

Dr hab. inż. Tomasz Palewski, prof. ndzw.
Instytut PAN: Międzynarodowe Laboratorium Silnych
Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur
ul. Gajowicka 95, 53-421 Wrocław
Tel. kom. 602 414 772

Wrocław, 07.07.2016

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agaty Czernuszewicz pt. „Właściwości
magneto-mechano-kaloryczne wybranych materiałów (Gd, NiMnIn, LaFeCoSi).
Wytwarzanie, badanie, zastosowanie”

Promotor: prof. dr hab. inż. Jerzy Kaleta
Promotor pomocniczy: dr inż. Daniel Lewandowski
Wydział Mechaniczny PWr
Katedra Mechaniki i Inżynierii Materiałowej

1. CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY

Rozprawa została przedłożona w formie książkowej i zawarta jest w 190 stronach. Treść rozprawy jest bogato ilustrowana przez 120 barwnych schematów, szkiców i graficznych prezentacji uzyskanych wyników. Autorka zamieściła też 12 tabel. W tekście zawarto też odniesienia do 141 pozycji literaturowych, a tym w 14 współautorem jest doktorantka. Rozprawa składa się z trzech głównych części oraz rozdziału zamieszczonego na początku rozprawy. Początkowy rozdział zawiera wprowadzenie i definiuje cel pracy. W pierwszym dziale autorka przeanalizowała obecny stan wiedzy dotyczący właściwości magneto- i mechano-kalorycznych różnych substancji, głównie o charakterze metalicznym, magnetycznych maszyn cieplnych oraz wykorzystywanych w nich cyklach termodynamicznych, a także o istniejących prototypach maszyn cieplnych. W dziale drugim podzielonym na trzy rozdziały i najbardziej obszernym, bo zawartym na niemal 100 stronach, zaprezentowała własne badania. Dział trzeci zawiera wnioski i uwagi końcowe oraz proponowane kierunki dalszych badań oraz cytowaną bibliografię, abstrakt pracy, zestawienie rysunków i tabel oraz podziękowania. Należy dodać, że rozprawa prezentuje interesujące połączenie badań z dziedziny mechaniki, fizyki i chemii.

2. OGÓLNA OCENA ROZPRAWY

2.1. Celowość podjętych badań.

Chłodzenie jest szeroko stosowane we współczesnym świecie i jest wykorzystywane nie tylko do ochrony żywności przed procesami psucia, lecz także do ochładzania wnętrza

budynków i mieszkań, samochodów i innych środków transportu, a także do ochłodzenia pracujących urządzeń, szczególnie tych wyposażonych w różne elementy elektroniczne. Znaczący postęp w ochronie żywności nastąpił z chwilą wykorzystania lodówek, które wykorzystywały właściwości niektórych cieczy. Ciecze te przechodząc w stan pary obniżały swoją temperaturę, a następnie pobierały ciepło z otoczenia obniżając jego temperaturę i łatwo przechodziły znowu w stan cieczy pod działanie ciśnienia. Szeroko stosowane do tego celu czynniki żiębnicze jakimi są pochodne fluorochlorowęglowodorów miały jedną zasadniczą wadę. Wydostając się z nieszczelnych urządzeń chłodniczych i przedostając się do wyższych warstw atmosfery ziemskiej niszczyły ozonową warstwę chroniącą obszar ziemski od nadmiaru szkodliwego dla życia promieniowania ultrafioletowego. Dlatego też poszukiwania innych czynników żiębniczych które nie miałyby tak złego wpływu na warstwę ozonową czy innych metod chłodzenia, jest realizowane w wielu laboratoriach badawczych.

Jedną z takich metod chłodzenia może być wykorzystanie efektu magnetokalorycznego czy innych efektów fizycznych, w wyniku których następuje ochłodzenie czynnika żiębniczego. Najbardziej obiecujący efekt, efekt magnetokaloryczny, ma jedną zasadniczą wadę, ponieważ konstruowanie prototypów urządzeń chłodniczych opartych na tym efekcie jest stosunkowo kosztowne. Co więcej jak dotąd nie znaleziono zbyt wielu substancji jako materiału na wykonanie czynnika żiębniczego, a substancją najczęściej stosowaną jest metaliczny gadolin, który jednakże też nie należy do tanich metali. Można mieć nadzieję, że kombinacja efektu magnetokalorycznego i innych efektów, w których występuje oziębienie materiału, pozwoli uzyskać pożądane w chłodnictwie efekty: stosunkowo dogodny zakres niższych temperatur, dużą wydajność chłodzenia, niezbyt kosztowne urządzenia i stosunkowo tanie materiały na czynniki żiębnicze. Ten cel przyświecał doktorantce w przeprowadzonych badaniach, która uznała, iż działanie pól magnetycznych i mechanicznych na niektóre materiały może dać zwiększone efekty chłodnicze.

