

Prof. dr hab. inż. Marcin Górny
Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Odlewnictwa
ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

Kraków, 22.08.2025 r.

Recenzja pracy doktorskiej

Natalii Łobacz-Raźny

Development of Cast Heat Enhancers for Corrosive PCM-Based Energy Storage System (Opracowanie odlewanych wymienników ciepła dla systemów magazynowania energii opartych na korozyjnych materiałach zmiennofazowych)

przygotowanej pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Naplochy (Promotor) oraz Dr.- Ing. Carstena Blawert'a (Promotor pomocniczy)

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na podstawie pisma Pana Prof. dr. hab. inż. Zbigniewa Gronostajskiego, Przewodniczącego Rady Naukowej Inżynieria Mechaniczna Politechniki Wrocławskiej z dnia 18.06.2025 r. Podstawa prawna art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.)

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Natalii Łobacz-Raźny pt. *Opracowanie odlewanych wymienników ciepła dla systemów magazynowania energii opartych na korozyjnych materiałach zmiennofazowych* została wydana w formie monografii w 2025 roku. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Krzysztof Naplocha, uznany na świecie specjalista w zakresie m.in. odlewnictwa, systemów magazynowania energii i akumulatorów ciepła, materiałów kompozytowych czy metalicznych struktur przestrzennych. Wyniki badań zawarte w pracy zostały wykonane w ramach kilku projektów, tj: ASTEP - Application of Solar Thermal Energy to Processes, finansowanego przez UE w ramach programu Horizon Europe 2020,

projekt nr N°884411, "Sure2Coat: Sustainable Surface Treatments Of Complex Shape Components For Transsectorial Industrial Innovation" finansowanego przez UE w ramach programu Horizon Europe, projekt nr N°101091982, "Protective PEO coatings with carbon-based thermal conductivity promoters for spatial metal structures improving latent heat storage", program PRELUDIUM 21, finansowanego przez NCN, projekt nr UMO-2022/45/N/ST8/01214 oraz KMM-VIN Fellowship Program 14, 2022, w ramach współpracy KMM-VIN.

Praca, napisana w języku angielskim, zawiera 155 strony, 70 rysunków i 29 tabel. W bibliografii Autorka doktoratu odwołuje się do 194 pozycji literaturowych, obejmujących opracowania w renomowanych czasopismach oraz innych wydawnictwach.

Rozprawa doktorska dobrze wpisuje się w obszar dyscypliny inżynieria mechaniczna ze względu na rodzaj podjętych badań nad odlewianymi elementami z uwzględnieniem badań numerycznych, składu chemicznego i fazowego, badań mikrostruktury i korozji.

Doktorantka w swojej pracy przedstawiła aktualny stan badań dotyczący projektowania i wytwarzania odlewanych wymienników ciepła (tzw. insertów) przeznaczonych do systemów magazynowania energii cieplnej (ang. Thermal Energy Storage TES), opartych na materiałach zmiennofazowych (ang. Phase Change Materials PCM). Podjęty temat ma duże znaczenie praktyczne, które wynika z rosnącego zapotrzebowanie na magazynowanie energii w energetyce odnawialnej, wykorzystanie odpadów energetycznych czy problemów z obecnymi materiałami zmiennofazowymi. Materiały zmiennofazowe, pomimo wysokiej entalpii przemiany fazowej, charakteryzują się niską przewodnością cieplną oraz wysoką korozyjnością, co ogranicza ich zastosowanie. Autorka pracy zaproponowała zastosowanie cienkościennych, odlewanych struktur o geometrii inspirowanej kształtami biomimetycznymi (np. drzewko, płatek śniegu), które zostały poddane analizom numerycznym w programie FLOW-3D w celu określenia ich wpływu na poprawę transportu ciepła i równomierność topnienia materiałów zmiennofazowych. W części doświadczalnej wykonano odlewy z trzech stopów aluminium (AlSi12, AlSi7, AlMg3), wykorzystując technologię odlewania precyzyjnego. Analizie poddano odwzorowanie cienkościennych struktur, występowanie wad odlewniczych oraz przydatność poszczególnych stopów do wytwarzania tzw. insertów, przy czym Doktorantka wskazuje, że najlepsze

rezultaty uzyskano dla stopu AlMg3. Następnie, w celu ochrony przed korozją w środowisku soli hydratowych (hydrat chlorku magnezu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), zaproponowano zastosowanie powłok wytwarzanych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO). Przeprowadzone badania wykazały wysoką odporność uzyskanych powłok na degradację w agresywnym środowisku oraz brak negatywnego wpływu na przewodność cieplną układu TES.

