

AUTOREFERAT

Przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych, w szczególności określonych w artykule 16 ust. 2 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

1. Imię i nazwisko

Adriana Wrona

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- Uzyskany tytuł zawodowy: magister w zakresie fizyki doświadczalnej i jej zastosowań - Wydział Matematyki-Fizyki-Chemii, Uniwersytet Śląski– 24.06.1994

Temat pracy magisterskiej: „Badanie struktury krystalicznej i elektronowej stopów Heuslera”

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Ślebarski - Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice

- Uzyskany stopień naukowy – doktor nauk fizycznych – nadany uchwałą Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego dnia 26.11.2002

Temat rozprawy doktorskiej: „Wpływ bliskiego uporządkowania w stopach Heuslera na ich własności fizyczne”.

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Ślebarski – Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice

Recenzenci:

dr hab. Andrzej Kowalczyk – Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, Poznań

prof. dr hab. Zofia Drzazga - Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- Od 2006 roku - Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach na stanowisku adiunkta, w tym:

- od 2013 roku – kierownik Zakładu Materiałów Proszkowych i Kompozytowych,
- od 2007 do 2012 roku - kierownik Pracowni Metalicznych Materiałów Proszkowych i Kompozytowych w Zakładzie Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Proszków,

- Od 2003 do 2005 roku - Instytut Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach na stanowisku adiunkta.

4. Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego

Jako osiągnięcie naukowe, określone w art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, stanowiące podstawę ubiegania się o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego, wskazuję autorską monografię habilitacyjną pt.: „Proszkowe materiały termoelektryczne przeznaczone na generatory energii” Wydawnictwo Politechnika Śląska, 2018, ISBN 978-83-7880-527-4.

Rozprawa habilitacyjna poświęcona jest materiałom proszkowym przeznaczonym na ekologiczne źródła energii, takie jak generatory termoelektryczne (termogeneratory) i jest wynikiem kilkuletnich badań nad wytwarzaniem oraz właściwościami materiałów termoelektrycznych. Termogeneratory to urządzenia zamieniające energię cieplną w energię elektryczną. Urządzenia te wymieniane są pośród rozwiązań technicznych, umożliwiających wytwarzanie energii ze źródeł odnawialnych oraz zagospodarowanie tzw. energii odpadowej.

Obecnie termogeneratory testowane są między innymi jako generatory energii elektrycznej, odzyskujące ciepło odpadowe, powstającego w silnikach spalinowych samochodów i statków. Obserwuję się także intensywne badania termogeneratorów, wykorzystujących energię słoneczną lub geotermalną.

W raporcie z 2006 roku pt. *“Opportunity Analysis for Recovering Energy from Industrial Waste Heat and Emissions”* wykonanym przez Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) na zlecenie Departamentu Energii U.S. wymieniono inne potencjalne miejsca zastosowań termogeneratorów: instalacje szklarskie, instalacje do elektrolitycznego otrzymywania aluminium w procesie Halla-Héroulta i metalurgiczne piece topielne.

Nowym obszarem potencjalnych zastosowań może być niewielkich rozmiarów elektronika użytkowa, bezprzewodowe jednostki komunikacyjne oraz czujniki.

Parametrami najczęściej opisującymi właściwości termoelektryczne materiałów są bezwymiarowy parametr $ZT = \frac{S^2\sigma}{\lambda T}$ oraz parametr $PF = S^2\sigma$, nazywany współczynnikiem mocy termoelektrycznej, w których S to współczynnik Seebecka, σ to przewodność elektryczna, λ to przewodność cieplna, a T temperatura. Poprawę sprawności termogeneratorów można uzyskać m.in. poprzez zwiększenie wartości parametru ZT . Jednak uzyskanie dużych wartości parametru ZT jest bardzo trudne z uwagi na to, że wiąże on ze sobą wielkości, które w różny sposób zależą od tych samych zjawisk fizycznych. Zwiększenie wartości parametru ZT można uzyskać albo poprzez zwiększenie wartości współczynnika mocy termoelektrycznej $PF = S^2\sigma$ albo zmniejszanie przewodnictwa cieplnego.

W pracy przedstawiono opracowane metody wytwarzania i szczegółowe badania wykonane dla następującej grupy materiałów termoelektrycznych: związków o strukturze skutterudytu, związków z grupy telurku bizmutu i materiałów opartych o antymonek cynku.

W rozprawie zaprezentowano nowe podejście materiałowe, polegające na zastąpieniu jednomateriałowych elementów termoelektrycznych elementami warstwowymi, prowadzące do zwiększenia sprawności termogeneratorów. Koncepcja ta opiera się na doborze materiałów optymalnych dla temperatury pracy termoelementu. Chociaż koncepcja ta prezentowana jest w literaturze od kilku lat jako potencjalna droga do zwiększenia sprawności urządzeń termoelektrycznych, większość publikacji koncentruje się na obliczeniach teoretycznych i tylko nieliczne dotyczą prac eksperymentalnych.

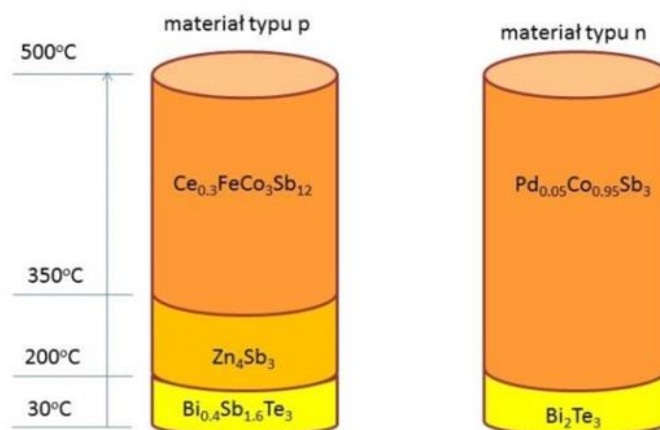
W pracy postawiono tezę, że możliwe jest wytworzenie termoelementów warstwowych lub kaskadowych o dwóch typach przewodnictwa n i p , bez użycia lutowia, stosując technikę iskrowego spiekania plazmowego SPS (**S**park **P**lasma **S**intering). Przedstawiono badania elementów zbudowanych z dwóch i trzech rodzajów związków

termoelektrycznych.

W prowadzonych badaniach koncentrowano się na elementach termoelektrycznych działających w zakresie temperatur od 30 do 450°C. Założono, że element typu *n* będzie dwuwarstwowy, tzn. od strony zimnej zbudowany z materiału z grupy tellurku bizmutu, a od strony gorącej ze związku o strukturze skutterudytu. Dla elementu typu *p* założono trójwarstwową budowę, od strony zimnej: związek z grupy tellurku bizmutu, następnie antymonek cynku i od strony gorącej związek o strukturze skutterudytu (rys. 1). Założono, że elementy wytwarzane będą technikami proszkowymi, takimi jak: mechaniczna synteza i iskrowe spiekanie plazmowe SPS.

Realizacja głównego celu wymagała osiągnięcia następujących celów pośrednich:

- opracowania parametrów wytwarzania związków z poszczególnych grup materiałów termoelektrycznych: związków o strukturze tellurku bizmutu, antymonku cynku i skutterudytu,
- wytypowania związków, wykazujących najlepsze wartości parametrów termoelektrycznych,
- doboru parametrów spiekania SPS, umożliwiających wytworzenie warstwowych elementów.



Rys. 1. Warstwowe elementy termoelektryczne o przewodnictwie typu *n* i *p* [1,2]

Pierwszą badaną grupą materiałów były związki o strukturze skutterudytu o dwóch typach przewodnictwa *n* i *p*. Badano wpływ parametrów mechanicznej syntezy i spiekania na mikrostrukturę, strukturę i w konsekwencji na właściwości termoelektryczne. Wytypowano dwa rodzaje związków termoelektrycznych:

- wykazujące przewodnictwo typu *n*, z grupy materiałów opisanych wzorem $Pd_xCo_{1-x}Sb_3$, gdzie $x = 0, 0,05, 0,1$ i $0,2$
- wykazujące przewodnictwo typu *p*, z grupy materiałów opisanych wzorem $Ce_xFeCo_3Sb_{12}$, gdzie $x = 0,3, 0,6, 0,9$ i 1 .

Inspiracją wyboru palladu do modyfikacji związku $CoSb_3$ były publikacje wskazujące na korzystny wpływ domieszek Pt i Pd na właściwości termoelektryczne związków

$\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}$, wytwarzanych metodą spiekania pod ciśnieniem (HIP). Zaobserwowano istotne obniżenie sieciowej części przewodnictwa cieplnego, korzystne w aspekcie zwiększania wartości parametru ZT [3]

Wybór ceru jako domieszki w związku typu $\text{Ce}_x\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ podyktowany został m.in. dostępnością rynkową tego metalu. Cer to najczęściej występujący pierwiastek z grupy metali ziem rzadkich, a cena ceru jest konkurencyjna w porównaniu do innych metali z tej grupy.

