloric properties of heusler compounds: Reversible, time- and size-dependent effects of the martensitic phase transition*, 2016. [12](#), [17](#), [18](#), [20](#), [21](#), [22](#), [140](#), [141](#)
- [9] Planes A., Castán T., Saxena A., *Thermodynamics of multicaloric effects in multiferroics*, Philosophical Magazine, 94, 17, 2014, 1893–1908. [13](#)
- [10] Gràcia Condal A., et al., *Giant caloric and multicaloric effects in magnetic alloys*, rozprawa doktorska 2022. [13](#)
- [11] Planes, A. and Stern-Taulats, E. and Castán, T. and Vives, E. and Mañosa, L. and Saxena, A., *Caloric and Multicaloric Effects in Shape Memory Alloys*, Materials Today: Proceedings, 2, 2015, S477–S484. [13](#), [15](#), [23](#), [146](#)
- [12] Tishin A.M., Spichkin Y.I., *The magnetocaloric effect and its applications*, CRC Press 2016. [16](#)
- [13] Caron L., Ou Z., Nguyen T., Cam Thanh D., Tegus O., Brück E., *On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, 21, 2009, 3559–3566. [19](#)
- [14] Giguère A., Foldeaki M., Ravi Gopal B., Chahine R., Bose T.K., Frydman A.,

- Barclay J.A., *Direct measurement of the “giant” adiabatic temperature change in $Gd_5Si_2Ge_2$* , Physical Review Letters, 83, 11, 1999, 2262–2265. [19](#)
- [15] Mañosa L., Planes A., *Elastocaloric effect in shape-memory alloys*, Shape Memory and Superelasticity, 10, 2, 2024, 89–98. [19](#)
- [16] Bruno N., *The magnetocaloric and elastocaloric effect in magnetic shape memory alloys*, rozprawa doktorska 2015. [19](#), [22](#), [24](#)
- [17] Tušek J., Engelbrecht K., Mañosa L., Vives E., Pryds N., *Understanding the thermodynamic properties of the elastocaloric effect through experimentation and modelling*, Shape Memory and Superelasticity, 2, 4, 2016, 317–329. [25](#)
- [18] Gottschall T., Gràcia-Condal A., Fries M., Taubel A., Pfeuffer L., Mañosa L., Planes A., Skokov K.P., Gutfleisch O., *A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis*, Nature Materials, 17, 10, 2018, 929–934. [26](#), [33](#), [37](#), [141](#)
- [19] Romero Gómez J., Ferreiro Garcia R., De Miguel Catoira A., Romero Gómez M., *Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 17, 2013, 74–82. [27](#), [28](#), [30](#), [141](#)
- [20] Greco A., Masselli C., *Electrocaloric cooling: A review of the thermodynamic cycles, materials, models, and devices*, Magnetochemistry, 6, 4, 2020, 67. [31](#), [32](#), [47](#), [141](#)
- [21] Steyert W.A., *Stirling-cycle rotating magnetic refrigerators and heat engines for use near room temperature*, Journal of Applied Physics, 49, 3, 1978, 1216–1226. [31](#)
- [22] Chen F.C., Murphy R.W., Mei V.C., Chen G.L., *Thermodynamic analysis of four magnetic heat-pump cycles*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-transactions of The Asme, 114, 1992, 715–720. URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:110178156>. [31](#)
- [23] Lewandowski D., Mech R., Surma K., *Enhanced thermal performance of a magnetocaloric heat-pump prototype based on new morphology particles for energy-efficient refrigeration*, Applied Thermal Engineering, 279, 2025, 127466. [32](#), [115](#), [120](#), [141](#), [145](#)
- [24] Scheibel F., Shayanfar N., Pfeuffer L., Gottschall T., Dittrich S., Taubel A., Aubert A., Radulov I., Skokov K.P., Gutfleisch O., *Multicaloric effect in ferh, exploiting the thermal hysteresis in a multi-stimuli cycle combining pulsed magnetic field and uniaxial load*, Journal of Applied Physics, 137, 1, 2025. [33](#)
- [25] Qu Y., Cong D., Li S., Gui W., Nie Z., Zhang M., Ren Y., Wang Y., *Simultaneously achieved large reversible elastocaloric and magnetocaloric effects and their coupling in a magnetic shape memory alloy*, Acta Materialia, 151, 2018, 41–55. [34](#), [36](#), [141](#)
- [26] Moya X., Mathur N.D., *Caloric materials for cooling and heating*, Science, 370, 6518, 2020, 797–803. [36](#)

- [27] Lloveras P., Aznar A., Barrio M., Negrier P., Popescu C., Planes A., Mañosa L., Stern-Taulats E., Avramenko A., Mathur N.D., Moya X., Tamarit J.L., *Colossal barocaloric effects near room temperature in plastic crystals of neopentylglycol*, Nature Communications, 10, 1, 2019. [36](#)
- [28] Annaorazov M., Asatryan K., Myalikgulyev G., Nikitin S., Tishin A., Tyurin A., *Alloys of the FeRh system as a new class of working material for magnetic refrigerators*, Cryogenics, 32, 10, 1992, 867–872. [37](#), [47](#)
- [29] Stern-Taulats E., et al., *Barocaloric and magnetocaloric effects in Fe₅₀Rh₅₁*, Phys. Rev. B, 89, 2014, 214105. [37](#), [41](#)
- [30] Manekar M., Roy S.B., *Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe–Rh*, Journal of Physics D: Applied Physics, 41, 19, 2008, 192004. [37](#)
- [31] Gràcia-Condal A., Stern-Taulats E., Planes A., Mañosa L., *Caloric response of Fe₄₉Rh₅₁ subjected to uniaxial load and magnetic field*, Physical Review Materials, 2, 8, 2018, 084413. [37](#)
- [32] Taubel A., Gottschall T., Fries M., Riegg S., Soon C., Skokov K.P., Gutfleisch O., *A comparative study on the magnetocaloric properties of Ni-Mn-X(-Co) heusler alloys*, physica status solidi (b), 255, 2, 2017. [37](#), [71](#)
- [33] Li Z., Li Z., Li D., Yang J., Yang B., Hu Y., Wang D., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L., *Achieving a broad refrigeration temperature region through the combination of successive caloric effects in a multiferroic Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ alloy*, Acta Materialia, 192, 2020, 52–59. [37](#)
- [34] Moya X., Mañosa L., Planes A., Aksoy S., Acet M., Wassermann E.F., Krenke T., *Cooling and heating by adiabatic magnetization in the Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ magnetic shape-memory alloy*, Physical Review B, 75, 18, 2007, 184412. [37](#)
- [35] Gottschall T., Skokov K.P., Fries M., Taubel A., Radulov I., Scheibel F., Benke D., Riegg S., Gutfleisch O., *Making a cool choice: The materials library of magnetic refrigeration*, Advanced Energy Materials, 9, 34, 2019. [37](#)
- [36] Tavares S., Yang K., Meyers M.A., *Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects*, Progress in Materials Science, 132, 2023, 101017. [37](#)
- [37] Koshkid'ko Y., Pandey S., Quetz A., Aryal A., Dubenko I., Cwik J., Dilmieva E., Granovsky A., Lähderanta E., Zhukov A., Stadler S., Ali N., *Inverse magnetocaloric effects in metamagnetic Ni-Mn-In-based alloys in high magnetic fields*, Journal of Alloys and Compounds, 695, 2017, 3348–3352. [37](#)
- [38] Stern-Taulats E., Planes A., Lloveras P., Barrio M., Tamarit J.L., Pramanick S., Majumdar S., Yüce S., Emre B., Frontera C., Mañosa L., *Tailoring barocaloric and magnetocaloric properties in low-hysteresis magnetic shape memory alloys*, Acta Materialia, 96, 2015, 324–332. [37](#), [40](#)
- [39] Gottschall T., *On the magnetocaloric properties of Heusler compounds: Re-*

