

prof. dr hab. inż. Jerzy Lis
członek korespondent PAN
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Kraków 30.09.2018

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Franciszka Dąbrowskiego pt.

“WPLYW DOMIESZEK I DODATKU NANOCZĄSTEK B₄C NA WŁAŚCIWOŚCI TERMOELEKTRYCZNE DWUKRZEMKU KRZEMU”

1. Wprowadzenie

Inżynieria materiałowa wiąże budowę tworzywa, jego właściwości i technologię otrzymywania w jedną spójną ideę badawczą. Tego rodzaju podejście do badań nad materiałami ukształtowało się w latach sześćdziesiątych, aby zoptymalizować działania poznawcze i wytwórcze nad nowymi tworzywami. Pomimo upływu lat idea inżynierii materiałowej nie straciła na aktualności, wprost przeciwnie jest rozwijana i wzbogacana o te nowe elementy, jak np. ekonomia czy ekologia.

Prace naukowe w dziedzinie inżynierii materiałowej powinny prezentować pewien charakterystyczny sposób myślenia. Tezą pracy mającej na celu uzyskanie stopnia naukowego w tej dziedzinie powinno być opracowanie nowego tworzywa. Postępując tym duchem, punktem wyjścia pracy winno być stwierdzenie potrzeby wytworzenia materiału dla nowych zastosowań o nowym zespole cech a kolejnymi etapami: zaplanowanie jego budowy, właściwości i procesu otrzymywania, realizacja eksperymentalna tego planu oraz weryfikacja cech nowego materiału. Niewiele jest prac realizujących tak kompleksowy program, przeważnie rozwiązuje się różne zadania cząstkowe.

Pracą w pełni realizującą taki schemat jest przedstawiona w formie rozprawy doktorskiej praca naukowa mgr inż. Franciszka Dąbrowskiego wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Krzysztofa Jana Kurzydłowskiego i poddana obecnie procedurze uzyskania stopnia naukowego na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Muszę stwierdzić, że rozprawę tę przyjąłem do recenzji i analizowałem z dużym zainteresowaniem. Jest w niej bowiem wiele elementów, które sprawiają, że działając w zakresie inżynierii materiałowej zwłaszcza specjalizując się w technologii tworzyw ceramicznych, można

odczuwać satysfakcję, że idea inżynierii materiałowej w najnowocześniejszym wydaniu potwierdza się w interesującej pracy badawczej.

Charakter pracy jest aktualny i perspektywiczny w wielu aspektach a dotyczy jednej z najbardziej interesujących obecnie grup materiałów jakimi są nowoczesne materiały termoelektryczne. Stanowią one obecnie przedmiot intensywnych prac zarówno badawczych jak i rozwojowych i są nadal przyszłością niekonwencjonalnych metod otrzymywania energii.

2. Ogólna charakterystyka, układ i tytuł rozprawy

Przedstawiona rozprawa doktorska obejmuje 123 strony treści w tym zawarte rysunki fotografie i tabele oraz zestaw piśmiennictwa z 124 pozycjami. Została wydana w serii monografii doktorskich Politechniki Warszawskiej przez Wydział Inżynierii Materiałowej PW. Rozprawa została zredagowana w tradycyjnej formie z kolejnymi rozdziałami, które dotyczą na początku zagadnień teoretyczno-literaturowych i kolejno przedstawiają opis własnych prac badawczych. Układ rozprawy jest logiczny i typowy dla prac doktorskich z zakresu nauk technicznych zwłaszcza wykonywanych w obszarze inżynierii materiałowej. Wszystkie istotne elementy wymagane w tego typu pracach zostały w niej zawarte.

Tytuł pracy jest jasny i w pełni koreluje z założonym celem pracy i przedstawioną treścią.