Proces mechanicznej syntezy prowadzono w planetarnym młynie kulowym. Materiały spiekano przy użyciu dwóch technik wspomaganych polem elektrycznym: metody z użyciem prądu zmiennego w urządzeniu firmy Dr. Fritsch GmbH, zwanym prasopiecem (PP) oraz metody z użyciem prądu stałego – iskrowego spiekania plazmowego (SPS) w urządzeniu firmy FCT Systeme GmbH.

Na podstawie jakościowej analizy fazowej dyfraktogramów rentgenowskich, wykonanej w oparciu o dane katalogowe PDF-2 (2007) firmy ICDD oraz ilościowej analizy fazowej, wykonanej metodą Ritvelda, stwierdzono, że proces mechanicznej syntezy związków typu CoSb_3 umożliwia wytworzenie materiału wielofazowego, zawierającego w składzie fazę Sb, $\text{Sb}(\text{Co})$ oraz fazę o strukturze skutterudytu. Zawartość w proszku fazy o strukturze skutterudytu rośnie wraz ze wzrostem czasu stopowania, przy czym 30-godzinny czas prowadzenia procesu umożliwia wytworzenie materiału, zawierającego kilkanaście procent masowych fazy skutterudytovej. Dodatkowo stwierdzono, że prowadzenie procesu mechanicznej syntezy w środowisku suchym (argon) bardziej sprzyja syntezie fazy skutterudytovej, niż synteza na mokro (aceton). W proszku $\text{Ce}_{0,3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ stopowanym w argonie, zawartość fazy skutterudytu wynosi ponad 90% mas., podczas gdy zawartość fazy po procesie prowadzonym w acetonie kształtuje się na poziomie 20% mas.

Stwierdzono, że proces spiekania wspomagany polem elektrycznym, zarówno PP, jak i SPS, umożliwia syntezę wcześniej nieprzereagowanych składników i zawartość fazy skutterudytovej rośnie. Wyższe zawartości tej fazy obserwuje się w spiekach wytworzonych z proszków stopowanych na sucho.

Bardziej wrażliwe na zmianę parametrów procesów wytwarzania są związki typu p , dla których wyraźnie widoczny jest wpływ czasu stopowania i środowiska, w jakim prowadzony jest proces MA, na jednorodność mikrostrukturalną oraz wielkość i rodzaj wydzieleni obecnych w materiałach po spiekaniu. Skład chemiczny w mikroobszarach i jednorodność chemiczną badano metodami mikroanalizy przy użyciu spektrometru z dyspersją fali (WDS). Zaobserwowano wyraźną relację pomiędzy jednorodnością chemiczną w mikroobszarach a długością czasu stopowania w spiekach $\text{Ce}_{0,3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$. W związkach stopowanych przez 5 h i 10 h ewidentnie widoczny jest nierównomierny rozkład Ce i Fe - pierwiastki te zlokalizowane są na obrzeżach większych ziaren zbudowanych z Co i Sb. Wraz ze wzrostem czasu stopowania rośnie stopień jednorodności i przy 30 godzinach Ce oraz Fe są równomiernie wbudowane w strukturę stopu. Dla związków tych widoczne są również lokalne wydzielania Sb, co pokrywa się z analizą dyfrakcyjną, która wykazała zawartość tej fazy na poziomie od kilkunastu do kilkudziesięciu procent masowych.

Związku pomiędzy długością czasu stopowania a jednorodnością chemiczną w mikroobszarach nie zaobserwowano dla związków typu n . W spiekach CoSb_3 nie zaobserwowano również ewidentnych wydzieleni antymonu.

Badania mikroanalityczne wykazały ponadto, że zależnie od środowiska zastosowanego podczas procesu mechanicznej syntezy (na morko lub na sucho) występujące w spiekach mikrozanieczyszczenia tlenkowe mają różny charakter. W spiekach $Ce_xFeCo_3Sb_{12}$ wytworzonych w acetonie, tlen wyraźnie związany jest z wydzielonym żelazem w proporcjach odpowiadających Fe_3O_4 , a w mniejszym stopniu związany jest z cerem. W spiekach wytworzonych z proszków stopowanych w argonie, utlenieniu ulega głównie część Ce, a niewidoczna jest koincydencja tlenu z żelazem.

Dla materiałów *typu p* wyraźnie widoczny jest również wpływ metody spiekania na czystość fazową. Spieki o wyższej zawartości fazy skutterudytu uzyskano stosując metodę spiekania SPS.

Mikrostruktura i skład fazowy implikowane parametrami wytwarzania wyraźnie wpływają na właściwości transportowe, głównie na rezystywność. Temperaturowe zmiany rezystywności $\rho(T)$ i siły termoelektrycznej $S(T)$ zmierzono metodą czteropunktową.

Duże różnice obserwowane w składzie fazowym materiałów *typu p*, zależne od zastosowanych parametrów wytwarzania, wpływają na duże różnice właściwości termoelektrycznych. Na właściwości termoelektryczne wpływ ma również ilość domieszki ceru. Najlepsze parametry termoelektryczne $ZT = 0,8$ (dla $T = 500^\circ C$) uzyskano dla związków o $x = 0,3$ i $0,6$, spiekanych metodą SPS.

Dla materiałów *typu n* nie zaobserwowano istotnego wpływu parametrów wytwarzania na właściwości termoelektryczne. Istotny wpływ ma natomiast domieszkowanie związku palladem, które prowadzi do istotnego obniżenia rezystywności, co przekłada się na dużą wartość współczynnika mocy termoelektrycznej i dobroci termoelektrycznej ZT . Dla związku $Pd_{0,05}Co_{0,95}Sb_3$ otrzymano wysoką wartość $ZT = 1,6$ (dla $T = 500^\circ C$).

Ponieważ zmiany w strukturze i mikrostrukturze, mogące wystąpić na skutek poddania materiału działaniu temperatury, mogą powodować degradację właściwości termoelektrycznych. Dla wybranych spieków $Pd_{0,05}Co_{0,95}Sb_3$ i $Ce_{0,3}FeCo_3Sb_{12}$ zbadano wpływ cyklicznych zmian temperatury na właściwości termoelektryczne. Na ich podstawie stwierdzono, że wytworzone materiały można uznać za stabilne. Nie zaobserwowano istotnych różnic w jakościowej i ilościowej mikrostrukturze materiałów przed i po pomiarach temperaturowych, a wyznaczona wartość współczynnika mocy PF , będąca wypadkową rezystywności i współczynnika Seebecka, oscyluje wokół stałej wartości, co świadczy o stabilizacji właściwości termoelektrycznych tych materiałów.

Drugą grupę materiałów stanowiły związki o strukturze $\beta-Zn_4Sb_3$, w przypadku których obserwowany jest silny wpływ parametrów wytwarzania na skład fazowy i w konsekwencji na właściwości termoelektryczne. Opracowano dwie metody ich wytwarzania :

- metodę łączącą proces mechanicznej syntezy i spiekani SPS,
- metodę polegającą na bezpośredniej syntezie związku w procesie SPS.

Na podstawie analizy fazowej stwierdzono, że zastosowanie samego procesu mechanicznej syntezy umożliwia otrzymanie jednofazowych materiałów proszkowych o składzie $\beta-Zn_4Sb_3$ o jednorodnej mikrostrukturze. Spiekanie SPS umożliwia konsolidację materiałów $\beta-Zn_4Sb_3$ bez zmiany składu fazowego, jednak wyższa temperatura procesu powoduje sublimację Zn. Mikroanaliza rentgenowska wykazała, że spieki wykazują duży

stopień jednorodności chemicznej w mikroobszarach. Jedynie na obrzeżach jednorodnych chemicznie ziaren widoczne są niewielkie wydzielenia faz tlenkowych, których obecność może być przyczyną niskiej gęstości spieków i wysokiej rezystywności.

Na podstawie jakościowej i ilościowej analizy fazowej stwierdzono, że opracowana metoda bezpośredniej syntezy SPS umożliwia otrzymanie materiałów o wysokiej, około 90% mas., zawartości fazy β -Zn₄Sb₃, przy czym skład fazowy spieków silnie zależy od składu mieszanki, temperatury i czasu procesu SPS. Krótki czas spiekania umożliwia syntezę materiału zawierającego około 50% mas. fazy β -Zn₄Sb₃, natomiast zbyt długie czasy spiekania i wysokie temperatury powodują przemianę związku β -Zn₄Sb₃ w fazę ZnSb. Mikroanaliza rentgenowska wykazała, że spieki po procesie bezpośredniej syntezy SPS mają niejednorodną mikrostrukturę. W osnowie materiałów występuje kilka rodzajów wydzielen, związanych z wysoką zawartością Sb, Zn oraz fazą Zn-Sb. Skład chemiczny oraz ilość wydzielen zależy istotnie od składu mieszanki wyjściowej. Najmniejszą ich ilość zaobserwowano dla materiału Zn₄Sb₃, tj. bez nadmiarowej ilości cynku. Największą ilość wydzielen zaobserwowano dla materiału Zn_{4,08}Sb₃. Mikroanalizy potwierdziły wyniki analiz fazowych, na podstawie których stwierdzono, że w materiale tym, spośród wszystkich badanych składów, zawartość fazy β -Zn₄Sb₃ jest najmniejsza, a fazy ZnSb największa. Wydzielenia ZnSb w postaci obwódek wokół Sb wskazują, że w materiałach miał miejsce niepełny proces syntezy.