- versible, time- and size-dependent effects of the martensitic phase transition, rozprawa doktorska 2016. URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/handle/tuda/3275>. 37, 38, 66, 141
- [40] Scheibel F., Gottschall T., Taubel A., Fries M., Skokov K.P., Terwey A., Keune W., Ollefs K., Wende H., Farle M., Acet M., Gutfleisch O., Gruner M.E., *Hysteresis design of magnetocaloric materials—from basic mechanisms to applications*, Energy Technology, 6, 8, 2018, 1397–1428. 37, 38, 141
- [41] Cheng P., Zhou Z., Chen J., Li Z., Yang B., Xu K., Li Z., Li J., Zhang Z., Wang D., Qian S., Du Y., *Combining magnetocaloric and elastocaloric effects in a $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$ alloy*, Journal of Materials Science & Technology, 94, 2021, 47–52. 38
- [42] Guan Z., Bai J., Zhang Y., Sun S., Gu J., Liang X., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L., *Achieved good mechanical properties and large elastocaloric effect in Ni-Mn-Ti-Cu-B alloy: Experiments and first-principles calculations*, Journal of Alloys and Compounds, 930, 2023, 167477. 38
- [43] Huang X.M., Zhao Y., Yan H.L., Jia N., Tang S., Bai J., Yang B., Li Z., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L., *A multielement alloying strategy to improve elastocaloric and mechanical properties in Ni-Mn-based alloys via copper and boron*, Scripta Materialia, 185, 2020, 94–99. 38
- [44] Scheibel F., Liu W., Pfeuffer L., Shayanfar N., Taubel A., Skokov K.P., Riegg S., Wu Y., Gutfleisch O., *Influence of Gd-rich precipitates on the martensitic transformation, magnetocaloric effect, and mechanical properties of Ni-Mn-In Heusler alloys –A comparative study*, Journal of Applied Physics, 133, 7, 2023. 38, 71
- [45] Pristinskaja N.F., Влияние примесей хрома на магнитные свойства сплавов никель-марганец-индий, праса magisterska, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова 2017. 38, 66
- [46] Sun S., Qin H., Wang H., Ning R., Zhao Y., Zhu J., Gao Z., Cong D., Wang Y., Cai W., *Colossal magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-In alloys induced by electron irradiation*, Materials Today Energy, 18, 2020, 100533. 38
- [47] Hu F.X., Wang J., Chen L., Zhao J.L., Sun J.R., Shen B.G., *Effect of the introduction of H atoms on magnetic properties and magnetic entropy change in metamagnetic Heusler alloys Ni-Mn-In*, Applied Physics Letters, 95, 11, 2009. 38
- [48] Manosa L., Planes A., *Materials with giant mechanocaloric effects: Cooling by strength*, Advanced Materials, 29, 2017, 1603607. 39, 146
- [49] Bonnot E., Romero R., Mañosa L., Vives E., Planes A., *Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys*, Physical review letters, 100, 12, 2008, 125901. 39
- [50] Vives E., Burrows S., Edwards R.S., Dixon S., Manosa L., Planes A., Romero R., *Temperature contour maps at the strain-induced martensitic transi-*

- tion of a Cu–Zn–Al shape-memory single crystal, *Applied Physics Letters*, 98, 1, 2011. [39](#)
- [51] Mañosa L., Jarque-Farnos S., Vives E., Planes A., *Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu–Zn–Al shape memory alloys*, *Applied Physics Letters*, 103, 21, 2013. [39](#)
- [52] Rodriguez C., Brown L., *The thermal effect due to stress-induced martensite formation in β -CuAlNi single crystals*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 11, 1, 1980, 147–150. [39](#)
- [53] Pataky G.J., Ertekin E., Sehitoglu H., *Elastocaloric cooling potential of NiTi, Ni₂FeGa, and CoNiAl*, *Acta Materialia*, 96, 2015, 420–427. [39](#)
- [54] Tang Z., Wang Y., Liao X., Wang D., Yang S., Song X., *Stress dependent transforming behaviors and associated functional properties of a nano-precipitates induced strain glass alloy*, *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 2015, 622–627. [39](#)
- [55] Cui J., Wu Y., Muehlbauer J., Hwang Y., Radermacher R., Fackler S., Wuttig M., Takeuchi I., *Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using Ni–Ti wires*, *Applied Physics Letters*, 101, 7, 2012. [39](#)
- [56] Tušek J., Engelbrecht K., Mikkelsen L.P., Pryds N., *Elastocaloric effect of ni-ti wire for application in a cooling device*, *Journal of Applied Physics*, 117, 12, 2015. [39](#)
- [57] Soto-Parra D., Vives E., Manosa L., Matutes-Aquino J.A., Flores-Zuniga H., Planes A., *Elastocaloric effect in Ti–Ni shape-memory wires associated with the $B2 \leftrightarrow B19'$ and $B2 \leftrightarrow R$ structural transitions*, *Applied Physics Letters*, 108, 7, 2016. [39](#)
- [58] Ossmer H., Lambrecht F., Gültig M., Chluba C., Quandt E., Kohl M., *Evolution of temperature profiles in TiNi films for elastocaloric cooling*, *Acta materialia*, 81, 2014, 9–20. [39](#)
- [59] Pieczyska E., Tobushi H., Kulasinski K., *Development of transformation bands in TiNi SMA for various stress and strain rates studied by a fast and sensitive infrared camera*, *Smart materials and structures*, 22, 3, 2013, 035007. [39](#)
- [60] Ossmer H., Chluba C., Gueltig M., Quandt E., Kohl M., *Local evolution of the elastocaloric effect in TiNi-based films*, *Shape Memory and Superelasticity*, 1, 2, 2015, 142–152. [39](#)
- [61] Schmidt M., Ullrich J., Wieczorek A., Frenzel J., Schütze A., Eggeler G., Seelecke S., *Thermal stabilization of NiTiCuV shape memory alloys: observations during elastocaloric training*, *Shape Memory and Superelasticity*, 1, 2, 2015, 132–141. [39](#)
- [62] Bechtold C., Chluba C., Lima de Miranda R., Quandt E., *High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films*, *Applied Physics Letters*, 101, 9, 2012. [39](#)