2.2 Analiza merytoryczna rozprawy

W pierwszej części rozprawy autorka przedstawia dotychczasowy stan wiedzy na temat fizycznych efektów wywołanych działaniem pól stymulujących tj. pola magnetycznego lub mechanicznego, które mogą być wykorzystane do chłodzenia. W pierwszych dwóch podrozdziałach tego działu omawia w sposób przejrzysty przejścia fazowe pierwszego i

drugiego rodzaju i towarzyszące im zmiany entropii. W trzecim i czwartym podrozdziale przedstawia teoretyczne podstawy trzech rozpatrywanych dalej efektów: magnetokalorycznego, elastokalorycznego i barokalorycznego. Przedstawia też podstawowe pojęcia dotyczące stanu wyężenia materiału. Kolejny piąty prezentuje teoretyczne zależności pozwalające oszacować bezpośrednio i pośrednio zarówno zmiany entropii jak i temperatury materiałów poddanych działaniu pola magnetycznego czy mechanicznego.

Druga część tego działu we wstępie zawiera opisanie pożądanych właściwości materiałów, które mogą być wykorzystane jako czynniki ziębnicze. Te materiały, w których zachodzi przejście fazowe pierwszego rodzaju cechuje często tzw. gigantyczny efekt magnetokaloryczny i doktorantka w dalszej części tego opracowania przedstawiła opisy takich materiałów. Opisując je używa ogólnej nazwy „stopy” zamiast bardziej szczegółowych jak: związki, roztwory stałe czy mieszaniny. Co więcej w tytułach podrozdziałów prezentując ich skład chemiczny nie używa średnika, który oddziela symbole poszczególnych pierwiastków, np. Gd-Si-Ge. Zapis typu stopy FeRh, GdSiGe czy LaFeSi może sugerować, że w ich składzie stosunek ilości atomów poszczególnych pierwiastków jest jednakowy, aczkolwiek w tekście tych podrozdziałów zapis chemiczny tych materiałów jest już prawidłowy. Natomiast opis właściwości poszczególnych substancji jest jasny i nie budzi żadnych wątpliwości. Na pozytywne podkreślenie zasługuje graficzna ilustracja właściwości tych substancji na rys.4.6 oraz dane liczbowe prezentowane w tabelach 4.2 i 4.3.

Kolejny rozdział pierwszego działu opisuje magnetyczne maszyny cieplne i zależności oraz cykle termodynamiczne będące podstawą działania takich maszyn. Zwraca uwagę jasny i klarowny opis poszczególnych cykli termodynamicznych. Ostatni podrozdział doktorantka poświęciła przeglądowi kilku wybranych instalacji chłodziarek magnetycznych poczynając do pierwszej skonstruowanej w 1976 roku i najbardziej interesujących skonstruowanych w latach 2001-2014.

Informacje zawarte w omówionym wyżej dziale dowodzą, iż doktorantka przed rozpoczęciem własnych badań dobrze zgłębiła zarówno podstawy teoretyczne działania urządzeń chłodniczych jak i zapoznała się z aktualnym stanem wiedzy i istniejących na świecie takich instalacji.

Kolejny dział, najbardziej obszerny, prezentuje badania własne doktorantki, która w pierwszym rozdziale zatytułowanym „Efekt magnetokaloryczny” prezentuje szczegółowo kolejno: cel jej badań czyli budowę demonstratora lodówki magnetycznej, poszczególne fragmenty takiego demonstratora i kolejne etapy budowy konstruowanej przez siebie lodówki magnetycznej opartej tylko na wykorzystaniu efektu magnetokalorycznego gadolinu.

Obszernie uzasadnia wybór gadolinu jako materiału do wypełnienia tzw. łoża magnetycznego opierając się o wyniki badań metalograficznych oraz pomiary właściwości magnetycznych i kalorymetrycznych. Jaki następny etap przeprowadza pomiary efektu magnetokalorycznego zarówno metodą pośrednią – magnetyczną lub przez pomiar pojemności ciepłej oraz metodą bezpośrednią mierząc temperaturę gadolinu za pomocą termopar lub kamery termowizyjnej. Szczegóły konstrukcji kolejnych trzech wersji demonstratora lodówki magnetycznej są przedstawione w sposób jasny i wyczerpujący na ponad 20 stronach rozprawy. Doktorantka uzasadnia wybór źródła pola magnetycznego i wykorzystuje do tego specjalny układ trwałych magnesów naturalnych tzw. macierz Halbacha, zakupioną w firmie Gaussboys Super Magnets. Ponadto zdobywając kolejne doświadczenia z zachowania się gadolinu w łożu magnetycznym przygotowuje gadolin w postaci niewielkich kulek, które znacznie polepszają wymianę ciepła z cieczą transportującą ciepło z zimnego do gorącego rezerwuaru. Ta część rozprawy pokazuje jak doktorantka zmienia się w coraz bardziej doświadczonego eksperymentatora. Wnikliwe badania przeprowadzone z wykorzystaniem trzeciej wersji demonstratora pozwoliły jej na przygotowanie się do realizacji głównego tematu swojej rozprawy- zbadanie wpływu efektu magneto-mechano-kalorycznego na wybrany materiał i ocenę możliwości wykorzystania tego materiału do zbudowania kolejnej wersji maszyny cieplnej.

