

Ocena rozprawy doktorskiej mgr. inż. Dariusza Rusinka p.t.:
„Własności fizyczne stopów Ti-Zr-X (X = Mn, Co, Ni, Cu)”

Celem pracy doktorskiej mgr. inż. Dariusza Rusinka było przebadanie własności fizycznych materiałów niewykazujących symetrii translacyjnej:

- $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$
- $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}Mn_x$ (dla $x = 2; 4$),
- $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}Fe_x$ (dla $x = 4; 8$),
- $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{13}Co_4$
- $Ti_{45}Zr_{38}Ni_9Cu_8$
- $Ti_{45}Zr_{38}Cu_7$,

a w tym:

- na opracowaniu metody syntezy powyższych związków metodą stapiania mechanicznego,
- określeniu warunków termodynamicznych pozwalających na otrzymanie (amorficzne) deuterków powyższych stopów, a następnie określenie w nich przemian fazowych pod wpływem zmian temperatury
- porównaniu własności fizycznych związków macierzystych i ich deuterków.

Główną techniką pomiarową Doktoranta była dyfrakcja neutronów. W badaniach które były realizowane w Centrum Helmholtza w Berlinie wykorzystano między innymi technikę *in-situ*; bezpośredniego pomiaru przemian strukturalnych związków pod wpływem zabsorbowanego deuteru. Badania własności fizycznych związków zostały uzupełnione o rentgenowskie pomiary strukturalne, pomiary magnetyczne, pomiary składu pierwiastkowego metodą XRF oraz pomiary z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej.

Tematyka pracy dotyczy poszukiwań wydajnego, taniego sposobu magazynowania wodoru w metalach czy stopach metalicznych. Do kluczowych czynników określających, które materiały mogą przechowywać wodór można zaliczyć: oddziaływania chemiczne między metalem a atomem wodoru oraz liczbę, rodzaj i wielkość luk które zajmuje atom wodoru w strukturze krystalicznej związku wyjściowego (gospodarza). W większości stopów międzymetalicznych wodór preferuje zajmowanie tetraedrycznie skoordynowanych układów, co szczególnie jest widoczne w fazach międzymetalicznych typu Lavesa. Znacznie mniej wiemy o lokalizacji wodoru w układach aperiodycznych. Faza ikozaedryczna, występująca najczęściej w kwazikryształach wykazując symetrię obrotową ikozaedrycznej grupy punktowej, jest prawdopodobnie zdominowana przez lokalny tetraedryczny porządek.

Należy się spodziewać, że wodór w tych związkach będzie również preferował zajmowanie pozycji tetraedrycznych - brak periodyczności sieci krystalicznej utrudnia jednoznaczne wyznaczenie jego pozycji. Jeszcze trudniej jest (o ile to możliwe) wskazać „miejsce pobytu” wodoru w związkach amorficznych. Co więcej, można znaleźć literaturowe doniesienia wskazujące, że wręcz niemożliwym jest ich nasycenie wodorem. Z drugiej strony wiadomo, że związki o niższych symetriach krystalograficznych łatwiej absorbują wodór niż ich polimorficzny,

wyżej symetryczny odpowiednik. Tak jest na przykład w fazach typu Lavesa. Ciekawym i odważnym zarazem było podjęcie próby uzyskania wodorków związków amorficznych przez Doktoranta. W kręgu Jego zainteresowań znalazły się związki zawierające między innymi Ti, Zr, Ni, Cu, Ni oraz Fe. I słusznie, ponieważ pierwiastki te należą do najczęściej wymienianych składników układów potencjalnie mogących być wykorzystanymi jako magazyny na wodór. Jednocześnie, są to stosunkowo tanie pierwiastki.

Podjęta tematyka badawcza jest zatem ciekawa, ważna i aktualna. Recenzowana praca ma charakter głównie doświadczalny.

Rozprawa doktorska liczy 103 strony, jest napisana w języku polskim, składa się z sześciu głównych rozdziałów oraz dwóch dodatków – w tym spisu zawierającego 43 pozycje literaturowe.

We *Wstępie* autor przedstawia zarys historyczny dotyczący materiałów niewykazujących symetrii translacyjnej oraz główne cele pracy doktorskiej. W rozdziale 3 *Synteza poprzez stapianie mechaniczne* autor przedstawia opis technik mielenia mechanicznego pierwiastków w celu otrzymania materiałów amorficznych, kwazikrystalicznych i krystalicznych. Każdemu rodzajowi materiałów poświęcony jest osobny, treściwy podrozdział. Ostatnim podrozdziałem jest *Przegląd właściwości materiałów mielonych*. Rozdział ten zasługuje na uwagę z powodu wnikliwej i bardzo rzetelnej analizy doniesień literaturowych (31 pozycji). Rozdział ten właściwie wprowadza i przygotowuje czytelnika do zapoznania się z dalszą częścią Rozprawy.