- [63] Chluba C., Ossmer H., Zamponi C., Kohl M., Quandt E., *Ultra-low fatigue quaternary TiNi-based films for elastocaloric cooling*, Shape Memory and Superelasticity, 2, 1, 2016, 95–103. [39](#)
- [64] Nikitin S., Myalikgulyev G., Annaorazov M., Tyurin A., Myndyev R., Akopyan S., *Giant elastocaloric effect in FeRh alloy*, Physics Letters A, 171, 3-4, 1992, 234–236. [39](#)
- [65] Xiao F., Fukuda T., Kakeshita T., *Significant elastocaloric effect in a fe-31.2 pd (at.%) single crystal*, Applied Physics Letters, 102, 16, 2013. [39](#)
- [66] Xiao F., Fukuda T., Kakeshita T., Jin X., *Elastocaloric effect by a weak first-order transformation associated with lattice softening in an Fe – 31.2 Pd (at.%) alloy*, Acta Materialia, 87, 2015, 8–14. [39](#)
- [67] Soto-Parra D., Vives E., González-Alonso D., Mañosa L., Planes A., Romero R., Matutes-Aquino J., Ochoa-Gamboa R., Flores-Zúñiga H., *Stress-and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni–Mn–Ga shape-memory alloys*, Applied Physics Letters, 96, 7, 2010. [39](#)
- [68] Castillo-Villa P.O., Soto-Parra D.E., Matutes-Aquino J.A., Ochoa-Gamboa R.A., Planes A., Mañosa L., González-Alonso D., Stipcich M., Romero R., Ríos-Jara D., et al., *Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a $Ni_{50}Mn_{25-x}Ga_{25}Co_x$ magnetic shape memory alloy*, Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 83, 17, 2011, 174109. [39](#)
- [69] Xu Y., Lu B., Sun W., Yan A., Liu J., *Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ superelastic alloys*, Applied Physics Letters, 106, 20, 2015. [39](#)
- [70] Li Y., Zhao D., Liu J., *Giant and reversible room-temperature elastocaloric effect in a single-crystalline Ni-Fe-Ga magnetic shape memory alloy*, Scientific reports, 6, 1, 2016, 25500. [39](#)
- [71] Xiao F., Jin M., Liu J., Jin X., *Elastocaloric effect in $Ni_{50}Fe_{19}Ga_{27}Co_4$ single crystals*, Acta Materialia, 96, 2015, 292–300. [39](#)
- [72] Castillo-Villa P.O., Mañosa L., Planes A., Soto-Parra D.E., Sánchez-Llamazares J.L., Flores-Zúñiga H., Frontera C., *Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn (Cu) shape-memory alloy*, Journal of Applied Physics, 113, 5, 2013. [39](#)
- [73] Millán-Solsona R., Stern-Taulats E., Vives E., Planes A., Sharma J., Nayak A.K., Suresh K., Mañosa L., *Large entropy change associated with the elastocaloric effect in polycrystalline Ni-Mn-Sb-Co magnetic shape memory alloys*, Applied Physics Letters, 105, 24, 2014. [39](#)
- [74] Yang Z., Cong D., Huang L., Nie Z., Sun X., Zhang Q., Wang Y., *Large elastocaloric effect in a Ni–Co–Mn–Sn magnetic shape memory alloy*, Materials & Design, 92, 2016, 932–936. [39](#)
- [75] Sun W., et al., *Large elastocaloric effect at small transformation strain in*

- Ni₄₅Mn₄₄Sn₁₁ metamagnetic shape memory alloys*, Scripta Materialia, 114, 2016, 1. [39](#)
- [76] Lu B., Xiao F., Yan A., Liu J., *Elastocaloric effect in a textured polycrystalline Ni-Mn-In-Co metamagnetic shape memory alloy*, Applied Physics Letters, 105, 16, 2014. [39](#)
- [77] Lu B., Zhang P., Xu Y., Sun W., Liu J., *Elastocaloric effect in Ni₄₅Mn_{36.4}In_{13.6}Co₅ metamagnetic shape memory alloys under mechanical cycling*, Materials Letters, 148, 2015, 110–113. [39](#)
- [78] Huang Y., Hu Q., Bruno N., Chen J.H., Karaman I., Ross Jr J.H., Li J., *Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni–Mn–In magnetic shape memory alloy*, Scripta Materialia, 105, 2015, 42–45. [39](#)
- [79] Yuce S., et al., *Barocaloric effect in the magnetocaloric prototype Gd₅Si₂Ge₂*, Appl. Phys. Lett., 101, 2012, 071906. [40](#)
- [80] Manosa L., et al., *Inverse barocaloric effect in La-Fe-Si-Co*, Nat. Commun., 2, 2011. [40](#)
- [81] Hao J., et al., *Large enhancement of magnetocaloric and barocaloric effects in La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}*, Chem. Mater., 32, 2020, 1807. [40](#)
- [82] Kartashev A., et al., *Thermal properties, magneto-and baro-caloric effects in La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃*, J. Appl. Phys., 113, 2013, 073901. [40](#)
- [83] Mañosa L., González-Alonso D., Planes A., Bonnot E., Barrio M., Tamarit J.L., Aksoy S., Acet M., *Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy*, Nature Materials, 9, 6, 2010, 478–481. [40](#), [47](#), [52](#), [66](#)
- [84] Manosa L., et al., *Barocaloric effect in metamagnetic shape memory alloys*, Phys. Status Solidi B, 251, 2014, 2114. [40](#)
- [85] He X., et al., *A large barocaloric effect for Ni_{42.3}Co_{7.9}Mn_{38.8}Sn₁₁*, J. Alloy. Compd., 741, 2018, 821. [40](#)
- [86] Hu F., et al., *Magnetocaloric and barocaloric effects in Ni_{55.5}Mn_{17.8}Ga_{26.7}*, J. Alloys Compd., 818, 2020, 153356. [41](#)
- [87] He X., et al., *Barocaloric effect studied by an effectively indirect method for Ni-Mn-Ga*, J. Mater. Sci., 52, 2017, 2915. [41](#)
- [88] Aznar A., et al., *Giant barocaloric effect in all-d-metal Heusler shape memory alloys*, Phys. Rev. Mater., 3, 2019, 044406. [41](#), [47](#), [66](#)
- [89] Wei Z., et al., *Low-pressure-induced giant barocaloric effect in all-d-metal Heusler*, APL Mater., 8, 2020, 051101. [41](#)
- [90] Wu R., et al., *Giant barocaloric effect in Mn-Co-Ge-In compounds*, Sci. Rep., 5, 2015. [41](#)
- [91] Aznar A., et al., *Giant and reversible inverse barocaloric effects in ferromagnetic MnCoGeB_{0.03}*, Adv. Mater., 31, 2019, 1903577. [41](#)
- [92] Matsunami D., et al., *Giant barocaloric effect in Mn₃GaN*, Nat. Mater., 14, 2015, 73. [41](#)