Materiały otrzymane w procesie bezpośredniej syntezy mają większą gęstość od materiałów otrzymanych w procesie mechanicznej syntezy i spiekania SPS. Obie metody wytwarzania umożliwiają otrzymanie materiałów o strukturze nanometrycznej.

Z mikrostrukturą związków należy wiązać inne właściwości transportowe materiałów syntezowanych różnymi metodami. Wyraźne niższe wartości rezystywności $\rho(T)$ i wyższe wartości współczynnika Sebeecka $S(T)$ otrzymane dla spieków wytworzonych metodą bezpośredniej syntezy skutkują wyższymi wartościami współczynnika mocy termoelektrycznej, przy czym najwyższą wartość $PF = 1200 \mu\text{W}/(\text{mK}^2)$ otrzymano dla temperatury 300°C.

Opracowana w pracy stosunkowo prosta metoda umożliwia otrzymywanie materiałów Zn₄Sb₃ o wartościach ZT (w temperaturze pokojowej), porównywalnych do wartości otrzymywanych dla materiałów z tej grupy, wytwarzanych innymi, często bardziej skomplikowanymi, technologiami.

Trzecią badaną grupą były związki typu Bi₂Te₃. Wytwarzano i badano związki wykazujące przewodnictwo *typu n*, takie jak: czysty dwuskładnikowy związek międzymetaliczny Bi₂Te₃ i związek, w którym część atomów telluru zastąpiono atomami selenu – Bi₂Te_{2,95}Se_{0,05} oraz związek o półprzewodnictwie *typu p*, w którym część atomów bizmutu zastąpiono atomami antymonu – Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te₃. Związki wytwarzano metodą mechanicznej syntezy i spiekania SPS.

Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono, że proces mechanicznej syntezy umożliwia otrzymanie jednofazowego materiału Bi₂Te₃ i Bi₂Te_{2,95}Se_{0,05}. W wyniku samego procesu mechanicznej syntezy nie jest możliwe natomiast otrzymanie jednofazowego

materiału z dużą ilością domieszki, takiego jak $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. W celu uzyskania jednofazowego materiału $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ konieczna jest dodatkowa obróbka cieplna. W wyniku procesu spiekania SPS zachodzi pełne przereagowanie stopowanych metali i powstanie jednofazowej, jednorodnej struktury krystalicznej.

Konsolidacja związków metodą SPS umożliwia zachowanie struktury nanokrystalicznej, uzyskanej podczas mechanicznego stopowania. Zarówno materiały po procesie mechanicznej syntezy, jak i po spiekaniu, wykazują dużą jednorodność chemiczną w mikroobszarach. Zaobserwowano, że zastosowanie w procesie mechanicznej syntezy większej prędkości obrotowej młyna poprawia jednorodność chemiczną w mikroobszarach. Wpływ prędkości stopowania widoczny jest w temperaturowych zmianach rezystywności spieków, co związane jest z obecnością wydzielen. Dla związku Bi_2Te_3 , wytwarzanego z wyższą prędkością obrotową młyna, najwyższe wartości współczynnika mocy termoelektrycznej PF równe $820 \mu\text{W}/(\text{mK}^2)$ otrzymano w temperaturze 170°C . Natomiast dla związku $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ najwyższe wartości PF rzędu $1700 \mu\text{W}/(\text{mK}^2)$ otrzymano w temperaturze 30°C .

W przypadku związków typu n – $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,95}\text{Se}_{0,05}$ stwierdzono, że domieszka selenu istotnie pogarsza właściwości mechaniczne materiału – w mikrostrukturze obserwowane są mikropęknięcia, które wyraźnie ujawniają się w pomiarach temperaturowych właściwości transportowych i powodują wzrost rezystywności, związany z propagacją pęknięć w temperaturach powyżej 150°C .

Dla wszystkich trzech grup badanych materiałów uzyskano zadowalające wartości parametrów termoelektrycznych. Można zatem uznać, że metody proszkowe są atrakcyjne w kontekście możliwości ich zastosowania do wytwarzania generatorów termoelektrycznych.

Warstwowe elementy termoelektryczne o dwóch typach przewodnictwa n i p wytworzono bez użycia lutowia w procesie iskrowego spiekania plazmowego (SPS). Element typu n zbudowano z połączenia dwóch różnych materiałów termometrycznych: od strony zimnej – Bi_2Te_3 , od strony gorącej – $\text{Pd}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{Sb}_3$. Element typu p wytworzono poprzez połączenie trzech materiałów termoelektrycznych: od strony zimnej – $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, następnie – Zn_4Sb_3 i od strony gorącej – $\text{Ce}_{0,3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$. Warstwy w elemencie łączono na dwa sposoby: poprzez bezpośrednie połączenie dwóch materiałów i stosując tzw. warstwę pośrednią, będącą mieszkanką łączonych materiałów w stosunku 1:1.

Parametry wytwarzania materiałów proszkowych na poszczególne warstwy wytypowano w oparciu o wyniki prac prowadzonych dla elementów monolitycznych, a w oparciu o dane otrzymane dla pojedynczych materiałów termoelektrycznych wytypowano parametry spiekania SPS. Szczególnie istotne było dobranie właściwych parametrów temperaturowo-czasowych procesu SPS dla materiału typu Zn-Sb , z uwagi na zaobserwowaną we wcześniejszych pracach dużą czułość składu materiału na parametry procesu syntezy. Zastosowane parametry umożliwiły otrzymanie materiałów warstwowych w postaci walców, bez widocznych makroskopowo wad i pęknięć.

Na podstawie analizy fazowej wykonanej dla każdej warstwy elementów typu n (bez i z warstwą pośrednią) stwierdzono, że przeprowadzone procesy umożliwiły otrzymanie materiałów zbudowanych z założonych związków. Na+ podstawie obserwacji

mikroskopowych stwierdzono, że połączenie pomiędzy warstwami jest ciągłe, bez wad i pęknięć.

W przypadku elementu *typu n* bez warstwy pośredniej zaobserwowano w obszarze połączenia strefę dyfuzyjną szerokości kilkudziesięciu mikrometrów, w której następuje stopniowa zmiana składu chemicznego. W obszarze połączenia od strony związku Bi_2Te_3 widoczny jest systematyczny spadek zawartości bizmutu, natomiast względna zawartość telluru rośnie, po czym na granicy skutterudytu ostro spada. Od strony związku $\text{Pd}_{0,05}\text{Co}_{0,95}\text{Sb}_3$ zawartości kobaltu i antymonu systematycznie spadają. Na podstawie wykonanych analiz można przypuszczać, że w obszarze połączenia powstają fazy z układu Bi-Sb-Te. Skład wewnątrz poszczególnych warstw odpowiada natomiast składowi założonemu.

W mikrostrukturze elementu *typu n* z warstwą pośrednią, w obrazach mikroskopowych widoczna jest warstwa łącząca o szerokości 0,9 mm, w której obserwuje się jasne ziarna tellurku bizmutu i ciemne, związane z fazą skutterudytu. Wokół jasnych ziaren widoczne są ciemniejsze otoczki będące prawdopodobnie efektem dyfuzji składników, głównie antymonu. W otoczkach antymon występuje w ilości kilkunastu % mas., natomiast dyfuzja kobaltu jest słabiej widoczna. Analiza ilościowa wykazała, że również w obszarze ziaren skutterudytu dyfundowały składniki tellurku bizmutu; w skład ciemnych ziaren poza Co, Sb i Pd wchodzi Te i Bi.

Na podstawie analizy fazowej wykonanej dla poszczególnych warstw elementów *typu p* (bez i z warstwą pośrednią) można stwierdzić, że przeprowadzone procesy umożliwiły otrzymanie materiałów, składających się z założonych faz. Spełnione zostały warunki umożliwiające bezpośrednią syntezę SPS materiału zawierającego fazę Zn_4Sb_3 o składzie odpowiadającym składowi materiału syntezowanego w postaci monolitycznej.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz badań mikroanalizy stwierdzono, że obie granice rozdzielające warstwy mają charakter ciągły, bez widocznych pęknięć. Mikrostruktura warstwy Zn_4Sb_3 ma podobny charakter, jak w przypadku elementu monolitycznego. Na granicy połączenia obszaru tellurku bizmutu z obszarem antymonku cynku zaobserwować można niewielkie wzajemne przedyfundowanie Te i Zn. Podobnie niewielkie przedyfundowanie Zn obserwowane jest na granicy Zn_4Sb_3 ze związkiem $\text{Ce}_{0,3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$.

