

Kraków, 23.08.2023 r.

dr hab. Łukasz Gondek
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Magdy Pęskiej pt.
„Synteza wybranych stopów na bazie magnezu oraz ich właściwości w aspekcie
zdolności do reakcji z wodorem”.**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska przedstawiona przez Panią Magdę Pęską w formie monografii naukowej, która była zrealizowana na Wydziale nowych technologii i chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie pod opieką płk dra hab. inż. Marka Polańskiego oraz dra hab. inż. Adama Dębskiego (Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie). Rozprawa została opatrzona wymaganymi ustawowo streszczeniami w języku polskim oraz angielskim.

Zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 (Dz. U. 2018 poz. 1668) z późniejszymi zmianami przedmiotem rozprawy doktorskiej winno być oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Problemem naukowym, podjętym w ramach pracy nad rozprawą, była synteza stopów na bazie magnezu na potrzeby magazynowania wodoru. Stopy te miały być przygotowywane różnorodnymi metodami, w celu określenia wpływu preparatyki na zdolność do chłonięcia wodoru.

Struktura rozprawy oparta jest na 5 właściwych rozdziałach, w których zaprezentowano aktualny stan wiedzy, wynikającą z niego motywację prowadzenia badań, wykorzystany warsztat badawczy, uzyskane wyniki oraz wnioski końcowe.

Właściwa część rozprawy zamyka się na 170 stronach, z czego 34 strony stanowią bardzo wnikliwe omówienie zagadnień literaturowo-teoretycznych, w tym wyjaśnienie zainteresowania: oddziaływaniami w układzie metal-wodór, stopami magnezu, a także użytymi technikami preparatyki. Potem przedstawiono na schemacie blokowym ścieżkę badań, co pozwala odnaleźć się w wielokrotnie podrzędnie złożonej strukturze podrozdziałów. Następnie omówiono techniki syntezy i eksperymentalne – kolejno: odlewanie stopów, syntezę mechaniczną (klasyczną i reaktywną), dyfrakcję rentgenowską, mikroskopię elektronową wraz z mikroanalizą rentgenowską, analizę termogravimetryczną i kalorymetryczną, oraz metody pomiarów sorpcyjnych.

Poniżej zamieszczona została lista uwag i komentarzy do rozprawy. Problemy, które wymagają wyjaśnienia, bądź komentarza Autorki podczas publicznej obrony zostały explicite zaznaczone. Pozostałe są mniejszej wagi i nie wymagają szerszej dyskusji.

Uwagi i komentarze co do struktury pracy i strony edytorskiej.

Według mnie struktura rozprawy zasadniczo nie budzi zastrzeżeń. Zabieg przesunięcia określenia celów za omówienie aktualnego stanu wiedzy w dziedzinie rozprawy jest rzadko spotykany w rozprawach. Stwierdzić można ewidentną korzyść takiego rozwiązania, mianowicie, czytelnik od razu jest w stanie ocenić czy zakładany obszar badań jest oryginalny, co jest jednym z wymogów stawianych rozprawom doktorskim.

Rozdział 4.5 usytuowany jest bardzo niefortunnie, gdyż powinien wystąpić jako 4.1, z powodu, iż w tym rozdziale znajduje się uzasadnienie wyboru metod stapiania mechanicznego jako najlepszych w celu otrzymywania wysokiej jakości stopów magnezu. Zaburza to ciągłość toku rozprawy.

Zauważyć należy, że przy tak bogatym materiale eksperymentalnym, utrzymanie jednego rozdziału poświęconemu prezentacji wyników niepotrzebnie skomplikowało strukturę podrozdziałów (aż do 4-go stopnia).

Na stronie 74 Autorka pisze o sobie w 3 osobie: 'Należy jednak wspomnieć, że Autorka podjęła próby mielenia magnezu z litem..' Takie sformułowanie jest co najmniej niezręczne.

W obszernym podsumowaniu Autorka wskazuje 7 wniosków/obserwacji płynących z przeprowadzonych badań. Jednakże brakuje jasnego wyodrębnienia jakiejś ogólnej konstatacji, która mogłaby się rozciągać na stopy bogate w magnez.

Uwagi i komentarze co do strony merytorycznej pracy.