- [93] Boldrin D., et al., *Multisite exchange-enhanced barocaloric response in Mn_3NiN* , Phys. Rev. X, 8, 2018, 041035. [41](#)
- [94] Samanta T., et al., *Barocaloric and magnetocaloric effects in $(MnNiSi)_{1-x}(FeCoGe)_x$* , Appl. Phys. Lett., 112, 2018, 021907. [41](#)
- [95] Lloveras P., et al., *Giant reversible barocaloric response of $(MnNiSi)_{1-x}(FeCoGe)_x$* , APL Mater., 7, 2019, 061106. [42](#)
- [96] Liu K., et al., *Microstructure and giant baro-caloric effect in heusler $Co_{51}Fe_1V_{33}Ga_{15}$* , J. Mater. Sci. Technol., 73, 2021, 76. [42](#)
- [97] Lin J., et al., *Giant room-temperature barocaloric effect in $Ni_{1-x}Fe_xS$* , Mater. Horiz., 7, 2020, 2690. [42](#)
- [98] Gorev M., et al., *Barocaloric effect in oxyfluorides Rb_2KTiOF_5 and $(NH_4)_2NbOF_5$* , Ferroelectrics, 397, 2010, 76. [42](#)
- [99] Gorev M., et al., *Investigation of barocaloric effect in $(NH_4)_2WO_2F_4$ and $(NH_4)_2MoO_2F_4$* , Phys. Solid State, 52, 2010, 167. [42](#), [43](#)
- [100] Gorev M., et al., *Conventional and inverse barocaloric effects in ferroelastics*, Scr. Mater., 139, 2017, 53. [43](#)
- [101] Flerov I., et al., *Barocaloric effect in ferroelastic fluorides and oxyfluorides*, Ferroelectrics, 500, 2016, 153. [43](#)
- [102] Flerov I., et al., *Heat capacity and barocaloric effect in fluoride K_2TaF_7* , J. Mater. Sci., 54, 2019, 14287. [43](#)
- [103] Corrales-Salazar A., et al., *Landau theory and giant barocaloric effect in MF_3 metal trifluorides*, Phys. Rev. Mater., 1, 2017, 053601. [43](#)
- [104] Mikhaleva E., et al., *Caloric characteristics of $PbTiO_3$* , Phys. Solid State, 54, 2012, 1832. [43](#)
- [105] Lloveras P., et al., *Giant barocaloric effects at low pressure in ammonium sulphate*, Nat. Commun., 6, 2015. [43](#)
- [106] Stern-Taulats E., et al., *Inverse barocaloric effects in ferroelectric $BaTiO_3$ ceramics*, APL Mater., 4, 2016, 091102. [43](#)
- [107] Gorev M., et al., *Conventional and inverse barocaloric effects in ferroelectric NH_4HSO_4* , J. Alloy. Compd., 806, 2019, 1047. [43](#)
- [108] Aznar A., et al., *Giant barocaloric effects over a wide temperature range in superionic conductor AgI* , Nat. Commun., 8, 2017. [43](#)
- [109] Sagotra A., et al., *Room-temperature mechanocaloric effects in lithium superionic materials*, Nat. Commun., 9, 2018. [43](#)
- [110] Min J., et al., *Large barocaloric effects in thermoelectric superionic materials*, Phys. Rev. Mater., 4, 2020, 015403. [44](#)
- [111] Bermudez-Garcia J., et al., *Giant barocaloric effect in the ferroic organic-inorganic hybrid $[TPrA][Mn(dca)_3]$ perovskite*, Nat. Commun., 8, 2017, 1–8. [44](#)

- [112] Bermudez-Garcia J., et al., *Giant barocaloric tunability in hybrid perovskite*, J. Mater. Chem. C, 6, 2018, 9867. [44](#)
- [113] Szafranski M., et al., *Large caloric effect in a hybrid organic-inorganic perovskite*, APL Mater., 6, 2018, 100701. [44](#)
- [114] Salgado-Beceiro J., et al., *Near-room-temperature reversible giant barocaloric effects in hybrid perovskite*, Mater. Adv., 1, 2020, 3167. [44](#)
- [115] da Silva R., et al., *Raman Spectroscopy Studies on the Barocaloric Hybrid Perovskite [(CH₃)₄N][Cd(N₃)₃]*, Molecules, 25, 2020, 4754. [44](#)
- [116] von Ranke P., et al., *Giant refrigeration capacity through spin-crossover*, J. Alloy. Compd., 749, 2018, 556. [44](#)
- [117] von Ranke P., et al., *Colossal refrigerant capacity in [Fe(hyptrz)₃]A₂.H₂O*, Phys. Rev. B, 98, 2018, 224408. [44](#)
- [118] von Ranke P., et al., *The refrigerant capacity in spin-crossover materials: [Fe(phen)₂(NCS)₂]*, J. Magn. Magn. Mater., 489, 2019, 165421. [44](#)
- [119] Vallone S., et al., *Giant barocaloric effect at the spin crossover transition*, Adv. Mater., 31, 2019, 1807334. [44](#)
- [120] von Ranke P., et al., *Large barocaloric effect in [CrI₂(depe)₂]*, J. Appl. Phys., 127, 2020, 165104. [44](#)
- [121] Romanini M., et al., *Giant and Reversible Barocaloric Effect in Fe₃(bntrz)₆(tcnset)₆*, Adv. Mater., 33, 2021, 2008076. [44](#)
- [122] Patel S., et al., *Elastocaloric and barocaloric effects in PVDF polymers*, Appl. Phys. Lett., 108, 2016, 072903. [45](#)
- [123] Usuda E., et al., *Large barocaloric effects in natural rubber*, Eur. Polym. J., 92, 2017, 287. [45](#)
- [124] Carvalho A., et al., *Giant room-temperature barocaloric effects in pdms rubber*, Eur. Polym. J., 99, 2018, 212. [45](#)
- [125] Usuda E., et al., *Giant reversible barocaloric effects in nitrile butadiene rubber*, ACS Appl. Polym. Mater., 1, 2019, 1991. [45](#)
- [126] Imamura W., et al., *Supergiant barocaloric effects in acetoxysilicone rubber*, Chin. J. Polym. Sci., 38, 2020, 999. [45](#)
- [127] Lloveras P., et al., *Colossal barocaloric effects in plastic crystals of neopentylglycol*, Nat. Commun., 10, 2019. [45](#)
- [128] Aznar A., et al., *Reversible and irreversible colossal barocaloric effects in plastic crystals*, J. Mater. Chem. A, 8, 2020, 639. [45](#)
- [129] Li J., et al., *Reversible barocaloric effects in fullerite C₆₀*, J. Mater. Chem. A, 8, 2020, 20354. [46](#)
- [130] Zhang K., et al., *Colossal barocaloric effect in carboranes*, Adv. Funct. Mater., 32, 2022, 2112622. [46](#)
- [131] Sau K., et al., *Colossal barocaloric effects in the complex hydride Li₂B₁₂H₁₂*, arXiv preprint, 2008.07102, 2020. [46](#)