3. Merytoryczna charakterystyka i ocena rozdziałów pracy

3.1. Część teoretyczna (rozdziały 1-5)

Na początku rozprawy we Wprowadzeniu Autor przedstawia problematykę bilansu energetycznego świata i zwraca uwagę na rosnące straty energii przy jej wykorzystaniu co przy intensywnym rozwoju cywilizacyjnym może być istotną przyczyną jej niedoboru. Jednym z podstawowych metod odzysku traconej energii cieplnej może być masowe wykorzystanie metod termoelektrycznych polegających na bezpośredniej przemianie energii cieplnej na elektryczną. Techniki te wykorzystują występujący w materiałach efekt Seebecka. Jednym z materiałów obiecujących na elementy modułów (generatorów) termoelektrycznych TEG jest dwukrzemek żelaza. Tu Autor wprowadza wstępnie cel pracy jakim było wytworzenie oryginalnego materiału termoelektrycznego na bazie βFeSi_2 na drodze mechanicznej syntezy i spiekania z udziałem plazmy. Celem badawczym pracy było nadanie FeSi_2 struktury skutkującej polepszonymi właściwościami termoelektrycznymi. Kolejno przedstawiono ogólną konstrukcję pracy

W kolejnych rozdziałach wchodzących w skład pierwszej części pracy omawiane są wiadomości z materiałów termoelektrycznych. Kolejno Autor przedstawia generalny opis materiałów termoelektrycznych oraz charakteryzuje podstawy fizyczne i materiałowe tych tworzyw. Podany jest opis zjawisk termoelektrycznych występujących w ciałach stałych

(zjawiska Thomsona, Peltiera i Seebecka) i definicje parametrów określających efektywność konwersji energii termoelektrycznej (Z i ZT) oraz opisano budowę modułów termoelektrycznych (TEG). Kolejno w skrócie scharakteryzowano będący przedmiotem pracy materiał FeSi_2 , jego budowę, układ fazowy, właściwości i metody otrzymywania. Ta część jest oparta na bogatej literaturze przedmiotu (28 pozycji). W pracy Autor zastosował do otrzymywania tworzyw FeSi_2 oryginalną technikę polegającą na kolejno otrzymywaniu proszków metodą mechanicznej syntezy MS o następnie konsolidacji tworzywa drogą spiekania impulsowo-plazmowego PPS. Obie te techniki zostały scharakteryzowane i opisane w kolejnych rozdziałach pracy. Część teoretyczną kończy opis stosowanych metod badawczych.

Podsumowując rozdziały teoretyczne pracy należy je ocenić wysoko. Całość zagadnień podstawowych związanych z przedmiotem pracy została przedstawiona syntetycznie ale wyczerpująco. Wszystkie konieczne tematy zostały opisane. Język opracowania jest jasny i poprawny a błędy nieliczne. Dokumentacja graficzna również nie budzi zastrzeżeń. Na wyróżnienie zasługuje bogata bibliografia na której oparto opracowanie.

3.2. Część eksperymentalna (rozdziały 10-14)

3.2.1. Cel i zakres pracy

Na wstępie części eksperymentalnej przedstawiono cel i zakres pracy. Jest nim „wytworzenie dwukrzemku żelaza o podwyższonych właściwościach termoelektrycznych poprzez domieszkowanie i dodatek nanocząstek B_4C z zastosowaniem oryginalnej metody wytwarzania: mechanicznej syntezy i spiekania PPS”. Należy powtórzyć, że cel i zakres pracy został wybrany niezwykle trafnie. Nowe tworzywa termoelektryczne to istotny obszar badawczy w zakresie inżynierii materiałowej. Obecnie otrzymywane materiały posiadają właściwości dalekie od oczekiwanych a wiedza o tych tworzywach jest nadal wyrzutowa i powierzchowna. Znamy główne cechy jakie powinny one posiadać tj. wysokie wartości współczynnika Seebecka, wysoka przewodność elektryczna i niska przewodność cieplna a są to w wielu wypadkach cechy przeciwstawne w danym tworzywie. Poza tym materiały te powinny być tanie w wytwarzaniu i powszechne w zastosowaniu. To pierwsze wymaganie spełnia w pełni wybrany do badań dwukrzemek żelaza. Celem do sukcesu w postaci osiągnięcia odpowiedniego i nietypowego zestawu właściwości wydaje się odpowiednie ukształtowanie struktury i mikrostruktury tworzywa a to jest możliwe przy użyciu proponowanych nowych nietypowych technik syntezy.