Na stronie 16 umieszczono zestawienie skrótów użytych w pracy, co jest bardzo dobrym rozwiązaniem. Jednak używanie skrótów typu HZ, RPC, RSC w odniesieniu do typów sieci nie jest najszczęśliwsze, gdyż czytelnik oczekuje raczej typowych oznaczeń (FCC, BCC,.. lub A1,...). Zresztą w tekście Autorka posługuje się formalizmem A1, A2, A3 – np. str. 59.

Można się zastanawiać czy sformułowanie 'mechaniczna synteza' jest najlepszym tłumaczeniem terminu 'mechanical synthesis/mechanical alloying', chyba najczęściej wykorzystywanym tłumaczeniem jest stapianie mechaniczne. Natomiast podczas mielenia w wodorze wydaje się, że termin mechanicznie aktywowana reakcja wodorowania dobrze oddaje naturę procesu.

Czy rozważano, w przypadku mielenia przy pomocy kul z tlenku cyrkonu (także reaktywnego), możliwość uwalniania tlenu podczas mielenia? Tego typu problemy dość często występują podczas długotrwałego mielenia stopów mających stać się stopami amorficznymi. Prosiłbym o stosowany komentarz podczas obrony.

Rysunki przedstawiające dyfraktogramy są absolutnie nieprzejrzyste (np. rys. 30, 46 i inne), nie ma sensu prezentowania dyfraktogramów w pełnym zakresie kątowym, bo to nic nie wnosi do dyskusji. Brak skali pierwiastkowej na osi natężeń, przy tak małych panelach, nie pozwala na analizę tła dyfraktogramów, gdzie są ukryte bardzo ważne informacje, szczególnie dla próbek po wodorowaniu. Proszę o skomentowanie powyższych uwag podczas obrony.

Niedosyt budzi analiza Rietveldowska, gdzie ograniczono się jedynie do analizy parametrów i objętości komórki elementarnej. Pakiet FullProf ma wbudowany moduł do oszacowania rozmiarów krystalitów oraz naprężeń w sieci krystalicznej. Oba te parametry pozwalają na stwierdzenie jakie procesy zachodzą podczas wodorowania i mielenia. Dla przykładu: parametry te wskazują na pojawienie się degradacji sieci pod wpływem tych czynników; można wnioskować o tym czy dekrepitacja materiału podczas wodorowania ma związek z rozpadem poszczególnych krystalitów, czy rozpadem ziaren bez zmniejszenia się krystalitów. Analiza taka jest bardzo ważna w kontekście analizy morfologii próbek w badaniach mikroskopii elektronowej. Proszę o komentarz, czy była podjęta próba takiej analizy?

Procedura przygotowania próbki do wodorowania jest opisana bardzo skrótowo, prosiłbym o wyjaśnienie, jak w przypadku metody Sievertsa czyszczono próbki przed poddaniem wodorowania (np. przepłukiwanie czystymi gazami, odpompowywanie próżniowe, termiczne desorpcja gazu), czy były jedynie przenoszone w odizolowaniu od warunków atmosferycznych?

Na stronie 29, za literaturą Autorka podaje promienie atomowe pierwiastków. W przypadku magnezu należy wykazać się dużą ostrożnością, gdyż 1.6 \AA to wartość promienia metalicznego. W stopach, a także wodorkach, magnez często wykazuje udział, czy wręcz dominację wiązań typu kowalencyjnego, przy których rozmiary atomu Mg są znaczenie mniejsze, w zależności od koordynacji.

Na rysunkach np. 48, 55 oraz innych przedstawiających wykresy absorpcji wodoru w funkcji czasu podczas wygrzewania, skala koncentracji wodoru osiąga wartości ujemne. Sugeruje to, że wzrost ciśnienia wodoru związany z podgrzewaniem komory reakcyjnej nie był kompensowany. Prosiłbym o oszacowanie, o ile zaniżona jest koncentracja wodoru z uwagi na ten proces.

W tabeli 11 prawdopodobnie przedstawione są wartości dla próbki S4_MgPt określające % at. i % mas. uzyskanego składu.