- [132] Lin J., et al., *Colossal and reversible barocaloric effect in n-alkanes*, Nat. Commun., 13, 2022. [46](#)
- [133] Miliente C., et al., *On the colossal barocaloric effect in higher n-alkanes*, J. Mater. Chem. A, 10, 2022, 8344. [46](#)
- [134] Bachagha T., Suñol J.J., *All-d-metal heusler alloys: A review*, Metals, 13, 1, 2023, 111. [47](#)
- [135] Cong D., Xiong W., Planes A., Ren Y., Mañosa L., Cao P., Nie Z., Sun X., Yang Z., Hong X., Wang Y., *Colossal elastocaloric effect in ferroelastic Ni-Mn-Ti alloys*, Physical Review Letters, 122, 25, 2019, 255703. [47](#)
- [136] Mañosa L., Planes A., Acet M., *Advanced materials for solid-state refrigeration*, Journal of Materials Chemistry A, 1, 16, 2013, 4925. [47](#)
- [137] Choi J., Lee S., Kim M.S., *Comparative study on packing arrangement of irregular gadolinium inside active magnetic regenerators in a magnetic refrigeration system*, Energy Conversion and Management, 280, 2023, 116779. [47](#)
- [138] Choi J., Lee S., Soo Kim M., *Effect of gadolinium particle size on the performance of a magnetic refrigeration system*, Applied Thermal Engineering, 256, 2024, 124016. [47](#), [113](#)
- [139] Chen J., Lei L., Fang G., *Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review*, Materials Today Communications, 28, 2021, 102706. [47](#)
- [140] Ahčin Ž., Dall'Olio S., Žerovnik A., Bašković U.Ž., Porenta L., Kabirifar P., Cerar J., Zupan S., Brojan M., Klemenc J., Tušek J., *High-performance cooling and heat pumping based on fatigue-resistant elastocaloric effect in compression*, Joule, 6, 10, 2022, 2338–2357. [47](#)
- [141] Ma R., Zhang Z., Tong K., Huber D., Kornbluh R., Ju Y.S., Pei Q., *Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation*, Science, 357, 6356, 2017, 1130–1134. [47](#)
- [142] Hu F., Wei S., He X., Li Z., Xu K., Cao Y., Kang Y., *Enhanced magnetocaloric effects driven by two successive magneto-structural transformations in $Ni_{55.5}Mn_{17.8}Ga_{26.7}$ alloy under hydrostatic pressure*, Solid State Communications, 300, 2019, 113691. [52](#)
- [143] Kuang Y., Hao X., Zhang Z., Yang B., Li B., Li Z., Yan H., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L., *Barocaloric and magnetocaloric effects in isostructurally alloyed (MnCoGe)-(CuCoSn) systems*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 543, 2022, 168639. [52](#)
- [144] Hu F., He X., Kang Y., Tao C., Yang H., Wei S., Cao Y., Li Z., Xu K., Zhang Y., Zhang Q., Ji P., *Broad operation-temperature window in $Ni_{53}Mn_{21}Ga_{26}$ alloy by applying magnetic field and hydrostatic pressure*, Physica B: Condensed Matter, 606, 2021, 412602. [52](#)
- [145] Ito W., Imano Y., Kainuma R., Sutou Y., Oikawa K., Ishida K., *Martensitic and magnetic transformation behaviors in heusler-type NiMnIn and NiCoMnIn*

- metamagnetic shape memory alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, 38, 4, 2007, 759–766. 52
- [146] Sivaprakash P., Kim I., Divya S., Hajra S., Oh T.H., Esakki Muthu S., *Influence of non-magnetic Cu on structural, magnetic and magnetocaloric properties on NiMnIn bulk Heusler alloys*, Materials Science and Engineering: B, 297, 2023, 116760. 52
- [147] Ahmad F., Aunsborg T.S., Jørgensen A.B., Munk-Nielsen S., *From vacuum tubes to modern semiconductors: Opportunities for industrial heating industry*, IEEE Transactions on Industry Applications, 60, 4, 2024, 6488–6498. 57
- [148] Paul A., Chinoy N., Singh S., *Making evolving design to perfection of high frequency inverter for induction heating applications: design of experiment approach*, [w:] *2004 IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference (IEEE Cat. No.04CH37551)*, PESC-04, IEEE, 2632–2638. 57
- [149] Lucia O., Maussion P., Dede E.J., Burdío J.M., *Induction heating technology and its applications: Past developments, current technology, and future challenges*, IEEE Transactions on Industrial Electronics, 61, 5, 2014, 2509–2520. 57
- [150] Peng F., Akagi H., Nabae A., Sugawara S., *High-frequency current-source inverters using Si thyristors for induction heating applications*, IEEE Transactions on Industry Applications, 25, 1, 1989, 172–180. 57
- [151] Rice P., *SELF-OSCILLATING INDUCTION HEATER*, rozprawa doktorska, Michigan Technological University. 57
- [152] Roy M., Sengupta M., *Design, fabrication and testing of two different laboratory prototypes of CSI-based induction heating units*, Journal of The Institution of Engineers (India): Series B, 93, 3, 2012, 133–141. 57
- [153] Dittrich H.F., *Tubes for R.F. heating*, PUBLICATIONS DEPARTMENT ELECTRONIC COMPONENTS AND MATERIALS DIVISION, V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven -The Netherlands February 1971. 57, 59
- [154] Kinn T.P., *Vacuum-tube radio-frequency generator-characteristics and application to induction-heating problems*, Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, 63, 12, 1944, 1290–1303. 57
- [155] Krenke T., *Untersuchung der martensitischen Umwandlung und der magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher Ni-Mn-In- und Ni-Mn-Sn-Heusler-Legierungen*, rozprawa doktorska 2007. URL: https://duepublico2.uni-due.de/receive/duepublico_mods_00015912. 66
- [156] Reclik K., *Wpływ wydzielenia fazy γ na strukturę i właściwości ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In*, rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski 2013. 66
- [157] Zhao D., Liu J., Feng Y., Sun W., Yan A., *Giant elastocaloric effect and its*