W mikrostrukturze warstwy pośredniej zaobserwowano obszary odpowiadające odpowiednio związkowi $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ oraz fazom Zn, Sb i Zn_4Sb_3 . W mikrostrukturze warstwy materiału Zn_4Sb_3 widoczne są wydzielenia Zn i Sb, w osnowie odpowiadającej związkowi Zn_4Sb_3 , z niewielkim zubożeniem w Zn. W mikrostrukturze warstwy wiążącej Zn_4Sb_3 – $\text{Ce}_{0,3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ wyraźnie widoczne są ziarna, odpowiadające związkowi o strukturze skutterudytu oraz fazy właściwe materiałowi Zn_4Sb_3 . Zawartość kobaltu i żelaza w warstwie $\text{Ce}_{0,3}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ jest zaniżona względem składu założonego.

Wytworzone elementy poddano testom sprawdzającym ich przydatność do budowy generatorów energii elektrycznej. Badania przeprowadzono na własnej konstrukcji stanowisku do badania termoelementów. Stanowisko umożliwia pomiary różnicy potencjałów, generowanej na końcach elementów, utrzymywanych w założonym gradiencie temperatury. Badano wartość siły termoelektrycznej wytwarzanej pod wpływem różnicy

temperatury zadanej na końcach elementów. Jeden z końców elementów utrzymano w temperaturze 30°C, drugi ogrzewano do temperatury 500°C. Otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi dla materiałów monolitycznych wytworzonych ze związków skutterudytowych: $Ce_{0,3}FeCo_3Sb_{12}$ i $Pd_{0,05}Co_{0,95}Sb_3$, wchodzących w skład materiałów warstwowych. W celu zbadania stabilności temperaturowej badano wartość siły termoelektrycznej w czasie 8 godzin, utrzymując temperaturę 30 i 500 °C na końcach elementów.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zastosowanie elementów warstwowych, wyraźnie wpływa na wzrost wartości siły termoelektrycznej. Dla elementu typu n zaobserwowano wzrost wartości siły termoelektrycznej o około 12%, natomiast dla elementu typu p – o około 25%. Nie zaobserwowano natomiast różnic w wartości siły termoelektrycznej pomiędzy elementami wytworzonymi bez i z warstwą wiążącą.

Stwierdzono również, że dla zadanych warunków czasowych i temperaturowych wytworzone elementy są stabilne pod względem wartości generowanej siły termoelektrycznej. Również badania mikrostrukturalne wykonane dla elementów po 8-godzinnym teście potwierdzają niezmiennosc składu i mikrostruktury.

Badaniom poddano również wpływ warstwowej budowy na rezystywność elementów. Badania wykonano na specjalnie w tym celu przygotowanym stanowisku badawczym.

Rezystywność elementu warstwowego typu n $Pd_{0,05}Co_{0,5}Sb_3 - Bi_2Te_3$ jest porównywalna do rezystywności materiałów monolitycznych, zbudowanych z materiału $Pd_{0,05}Co_{0,95}Sb_3$. Natomiast rezystywność elementu typu p $Ce_{0,3}FeCo_3Sb_{12} - Zn_4Sb_3 - Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ jest wyraźnie wyższa od wartości rezystywności dla materiału monolitycznego, zbudowanych z materiału $Ce_{0,3}FeCo_3Sb_{12}$. Dodatkowo zaobserwowano również wyraźną zależność wartości rezystywności od kierunku przepływu prądu elektrycznego. Wysoka rezystywność może być wynikiem występujących i obserwowanych w mikrostrukturze drobnych nieciągłości i pęknięć. Ponadto zależność od polaryzacji może świadczyć o tworzeniu się w materiale złączy $p - n$. Powstawanie lokalnych złączy może być wypadkową występujących w mikrostrukturze niejednorodności i dyfuzji składników, które mogą prowadzić do miejscowego powstawania związków o innym typie przewodnictwa.

Na podstawie porównania charakterystyk prądowo – napięciowych wykonanych dla elementów warstwowych i monolitycznych stwierdzono, że możliwe jest dwukrotne zwiększenie maksymalnej mocy termoelementu przy zastosowaniu elementu warstwowego w miejsce monolitycznego.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że możliwe jest wytworzenie z materiałów proszkowych techniką iskrowego spiekania plazmowego elementów warstwowych, bez konieczności stosowania materiałów lutowniczych, o atrakcyjnych właściwościach termoelektrycznych.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

5.1. Działalność naukowo-badawcza prowadzona przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych

Po ukończeniu w roku 1994 studiów, na kierunku fizyka na Wydziale Matematyki-Fizyki – Chemii, rozpoczęłam na tym samym wydziale studia doktoranckie. Prowadziłam prace badawcze dotyczące wpływu nieporządku atomowego, występującego w sieci krystalicznej stopów Heuslera na ich właściwości fizyczne. Dla szeregu badanych stopów typu X_2YSn i X_2YAl , gdzie $X = Zr, Ce, Ti, Pd, Ni, Fe, Co, Cu$ oraz $Y = Ni, Cr$ zaobserwowano występowanie anomalii w rozszerzalności cieplnej, podatności magnetycznej i oporności elektrycznej w temperaturze około 200K, które można przypisać nieuporządkowaniu sieci krystalicznej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przypadku stopów magnetycznych nieporządek doprowadza do pojawienia się klastrów magnetycznych, które w obrębie małych ziaren mogą wykonywać fluktuacje, podobne do wstępujących w superparamagnetykach. Natomiast w przypadku stopów niemagnetycznych, takich jak $ZrNiSn$ i $TiNiSn$, za wstępujące w rozszerzalności cieplnej anomalie odpowiadają naprężenia powstające w ziarnach na skutek silnego nieuporządkowania. Wyniki prowadzonych badań były podstawą przygotowania rozprawy doktorskiej pt.: „Wpływ bliskiego uporządkowania w stopach Heuslera na ich własności fizyczne”. Podczas studiów doktoranckich zdobyłam doświadczenie w rentgenowskiej analizie dyfrakcyjnej, technice udokładniania struktury krystalicznej opartej o metodę Ritvelda, w badaniu i analizie widm rentgenowskiej spektroskopii elektronowej XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) oraz w technologii topienia łukowego.

Podczas studiów doktoranckich kontynuowałam również, rozpoczętą w ramach studiów magisterskich, współpracę z zespołem z Instytutu Fizyki na Uniwersytecie w Osnabrück. Na Uniwersytecie w Osnabrück przebywałam dwukrotnie, przy czym każdy z pobytów trwał trzy miesiące. Pierwszy raz w roku 1997 w ramach programu TEMPUS JEP 08343-94 i drugi raz w 1999 roku w ramach programu Socrates Erasmus. Podczas pobytu zdobyłam doświadczenie w technice badania struktury elektronowej metodą rentgenowskiej spektroskopii elektronowej XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Dodatkowo uczestniczyłam również - jako współautor - w grantie pt.: „Wpływ nieporządku krystalograficznego na własności magnetyczne i strukturę elektronową w stopach Heuslera”(5P03B07820).

Wyniki prowadzonych badań opublikowane zostały w 6 publikacji zagranicznych, znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR).

5.2. Działalność naukowo-badawcza prowadzona po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych

Po ukończeniu studiów doktoranckich i obronie pracy doktorskiej rozpoczęłam w 2003 roku pracę w Laboratorium Materiałów Ogniotrwałych w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach. Pracując w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych zajmowałam się dyfrakcyjną analizą fazową oraz właściwościami mechanicznymi materiałów ceramicznych. Prowadziłam prace dotyczące związku pomiędzy parametrami mechanicznymi materiałów, a ich odpornością na wstrząsy termiczne. Założenia pracy oparte były na teorii Hasselmana, w której zaproponowano parametry opisujące odporność materiałów na zniszczenie pod wpływem naprężeń cieplnych. Zaproponowane parametry wiążą odporność na wstrząsy cieplne z takim wielkościami jak: praca pęknięcia, moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie i współczynnik rozszerzalności liniowej. Na podstawie otrzymanych dla kilku grup materiałów ogniotrwałych korelacji pomiędzy wyznaczonymi współczynnikami Hasselmana, a zmierzoną odpornością na wstrząsy termiczne stwierdzono, że współczynniki Hasselmana mogą mieć zastosowanie do szacowania odporności materiałów ogniotrwałych na wstrząsy cieplne. Może to być szczególnie przydatne w przypadku materiałów o wysokiej odporności na wstrząsy cieplne, do których tradycyjne testy nie dają jednoznacznej odpowiedzi. Wyniki prowadzonych prac prezentowane były na konferencji naukowo-technicznej (Polska Ceramika 2004 - III Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Kraków 12-15.09.2004) oraz opublikowane zostały w czasopiśmie krajowym i zagranicznym (J. Wojsa, **A. Wrona**, K. Czechowska: Ceramika - Polski Biuletyn Ceramiczny vol. 84, 2004, str. 553 – 558; J. Wojsa, **A. Wrona**, K. Czechowska: Int. Conference "Refractories, furnaces and thermal insulations, Podbanske, Slovakia, 2004, str. 27 – 32, ISBN 80 – 8073 – 087 – 3; J. Wojsa, K. Czechowska, **A. Wrona**: Proceedings of the Stahl u. Eisen Sp. 47th Int Colloquium on Refractories, Aachen, 2004, str. 35 – 37).