Opis działań w badaniu efektu magneto-mechano-kalorycznego doktorantki zajmuje największą część jej rozprawy, bo aż 46 strony i pokazuje jak krok po kroku dochodzi ona do ostatecznych konkluzji prezentując model demonstratora lodówki wykorzystującej ten efekt. Jako materiał do zademonstrowania działania takiego efektu wybrała znany z literatury stop o składzie $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$. Autorka dokonała syntezy tego stopu, aczkolwiek zdaniem recenzenta zbyt wiele razy przetapiała ten materiał, bo przy topieniu metali z wykorzystaniem łuku elektrycznego następuje energiczne mieszanie metalicznej cieczy i lepsze efekty końcowej homogenizacji daje dłuższe niż 24 godzinne wygrzewanie w temperaturach rzędu 800-900 stopni Celcjusza. Szkoda też, iż nie dokonano oceny ubytku masy przed i po procesie topienia, bo to pozwala ocenić czy założony skład nie uległ znaczącej zmianie. Doktorantka zbadała zsyntezowany materiał wykonując badania jego składu z wykorzystaniem metody EDX, które to wyniki wskazują na pewne różnice w składzie. Także i rentgenogramy wskazują na niedostatecznie wykształconą strukturę fazową. Jako kolejne eksperymenty wykonano badania magnetyczne i badania efektu magnetokalorycznego metodą pośrednią z wykorzystaniem danych z pomiarów magnetyzacji.

W kolejnym etapie charakteryzowania właściwości stopu Ni-Mn-In wykonano badania mechaniczne: wytrzymałość na ściskanie oraz wyznaczono wartości modułu Younga i współczynnika Poissona, a także zbadano twardość materiału. W kolejnym etapie realizowania przedstawionego wcześniej tematu rozprawy doktorantka zaprojektowała i zbudowała stanowisko do pomiaru efektu magneto-mechano-kalorycznego. Na tym stanowisku oprócz poznanej już metody określania zmian temperatury z wykorzystaniem pola magnetycznego przewidziano też możliwość ściskania próbki jednoosiowo i trójosiowo, co pozwala zbadać zarówno jednostkowe efekty mechanokaloryczne oraz ich połączenie z wpływem pola magnetycznego. Przejrzyste i poglądowe rysunki Fig. 7.15, Fig. 7.18 i Fig. 7.21 obrazują sposób montażu próbki i tylko metoda wywierania nacisku trójosiowego za pomocą metalicznego ołowiu budzi obawy recenzenta co do jakości przekształcenia jednoosiowego nacisku w działanie zbliżone do nacisku hydrostatycznego możliwego do uzyskania przy wykorzystaniu cieczy. Doktorantka przeprowadziła pomiary pozwalające określić wpływ poszczególnych czynników (pól magnetycznych i mechanicznych) na termiczne charakterystyki użytego materiału oraz pomiary przy kolejnym lub jednoczesnym działaniem obu tych czynników. Uzyskane przez doktorantkę rezultaty wykorzystania jednocześnie efektu mechanokalorycznego i magnetokalorycznego potwierdzają pojawienie się większej zmiany temperatury niż przy wykorzystaniu tych efektów pojedynczo. Można oczekiwać, iż te badania i uzyskane w ich trakcie rezultaty staną się zachętą do poszukiwania innych, bardziej obiecujących materiałów rokujących praktyczne zastosowania.

Na koniec tego rozdziału doktorantka przedstawiła koncepcje działania lodówki opartej na wykorzystaniu efektu magneto-mechano-kalorycznego, które w sposób poglądowy są prezentowane na rysunkach Fig. 7.46, Fig. 7.48 i Fig. 7.50. Można sądzić, że badania i ich wyniki zaprezentowane w dwóch pierwszych rozdziałach drugiej części rozprawy w pełni uzasadniają zaprezentowany tytuł rozprawy.