- irreversibility in [001]-oriented $Ni_{45}Mn_{36.5}In_{13.5}Co_5$ meta-magnetic shape memory alloys*, Applied Physics Letters, 2017. [66](#)
- [158] He X., Zhang Y., Wei S., Cao Y., Xu K., Li Z., *Achievement of a reversible giant magnetocaloric effect via exerting external hydrostatic pressure on a $Ni_{45}Co_5Mn_{35}In_{15}$ metamagnetic heusler alloy*, Journal of Physics D: Applied Physics, 54, 16, 2021, 165001. [66](#)
- [159] Huang Y., Hu Q., Bruno N., Chen J.H., Karaman I., Ross J.H., Li J., *Giant elastocaloric effect in directionally solidified Ni–Mn–In magnetic shape memory alloy*, Scripta Materialia, 105, 2015, 42–45. [66](#)
- [160] Czernuszewicz A., *Właściwości magneto-mechano-kaloryczne wybranych materiałów (Gd, NiMnIn, LaFeCoSi). Wytwarzanie, badanie, zastosowanie.*, rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska 2016. [66](#)
- [161] Pfeuffer L., Gràcia-Condal A., Gottschall T., Koch D., Faske T., Bruder E., Lemke J., Taubel A., Ener S., Scheibel F., Durst K., Skokov K.P., Mañosa L., Planes A., Gutfleisch O., *Influence of microstructure on the application of ni-mn-in heusler compounds for multicaloric cooling using magnetic field and uniaxial stress*, Acta Materialia, 217, 2021, 117157. [71](#)
- [162] Nehan P.Z.Z., Vitayaya O., Munazat D.R., Manawan M.T.E., Darminto D., Kurniawan B., *The magnetocaloric effect properties for potential applications of magnetic refrigerator technology: a review*, Physical Chemistry Chemical Physics, 26, 20, 2024, 14476–14504. [110](#)
- [163] Kitanovski A., *Energy applications of magnetocaloric materials*, Advanced Energy Materials, 10, 10, 2020. [113](#)
- [164] Czernuszewicz A., Griffith L., Slaughter J., Pecharsky V., *Balancing performance of active magnetic regenerators: a comprehensive experimental study of aspect ratio, particle size, and operating conditions*, Journal of Physics: Energy, 5, 2, 2023, 024008. [113](#)
- [165] Li P., Gong M., Wu J., *Geometric optimization of an active magnetic regenerative refrigerator via second-law analysis*, Journal of Applied Physics, 104, 10, 2008. [113](#)
- [166] Krautz M., Beyer M., Jäschke C., Schinke L., Waske A., Seifert J., *A magnetocaloric booster unit for energy-efficient air-conditioning*, Crystals, 9, 2, 2019, 76. [113](#)
- [167] Griffith L., Czernuszewicz A., Slaughter J., Pecharsky V., *Calorismart: Small-scale test-stand for rapid evaluation of active magnetic regenerator performance*, Energy Conversion and Management, 199, 2019, 111948. [113](#)
- [168] Tušek J., Kitanovski A., Zupan S., Prebil I., Poredoš A., *A comprehensive experimental analysis of gadolinium active magnetic regenerators*, Applied Thermal Engineering, 53, 1, 2013, 57–66. [113](#)
- [169] Li Z., Shen J., Li K., Gao X., Guo X., Dai W., *Assessment of three different*

- gadolinium-based regenerators in a rotary-type magnetic refrigerator*, Applied Thermal Engineering, 153, 2019, 159–167. [113](#)
- [170] Arnold D., Tura A., Ruebsaat-Trott A., Rowe A., *Design improvements of a permanent magnet active magnetic refrigerator*, International Journal of Refrigeration, 37, 2014, 99–105. [113](#)
- [171] Pryds N., Clemens F., Menon M., Nielsen P.H., Brodersen K., Bjørk R., Bahl C.R.H., Engelbrecht K., Nielsen K.K., Smith A., *A Monolithic Perovskite Structure for Use as a Magnetic Regenerator*, Journal of the American Ceramic Society, 94, 8, 2011, 2549–2555. [113](#)
- [172] Liang J., Engelbrecht K., Nielsen K.K., Loewe K., Vieyra H., Barcza A., Bahl C.R., *Performance assessment of a triangular microchannel active magnetic regenerator*, Applied Thermal Engineering, 186, 2021, 116519. [113](#)
- [173] Liang J., Christiansen C.D., Engelbrecht K., Nielsen K.K., Bjørk R., Bahl C.R., *Heat transfer and flow resistance analysis of a novel freeze-cast regenerator*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 155, 2020, 119772. [113](#)
- [174] Navickaite K., Liang J.B., Bahl C., Wieland S., Buchenau T., Engelbrecht K., *Experimental characterization of active magnetic regenerators constructed using laser beam melting technique*, Applied Thermal Engineering, 174, 2020, 115297. [113](#)

Spis wykresów

2.1	a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z przemianą drugiego rodzaju [8].	17
2.2	a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z przemianą pierwszego rodzaju [8].	18
2.3	a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z odwrotną przemianą pierwszego rodzaju [8].	20
2.4	a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z prostą przemianą pierwszego rodzaju z histerezą [8].	21

2.5	a) – Zmiany magnetyzacji w funkcji temperatury, b) – zmiana entropii i adiabatyczny efekt kaloryczny dla materiałów z odwrotną przemianą pierwszego rodzaju z histerezą [8].	21
2.6	Zmiany entropii w warunkach izotermalnych a) – dla materiałów z przemianą drugiego rodzaju, b) – dla materiałów z przemianą pierwszego rodzaju – górne krzywe opisują materiały z odwrotną przemianą pierwszego rodzaju, dolne – z prostą przemianą pierwszego rodzaju [8].	22
2.7	Schematyczne przedstawienie przemiany fazowej materiału barokalorycznego.	25
2.8	Obieg Carnota dla układu magnetokalorycznego [19].	27
2.9	Obieg Braytona z regeneracją dla układu magnetokalorycznego [19].	28
2.10	Obieg Ericssona z regeneracją dla układu magnetokalorycznego [19].	30
2.11	Obieg Stirlinga dla układu elektrokalorycznego [20].	31
2.12	Obieg AMR [23].	32
2.13	Cykl wykorzystujący histerezę dla materiału z odwrotnym efektem magnetokalorycznym [18]. 1) – Oddziaływanie polem magnetycznym, 2) – przerwanie oddziaływania pola magnetycznego, 3) – absorpcja ciepła, 4) – przyłożenie obciążenia, 5) – odciążenie materiału, 6) – oddawanie ciepła.	33
2.14	a) – Efekt magnetokaloryczny dla materiału La-Fe-Si:H, b) – efekt elastokaloryczny dla materiału La-Fe-Si:H, a) – efekt multikaloryczny przy opóźnieniu 16 s między oddziaływaniem pola magnetycznego i mechanicznego, d) – wartość bezwzględna efektu multikalorycznego dla opóźnienia 16, 5, i 1 s (odpowiednio linie 1, 2 oraz 3). Ilustracje pochodzą z artykułu [5].	35
2.15	Schematyczne przedstawienie idei dostrajania właściwości materiału poprzez zmianę naprężeń. a) – Stan początkowy przy temperaturze T_0 i naprężeniach σ_0 . b) – Oddziaływanie polem magnetycznym – temperatura rośnie do T_H . c) – Przepływ cieczy – ustala się gradient temperatury wewnątrz regeneratora. d) – Etap strojenia regeneratora – poprzez zmianę naprężeń charakterystyka materiału zmieniana jest w taki sposób, aby w całej objętości regeneratora pracował on blisko maksimum charakterystyki. Ilustracje pochodzą z artykułu [25].	36
2.16	a) – Charakterystyki magnetyzacji, ciepła właściwego, zmiany entropii wywołanej działaniem pola magnetycznego dla różnych stopów Ni-Mn-In [39]. b) – Charakterystyki magnetyzacji od temperatury dla różnych stopów Ni-Mn-In [40].	38
3.1	Schemat postępowania i zależności kolejnych etapów pracy badawczej.	51

