

Dr hab. Krystyna Giza, prof. PCz

Częstochowa, 24.07.2023 r.

Katedra Inżynierii Materiałowej

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19

42-200 Częstochowa

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Balińskiej
pt. „Diagramy fazowe oraz struktury związków międzymetalicznych układów
trójskładnikowych na bazie cyrkonu”, napisanej pod kierunkiem
prof. dr hab. Volodymyra Pavlyuka
*opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych
i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego
im. Jana Długosza w Częstochowie dr hab. Roberta Majznera, prof. UJD
(pismo z dnia 31.05.2023 r.)*

Wybór tematyki pracy

W ostatnich latach podejmowane są badania nad polepszeniem własności użytkowych materiałów wodorochłonnych, które można wykorzystać przy opracowywaniu bezpiecznych układów do magazynowania i konwersji energii. Sprostanie tym wymaganiom możliwe jest poprzez zastosowanie nowoczesnych materiałów o odpowiednim składzie chemicznym i strukturze.

Wiedzę o materiałach metalicznych Pani mgr Agnieszka Balińska wykorzystwała w celu wytworzenia nowych związków międzymetalicznych na bazie cyrkonu. Doktorantka wykazała się znajomością wielu metod badawczych wchodzących w zakres pracy, które umożliwiły jej konstrukcję diagramów fazowych układów trójskładnikowych Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi, określenie struktury krystalicznej oraz elektronowej otrzymanych związków

międzymetalicznych oraz ocenę ich właściwości użytkowych, czyli zdolności do odwracalnej absorpcji wodoru.

Charakterystyka szczegółowa pracy i ocena rozprawy doktorskiej

Objętość recenzowanej pracy obejmuje 161 stron tekstu zawierającego bogatą dokumentację wyników badań w postaci licznych rysunków (91) i tabel (47). Doktorantka posiłkuje się 211 odnośnikami literaturowymi, w tym dwoma artykułami, których jest współautorką. Dysertacja ma klasyczny układ, została podzielona na część literaturową, część eksperymentalną zawierającą metodykę badań oraz część poświęconą wynikom badań i dyskusji. Na początku pracy znajdują się streszczenia w języku polskim i angielskim oraz krótkie wprowadzenie do tematu rozprawy. Rozprawę zamykają rozdział z wnioskami, wykaz literatury oraz dorobek naukowy Doktorantki.

W części literaturowej pracy liczącej 30 stron, Autorka omówiła diagramy fazowe oraz przedstawiła dane strukturalne znanych związków międzymetalicznych układów dwuskładnikowych, takich jak: Zr-Bi, Zr-Cu, Zr-Fe, Fe-Bi i Cu-Bi. W kolejnych rozdziałach scharakteryzowała trójskładnikowe układy równowag fazowych podobne pod względem struktury elektronowej do badanych układów Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi, a także przedstawiła aktualny stan wiedzy w zakresie przechowywania wodoru, z uwzględnieniem wodorku cyrkonu i jego stopów.

Opracowanie części teoretycznej świadczy o usystematyzowanej wiedzy Doktorantki w zakresie tematyki pracy. Cytowana literatura, zarówno z lat 50-tych ubiegłego wieku jak i aktualna z ostatnich dziesięciu lat dowodzi o dogłębnym rozeznaniu przez nią stanu problematyki będącej przedmiotem opiniowanej rozprawy doktorskiej.

Pomimo, że teoretyczna część pracy doktorskiej opiera się na solidnych studiach literaturowych, dzięki czemu stanowi ona właściwe wprowadzenie do zasadniczej tematyki realizowanej przez Doktorantkę, to odczuwalny jest pewien niedosyt związany z brakiem krytycznego podsumowania, wprowadzającego w główne założenia pracy.