Na stronie 117 Autorka analizuje oddziaływanie wodoru ze stopem Mg-Li pisząc, że „Można zatem wnioskować, że dla stopów o wyższej zawartości litu, wodór selektywnie reaguje najpierw z litem a potem z magnezem, przy czym ze względu na duży objętościowy udział wodorku litu, stanowi on swego rodzaju barierę dla dyfundującego wodoru i obniża ilość magnezu, który reaguje z wodorem”. W moim odczuciu taki mechanizm byłby bardzo dziwny, gdyż wytrącanie się LiH ze stopu powinno się wiązać z dekrepitacją ziaren materiału, co wręcz powinno ułatwiać oddziaływanie wodoru z Mg. W pracy nie odnalazłem obrazów SEM dla materiałów poddanych wodorowaniu, co byłoby silnym argumentem mogącym rozstrzygnąć tą

wątpliwość (w paragrafie 4.1.2.4 jedynie sugerowano powstanie warstwy pasywacyjnej LiH). Według mnie wyniki nie pozwalają na rozstrzygnięcie tej kwestii, która ewidentnie jest niezwykle ciekawa i wymaga dalszych badań. Proszę o komentarz i wyjaśnienie, czy w temperaturze reakcji (ok. 300°C) byłoby możliwe uruchomienie mechanizmów mogących prowadzić do powstawania warstwy LiH na powierzchni ziaren materiału.

Na stronie 122 (tabela 12) przedstawiono koncentracje masową i atomową stopów Mg-Pd. Wartości w tej tabeli nie korespondują z rysunkiem 58. Np. stop 7, masowo zawiera 35.5% Pd, jednak z rysunku 58 wynika, że koncentracja masowa Pd to 70%. Podejrzewam, że opisy osi na rysunku 58 są zamienione. Analogiczny problem występuje we wszystkich rysunkach w tym podrozdziale (4.5.1.2) pokazujących usytuowanie danego stopu na diagramach fazowych.

Podsumowanie rozprawy oraz wyodrębnienie najważniejszego osiągnięcia.

W moim przekonaniu, Autorka rozprawy przedstawiła bardzo bogaty materiał doświadczalny, który wykracza poza zwyczajowy zakres rozpraw doktorskich. Z racji tego, konieczne było skupienie się na ograniczonej liczbie technik badawczych, które mogły zostać wykorzystane. Z jednej strony zapewniło to szeroki i systematyczny obszar badań oddziaływań wodoru ze stopami magnezu, jednak zdecydowanie utrudniło głęboką analizę obserwowanych zjawisk. Daje to jednak podstawy do rozwinięcia kilku wątków zasygnalizowanych w pracy w dalszych badaniach.

Najważniejszym osiągnięciem rozprawy, w mojej ocenie, jest zauważenie iż stopy uzyskiwane poprzez stapianie mechaniczne, niebędące w stanie równowagowym są bardziej podatne na reakcję z wodorem, niż analogiczne stopy po wygrzewaniu. Jest to fakt, który często bierze się pod uwagę przy projektowaniu stopów do magazynów wodoru, kiedy wymagana jest łatwość aktywacji stopu. W niniejszej pracy dzięki systematyczności podejścia pokazano, że dla wielu stopów magnezu należy się spodziewać podobnej zależności. Wyniki uzyskane przez Autorkę wyjaśniają, dlaczego w materiałach na bazie magnezu mielenie mechaniczne jest efektywne w celu polepszenia kinetyki reakcji oraz obniżeniu temperatur niezbędnych do osiągnięcia wysokich koncentracji wodoru. Drugim wynikiem zasługującym na szczególną uwagę jest uzyskanie wodorków w układzie Mg – (Pd,Pt) poprzez mielenie reaktywne w atmosferze wodoru zarówno czystych pierwiastków, jak i uprzednio zsyntezowanych stopów, co pozwoliło na uzyskanie wodorków o lepszych parametrach niż podczas syntezy wolumetrycznej.

Ocena wymogów ustawowych.

Przedstawiane powyżej uwagi mają charakter dyskusji naukowej nad prezentowanym problemem, który ewidentnie jest niezwykle złożony. Podczas lektury nie zauważyłem znaczących nieścisłości merytorycznych, które mogłyby wpływać na ocenę spełnienia wymagań stawianych rozprawom doktorskim.

Z uwagi na powyższe, w mojej opinii, rozprawa spełnia wymagania ustawowe, gdyż z uwagi na przedstawioną w recenzji analizę rozprawy można stwierdzić co następuje:

- rozprawa prezentuje ogólną wiedzę o podejmowanej tematyce;
- rozprawa wykazuje umiejętność samodzielnej pracy naukowej Kandydatki;
- rozprawa stanowi niewątpliwie oryginalne rozwiązanie problemu badawczego.

Dlatego wnoszę o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony rozprawy.