4.1	Schemat blokowy systemu topienia.	53
4.2	a) – Kwarcowa ampula, b) – tygle z kompozytu tlenek glinu-tlenek cyrkonu oraz grafitowe bloki grzejne.	54
4.3	Wizjer w pokrywie ampuly – widoczne uszczelnienia.	55
4.4	Schemat zasilacza anodowo-siatkowego.	59
4.5	Uproszczony schemat oscylatora w.cz.	59
4.6	Dokładny schemat generatora w.cz. pieca indukcyjnego.	61
4.7	Prototyp układu. 1) – Dławik anodowy, 2) – pentody GU-81, 3) – kondensatory rezonansowe, 4) – transformator zasilacza napięcia anodowego.	62
4.8	Zasilacz trójfazowy: a) – przed zalaniem olejem, b) – zalany olejem parafinowym, c) – termogram zasilacza WN po półtorej godzinie pracy na pełnej mocy.	63
5.1	Schematyczny rysunek przedstawiający sekwencję czynności wykonanych w ramach przygotowania stopów Ni–Mn–In.	67
5.2	Widoki: a) – manganu pasywowanego w stanie dostarczenia, b) – manganu oczyszczonego poprzez przetop.	70
5.3	a) – Próbki po pierwszym przetopieniu, b) – przekrój próbki z jamą skurczową w środku, c) – jama skurczowa na górze próbki, d) – przekrój próbki bez jamy skurczowej.	72
5.4	Zmiany temperatury w czasie wytwarzania próbki. Obszar I – temperatura poniżej progu pomiaru pirometru (700°C), II – nagrzewanie wsadu, III – stop w większości płynny, stały Ni i Mn rozpuszczają się w ciekłej fazie bogatej w In, zachodzi homogenizacja stopu, IV – ochładzanie stopu, widoczne plateau przy 950 °C podczas krystalizacji stopu.	72
5.5	a) – Ampula do strefowego topienia załadowana rozdrobnionym stopem, b) – próbka po przetopie strefowym, c) – przekroje poprzeczne oraz d) – zgląd przekroju jamy skurczowej (górze próbki).	73
5.6	Ampula gotowa do wyżarzania.	74
5.7	Rozgrzewanie getera w piecu indukcyjnym.	75
5.8	Pęknięcia próbek po przesycaniu: a) – widok pod mikroskopem elektronowym, b) – widok pod mikroskopem optycznym, widoczna martenzytyczna struktura próbki.	76
5.9	Próbki obrobione metodą WEDM: a) – próbka wycięta z materiału wlewka w tyglu, b) – próbki wycięte z pręta uzyskanego przetopem strefowym.	76

6.1	a) – Schemat sondy do pomiaru zmian przenikalności magnetycznej, b) – widok rzeczywistego prototypu tej sondy rozłożonej na części; w tle widoczna cewka wzbudzająca, na pierwszym planie – układ cewki pomiarowej i kompensującej.	78
6.2	Schemat układu do obróbki–kondycjonowania sygnału. Dla czytelności pominięto linie zasilania wzmacniaczy operacyjnych. . . .	79
6.3	Pomiar magnetyzacji w emu/g (prawa oś rzędnych) i przenikalności magnetycznej (w jednostkach umownych, gdzie 1 to maksymalna przenikalność dla danej próbki, na lewej osi rzędnych) w funkcji temperatury. Pomiar na stanowisku był prowadzony dla próbki ogrzewanej w zerowym stałym polu magnetycznym, a na maszynie PPMS – dla chłodzonej w zerowym stałym polu magnetycznym. . . .	81
6.4	Schemat ideowy stanowiska do pomiaru efektów kalorycznych: 1) – badana próbka, wyposażona w termoparę, 2) – uchwyt trzymający próbkę wykonany ze stali 316L z tekstolitowymi nakładkami, 3) – macierz Halbacha, zapewniająca oddziaływanie pola magnetycznego, 4) – siłownik pneumatyczny, umożliwiający zmianę położenia macierzy Halbacha względem próbki, 5) – walce tekstolitowe, przekazujące siłę między szczękami maszyny a uchwytem próbki, 6) – obudowa komory wykonana z pianki polistyrenowej.	83
6.5	Schemat blokowy stanowiska badawczego do pomiaru efektu magnetokalorycznego.	84
6.6	Schemat blokowy stanowiska do pomiaru efektu elasto- i multikalorycznego.	85
6.7	Uproszczony schemat blokowy algorytmu przetwarzania danych pomiarowych.	87
6.8	Wykres zmian wewnętrznych zmiennych: temperatury wybranych wartości pomiarowych w stanie wzbudzenia oraz spoczynku, położenia próbki względem magnesu oraz znormalizowanej pochodnej położenia próbki względem magnesu dla pomiaru magnetokalorycznego.	88
6.9	a) – Widok spoiny termopary pod mikroskopem, b) – skan profilu powierzchni spoiny termopary. Jasnoniebieską elipsoidą oznaczono miejsce wykonania spoiny.	89
6.10	Wykres adiabatycznego efektu magnetokalorycznego dla próbki czystego gadolinu w zależności od temperatury; niebieską linią przedstawiono wyniki ze stanowiska, pomarańczową – wynik pomiaru uzyskany w laboratorium Ames National Laboratory. . . .	90