Pani mgr Agnieszka Balińska zebrała bardzo bogaty materiał doświadczalny:

- zsyntezowała 78 próbek materiałów metalicznych o różnym składzie (43 stopy z układu Zr-Cu-Bi, 15 z układu Zr-Fe-Bi oraz 20 stopów typu $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ (T = Fe, Co, Ni, Cu; M= Al, Sn, Bi)
- przeprowadziła charakterystykę otrzymanych próbek stopów wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową wraz z towarzyszącą jej spektroskopią promieniowania rentgenowskiego oraz metody dyfrakcji rentgenowskiej
- wykonała analizę kalorymetryczną dla stopów układu trójskładnikowego Zr-Cu-Bi
- dla wybranych stopów typu $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ (T = Fe, Co, Ni, Cu; M= Al, Sn, Bi) przeprowadziła pomiary elektrochemiczne z wykorzystaniem metod stałoprądowych
- w ramach współpracy z Instytutem Technologii w Karlsruhe przeprowadzone zostały badania pochłaniania wodoru z fazy gazowej.

Doktorantka prowadziła badania na czterech odrębnych grupach materiałów metalicznych na bazie cyrkonu. Podjęła również udaną próbę elektrochemicznego domieszkowania związku międzymetalicznego Zr_5Sn_3 magnezem. Mnogość przygotowanych próbek stopów oraz wykonanych prac- i czasochłonnych eksperymentów z zastosowaniem nowoczesnych technik badawczych wzbudza uznanie recenzenta. W mojej opinii, tak duża różnorodność tematyczna była z pewnością powodem trudności w sformułowaniu przez Doktorantkę uniwersalnego celu badań. Ostatecznie Doktorantka formułuje w rozdziale 2, cztery cele pracy.

Istotnym wynikiem uzyskanym w pracy jest opracowanie diagramów fazowych dla dwóch trójskładnikowych układów Zr-Cu-Bi oraz Zr-Fe-Bi w temperaturze 400°C. W układzie Zr-Cu-Bi, Doktorantka potwierdziła istnienie 12 dwuskładnikowych związków międzymetalicznych oraz zaobserwowała tworzenie się roztworów stałych na ich bazie. Ponadto, otrzymała nowe trójskładnikowe związki międzymetaliczne: Zr_5CuBi_3 , Zr_5CuBi_2 , $ZrCuBi$, Zr_2CuBi , Zr_2Cu_3Bi , $ZrCu_2Bi$.

Dla układu Zr-Fe-Bi, Pani mgr Agnieszka Balińska potwierdziła istnienie 7 dwuskładnikowych związków międzymetalicznych oraz jednego trójskładnikowego Zr_6FeBi_2 , otrzymała dwa nowe trójskładnikowe związki międzymetaliczne (Zr_5Fe_2Bi i

Zr₂Fe₃Bi) oraz zaobserwowała tworzenie się roztworów stałych na bazie dwuskładnikowych związków międzymetalicznych.

W wyniku podstawienia miedzi w stopie Zr₂Cu pierwiastkami p-elektronowymi (Al, Sn lub Bi), Doktorantka otrzymała nowe fazy międzymetaliczne typu Zr₂Cu_{0,8}M_{0,2} (M= Al, Sn lub Bi). Przeprowadzone badania nie potwierdziły istnienia związków międzymetalicznych typu Zr₂T_{0,8}M_{0,2} (T = Ni, Co, M= Sn, Bi).

Dla stopów, w których cyrkon był częściowo podstawiony magnezem, Doktorantka uzyskała cztery nowe fazy międzymetaliczne: Zr_{6-x}Mg_xCu(Ni)_{1+y}Al_{2-y}, Zr_{5-x}Mg_xCuSn₃ oraz Zr_{5-x}Mg_xNiSn₃.

Celem syntezy stopów na bazie cyrkonu było również poszukiwanie nowych materiałów wodorochłonnych, pod kątem praktycznego wykorzystania w ogniwach Ni- MH. Doktorantka wykazała, że badane materiały charakteryzują się zróżnicowaną efektywnością do odwracalnej absorpcji/ desorpcji wodoru.

Trzeba przyznać, że wyniki pomiarów są nowatorskie, interesujące i zostały starannie opracowane, jednak ich dyskusja jest raczej powierzchowna.