W roku 2006 rozpoczęłam pracę w Instytucie Metali Nieżelaznych. Początkowo pracowałam w Zakładzie Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Proszków w Pracowni Metalicznych Materiałów Proszkowych i Kompozytowych. Od 2013 roku pracuję w Zakładzie Materiałów Proszkowych i Kompozytowych, którym mam przywilej kierować.

Tematyka badawcza, jaką zajmuję się od 2006 roku, koncentruje się na materiałach proszkowych. Prowadzę prace badawcze związane ze stopami, związkami międzymetalicznymi i kompozytami wytwarzanymi metodami mechanicznymi lub fizykochemicznymi. Opracowuję metody syntezy dla proszków przeznaczonych głównie na powłoki funkcjonalne, wytwarzane w procesach natryskiwania cieplnego oraz na materiały objętościowe, uzyskiwane techniką spiekania wspomaganego polem elektrycznym. W swoich badaniach poszukuję związku pomiędzy parametrami technologicznymi a strukturą i mikrostrukturą materiałów, które z kolei implikują właściwości użytkowe opracowywanych rozwiązań.

Jednym z pierwszych badanych przez mnie materiałów były wieloskładnikowe proszki na osnowie tytanu, przeznaczony na tzw. lutowia aktywne. Materiały te mogą być stosowane do łączenia elementów konstrukcyjnych z tytanu i jego stopów. Materiały wytwarzane były techniką mechanicznej syntezy. Metoda mechanicznej syntezy jest

użyteczna w przypadku tych materiałów, ponieważ umożliwia korzystną ich modyfikację takimi metalami, jak Mo, Cr czy Nb. Prace prowadziłam w ramach jednego z zadań projektu PBZ – MNiSW – 3/3/2006 pt.: „Nowoczesne technologie oraz zaawansowane materiały i wyroby w zrównoważonym rozwoju przemysłu metali nieżelaznych”. Badałam wpływ czasu stopowania na morfologię, mikrostrukturę i skład fazowy stopów typu Ti – Cu – Ni. Na podstawie przeprowadzonych badań ustaliłam parametry procesu umożliwiające wytwarzanie proszków, w których skład poszczególnych ziaren odpowiada założonemu składowi. Badałam rozpuszczalność otrzymanych materiałów na podłożach na bazie tytanu oraz jakość wytworzonych złączy lutowniczych. Otrzymane wyniki badań opublikowane zostały w formie rozdziału w monografii (A. Wrona i inni: Nowoczesne technologie oraz zaawansowane materiały i wyroby w zrównoważonym rozwoju przemysłu metali nieżelaznych, str. 197 – 205, ISBN 978 – 83 – 925546 – 6 – 0, Wydawca: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice 2010).

Powyższe badania umożliwiły mi zdobycie doświadczenia w stosowaniu metody mechanicznej syntezy do wytwarzania związków i stopów metali, co zaowocowało rozpoczęciem prac badawczych dotyczących innych materiałów proszkowych, przeznaczonych na elementy termoelektryczne lub elektrody w bateriach Ni-MH (metal hydride) lub ogniwach paliwowych.

Materiały proszkowe o właściwościach termoelektrycznych wytwarzane techniką mechanicznej syntezy i spiekania wspomaganego polem elektrycznym stanowiły podstawę do opracowania autorskiej monografii habilitacyjnej pt.: „Proszkowe materiały termoelektryczne przeznaczone na generatory energii”, wskazanej jako podstawę ubiegania się o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego, zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Badania dotyczące materiałów termoelektrycznych realizowałam w ramach projektów finansowanych ze środków na działalność statutową oraz w ramach projektów z funduszy strukturalnych z Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. (Projekt POIG.01.03.01-00-086/09 pt.: „Zaawansowane technologie wytwarzania materiałów funkcjonalnych do przewodzenia, przetwarzania, magazynowania energii” i projekt POIG.01.01.02-00-015/09 „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania”).

Prace badawcze dotyczące związków międzymetalicznych magazynujących wodór o strukturze faz Lavesa (AB_2) i faz Hauke (AB_5) koncentrowały się na badaniu struktury krystalicznej metodą Ritvelda i mikrostruktury proszków otrzymywanych metodą mechanicznej syntezy oraz wysokoenergetycznego rozdrabniania. Badano stabilność temperaturową nanokrystalicznych wieloskładnikowych związków AB_5 otrzymanych na drodze wysokoenergetycznego rozdrabniania oraz kompozytów typu AB_5 – węgiel, otrzymanych w procesie pirolitycznego rozkładu acetyleny. Badania prowadzono w ramach dwóch zadań projektu POIG.01.03.01-00-086/09-01 pt.: „Zaawansowane technologie wytwarzania materiałów funkcjonalnych do przewodzenia, przetwarzania, magazynowania energii”.

Równolegle do opisanych powyżej prac prowadziłam badania dotyczące powłok funkcjonalnych wytwarzanych z proszków w procesach natryskiwania plazmowego. W

obszarze moich zainteresowań badawczych znajdują się powłoki na osnowie miedzi oraz metali wysokotopliwych.

Prowadziłam prace dotyczące powłok ze stopu Cu – Ag – P wytwarzanych na podłożu materiału stykowego AgSnO₂. Powłoka Cu – Ag – P spełnia funkcję warstwy lutowalnej. Materiały stykowe często produkowane są metodą platerowania w postaci zespolonej z warstwą lutowalną. Użycie metody platerowania zazwyczaj wymaga zastosowania pośredniej warstwy srebra pomiędzy materiałem stykowym a stopem lutowniczym. W prowadzonej pracy wykazano, że możliwe jest wytwarzanie materiałów stykowych AgSnO₂ z warstwą lutowaną bez użycia pośredniej warstwy, przy użyciu techniki natryskiwania plazmowego. Prace prowadziłam w ramach projektu rozwojowego finansowanego z MNiSW/NCBR, pt.:”Badania nad technologią wytwarzania nowych materiałów kompozytowych z warstwą lutowalną metodą natryskiwania plazmowego” (R07 022 03), którego byłam kierownikiem. W trakcie projektu badałam wpływ takich parametrów procesu natryskiwania plazmowego, jak moc palnika, odległość od palnika do powierzchni substratu i wielkości uziarnienia zastosowanych proszków na mikrostrukturę wytwarzanych powłok. Zaobserwowano, że na jednorodność chemiczną w mikroobszarach i porowatość powłok główny wpływ ma wielkość uziarnienia zastosowanych proszków, natomiast moc palnika wpływa głównie na jakość połączenia pomiędzy powłoką a powierzchnią materiału stykowego. Na podstawie przeprowadzonych badań własności fizycznych i mechanicznych spoiw w postaci natryśniętej warstwy stwierdzono, że technika natryskiwania plazmowego może stanowić alternatywę dla zazwyczaj stosowanej technologii opartej o platerowanie. Otrzymane wyniki zostały opublikowane i zaprezentowane na konferencji naukowo-technicznej (**A. Wrona** i inni: XIXth Physical Metallurgy and Materials Science Conference Advanced Materials and Technologies AMT 2010, Zakopane; **A. Wrona** i inni: Inżynieria Materiałowa nr 3 (175), 2010, str.417 – 417; **A. Wrona** i inni: Rudy i Metale Nieżelazne, vol. 54 , 2009, str. 542 – 549).