Założona hipoteza pracy ma więc charakter nowości zarówno naukowej jak i technicznej co nie zawsze jest realizowane w pracach doktorskich, zresztą nie jest wymagane ustawowo. Na podkreślenie zasługuje także aplikacyjny aspekt celu, co także jest niezbędne w pracach w dziedzinie nauk technicznych.

3.2.2. Procedury eksperymentalne

Kolejne rozdziały części eksperymentalnej zawierające opis własnych prac doświadczalnych stanowią największą wartość rozprawy. Doktorant przedstawił w niej kolejno opis procedur eksperymentalnych i wyniki pomiarów właściwości otrzymanych tworzyw wraz z krytyczną analizą wyników.

Chronologicznie przedstawiono stosowane materiały i surowce oraz zastosowane procedury eksperymentalne w tym przygotowanie mieszanin o ustalonych składach, dobór warunków mechanicznej syntezy i jej przebieg, wyniki eksperymentów MS, przygotowanie i wyniki spiekania techniką PPS.

3.2.3. Wyniki badań

Od Rozdziału 12.1 rozpoczyna się prezentacja otrzymanych wyników. W tym rozdziale opisano otrzymywanie podstawowych i domieszkowanych proszków FeSi_2 metodą mechanicznej syntezy (MS). Otrzymane proszki miały morfologię granulowaną i kolejno zostały zastosowane do otrzymywania litych materiałów metodą PPS. Istotną końcową operacją technologiczną było wyżarzanie końcowych próbek w próżni w wysokiej temperaturze (W). Tak więc stosowany proces był trzyetapowy: MS+PPS+W.

Następne rozdziały to charakterystyka otrzymanych tworzyw. Pomiarzy gęstości pokazały, że otrzymane tworzywa mają wysoką gęstość 94-96% co potwierdziły następne obserwacje SEM. W kolejnym rozdziale zostały bogato udokumentowane badania składu fazowego metodą XRD zarówno i spieków jak i tworzyw po wygrzewaniu. Analizie fazowej podano każdy otrzymany materiał.

Istotnym elementem w procedurze eksperymentalnej było zauważenie ubytku krzemu w toku syntezy stąd zaproponowano kompensację w postaci naddatku Si w składach wyjściowych. Kolejno porównanie składów tworzyw bezpośrednio po PPS i tych po wygrzewaniu wskazuje, że etap wygrzewania jest niezbędny i prowadzi do przemiany faz α i ϵ w β . W niektórych przypadkach obserwowano resztkowe obecności innych faz zwłaszcza ϵ . Badania te potwierdziły w pełni poprawność przyjętych w pracy założeń i wykazały, że przyjęta procedura prowadzi do otrzymywania prawie czystych fazowo materiałów domieszkowanego FeSi_2 . Najlepsze wyniki, w tym aspekcie, wykazywały tworzywa domieszkowane Co i P a także jednocześnie mieszaniną Co+P. Wyniki te w pełni potwierdziły obserwacje zglądów materiałów metodą SEM. Pokazały one dodatkowo występowanie w materiale resztkowych porów oraz obszarów wzbogaconych w krzem. Badania te zostały uzupełnione badaniem składu chemicznego metodą EDS potwierdzającymi poprzednie wyniki.

