



Kraków, dn. 19.10.2018

Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. Marcina Polaka,
pt. „*Uwodornione związki międzymetaliczne typu $La(Fe,Si)_{13}$ – sposób otrzymywania,
właściwości i zastosowanie*”

(wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki
Warszawskiej, z dnia 24.07.2018)

Informacja ogólna

Dynamiczne zmiany klimatyczne w szczególności globalne ocieplenie obserwowane w ostatnich dziesięcioleciach stały się dużym wyzwaniem badawczym do opracowania nowych materiałów i rozwiązań konstrukcyjnych, które będą mogły zastąpić tradycyjne chłodziarki sprężarkowe oparte na szkodliwych dla atmosfery gazach cieplarnianych. W nurt tych badań wpisują się materiały magnetokaloryczne, które ze względu na swoje unikalne właściwości zmieniają swoją temperaturę w wyniku przyłożenia pola magnetycznego. Występujący w tych materiałach efekt magnetokaloryczny związany jest z zachodzeniem przemian fazowych lub magnetycznych pierwszego i drugiego rodzaju w wyniku, których występuje różnica namagnesowania poszczególnych faz biorących udział w przemianie w okolicy temperatury Curie, lub temperatury przemiany fazowej, która jest siłą pędną tego efektu, miarą zaś jest zmiana entropii namagnesowania ΔS w warunkach izotermicznych lub zmiana temperatury ΔT w warunkach adiabatycznych. Spośród szerokiej grupy oceniane badanych materiałów magnetokalorycznych związki międzymetaliczne typu $La(Fe,Si)_{13}$ są szczególnie obiecujące w zastosowaniach ze względu na ich taniłość, niską histerezę temperaturową, wysoką wartość zmian temperatury ΔT w warunkach adiabatycznych, wysoką wartość mocy chłodniczej oraz nietoksyczność. Bardzo istotnym aspektem również jest technologia ich wytwarzania i zastosowanie konstrukcyjne jak materiał magnetokaloryczny w chłodziarkach magnetycznych.

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są właśnie związki międzymetaliczne $La(Fe,Si)_{13}$ wykazujące efekt magnetokaloryczny, co wpisuje ją najnowsze trendy inżynierii

materiałowej, w szczególności powiązanej z problemami ochrony środowiska i należy uznać, że tematyka ta jest trafnie wybrana.

Omówienie i ocena merytoryczna pracy

Istotą pracy jest modyfikacja składu chemicznego związku $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ poprzez uwodorowanie oraz domieszkowanie manganem w celu uzyskania w tym związku silnego efektu magnetokalorycznego w okolicy temperatury pokojowej. Uwodorowanie ma celu modyfikacją temperatury Curie w kierunku wyższych temperatur (około 350 K), a równocześnie dodając mangan w sposób kontrolowany można obniżać temperaturę Curie do zakresu temperatury pokojowej. Po analizie struktury krystalicznej związków z układu $\text{La}(\text{Si},\text{Fe})$ autor stwierdził, że najbardziej odpowiednia ze względu na właściwości magnetyczne jest faza typu $\text{La}(\text{Si},\text{Fe})_{13}$ (1:1:13) o regularnej strukturze typu NaZn_{13} i grupie przestrzennej $Fm-3c$. Dlatego też, należało dążyć do wytworzenia tej fazy w badanych związkach międzymetalicznych. W tym celu zostały zastosowane dwie metody topienia wsadu łukowe i indukcyjne. *W tym miejscu należy uznać za duże osiągnięcie technologiczne autora w szczególności w przypadku topienia indukcyjnego tego typu stopów, w których duże różnice temperatur topnienia poszczególnych pierwiastków stopowych oraz ich silne powinowactwo do tlenu stwarzają poważne problemy technologiczne, które zostały z sukcesem rozwiązane i wytworzono wysokiej jakości stopy w relatywnie dużych ilościach.* Również została opracowana obróbka cieplna ujednorodniającą polegającą na wygrzewaniu w temperaturze 1374 K przez 168 godzin, podparta odpowiednimi badaniami mikrostrukturalnymi i analizą fazową metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, której celem było uzyskanie jednofazowego materiału o strukturze regularnej. Badania zostały przeprowadzone dla szerokiej grupy stopów zmieniając ich skład chemiczny zastępując żelazo manganem $\text{LaFe}_{11,8-x}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_x$ dla $x=0,1, 0,2, 0,3, 0,4$, sposób topienia łukowy i indukcyjny oraz czas i temperaturę wyżarzania. Następnie autor zastosował mielenie stopów w wysokoenergetycznym młynie kulowym w celu uzyskania materiału w postaci proszku o wielkości cząstek około 50 μm , który poddał nowatorskiemu procesowi uwodorowania i homogenizacji. Badania właściwości magnetycznych zostały przeprowadzone dla wybranej grupy materiałów, charakteryzujących się najbardziej odpowiednią strukturą krystaliczną. Określenie zakresu przemiany pierwszego rodzaju oparto o pomiary zmiany namagnesowania w funkcji temperatury natomiast zmiany entropii magnetycznej oraz strat na histerezę określono z izoterm namagnesowania w funkcji pola magnetycznego. Zmiany entropii magnetycznej przy przejściach fazowych pierwszego rodzaju autor określił w oparciu o równanie Maxwella, które stosuje się dla przejść drugiego rodzaju,