Praca obejmuje całościowe ujęcie podjętej problematyki od projektowania inżynierskiego i modelowania numerycznego po technologię precyzyjnego odlewania oraz inżynierię powierzchni. Wyniki badań mogą stanowić istotny wkład w rozwój nowoczesnych systemów magazynowania energii cieplnej opartych na materiałach zmiennofazowych PCM.

3. Uwagi dotyczące tematyki, tezy i celu pracy

Podjęta tematyka badawcza jest ważna i interesująca, ponieważ odnosi się do aktualnych wyzwań związanych z magazynowaniem energii cieplnej, które stanowi kluczowy element transformacji energetycznej i zwiększania udziału odnawialnych źródeł energii. Współczesne systemy magazynowania energii cieplnej oparte na materiałach zmiennofazowych pozwalają na akumulację ciepła w postaci ciepła utajonego, jednak ich szersze zastosowanie ograniczają istotne wady, takie jak niska przewodność cieplna czy wysoka korozyjność – szczególnie w przypadku soli i ich hydratów. Autorka podejmuje próbę rozwiązania tych problemów, a zatem rozprawa ma duże znaczenie naukowe i aplikacyjne.

W pracy Doktorantka zaproponowała wykorzystanie cienkościennych, odlewanych struktur o geometrii inspirowanej naturą, które zwiększają powierzchnię wymiany i usprawniają transport ciepła. Dzięki temu proces topnienia i krzepnięcia w materiałach zmiennofazowych PCM przebiega szybciej i bardziej równomiernie, co zwiększa efektywność całego systemu. Ponadto wykazała, że zastosowanie powłok ochronnych wytwarzanych metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO) skutecznie zabezpiecza badane stopy aluminium przed degradacją w środowisku korozyjnym.

W pracy nie podano tezy. Doktorantka przedstawiła cel związany z opracowaniem cienkościennych, odlewanych struktur poprawiających przewodnictwo cieplne w systemach magazynowania energii cieplnej opartych na korozyjnych materiałach zmiennofazowych (PCM) oraz ich zabezpieczenie

powłokami ochronnymi wytwarzanymi metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO). Jasno przedstawiła zakres pracy i program badań.

4. Ocena merytoryczna pracy

Układ pracy jest klasyczny, obejmuje ona przegląd aktualnego stanu zagadnienia z podjętej tematyki rozprawy oraz badania własne zakończone wnioskami i spisem literatury. W pierwszym rozdziale pracy doktorskiej Doktorantka w sposób syntetyczny przedstawiła ważne z punktu widzenia podjętej tematyki zagadnienie magazynowania energii cieplnej z uwzględnieniem charakterystyki, zastosowania i wyzwań związanych m.in. z akumulacją ciepła utajonego. Podano podstawowe informacje dotyczące stosowanych materiałów zmiennofazowych (PCM) i ich klasyfikację.

W rozdziale drugim Autorka poruszyła temat odlewniczych stopów metali stosowanych w magazynowaniu ciepła utajonego, skupiając się na stopach aluminium i stopach miedzi, głównie w aspekcie ich przewodności cieplnej. W tym samym rozdziale przedstawiono technologię wytapianych modeli – zastosowaną przez Doktorantkę w części doświadczalnej.

Opis symulacji numerycznych materiałów zmiennofazowych z uwzględnieniem wymienników ciepła zawiera rozdział trzeci. Autorka, wychodząc od równań bilansu ciepła, energii oraz pędu, przywołała dane literaturowe związane z opisem zjawiska wymiany ciepła i wpływem warunków brzegowych na złożone zjawisko procesu przemian fazowych w materiałach – płynięcia czy wymiany ciepła z wykorzystaniem komercyjnych narzędzi informatycznych.

W kolejnym rozdziale Autorka poruszyła zagadnienie ochrony przed korozją dla technologii magazynowania ciepła utajonego, które ma istotne praktyczne znaczenie z punktu widzenia badań własnych i ich komercyjnego zastosowania.

Każdy z rozdziałów zakończony jest podsumowaniem, w którym przedstawiono syntetyczne wnioski oraz kluczowe informacje powiązane z celem rozprawy. Wprowadzenie do części badawczej świadczy o dobrej znajomości prezentowanej problematyki przez Autorkę i stanowi właściwe przygotowanie do omówienia wyników badań własnych.

W rozdziale piątym Doktorantka właściwie zaprezentowała Cel pracy doktorskiej, który uzupełniono o zakres i program badań, również w formie graficznej.