Po szczegółowej analizie treści rozprawy nasunęło mi się kilka spostrzeżeń, uwag i pytań:

1. Doktorantka bardzo skrupulatnie opracowała wyniki zarówno składu chemicznego ujawnionych faz, jak i dane strukturalne wszystkich związków międzymetalicznych analizowanych w doktoracie. Szkoda, że nie zrobiła podsumowania i nie wyciągnęła ogólnych wniosków z wyżej wymienionych badań w powiązaniu do technologii wytwarzania stopów.
2. Przedstawione przez Doktorantkę, wyniki elektrochemicznego wodorowania pozwalają w sposób jakościowy ocenić tendencję stopów do absorpcji/desorpcji wodoru i rolę pierwiastka dotującego w tych procesach. W ramach dyskusji wyników zabrakło mi oceny wpływu struktury badanych stopów na absorpcję wodoru.
3. W pracy brakuje również szerszej interpretacji badań elektrochemicznych. Na rys. 85 można zauważyć, że wysokość piku prądu anodowego związanego z utlenianiem zaabsorbowanych atomów wodoru dla elektrody Zr₂Cu_{0,8}Bi_{0,2} jest najwyższa, co świadczy o najlepszych właściwościach kinetycznych tej elektrody.

4. W celu oceny właściwości użytkowych badanych materiałów, Doktorantka podjęła próbę nawodorowania z fazy gazowej czterech wybranych stopów. Efektywne pochłanianie wodoru stwierdziła jedynie w przypadku fazy $Zr_{5-x}Mg_xNiSn_3$, dla której zaobserwowała również największą efektywność absorpcji/desorpcji wodoru na drodze elektrochemicznej. Autorka nie wyjaśnia dlaczego stop $Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$ pomimo tego, że absorbuje wodór na drodze elektrochemicznej, nie wykazywał zdolności do pochłaniania wodoru z fazy gazowej.

5. Czym podyktowany był wybór stopów wytypowanych do badań elektrochemicznych?

Uwagi szczegółowe:

-Str.8; Stwierdzenie: *„Dotychczasowe badania pokazują, że część z pierwiastków takich jak Li, C, B, Mg, Al itp. tworzą stabilne jonowe związki z wodorem...”* .

Z wymienionych powyżej pierwiastków tylko lit tworzy wodorki jonowe, dla MgH_2 uwidacznia się już charakter wodorku kowalencyjnego

-Str. 100; Stwierdzenie: *„Na podstawie wyżej wymienionych badań ustalono obszar istnienia sześciu faz...”* Powinno być: trzech faz

-Str.128; Stwierdzenie: *„Wyznaczenie potencjałów korozyjnych E_{kor} przeprowadzono w zakresie potencjałów od -1,5 do 1,5 V z szybkością skanowania $0,01 V \cdot s^{-1}$ ”*. Powinno być: *„Pomiar krzywych polaryzacji przeprowadzono w zakresie potencjałów od -1,5 do 1,5 V z szybkością skanowania $0,01 V \cdot s^{-1}$ ”*

-Str. 128-130; Na wykresach przedstawiających krzywe polaryzacji, opis osi rzędnych wymaga korekty (rys. 79-82)

-Str. 135; Nieprawidłowo zacytowana publikacja – odnośnik literaturowy [171]

Powyższe uwagi, w najmniejszym stopniu nie pomniejszają mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Uważam, że zawiera ona wiele wartościowych i oryginalnych wyników.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Stwierdzam, że realizacja zadań badawczych jakie złożyły się na ocenianą pracę doktorską dostarczyła szereg informacji o charakterze poznawczym, które stanowią uzupełnienie danych dostępnych w literaturze.

Aby udowodnić postawione tezy pracy autorka zaproponowała obszerny zakres badań, których realizacja wymagała od niej wiedzy zarówno w dyscyplinie nauk chemicznych jak i inżynierii materiałowej.

Autorka samodzielnie rozwiązała szereg problemów badawczych wymagających zarówno umiejętności prowadzenia eksperymentów, jak i odpowiedniego zasobu wiedzy niezbędnej do prawidłowej interpretacji otrzymanych wyników, a także wykazała się umiejętnością posługiwania się stosownymi technikami badawczymi. Omawiana rozprawa może stanowić podstawę do planowania dalszych szczegółowych badań, albowiem niektóre problemy badawcze zasygnalizowane w pracy są nadal otwarte.

Stwierdzam, że praca Pani mgr Agnieszki Balińskiej pt.: „Diagramy fazowe oraz struktury związków międzymetalicznych układów trójskładnikowych na bazie cyrkonu” w pełni odpowiada przewidzianym ustawowo wymogom. W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Balińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