Rozdział 4 to *Opis aparatury i technik badawczych* obejmujący: syntezę materiałów, proszkową dyfrakcję rentgenowską, dyfrakcję neutronów – pomiarów przeprowadzonych na dyfraktometrach E6 i E9 w Centrum Helmholtza w Berlinie, pomiary magnetyczne przeprowadzone na magnetometrach typu VSM oraz SQUID (PPMS), badanie absorpcji wodoru – aparatura Sievertsa (w tym przyrządu firmy Setaram PCT PRO-2000), badanie składu pierwiastkowego metodą XRF oraz mikroskopię elektronową. Opis metod i technik pomiarowych jest rzeczowy, dostarczający wystarczającą ilość informacji nawet Czytelnikowi nie będącemu specjalistą w danej dziedzinie badawczej.

Rozdział 5 *Opis wyników* to zasadnicza część rozprawy doktorskiej. Pierwszy podrozdział dotyczy związku $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ zsyntetyzowanego metodą stapiania mechanicznego dla którego przeprowadzono szereg badań i obliczeń. Otrzymano fazy amorficzną i kwazikrystaliczną tego związku dla których przeprowadzono badania i próby :

- Z sukcesem nasycono deuterem amorficzny $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$,
- Przeprowadzono dyfrakcyjne pomiary rentgenowskie dla amorficznego $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ przed i po nasyceniu deuterem
- Przeprowadzono pomiary neutronograficzne amorficznego $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ w zakresie (250 – 600) K. Tu zauważono transformację fazy amorficznej do fazy i, a tej z kolei do fazy w (aproksymanta) (rys. 18).
- Przeprowadzono pomiary neutronograficzne dla kwazikrystalicznego (ikozaedrycznego) związku $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ w zakresie temperatur (2 – 1200) K. Ta forma związku nie wykazuje przemian strukturalnych od temperatur najniższych aż do około 650 °C. Na podstawie pomiarów dyfrakcji neutronów wyznaczono zmianę parametru d (który w tym przypadku opisuje średnią odległość międzyatomową) w funkcji temperatury i porównano z obliczeniami teoretycznymi gęstości stanów fononowych. Dla porównania przedstawiono wykres gęstości stanów fononowych dla fazy - w o składzie $Ti_{44,4}Zr_{39,5}Ni_{16,1}$. Wyniki otrzymane bezpośrednio z doświadczenia i z obliczeń gęstości stanów fononowych są w dobrej zgodności, a ich interpretacja prawidłowa.

- Przeprowadzono pomiary neutronograficzne nasyconego deuterem (ikozaedrycznego) $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$. Podczas odgrzewania deuterku zaobserwowano przemianę fazy i do fazy regularnej poprzez niezidentyfikowaną fazę.
- Badania magnetyczne $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$: (2 - 700) K i (0 - 9) kOe. Tu chciałbym podkreślić piękną, rzeczową i poprowadzoną z kunsztem analizę wykresów podatności magnetycznej oraz histerez magnetycznych dla omawianego związku. Doktorant odwołuje się tu również do analizy porównawczej zależności momentu magnetycznego od temperatury dla klastrow nikiel i materiału objętościowego. Jakby tego było mało, Autor podjął dodatkowo badania neutronograficzne ikozaedrycznego $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ mające potwierdzić bądź wykluczyć uporządkowanie magnetyczne w tym związku. Przeprowadzone badania rozpraszania neutronów zarówno w obecności zewnętrznego pola magnetycznego i bez wykazały, że związek ten nie porządkuje się magnetycznie nawet w temperaturze 1,7 K co rozwiewa literaturowe spekulacje.

W dalszej części Pracy przedstawiono jaki wpływ na właściwości fizyczne materiału o składzie wyjściowym $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ ma domieszkowanie. W miejsce niklu wprowadzano w różnych ilościach inne pierwiastki takie jak mangan, żelazo i kobalt. Podobnie jak dla $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ przeprowadzono szereg wnikliwych badań strukturalnych rentgenowskich i neutronów układów wyjściowych i nasyconych deuterem. Ich omówienie ograniczę do wymienienia najważniejszych wyników. Zbadano właściwości sorpcyjne (wodoru/deuteru) otrzymanych materiałów. Autor zauważa znaczący wpływ domieszki na zdolności sorpcyjne materiału. Koncentracja wodoru zawierała się w granicach (2.1 - 2.52) % masowego. Największe stężenie wodoru Autor zauważa dla $Ti_{45}Zr_{38}Cu_{17}$. Związek ten wykazuje również największą szybkość procesu absorpcji wodoru. Podczas wygrzewania we wszystkich przypadkach, oprócz domieszki żelaza (Fe8), zauważono powstawanie ikozaedrycznej fazy kwazikrystalicznej.