Rozdział szósty dotyczy opisu numerycznego procesu topnienia i krzepnięcia materiału zmiennofazowego (PCM) z zastosowaniem różnych kształtów metalicznych insertów, z wykorzystaniem programu FLOW-3D i metody VoF w celu ich optymalizacji pod kątem poprawy przewodnictwa cieplnego. Przeanalizowano trzy różne zastosowania metalicznych struktur wspomagających przewodnictwo cieplne (tzw. metal enhancers) w jednostkach magazynowania energii cieplnej w postaci ciepła utajonego (ang. Latent Heat Thermal Energy Storage LHTES), w których jako materiały zmiennofazowe wykorzystano głównie sole. W każdym przypadku wprowadzenie tzw. inserta aluminiowego istotnie skracało czas topnienia i redukowało gradient temperatury, co wynikało z wyższej przewodności cieplnej metalu. Badania wykazały, że bardziej złożone struktury sprzyjały szybszemu i bardziej równomiernemu przechodzeniu materiałów zmiennofazowych PCM w stan ciekły. Wpływ grubości ścianek, tzw. inserta, na czas topnienia okazał się znacznie mniejszy niż wpływ geometrii i liczby rozgałęzień, co wskazuje na kluczową rolę odpowiedniego projektowania kształtu elementów wzmacniających w systemach magazynowania energii cieplnej TES.

Opisowi zastosowania odlewania precyzyjnego do cienkościennych, przestrzennych struktur elementów wspomagających przewodnictwo cieplne poświęcony jest rozdział siódmy. Doktorantka poddała analizie różne parametry procesu odlewania trzech wybranych stopów AlSi12 , AlSi7 oraz AlMg3 , analizując mikrostrukturę, fazy oraz typowe wady. Autorka wskazała, że spośród zbadanych stopów najlepszą jakość uzyskano dla stopu AlMg3 , w którym praktycznie nie wystąpiły wady.

Następnie Autorka przedstawiła ważną z punktu widzenia podjętego celu pracy analizę związaną z nanoszeniem powłoki wytwarzanej metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego do zastosowań w magazynowaniu energii cieplnej z wykorzystaniem ciepła utajonego LHTES. Doktorantka właściwie opisała obróbkę plazmowego utleniania elektrochemicznego (PEO) stopu AlSi12 w różnych elektrolitach. W dalszej części rozdziału opisano wyniki badań długotrwałej ekspozycji badanego stopu w stopionej soli hydratowej $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, aby ocenić ich odporność korozyjną. Doktorantka wskazała, że na próbkach bez powłoki

ochronnej tworzyły się produkty korozji, podczas gdy na próbkach z powłokami PEO nie zaobserwowano jej oznak. Ostatecznie stwierdzono, że powłoki PEO nie wpływają negatywnie na procesy ładowania i rozładowania w laboratoryjnej jednostce systemu magazynowania energii cieplnej TES, a nawet mogą ograniczać zjawisko przechłodzenia.

Rozdział dziewiąty zawiera wnioski i plan przyszłych badań. Doktorantka przedstawiła wnioski związane z wpływem kształtu konstrukcji wymienników na efektywność przewodzenia ciepła i proces topnienia, dobór parametrów topienia trzech wybranych stopów, a także wnioski odnośnie do powłoki wytwarzanej metodą plazmowego utleniania elektrochemicznego do zastosowań w magazynowaniu energii cieplnej z wykorzystaniem ciepła utajonego LHTES.

Doktorantka słusznie podkreśliła konieczność dalszych badań nad optymalizacją skuteczności działania wymienników ciepła, z wykorzystaniem narzędzi związanych z metodami numerycznymi oraz użyciem komercyjnych programów do symulacji procesu płynięcia i krystalizacji.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona analiza wyników badań oraz sformułowane na jej podstawie wnioski są poprawne, a cel wyznaczony przez Autorkę pracy został osiągnięty. Rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego postawionego przez Doktorantkę.

5. Uwagi szczegółowe

Przy lekturze rozprawy doktorskiej nasunęły się uwagi dotyczące błędów, nieścisłości czy koniecznych wyjaśnień. Najważniejsze z nich znajdują się poniżej:

1. Na stronie 38 podano wybrane właściwości aluminium oraz jego stopów. Niektóre wartości budzą jednak wątpliwości (np. dla stopu 357).
2. Na stronie 48 Autorka użyła sformułowania „modification of morphology”. Czego ono dotyczy?
3. W rozdziale piątym (s. 77), przy opisie zakresu pracy, Autorka pisze: „Determining the optimal heat exchanger structures...”, a także „...most optimal parameters”. Jakie są kryteria optymalizacji struktury oraz parametry odlewania?
4. Program badań (s. 77) zakłada dobór stopu w punkcie drugim, tj. przy analizie i przygotowaniu technologii odlewania. Wydaje się jednak, że dobór stopów do badań powinien nastąpić znacznie wcześniej, tj. na etapie badań numerycznych z wykorzystaniem oprogramowania Flow-3D (punkt 1).
5. Autorka powinna stosować jednostki SI (zob. np. tabele 6.1 i 6.2, s. 82).
6. Tablice 6.2 i 5.6 dotyczą tego samego stopu. Skąd wynikają różnice, np. w wartościach przewodności cieplnej?
7. Fragment tekstu na stronie 82: „...as well as initial temperature of the metal structure” jest niejasny.
8. Warunki brzegowe użyte w symulacji wydają się niekompletne. Brakuje np. informacji o rodzaju siatki i węzłach cieplnych. Autorka pisze „...cell were $3.4 \cdot 10^4$ m...” oraz w innym miejscu „The size of the cells was $1.5 \cdot 10^4$ m...”. O jaką wielkość komórki chodzi? Czy te wartości są poprawne?
9. Podpis pod rysunkiem 6.11 jest wątpliwy.
10. Opis wymiarów odlewu pokazanego na rys. 7.1 jest niejasny.
11. W pracy występują błędy językowe oraz związane z właściwym nazewnictwem technicznym. Dotyczy to np. użycia określeń „moulding mass strength” (s. 105), „strength of the mass” (s. 106).
12. Autorka nie podała w rozdziale 7.1.2, w jaki sposób odbywało się odlewanie płytek.
13. Czy badane stopy były poddane modyfikacji struktury pierwotnej i eutektyki?
14. Czego dotyczy określenie podane na stronie 106 „Si grains”?

15. Analiza przedstawiona na rys. 7.5 wnosi niewiele do pracy. Lepsze byłoby wykonanie analizy punktowej lub z obszaru.
16. Autorka na stronie 108 pisze, że na rys. 7.7 pokazano proces krystalizacji. Tymczasem podpis rysunku 7.7 wskazuje na tworzenie makroporowatości.
17. Analiza EDS na powierzchni odlewów nie daje wiarygodnych wyników (rys. 7.8, s. 109). Autorka podaje wyniki mikroanalizy EDS z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku (dotyczy to wszystkich pomiarów). Czy jest to zasadne?
18. Analiza mikrostruktur w pracy jest skromna. Brakuje m.in. analizy udziału faz, liczby ziaren lub wielkości fazy $\alpha(\text{Al})$, kształtu faz, a także możliwej gradientowości mikrostruktury, co może mieć wpływ na właściwości i zachowanie korozyjne badanych stopów odlewniczych.
19. Wniosek dotyczący występowania „white dots” jest wątpliwy, biorąc pod uwagę temperaturę zalewania 700°C (s. 110) oraz wartości temperatur podane w tabeli 7.3 (s. 112–113). Czy w literaturze znane są zalecane wartości temperatur zalewania analizowanych stopów?
20. Niektóre wnioski podane na stronie 137 są zbyt ogólne, np. „Wall thickness has a minor effect on melting”. Również sformułowanie „The number and distribution of branches in inserts are crucial for efficient heat transfer and melting” jest zbyt ogólne i raczej nieoryginalne.
22. Formatowanie literatury wymaga drobnej korekty, np. w zakresie zapisu nazwisk wielkimi literami.

6. Wniosek końcowy

Mimo przedstawionych uwag krytycznych, stwierdzam, że wyznaczony cel pracy, polegający na opracowaniu cienkościennych, odlewanych struktur poprawiających przewodnictwo cieplne w systemach magazynowania energii cieplnej opartych na korozyjnych materiałach zmiennofazowych (PCM) oraz ich zabezpieczenie powłokami ochronnymi wytwarzanymi metodą plazmowego utleniania elektrolitycznego (PEO), został zrealizowany. Rozprawa doktorska charakteryzuje się istotną z punktu widzenia poznawczego a także aplikacyjnego, tematyką. Poszerza wiedzę z zakresu zastosowania cienkościennych i odlewanych wymienników ciepła dla systemów magazynowania energii opartych na korozyjnych materiałach zmiennofazowych.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa *Development of Cast Heat Enhancers for Corrosive PCM-Based Energy Storage System* (Opracowanie odlewanych wymienników ciepła dla systemów magazynowania energii opartych na korozyjnych materiałach zmiennofazowych) spełnia wymagania ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki określonej w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r.- Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tj. Dz. U. z 2024 r. poz. 1571) i wnioskuję o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria mechaniczna.