Powłoki z metali wysokotopliwych zwiększające żywotność wyrobów ceramicznych pracujących w instalacjach do topienia szkła były tematem moich prac badawczych prowadzonych w ramach projektu pt.:”Nowe ceramiczne materiały kompozytowe do zastosowań w strefach topielnych szczególnie narażonych na korozję” (PBS1/B5/3/2012) finansowanego przez NCBR. Projekt, którym kierowałam, realizowany był przez konsorcjum naukowo – przemysłowe składające się z Instytutu Metali Nieżelaznych, Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych – Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, Politechniki Śląskiej i CERTECH Sp. z o.o. Celem projektu było opracowanie nowego rozwiązania materiałowego: tworzywa ceramiczno – metalicznego z ochronną warstwą metaliczną, o wysokiej odporności korozyjnej i erozyjnej w warunkach topnienia szkła. W projekcie koncentrowałam się na opracowaniu materiału proszkowego opartego o molibden z dodatkiem renu, o morfologii umożliwiającej zastosowanie go w procesie natryskiwania plazmowego oraz na doborze parametrów procesu natryskiwania, umożliwiających otrzymanie powłok o oczekiwanych właściwościach. Proszki molibdenowo- renowe wytwarzano metodą redukcji termicznej mieszanki soli renu z proszkiem metalicznego molibdenu. Badano wpływ temperatury i czas trwania procesu redukcji termicznej oraz zastosowania dodatkowej operacji wygrzewania na jednorodność, skład chemiczny i fazowy otrzymywanych proszków i powłok. Opracowany materiał proszkowy i sposób jego

wytwarzania zostały zgłoszone do ochrony patentowej (P.412963 „Materiał kompozytowy Mo-Re oraz sposób jego otrzymywania”). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że opracowany materiał wykazuje wysoką odporność na korozyjne i erozyjne działanie topionego szkła sodowo – wapniowego. Otrzymane wyniki były przedmiotem publikacji naukowych i prezentacji na konferencjach naukowo- technicznych (M. Osadnik, **A. Wrona** i inni: III Międzynarodowa Konferencja – Metale towarzyszące w przemyśle metali nieżelaznych, 2013, Wrocław; **A. Wrona** i inni: Seminarium Obróbki Plastycznej - „Nauka na rzecz innowacji technologicznych i materiałowych” Poznań – Międzynarodowe Targi Poznańskie, 2015; **A. Wrona**: II Konferencja Naukowo-Biznesowa Inżynieria Przyszłości 2015, Cędzyna; M. Osadnik , **A. Wrona** i inni: 7RIPT in Limoges, 2015, Francja; **A.Wrona** i inni: EPMA 2014, Salzburg, Austria; M. Osadnik , **A. Wrona** i inni: Surface and Coatings Technology, vol. 318, 2017, str. 349 – 354; G. Moskal i inni: Solid State Phenomena, Trans Tech Publications, vol. 227, 2015, str. 417 – 420; G. Moskal i inni: Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, 2014, vol. 1036, str. 164 – 167; G. Moskal i inni: Ochrona przed Korozją, vol. 1, 2014, str. 184 – 187; M. Osadnik, **A. Wrona** i inni: Rudy i Metale Nieżelazne Recykling, vol. 59, 2014, str. 12 – 15, **A. Wrona** i inni: PM Non-Ferrous and Special Materials:, European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings, The European Powder Metallurgy Association, ISBN: 978 – 1 – 899072 – 44 – 6).

Opracowane w projekcie rozwiązanie dotyczące tworzywa cermetalicznego oraz wyrobu z ochronną warstwą metaliczną zgłoszone zostały do ochrony patentowej (P.410863 „Cermetaliczny kompozyt ogniotrwały”, P.412962 „Cermetaliczny modyfikowany materiał kompozytowy i sposób jego otrzymywania”). Opracowane rozwiązanie nagrodzone zostało srebrnym medalem na 64 Światowych Targach Wynalazczości, Badań Naukowych i Nowych Technologii, Brussels Innova 2015.

Znane dla materiałów litych przeciwdrobnoustrojowe właściwości miedzi zainspirowały mnie do podjęcia prac badawczych, dotyczących zastosowania powłok na osnowie miedzi na powierzchniach mebli i akcesoriów stosowanych w placówkach medycznych - takich jak: stoły operacyjne, stoliki na materiały medyczne i narzędzia chirurgiczne, stoliki opatrunkowe czy stojaki na kroplówki. Prace prowadziłam w ramach projektu pt.: „Opracowanie nowych funkcjonalnych, aktywnych biologicznie powłok przeznaczonych na elementy wyposażenia placówek medycznych” (PBS3/B9/40/2015) finansowanego przez NCBR. Projekt realizowany był, pod moim kierownictwem, przez konsorcjum naukowo – przemysłowe w składzie: Instytut Metali Nieżelaznych, Instytut Fizyki PAN z Krakowa, firmy: Alvo Sp z o.o. Sp. k, Cerech, Sp.z o.o, Lipopharm.pl. W projekcie scharakteryzowano pod względem strukturalnym i mikrobiologicznym kilka typów powłok na osnowie miedzi z dodatkiem Al, Sn, Ni, Ti i TiO₂, wytwarzanych w procesach natryskiwania łukowego, plazmowego i naddźwiękowego. W projekcie prowadziłam głównie prace dotyczące opracowania nowych materiałów proszkowych na osnowie miedzi z dodatkiem tytanu i tlenku tytanu, przeznaczonych na powłoki wytwarzane w procesach natryskiwania plazmowego i naddźwiękowego. Motywacją do zastosowania jako dodatków do miedzi tytanu lub tlenku tytanu były doniesienia, dotyczące spiekanych stopów Cu-Ti wykazujących bardzo dobre właściwości bakteriostatyczne przy wysokiej odporność na

korozję oraz badania, dotyczące cienkiej powłoki typu TiO_2/Cu na podłożu poliestrowym, dla której zaobserwowano znaczące spowolnienie procesów rozmnażania i wzrostu bakterii *E.coli*. W prowadzonych badaniach zaobserwowałam, że nie tylko skład chemiczny ma wpływ na aktywność biologiczną ale również rozwinięcie powierzchni. W wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę, opartą o procesy obróbki cieplnej, wytwarzania proszku Cu – Ti użytecznego dla procesów natryskiwania cieplnego. Opracowane rozwiązanie zgłoszone zostało do ochrony patentowej (P.425091. „Sposób wytwarzania proszku tytanowo – miedzianego dla powłok tytanowo – miedzianych o właściwościach bakteriobójczych”). Na podstawie przeprowadzonych w projekcie badań stwierdzono, że opracowane powłoki wykazują bardzo wysoką aktywność mikrobiologiczną względem nie tylko takich szczepów bakterii jak - *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* czy *Pseudomonas aeruginosa*, ale hamują również rozwój grzybów *Candidia albicans*. Opracowane w projekcie rozwiązania mogą znaleźć zastosowanie nie tylko w produkcji elementów wyposażenia obiektów ochrony zdrowia, ale i innych obiektów użyteczności publicznej. Wyniki otrzymane w projekcie zaprezentowane zostały na konferencjach naukowo – technicznych i w czasopismach naukowych (**A. Wrona** i inni: Les Rencontres Internationales Sur La Projection Thermique, 2017, Limonges, Francja; **A. Wrona**: Konferencja Jubileuszowa 20-lecie Europejskiego Instytutu Miedzi, 2015; **A. Wrona**: II Konferencja TECH-MED. „Materiały Biologicznie Aktywne” Świeradów - Zdrój, 2014; **A. Wrona** i inni: Les Rencontres Internationales Sur La Projection Thermique, 2015, Limonges, Francja; **A. Wrona** i inni: EPMA 2017, Mediolan, Włochy; **A. Wrona** i inni: Surface and Coatings Technology, vol. 318, 2017, str. 332 – 340; **A. Wrona** i inni: Euro PM2017 Proceedings, Publisher: EPMA; **A. Wrona** i inni: rozdział w monografii Komitetu Metalurgii Polskiej Akademii Nauk, 2014, str. 249 – 258, ISBN 978 – 83 – 63663 – 473 – 6).

Swoje zainteresowania metalami wysokotopliwymi, w szczególności renelem, rozwijałam również w ramach realizacji jednego z zagadnień projektu europejskiego pt. „Nano-particle products from new mineral resources in Europe (PROMINE)”- CP-ProMine FP7-NMP-2008-LARGE-2, 228559. W projekcie koncentrowałam się na pracach dotyczących materiałów Re – Ni i Re – Co otrzymywanych w postaci proszków o sferycznym i nieregularnym kształcie ziaren oraz w postaci spieków. Proszki o nieregularnym kształcie ziaren wytwarzane były dwoma metodami. Jedna oparta była o proces mechanicznej syntezy metalicznych proszków renu i niklu lub kobaltu, natomiast druga o proces redukcji termicznej renianów niklu lub kobaltu. Badano wpływ zastosowanej metody i parametrów procesu na skład fazowy, mikrostrukturę i jednorodność chemiczną proszków oraz wykonanych z nich spieków. Stwierdzono, że spieki uzyskane z proszków otrzymanych na drodze redukcji związków renu, charakteryzują się większą jednorodnością chemiczną w mikroobszarach, gęstością i twardością od materiałów otrzymanych na drodze mechanicznej syntezy.