Kolejny rozdział 12.6 przedstawia obserwacje otrzymanych tworzyw za pomocą TEM. Przeprowadzono je dla tworzy domieszkowanych Co zawierających nanocząstki B_4C . W badaniach mikroskopowych analizowano strukturę krystaliczną, granice ziaren i obecność

wtrąceń. W materiałach stwierdzono m.in. obecność nanocząstek wewnątrz ziaren oraz porów wewnątrz-ziarnowych. Interesującą obserwacją było, stwierdzenie w otrzymanych tworzywach tzw. „domen uporządkowania” opisanych w literaturze przez innych autorów.

Przedstawione w kolejnym rozdziale 12.7. badania ilościowe faz przy użyciu komputerowej analizy obrazu potwierdziły wszystkie poprzednio umówione badania składu. Pokazały także, że otrzymane tworzywa posiadają ziarna o wielkości rzędu $0,5 \mu\text{m}$ co jest wielkością zadawalającą w tych materiałach. Charakterystykę tworzyw uzupełniają badania twardości i efektu Halla. Te ostatnie wykazały, że materiał niedomieszkowany jest półprzewodnikiem typu p.

Kolejne rozdziały opisują najważniejsze dla celu pracy badania właściwości funkcjonalnych charakteryzujących materiały termoelektryczne jak: przewodnictwo cieplne, przewodnictwo elektryczne, współczynnik Seebecka i współczynników mocy oraz dobroci termoelektrycznej.

Badania wykazały, że domieszkowanie FeSi_2 prowadzi do pożądanego obniżenia przewodnictwa cieplnego w wypadku dodatku Co i P razem lub osobno, co można logicznie wyjaśnić wiedząc, że podstawowy materiał ma charakter półprzewodnika typu p. Podobnie działa dodatek nanocząstek węgla bory. Bardzo dokładnie badano w pracy wpływ domieszek na przewodnictwo elektryczne. Zjawiska te są złożone, ale wykazano, że generalnie wszystkie próbki, oprócz tych domieszkowanych fosforem, wykazywały wzrost przewodnictwa w porównaniu z materiałem referencyjnym. Pomiary współczynnika Seebecka wykazały, że niedomieszkowany βFeSi_2 posiada charakter półprzewodnikowy p podobnie jak te tworzywa, które były domieszkowane Mn i Al; razem czy osobno. Natomiast materiały domieszkowane Co i P posiadały charakter typu n. Wyniki te były bardzo pozytywne. Wykazały, że wartości współczynnika Seebecka otrzymanego w tej pracy materiału niedomieszkowanego jest wyższy od danych prezentowanych w literaturze. Także wartościowe dane, wyższe niż w literaturze, uzyskano dla próbek domieszkowanych Co. Badania współczynnika mocy wykazały, że generalnie domieszkowanie prowadzi do wzrostu tego parametru. Najwyższym współczynnikiem charakteryzował się także materiał domieszkowany kobaltem.

Finalne obliczenia współczynników dobroci termoelektrycznej Z i ZT wykazały, że rezultaty pracy są bardzo obiecujące. Zaproponowana nowa metoda preparatyki okazała się bardzo skuteczna. Otrzymane tworzywa βFeSi_2 zarówno bez domieszek jak i domieszkowane wykazały wysokie właściwości termoelektryczne, wyższe niż prezentowane w literaturze dla tworzyw o podobnych składach. Dotyczy to zwłaszcza tworzyw domieszkowanych Co oraz jednocześnie Co i P. W pracy udowodniono także, że dodatek nanoproszków węgla bory nie doprowadził do otrzymywania tworzyw o interesujących właściwościach.

3.2.4. Podsumowanie i wnioski

Praca kończy się podsumowaniem i zestawem wniosków (Rozdział 13) prezentujących najważniejsze osiągnięcia badań. Wszystkie sformułowane są prawidłowo i wyczerpują główne rezultaty osiągniętych w pracy. Prawidłowe są także uwagi dotyczące dalszych kierunków badań zawarte w ostatnim rozdziale 14 pt. Perspektywy.