W ostatnim rozdziale doktorantka prezentuje wyniki swoich badań w czasie stażu naukowego w jednym z uniwersytetów szwajcarskich. Zajmowała się tam ona badaniem możliwości wykorzystania wielowarstwowych łoż magnetycznych jako czynników zewnętrznych w procesach wykorzystujących tylko efekt magnetokaloryczny. Doktorantka przeprowadziła badania z wykorzystaniem stopu (stałego roztworu) La-Fe-Co-Si o składzie $\text{La}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x)_{13}$, dla którego zmiany zawartości kobaltu w podsieci żelaza pozwalają łatwo modyfikować temperaturę Curie, a co zatem te substancje nie tylko mają dobre właściwości magnetokaloryczne, lecz pozwalają uzyskać szeroki zakres obniżonych temperatur. Badania prowadziła na dwóch łożach: pierwszym składającym się z 15 warstw w/w roztworu stałego i

drugim, który oprócz 9 warstw $\text{La}(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Si}_x)_{13}$ po stronie zimnej zawierał metaliczny gadolin wypełniający gorącą stronę urządzenia pomiarowego. Recenzent sądzi, iż te badania nie są zbyt spójne z głównym tematem rozprawy, lecz prezentują znaczne umiejętności badawcze doktorantki, a wyciągnięte z tych badań wnioski pozwalają na udoskonalenie zarówno szczegółów technicznych budowy samego łoża, składu roztworów stałych La-Fe-Co-Si jak i możliwości wykorzystania takich łoż w przyszłych generacjach maszyn cieplnych.

2.3. Uwagi krytyczne

Recenzent wysoko ocenia przedstawioną rozprawę mimo stwierdzonych niewielkich usterek. I tak już sam tytuł budzi w recenzencie, który jest z wykształcenia chemikiem i fizykochemikiem ciała stałego pewne zastrzeżenia co do poprawności zapisów z wykorzystaniem symboli chemicznych pierwiastków, co stwierdził już na stronie 3 tejże recenzji. Recenzent sądzi także, że użycie wyrazu „Contents” na stronie 4 nie jest uzasadnione, podobną uwagę można mieć do tekstu strony 7, gdzie występuje pomieszczenie nagłówków w języku polskim i angielskim. Na stronach od 31 do 38, mimo że w tekstach podrozdziałów doktorantka pisze poprawnie wzory chemiczne omawianych połączeń, to w tytułach nie używa ogólnie przyjętych zapisów. W chemii i fizyce ciała stałego zwykle mianem połączenia nazywa się substancję składającą się z kilku różnych pierwiastków, zwykle pozostających w prostych stosunkach ilościowych i krystalizującą w strukturze krystalicznej odmiennej od struktury krystalicznej składających się na nią pierwiastków. Natomiast przez słowo „stop” rozumie się mniej lub bardziej złożony układ pierwiastków, występujących nie zawsze w stosunkach stechiometrycznych i często krystalizujący w strukturze krystalicznej głównego składnika. We wzorach stopów, jeśli nie jest podawany dokładnie ich skład stechiometryczny, np. $\text{LaFe}_{10,6}\text{Si}_{2,4}$ symbole występujących w nich pierwiastków oddzielają średniki, np. La-Fe-Si. Na stronie 70 doktorantka używa określenia „kształt sieci krystalicznej” zamiast bardziej zrozumiałego „struktura sieci krystalicznej”. Na stronie 116 występuje niezgodność danych liczbowych prezentowanych na rysunku 7.6 i w tekście, a dotyczących temperatury przejścia austenistycznej fazy ferromagnetycznej w fazę paramagnetyczną. Na tymże rysunku wartości magnetyzacji próbki są podawane w jednostkach spoza układu SI, podczas gdy na innych rysunkach są one prezentowane w jednostkach SI. Na stronie 125 na rysunku 7.17 prezentowany jest odwrotny efekt magnetokaloryczny w obszarze temperatur około 150 K. Recenzent sądzi, iż dodatkowe uzasadnienie tego efektu można było oczekiwać po analizie temperaturowej zależności namagnesowania w polu magnetycznym o natężeniu 10 T. Szkoda też, że doktorantka w

spisie cytowanej literatury nie zamieściła wszystkich 19 pozycji swego dorobku naukowego w tej tematyce, o których wspomina na stronie 171.

2.4 Końcowa ocena rozprawy

Rozprawę doktorską mgr Agaty Czernuszewicz należy ocenić jako znakomitą pracę doktorską, w której doktorantka bardzo udatnie połączyła wiadomości z kilku różnych dziedzin nauki, a wyciągane z badań wnioski są w pełni uzasadnione. Na szczególne podkreślenie zasługują też jej umiejętności eksperymentalne. Zdaniem recenzenta rozprawa spełnia wszystkie wymogi stawiane pracom doktorskim w dyscyplinie Mechanika i nie tylko. Wnoszę o dopuszczenie tej pracy do publicznej obrony.