jednakże z uwagi na rozmyty charakter przemian występujących w badanych materiałach można zastosować wyżej wspomniane równanie. Systematyczne badania dla związku 1:1:13 o odpowiedniej strukturze krystalicznej, a następnie na stopach po modyfikacji manganem pozwoliły na wytypowanie optymalnego jego dodatku o wielkości 0.1 ($\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.2}\text{Mn}_{0.1}$) oraz obróbki cieplnej (wyżarzanie w temperaturze 1374K przez 168 godzin). Materiał ten charakteryzował się najmniejszą histerezą temperaturową przemiany wynoszącą 4 K oraz dużymi zmianami entropii ΔS w temperaturze około 175K na poziomie 11 ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) przy zewnętrznym polu magnetycznym 2T. Wynik ten jest bardzo dobrym osiągnięciem, należało jeszcze cały „układ” przesunąć do zakresu temperatury pokojowej. Zrealizowano to poprzez zastosowanie procesu wodorownia sproszkowanych stopów. W wyniku nowatorskiego procesu wodorownia zmiany entropii magnetycznej ΔS zostały przesunięte do temperatury około 315K bez zmniejszenia ich wielkości przy odpowiednim polu magnetycznym. Dodatkowo autor zauważył, że czas procesu wodorownia, czyli wielkość nasycenia proszku wodorem wpływa korzystnie na wielkość i charakter zmian ΔS . *Przeprowadzone badania oraz interpretacje uzyskanych wyników w zakresie wodorownia stopu $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.2}\text{Mn}_{0.1}$ należy uznać za osiągnięcia zarówno w aspekcie badań podstawowych jak i aplikacyjnych niniejszej rozprawy.* W przedostatnim rozdziale autor przedstawił zastosowanie i perspektywy rozwoju badań, które przeprowadził i wskazał na możliwość wykorzystania opracowanych związków w urządzeniach pracujących w zakresie od 26-350K ze względu na ich bardzo dobre parametry użytkowe. Jako główną perspektywę rozwoju otrzymanych materiałów proszkowych autor uznał wytworzenia z uwodorowanego proszku materiału litego o odpowiedniej geometrii, wymiarach i właściwościach mechanicznych. Jako jedną z metod zaproponował wytwarzanie kompozytu na osnowie polimeru z uwodorowanymi cząstkami proszku związku $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.2}\text{Mn}_{0.1}$ charakteryzujący się właściwościami magnetycznymi niewiele odbiegającymi od samych proszków i dobrej pojemności chłodniczej.

Uwagi krytyczne

Jakkolwiek rozprawa posiada bardzo dużą wartość badawczą, ze względu na uzyskane wyniki i rozwiązania technologiczne autor nie ustrzegł się w niej wielu błędów głównie edytorskich jak i myślowych. Poniżej przedstawiam te najważniejsze, które udało się wyłapać podczas lektury rozprawy:

1. Str. 9, autor zamiennie używa pojęć *zjawisko magnetokaloryczne*, i *efekt magnetokaloryczny* już na początku pracy. Myślę, że w pierwszym zadaniu jednak

należało użyć słowo „efekt”, co również jest przedstawiane w angielskiej wersji i konsekwentnie używać go do końca rozprawy.

2. Str. 10, autor wprowadza skrót MCA, który nie jest wcześniej zdefiniowany, prawdopodobnie chodzi o MCE.
3. Str. 11, autor opisuje teorie przejść fazowych w ujęciu termodynamicznym i stwierdza, że najkorzystniejszym punktem pracy wydaje się punkt trójkrytyczny, którego nie definiuje a jedynie odsyła do odnośnika literaturowego i załączonym w nich cytowań. Myślę, że dla przejrzystości rozważań dla przyszłych czytelników rozprawy, autor powinien wprowadzić definicje tego punktu w swojej rozprawie i w paru zdaniach opisać istotę przejść fazowych w oparciu o ten punkt.
4. Str. 20, począwszy od Tabeli 3.1 autor nie stosuje opisu zawartości Tabeli co czynił w poprzednich Tabelach.
5. Str. 23, autor pisze, że w celu określenia mikrostruktury przeprowadzono obserwacje z zastosowaniem spektroskopii EDS i WDS, metody te stosują się do analizy składu chemicznego o czym autor dopiero wspomina w następnym zdaniu. Sentencje te powinny być przeredagowane.
6. Str. 25, autor opisuje metody pomiaru efektu magnetokalorycznego które dzielą się na bezpośrednie i pośrednie. Następnie opisuje aparaturę do pomiaru bezpośredniego, na której wykonano badania po czym w części „Wyniki badań i dyskusja” nie zamieszcza ani jednego wyniku z tych badań. Jaki jest tego powód?
7. Str. 29, Rys. 4.2. Na fotografii mikrostruktury stopu $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ widoczna jest wyraźna granica pomiędzy dwoma obszarami dolnym i górnym. Co jest powodem istnienia tej granicy, sposób przygotowania zglądu, czy też segregacja?
8. Str. 31, Tabela 4.2 i 4.3 są zamienione.
9. Str. 37-39, Tablice 4.5, 4.6, 4.7 zawierają wyniki analizy chemicznej wykonanej dla różnych faz stopu $\text{LaFe}_{11.45}\text{Si}_{1.2}\text{Mn}_{0.35}$ mierzone w różnych punktach na mikrostrukturze. Brak jest zaznaczenia tych punktów na obrazach mikrostruktur (Rys. 4.9, 4.10) co utrudnia czytelnikowi identyfikację tych faz.
10. Str. 40, zastanawia zmiana sposobu numerowania rysunków od rysunku 5.1 w porównaniu do wcześniejszej numeracji, gdzie pierwsza liczba numeru rysunku odpowiadała rozdziałowi, w którym był zamieszczony.
11. Str. 41, podpis Rys. 5.2 „*Natężenia dyfrakcyjne...*” jest moim zdaniem nieprawidłowy i rzadko stosowanym, na ogół stosuje się opis jako dyfraktogram rentgenowski, co autor użył we wcześniejszym rysunku. Poza tym brak opisu poszczególnych pików tzn. od