4. Uwagi szczegółowe w ujęciu chronologicznym:

Lista poniższa zawiera nieliczne drobne błędy i uchybienia natury zarówno merytorycznej jak i technicznej czy redakcyjnej. Muszę stwierdzić, że zarówno pytania merytoryczne jak i błędy techniczne nie dotyczą problemów, zasadniczych i nie umniejszają ogólnej wysoce pozytywnej oceny pracy.

Uwagi:

- str. 6 – zbyt mały a przez to nieczytelny Rysunek nr. 1.
- str. 60 - brak podania błędów w pomiarach gęstości,
- str. 61 – dlaczego nie określono składu fazowego z pomiarów XRD, posiadane dane Rtg mogą służyć do łatwego obliczenia składu fazowego w tym czystości fazowej otrzymywanych materiałów,
- str. 61 – w literaturze często podaje się przykłady intensywnego parowania krzemu w czasie syntezy wysokotemperaturowej i spiekania krzemków, prawdopodobnie może to także występować w toku PPS na stykach ziaren stąd niedobór Si, proszę o komentarz;
- str. 83 – na czym polega budowa stwierdzonych tzw. domen uporządkowanych i jak mogą one powstawać, proszę o komentarz;
- str. 85 – wyniki komputerowej analizy obrazu podano bez statystyki, proszę o uzupełnienie;
- str.88 – proszę o komentarz czy w trakcie pomiaru twardości metodą Vickersa stwierdzono występowanie spękań, jeżeli tak to dlaczego nie wyznaczono K_{IC} potwierdzając kruchość materiału;
- str. 88 – brak podania błędów pomiaru twardości;

5. Podsumowanie

Recenzowaną rozprawę doktorską należy ocenić pozytywnie i wysoko. Założone cele pracy zostały w pełni zrealizowane zarówno w aspektach poznawczych jak i aplikacyjnych.

Największymi osiągnięciami pracy są:

- Zaproponowanie nowej metody otrzymywania materiałów termoelektrycznych na bazie $FeSi_2$ wykorzystującą techniki syntezy mechanicznej, spiekania impulsowo-plazmowego i wygrzewania temperaturowego,
- Otrzymanie tworzywa $FeSi_2$ w postaci czystej i domieszkowane o właściwościach termoelektrycznych wyższych niż prezentowane w literaturze,

- Wykazanie eksperymentalnie, że domieszkowanie tworzyw FeSi_2 dodatkami Co oraz jednocześnie Co i P prowadzi do znacznego podwyższenia właściwości termoelektrycznych,
- Wykazanie, że dodatek nanocząstek B_4C do FeSi_2 nie poprawia właściwości termoelektrycznych.

Autor pracy wykazał dojrzałość w prowadzeniu prac badawczych zwłaszcza w posługiwaniu się nowoczesnymi technikami preparatyki i testowania polikrystalicznych tworzyw kompozytowych. Godną podkreślenia jest wybijająca się w pracy wszechstronność naukową i techniczną zarówno w trudnych pracach eksperymentalnych jak i w posługiwaniu się nowoczesnymi technikami badawczymi niezbędna dla naukowca pracującego w dziedzinie szeroko pojętej inżynierii materiałowej.

Rozprawa napisana jest stylem naukowym, jasnym i czytelnym językiem. Błędy merytoryczne i stylistyczne są nieliczne. Układ graficzny pracy w tym tabele i rysunki są czytelne, jasne do interpretacji i dobrze wkomponowane w treść.

Według mojej opinii **przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Franciszka Dąbrowskiego spełnia warunki określone w obowiązującej Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowych i na tej podstawie wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie jej do publicznej obrony w celu uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych z dyscypliny inżynieria materiałowa.**

Biorąc pod uwagę nowoczesną tematykę pracy, sposób zaplanowania i wykonania badań, osiągnięte oryginalne rezultaty posiadające perspektywy zastosowania w praktyce a także wysoki poziom przedstawienia wyników i opracowania strony technicznej rozprawy, zgłaszam wniosek do Rady Wydziału IM PW o wyróżnienie pracy.

Jerzy Lis