7.1	Zmiany przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury dla próbek o różnym składzie. Czerwonym kolorem zaznaczono punkty w połowie wysokości szczytów przenikalności dla narostu, zielonym – dla spadku przenikalności.	91
7.2	Zmiany przenikalności magnetycznej w funkcji temperatury dla próbek In15 poddanych różnej obróbce cieplnej.	92
7.3	Schematyczne przedstawienie lokalizacji punktów pomiarowych składu chemicznego metodą EDS – zgodnie z numeracją w tabeli 7.4 i 7.5.	94
7.4	Ocena jednorodności chemicznej metodą mapowania EDS.	96
7.5	Zgłady przekroju poprzecznego próbek: a) – w stanie austenitycznym, b) – w stanie martenzytycznym oraz profile: c) – w stanie austenitycznym, d) – w stanie martenzytycznym.	96
7.6	Pomiary dla przekroju podłużnego: a) – widok struktury – początek przemiany martenzytycznej, b) – wizualizacja profilu powierzchni dla początku przemiany, c) – widok struktury martenzytycznej dla końca przemiany z nałożoną mapą wysokości powierzchni.	97
7.7	Plan badań właściwości kalorycznych materiałów $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$	98
7.8	Efekt elastokaloryczny dla czterech wartości zmian naprężenia przy braku oddziaływania zewnętrznym polem magnetycznym.	100
7.9	Efekt elastokaloryczny dla czterech wartości zmian naprężenia, przy oddziaływaniu stałego pola magnetycznego.	100
7.10	Zmiana temperatury, przy której zachodzi maksimum efektu elastokalorycznego oraz zmiana wartości maksymalnej adiabatycznego efektu elastokalorycznego dla różnych wartości naprężeń – w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji 0.9T i bez pola.	101
7.11	Pętle histerezy $\sigma(\varepsilon)$ w funkcji temperatury.	102
7.12	Zmiana pól pętli histerezy $\sigma(\varepsilon)$ w funkcji temperatury.	103
7.13	Przebiegi zmian efektów magnetokalorycznych dla różnych wartości stałych naprężeń ściskających. Widoczny efekt magnetokaloryczny prosty i odwrotny.	103
7.14	Temperatury występowania ekstremów prostego T_{prosty} i odwrotnego $T_{odwr.}$ efektu magnetokalorycznego oraz ich wartości w funkcji naprężeń ściskających dla zmiany pola magnetycznego $\Delta B=0.9$ T.	104
7.15	Efekty multikaloryczne – MUF dla różnych wartości zmian naprężeń w materiale oraz zmian pola 0.9 T, oddziałujących w fazie.	105
7.16	Efekty multikaloryczne – $MUPF$ dla różnych wartości zmian naprężeń w materiale oraz zmian pola 0.9 T, użytych w przeciwfazie do siebie.	106

7.17	Zależności: a) – wartości maksimum efektu multikalorycznego dla stymulacji w fazie i przeciwfazie, b) – temperatury, przy których występują maksima dla efektu multikalorycznego dla stymulacji w fazie i przeciwfazie.	107
7.18	Porównanie efektów: magnetokalorycznego dla Gd oraz efektów elasto- i multikalorycznych przy $\Delta\sigma = 127$ MPa w stopie In15.	108
7.19	Porównanie efektów kalorycznych : magnetokalorycznego dla Gd oraz In15, elastokalorycznego, MUF , $MUPF$ dla $\Delta\sigma = 102$ MPa w stopie In15.	110
7.20	Porównanie efektów kalorycznych za pomocą wielkości pola pod krzywą $\Delta T(T)$ dla efektu elastokalorycznego i multikalorycznego przy różnych wartościach zmian naprężenia $\Delta\sigma$ w stopie In15. Dodatkowo oznaczono wartości ZCT wyznaczone dla efektu magnetokalorycznego dla In15 i gadolinu.	111
8.1	a) – Sferoidalne cząstki obserwowane za pomocą mikroskopu SEM, b) – histogram rozkładu masy cząstek.	114
8.2	a) – Fotografia płatków uzyskana za pomocą mikroskopu SEM, b) – histogram rozkładu masy cząstek.	114
8.3	Zasada działania obiegu AMR – ukazano kolejność przepływu cieczy przenoszącej ciepło i oddziaływania pola magnetycznego [23].	115
8.4	Schemat chłodziarki magnetokalorycznej: 1) – pompy tłoczkowe, 2) – regeneratory, 3) – macierz Halbacha, 4) – kierunek ruchu regeneratory wsuwane i wysuwane z macierzy Halbacha, 5) – czujnik natężenia przepływu, 6) – miejsca pomiaru ciśnienia cieczy.	116
8.5	Konstrukcja regeneratory. Po lewej stronie przedstawiono fotografię z widocznym wypełnieniem, sitkiem i uszczelkami. Po prawej stronie przedstawiono przekrój: 1) – wypełnienie aktywne magnetokalorycznie, 2) – uszczelka o-ring, 3) i 4) – złącza gorącej i zimnej strony, 5) – sitko, 6) – przykrywki z podłączeniami ciepłej i zimnej strony, 7) – obudowa.	117
8.6	Metoda napełniania regeneratory płatkowego: 1) – swobodne umieszczenie płatków gadolinu w obudowie regeneratory, 2) – pomiar masy, 3) – proces mechanicznego prasowania do osiągnięcia zadanej gęstości, 4) i 5) – powtarzanie procesu aż do całkowitego napełnienia regeneratory.	117
8.7	a) – Tomogram w widoku 3D, b) – przekrój na górze, c) – przekrój na środku, d) – przekrój na dole.	118

8.8	Porównanie zmian temperatury dla obu regeneratorów: a) – przykładowe przebiegi w czasie, b) – zestawienie wyników dla grupy testów przy różnych temperaturach otoczenia i ilości tłoczony cieczy. Oznaczenie wypełnienia: FL – płatkowe, SP – sferoidalne.	119
8.9	Idea multikalorycznego systemu chłodniczego: 1) – regenerator (AMER), 2) – macierz Halbacha, 3) – gorąca strona układu, 4) – zimna strona układu, 5) – siłownik pozwalający na obciążenie złoza regeneratora, 6) – siłowniki pozwalające na ruch macierzy Halbacha.	120
8.10	Szczegóły budowy regeneratora multikalorycznego (AMER): 1) – pręty materiału multikalorycznego, 2) – obudowa regeneratora, 3) – uszczelnienia, 4) – pierścienie pośredniczące, 5) – macierz Halbacha, 6) – pokrywy regeneratora, 7) – pręty prowadzące z kanałami wodnymi.	121
8.11	Schemat przepływu ciecchy w układzie multikalorycznym.	122
8.12	Etapy działania układu multikalorycznego a) – pracującego w przeciwfazie między oddziaływaniem mechanicznym i magnetycznym, b) – pracującego przy oddziaływaniu mechanicznym i magnetycznym w zgodnej fazie ze sobą.	123

Spis tabel

2.1	Termodynamiczne siły i przemieszczenia uogólnione (parametry stanu) dla efektów kalorycznych [11],[6].	13
2.2	Właściwości fizyczne materiałów elastokalorycznych [48].	39
2.3	Właściwości fizyczne materiałów barokalorycznych [4].	40
5.1	Oznaczenia próbek stopów Ni–Mn–In wytworzonych w ramach niniejszej pracy.	68
7.1	Temperatury przemian dla wybranych składów.	92
7.2	Temperatury przemian dla próbki In15.	93
7.3	Wyniki pomiaru metodą EDS dla punktu 1 przekroju poprzecznego.	94
7.4	Wyniki mikroanalizy metodą EDS dla wybranych punktów przekroju poprzecznego.	95
7.5	Wyniki mikroanalizy metodą EDS dla wybranych punktów przekroju wzdłużnego.	95

7.6	Schematy oznaczenia typu badania. Symbole: B – stała wartość pola magnetycznego, S – stała wartość naprężenia, DB – zmiana wartości pola magnetycznego, DS – zmiana wartości naprężenia.	98
8.1	Zestawienie parametrów regeneratorów.	118