jakich faz i płaszczyzn krystalograficznych pochodzą utrudnia jego interpretację czytelnikowi. Proszę o wytłumaczenie terminu *natężenia dyfrakcyjne charakteryzują się węższymi maksimami*, który opisuje rentgenogramy próbki po sproszkowaniu.

12. Str. 42, Rys. 5.3 przedstawia zestaw dyfraktogramów rentgenowskich, które zostały poddane procedurze Rietvelda w celu określenia parametrów sieci i udziału fazowego fazy α -Fe. Szkoda, że autor nie zamieścił ogólnie stosowanych przy tej procedurze rentgenogramów dopasowujących i różnicy pomiędzy rentgenogramem eksperymentalnym a dopasowanym. Taka forma prezentacji jest ogólnie stosowana i wskazuje na jakość przeprowadzonej procedury Rietvelda.
13. Str. 43, Rys. 5.4. Proszę wytłumaczyć, dlaczego dodatek manganu do 0.2 % at. obniża zawartość fazy α -Fe z około 13 do 9 %, a następnie przy wyższych zawartościach Mn (do 0.4 % at.) następuje wzrost do około 11 % fazy α -Fe.
14. Str. 51, Rys. 6.4 przedstawia zmiany entropii magnetycznej w funkcji temperatury dla związku $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ jednakże nie posiada żadnego opisu w tekście. Co jest tego przyczyną?
15. Dla wszystkich krzywych namagnesowania w niskim polu ($H=100$ Oe) podczas nagrzewania i chłodzenia stwierdzono istnienie przemiany pierwszego rodzaju ze względu na istniejącą histerezę. Autor sugeruje, że jest to przejście typu ferromagnetyk-paramagnetyk. Jednakże w niektórych przypadkach (np. Rys. 6.12 i Rys. 6.15) również faza wysokotemperaturowa posiada pewien poziom namagnesowania, czy przypadkiem nie jest to przejście ferromagnetyk-ferromagnetyk o różnym poziomie namagnesowania. Proszę o ustosunkowanie się do tego zagadnienia.
16. Str. 77, Tabela 6.2 nie ma żadnego odnośnika w tekście dla tej Tabeli.
17. Przypisy literaturowe nie posiadają jednolitego zapisu co utrudnia szukanie odpowiednich pozycji.

Jak widać powyżej liczba uwag edytorskich i merytorycznych jest relatywnie duża względem całkowitej objętości pracy, jednakże w przypadku uwag merytorycznych mają one charakter dyskusyjny i nie wpływają na jej pozytywną ocenę. Co się tyczy strony edytorskiej to myślę, że warto by było aby praca zawierająca nowatorskie wyniki dobrze zaplanowanych i przeprowadzonych badań była napisana bezbłędnie, gdyż stanowi cenne źródło informacji dla przyszłych czytelników.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu należy stwierdzić, że Pan mgr inż. Marcin Polak przedłożył wartościową pracę doktorską posiadającą interesujące rozwiązania zarówno materiałowe (dobór składów chemicznych) i technologiczne (uwodorowanie) dotyczące materiałów wykazujących efekt magnetokaloryczny. Zabiegi podjęte w pracy pozwoliły na udowodnienie postawianej tezy, że wprowadzenie do związków międzymetalicznych typu $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}$ wodoru poprzez nowatorską metodę hydrogenizacji umożliwi podwyższenie temperatury Curie tych związków oraz uzyskanie dobrych właściwości magnetokalorycznych. Wykazał przy tym duże umiejętności planowania i prowadzenia badań naukowych oraz interpretacji wyników.

Mając na względzie powyższe stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone Ustawą o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Marcina Polaka do publicznej obrony przed Radą Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.



Dr hab. inż. Wojciech Maziarz, prof. PAN