Proszki o sferycznym kształcie ziaren wytwarzano w procesie rozpylania plazmowego nieregularnych proszków powstałych w procesie redukcji termicznej. Badano wpływ na morfologię ziaren i skład chemiczny, takich parametrów rozpylania, jak moc palnika i intensywność podawania proszku. Opracowane w projekcie rozwiązania zostały zgłoszone do ochrony patentowej (P.403586 „Sposób wytwarzania zapraw Re-Co do nadstopów”, P.403590 „Sferyczny proszek stopowy Re-Ni o wysokiej zawartości renu”, P.403590 „Sferyczny proszek stopowy Re-Ni o wysokiej zawartości renu”). Uzyskane w projekcie

wyniki zostały opublikowane i zaprezentowane na konferencjach naukowo – technicznych (**A. Wrona** i inni: III Międzynarodowa konferencja, Metale towarzyszące w przemyśle metali nieżelaznych, 2013, Wrocław; **A. Wrona** i inni: Metale Towarzyszące w Przemysle Metali Nieżelaznych, 2010, Wrocław; **A. Wrona** i inni: Archives of Materials Science and Engineering vol. 45, 2010 str. 95 – 101; **A. Wrona** i inni: Rudy i Metale Nieżelazne, 2013, vol. 58, str. 828—834).

Obecnie prowadzę badania dotyczące zastosowania powłok na osnowie renu na elementach znajdujących się w warunkach dużego narażenia na czynniki korozyjne i erozyjne. Badania prowadzone są w ramach projektu, którego jest kierownikiem, realizowanego przez konsorcjum składające się z: Instytutu Metali Nieżelaznych, Politechniki Wrocławskiej, Politechniki Rzeszowskiej, Akademii Górniczo Hutniczej, Politechniki Warszawskiej, Instytutu Spawalnictwa, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Instytutu Technologii i Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego i Plasmy System S.A. Projekt pt.: „Warstwy i powłoki z udziałem renu, jego związków lub stopów - ich właściwości, zastosowania oraz metody nanoszenia” (CuBR/II/4/NCBR/2015) finansowany jest przez NCBR i KGHM Polska Miedź w ramach programu CuBR. Wytypowane w projekcie cztery główne technologie wytwarzania powłok: CVD (Chemical Vapor Deposition), PVD (Physical Vapor Deposition), natryskiwanie cieplne: APS i napawanie laserowe LC (Laser Cladding) umożliwiają wytwarzanie szerokiego spektrum powłok o różnej grubości (od kilku nanometrów do kilkuset mikrometrów), przeznaczeniu i chropowatości powierzchni. Opracowane rozwiązania dedykowane są głównie dla przemysłu narzędziowego, energetycznego, hutniczego, zbrojeniowego i lotniczego. Moje prace w projekcie koncentrują się głównie na dwóch zagadnieniach badawczo – technologicznych. Pierwsze dotyczy opracowania warunków procesu redukcji termicznej w celu wytworzenia proszków ze stopów niklu powierzchniowo modyfikowanych renem, przeznaczonych do wytwarzania powłok w procesach natryskiwania plazmowego i napawania laserowego. Drugi związany jest z opracowaniem metody wytwarzania tarcz, jako materiału powłokotwórczego dla procesu PVD. W wyniku już prowadzonych prac opracowano metodę wytwarzania tarcz z diborku renu ReB_2 i stopów $\text{Re} - \text{Ti}$ techniką iskrowego spiekania plazmowego. Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że opracowane rozwiązania mają duży potencjał aplikacyjny w produkcji elementów, pracujących w ekstremalnych warunkach środowiskowych.

Badania dotyczące zastosowania techniki rozpylania plazmowego do wytwarzania proszków o sferycznym kształcie ziaren kontynuuję wraz ze zespołem, w projekcie europejskim finansowanym z funduszy KIC RAW MATERIALS pt.: „Manufacturing of spherical powders from scraps for special applications”. Projekt prowadzony jest w konsorcjum składającym się z Instytutu Metali Nieżelaznych, Politechniki Mediolańskiej, VVT z Finlandii, firmy KMWE z Holandii oraz firmy Certech Sp. z o.o. z Polski. Celem projektu jest opracowanie technologii produkcji sferycznych proszków ze stopów tytanu z surowców wtórnych powstających w procesach obróbki – skrawaniem. W szczególności badamy wpływ mocy palnika plazmowego, intensywności i kąta podawania oraz uziarnienia proszku wyjściowego na morfologię i czystość otrzymywanych proszków sferycznych.

Efekty pracy naukowo – badawczej przedstawiłam w 57 publikacjach naukowych, czego 6 przed uzyskaniem stopnia doktora nauk. W wykazie Journal of Citation Reports of Thomson Reuters zamieszczono 10 publikacji. Pozostałe prace obejmują angielskojęzyczne publikacje naukowe w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowych, uwzględnione w bazie publikacji o zasięgu międzynarodowym (Web of Science), polsko- i angielskojęzyczne publikacje naukowe w czasopiśmie listy B MNiSW oraz rozdziały w monografiach. Szczegółowe zestawienie przedstawiono w tabeli 1. Łącznie publikacje uzyskały 443 punktów zgodnie z punktacją MNiSW. Sumaryczny *Impact Factor* wynosi $IF = 23,8$, w tym 8,8 po doktoracie. Liczba cytowań publikacji wynosi 185 wg bazy Web of Science. Współczynnik Hirscha wg bazy Web of Science wynosi $h = 5$.

Jestem współtwórcą 15 wynalazków zgłoszonych do ochrony patentowej do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej (UPRP), spośród których 4 uzyskały już ochronę, a kolejnych 11 jest w trakcie analizy w UPRP (tab.2)

Wyniki prac prezentowałam w formie referatów (14 razy) i posterów (7 razy) na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym, w tym organizowanych we Francji, Grecji, Włoszech i Austrii.

Aktywnie uczestniczyłam w krajowych i zagranicznych projektach badawczych. Jako autor i współautor brałam udział łącznie w 25 projektach badawczych finansowanych bezpośrednio przez MNiSW, NCBiR, OPI i KBN, Komisję Europejską (FP7, Horyzont 2020), KIC on Raw Materials i MNiSW, realizowanych w ramach działalności statutowej instytutu.

Za działalność badawczo – naukową i opracowanerozwiązania otrzymałam krajowe i międzynarodowe nagrody, w tym:

- Srebrny Krzyż Zasługi do Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej
- Złoty Laur Innowacyjności 2014: Kompozytowy materiał termoelektryczny na bazie związku $CoSb_3$ z dodatkiem grafenu lub tlenku grafenu
- Srebrny Medal za: Cermetaliczny modyfikowany powierzchniowo materiał kompozytowy, 64 Światowe Targi Wynalazczości, Badań Naukowych i Nowych Technologii, Brussels Innova 2015
- Srebrny medal: K. Czechowska, **A. Wrona** „Wylewy z ceramiczno-metalicznego kompozytu $ZrO_2 - Mo$ ” 60. Jubileuszowych Światowych Targów Wynalazczości, Badań Naukowych i Nowych Techniki „BRUSSELS INNOVA 2011”
- Dyplom Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach oraz Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach, za projekt pod nazwą „ Wylewy z ceramiczno – metalicznego kompozytu ZrO_2-Mo , twórcy: **A. Wrona**, K. Czechowska

W celu podniesienia swoich kwalifikacji dotyczących efektywnego zarządzania projektami badawczymi zdobyłam certyfikaty poświadczające znajomość w teorii i praktyce metodyki zarządzania projektami PRINCE2®& Practitioner (PRINCE2 Foundation – nr P2R/562752, PRINCE2 Practitioner – nr P2R/565014). Metodyka PRINCE2 (Projects IN Controlled Environments) to ustrukturyzowana metodyka zarządzania projektami, opracowana i rozwinięta przez APM Group Ltd w partnerstwie z brytyjskim biurem Office of

Government Commerce (OGC) i The Stationery Office (TSO). Uczestniczyłam także w szkoleniu pt.: „Budowa i utrzymanie systemu zarządzania jakością w laboratorium i jego akredytacja”, organizowanym przez Polskie Centrum Badań i Certyfikacji S.A oraz szkoleniach podnoszących kwalifikacje organizowanych, dla recenzentów, przez NCBR

Tabela 1. Wykaz publikacji i rozdziałów w monografii – IF (impact factor według listy Journal Citation Reports (JCR)) i punkty MNISW, zgodnie z rokiem opublikowania.

Rodzaj publikacji	Przed doktoratem		Po doktoracie			Razem		
	Liczba	IF	Liczba	IF	MNISW	Liczba	IF	MNISW
Publikacje znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JCR)	6	15,1	4	8,8	135	10	23,8	135
Publikacje w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowej - zamieszczone w bazie Web of Science ¹			5		80	5		80
Publikacje w czasopiśmie naukowych nieposiadających współczynnika wpływu Impact Factor (IF) – angielskojęzyczne			9		63	9		63
Publikacje w czasopiśmie naukowych nieposiadających współczynnika wpływu Impact Factor (IF)- język polski			14		108	14		108
Publikacja w recenzowana w języku innym niż polski o objętości co najmniej 0,5 arkusza wydawniczego ²			3		15	3		15
Rozdział w monografii naukowej wieloautorskiej – język polski			8		32	8		32
Rozdział w monografii naukowej wieloautorskiej			2		10	2		10

¹ Dz.U.2016.0.2154, §10 ust.1 pkt.5 - publikacja naukowa w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowej, uwzględnionej w uznanej bazie publikacji o zasięgu międzynarodowym (Web of Science Core Collection)

² Dz.U.2016.0.2154§10 ust.1 pkt 4- recenzowana publikacja w języku innym niż polski o objętości co najmniej 0,5 arkusza wydawniczego zamieszczonej w zagranicznym czasopiśmie naukowym niezamieszczonym w wykazie czasopism naukowych – 5 pkt

Załącznik 2A Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

– język angielski								
Artykuły w materiałach konferencyjnych			6		-	6		
Razem	6	15,1	51	8,8	443	57	23,8	443

Tabela 2. Zestawienie wynalazków zgłoszonych do ochrony w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej

Lp.	Numer patentu/zgłoszenia	Tytuł	Status w UPRP na dzień 10.05.2018
1.	P.400760	Kompozytowy materiał termoelektryczny na bazie związku CoSb ₃ z dodatkiem grafenu lub tlenku grafenu i sposób jego wytwarzani	przyznany
2.	P.403584	Sposób produkcji bezwodnego renianu(VII) kobaltu(II)	przyznany
3.	P.403583	Sposób produkcji bezwodnego renianu(VII) niklu(II)	przyznany
4.	P.403586	Sposób wytwarzania zapraw Re-Co do nadstopów	przyznany
5.	P.410863	Cermetaliczny kompozyt ogniotrwały	w analizie
6.	P.412962	Cermetaliczny modyfikowany materiał kompozytowy i sposób jego otrzymywania	w analizie
7.	P.412963	Materiał kompozytowy Mo-Re oraz sposób jego otrzymywania	w analizie
8.	P.408268	Sposób wytwarzania materiału stykowego	w analizie
9.	P.408269	Materiał stykowy	w analizie
10.	P.407479	Synteza nanometrycznego srebra	w analizie
11.	P.412964	Materiał kompozytowy Ag-Re oraz sposób jego otrzymywania	w analizie
12.	P.403590	Sferyczny proszek stopowy Re-Ni o wysokiej zawartości renu	w analizie
13.	P.403588	Sferyczny proszek stopowy Re-Co o wysokiej zawartości renu	w analizie
14.	P.415983	Sposób otrzymywania proszków kompozytowych zawierających nanocząstki węgla	w analizie
15.	P.425091	Sposób wytwarzania proszku tytanowo – miedzianego dla powłok tytanowo – miedzianych o właściwościach bakteriobójczych	w analizie

III. DOROBEK DYDAKTYCZNY I POPULARYZATORSKI ORAZ INFORMACJA O WSPÓLPRACY MIĘDZYNARODOWEJ HABILITANTA

W trakcie swojej pracy czynnie uczestniczyłam w programach europejskich i krajowych, związanych z realizacją projektów badawczych. Poza opisanymi w części II autoreferatu projektami „Nano-particle products from new mineral resources in Europe” i

“Manufacturing of spherical powders from scraps for special applications, KIC on Raw Materials, EIT” uczestniczyłam również w europejskiej inicjatywie finansowanej z programu Horyzont 2020: Multi-Stakeholder Platform for a Secure Supply of Refractory Metals in Europe” akronim: MSP-REFRAM, w której odpowiedzialna byłam za opracowanie informacji dotyczących rynku, możliwości substytucji i perspektyw rozwoju materiałów, w których stosowany jest ren.

Uczestniczę również jako członek zespołu w dwóch inicjatywach europejskich dotyczących tworzenia sieci infrastrukturalnych finansowanych przez KIC on Raw Materiale:

- „Graphene NANOcomposites REActors at preindustrial Technology readiness” akronim: NANOGREAT w ramach KIC KAVA type: Network of Infrastructure – członek zespołu,
- „Substitution of CRMs in components and coatings used under extreme conditions” akronim: EXTREME w ramach KIC KAVA type: Network of Infrastructure - członek zespołu.

Byłam również członkiem krajowych stowarzyszeń naukowych i naukowo-technicznych takich jak: Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Metali Nieżelaznych i Polskie Towarzystwo Fizyczne.

Poza projektami badawczymi brałam również czynny w projekcie inwestycyjnym, finansowanym w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka POIG.02.02.00-00-015/08 „Krajowe Centrum Badań i Aplikacji Innowacyjnych Materiałów Metalicznych i Ceramicznych”. W wyniku mojej działalności w tej inicjatywie rozwinęliśmy w Instytucie technologie spiekania proszków, oparte o instalacje do iskrowego spiekania plazmowego (SPS) oraz wzbogaciliśmy laboratorium do badania właściwości fizycznych proszków o technikę pomiaru rozkładu uziarnienia metodami laserowymi.

W ramach swojej działalności wykonywałam usługi badawcze oraz ekspertyzy na zlecenie partnerów przemysłowych. Specjalizowałam się głównie w analizach składu fazowego materiałów opartych o rentgenowskie techniki dyfrakcyjne oraz badania składu chemicznego w mikroobszarach opartego o technikę mikroanalizy rentgenowskiej. Realizowałam ekspertyzy, dotyczące m.in.: opracowania biostatycznych warstw na bazie miedzi wytwarzanych techniką natryskiwania plazmowego, wytwarzania i badania spieków na bazie metali wysokotopliwych i ziem rzadkich jako materiałów źródłowych do nanoszenia warstw funkcjonalnych metodą rozpylania katodowego, badania właściwości fizykochemicznych powłok Al oraz stopowych z Zn i Mn, wytwarzanych na powierzchni stali.

Poza udziałem w konferencjach naukowych, jako uczestnik prezentujący wyniki swoich prac, opisanym w części II autoreferatu, byłam również członkiem komitetów organizacyjnych następujących konferencji naukowych:

- Międzynarodowa Konferencja pn.: "Przetwórstwo Metali Nieżelaznych - Technologie – Urządzenia – Materiały – Zastosowania PNFM" zorganizowana przez Instytut Metali Nieżelaznych oraz Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Metali Nieżelaznych, 25-27.10 2017 r – członek Komitetu Programowego i Organizacyjnego
- III Międzynarodowa konferencja, Metale towarzyszące w przemyśle metali nieżelaznych, 15 – 17 maj 2013, Wrocław- członek Komitetu Naukowo-Programowego

- IV Międzynarodowa konferencja, Metale towarzyszące w przemyśle metali nieżelaznych, Wrocław 15- 17 czerwiec 2016 - członek Komitetu Naukowo-Programowego.

Pełnię rolę promotora pomocniczego pani mgr inż. Małgorzaty Osadnik, która przygotowuje pracę doktorską, dotycząca stopów milibdenowo – renowych pt.: „Fizykochemiczne właściwości materiału stopowego na bazie molibdenu z dodatkiem renu, wytwarzanego technikami metalurgii proszków”.

W trakcie swojej pracy naukowej odbyłam dwa staże zagraniczne, każdy po trzy miesiące:

- W roku 1997 na Uniwersytecie w Osnabrück w Niemczech w ramach grantu TEMPUS JEP 08343-94,
- W roku 1999 na Uniwersytecie w Osnabrück w Niemczech w ramach programu Socrates Erasmus.

Uczestniczę również w krajowych i europejskich zespołach eksperckich jako:

- Ekspert w Horyzont 2020 nr EX2013D138108 , Członek zespołu eksperckiego do oceny wniosków w europejskich w H2020-SPIRE-2015,
- Ekspert Naukowo-Technologiczny oraz Gospodarczo-Biznesowy w NCBR

W ramach swojej pracy eksperckiej opiniowałam 5 wniosków na zlecenie Komisji Europejskiej oraz 9 wniosków i 1 raport końcowy na zlecenie NCBR. Byłam również recenzentem publikacji krajowej „Materiały Elektroniczne”, wydawnictwo ITME i zagranicznej w Solid State Communications, wydawca Elsevier.

Bibliografia

1. A. Wrona, J. Mazur, M.Lis, K. Bilewska, M. Kamińska: „Zastosowanie techniki spiekania plazmowego do wytwarzania materiałów termoelektrycznych przeznaczonych na termogeneratory o budowie segmentowej”, ISBN 978-83-9387792-1-2, Wydawca: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, 2014
2. Adriana Wrona, Proszkowe materiały termoelektryczne przeznaczone na generatory energii, Wydawnictwo Politechnik Śląskiej, 2018, ISBN 978-83-7880-527-4
3. H. Anno, H. Kaneko, K. Matsubara, Hirofumi Tashiro: “Effects of doping on thermal conductivity of CoSb₃”, Journal of Advanced Science, 1, (3), (1999), 201-204



.....