Praca kończy się treściwym, bo ponad pięciostronicowym **Podsumowaniem**. Najważniejszym jego elementem, według mnie, są diagramy przejść fazowych dla materiałów bazowych oraz ich deuterków. Stanowią one kwintesencje Rozprawy.

Do istotnych osiągnięć Doktoranta również zaliczyłbym:

- Zsyntezowanie metodą stapienia mechanicznego kwazikryształu $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ oraz stopów $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}M_x$ (M=Mn, Fe, Co, Cu);
- Uzyskanie amorficznego stopu $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ który po pełnym nadeuterowaniu zachował fazę amorficzną jest bardzo ważnym osiągnięciem z uwagi na powszechne przekonanie, iż metastabilne materiały amorficzne podczas absorpcji wodoru ulegają rekryształizacji za sprawą dużej ilości energii towarzyszącej tej reakcji. Autor zauważa, że wodorowanie w temperaturach wyższych niż 200°C prowadzi już nieuchronnie do rozkładu materiałów amorficznych na proste wodorki. Spostrzeżenie to dotyczy również innych zsyntetyzowanych układów;
- Stwierdzenie braku dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego dla kwazikryształu $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ w temperaturach powyżej 1,7 K;
- Wykazanie, że faza kwazikrystaliczna $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ jest paramagnetykiem Pauliego oraz, że nikiel wbudowany w strukturę ikozaedryczną nie posiada momentu magnetycznego;
- Wykazanie, że rozszerzalność cieplna fazy ikozaedrycznej zbadana w szerokim zakresie temperatur jest w dobrej zgodności z obliczeniami gęstości stanów fononowych;
- zaobserwowanie „szklistych kwazikryształów” w strukturalnych przemianach fazowych.

Uwagi krytyczne.

Autor mimo, dość dużej dbałości o stronę językową i merytoryczną nie ustrzegł się błędów. Zwróciłbym uwagę m.in. na:

Błąd logiczny w zadaniu (str. 49): *Watro podkreślić, że siłą sprawczą tej transformacji jest dyfuzja termiczna atomów stopu, z czego wynika ciągły charakter tej przemiany.* To raczej z zaobserwowanej ciągłej przemiany wnioskujemy o dyfuzji termicznej atomów.

Tego samego rysunku 18 dotyczy spostrzeżenie na stronie 50: *W temperaturze 550°C obserwowane jest przejście fazowe z fazy ikozaedrycznej do **aproksymanta** tej fazy (fazy w).* Tym razem przejście jest dobrze zdefiniowane, co świadczy o całkowitym strukturalnym uporządkowaniu dalekozasięgowym. Kontynuację opisu tych przemian mamy na stronie 51: *Inaczej niż w przypadku wygrzewania amorficznego Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ (Rys. 18), nie zaobserwowano w temperaturze około 550°C powstania dodatkowych refleksów wskazujących na przejście do fazy **aproksymanta**.* Prosiłbym Doktoranta o lepsze (dokładniejsze) zaprezentowanie, w czasie obrony pracy doktorskiej, wyników z rys. 18, tak by móc zaobserwować omawiane przemiany. W tym ujęciu są trudno dostrzegalne. Przedstawianie ewolucji linii strukturalnych tak jak na stronie 73 jest, jak dla mnie, znacznie bardziej czytelne.

W powyższych cytatach (jak również w Rozprawie) budzi zastrzeżenie używanie określenia „aproksymant”. Aproksymant to nazwa fazy.

Zauważyłem dość dużą liczbę literówek, których tu nie będę wymieniał. Z uwag natury merytorycznej - daje się odczuć brak porównań otrzymanych wyników z tymi dla materiałów otrzymanych poprzez stapianie, a więc na ogół wykazujących porządek krystaliczny.

Uwagi końcowe

Materiał przedstawiony w Rozprawie w większości został zaprezentowany na 4 międzynarodowych konferencjach zagranicznych. Na jednej z nich Autor został uhonorowany za najlepszy poster konferencji. Swoje wyniki prezentował również na jednej najbardziej prestiżowej konferencji dotyczącej wodorów w metalach, *Metal-Hydrogen Systems* Manchesterze w 2014 roku.

Mgr. inż. Dariusz Rusinek jest współautorem 5 publikacji (pierwszym autorem trzech) o zasięgu międzynarodowym. Tylko jedna z nich dotyczy jednego ze związków omawianego w Rozprawie. Materiał w niej zawarty bez wątpienia spełnia kryteria stawiane publikacjom o zasięgu międzynarodowym co, uważam, podnosi jakość dorobku Doktoranta.

Podsumowanie

W podsumowaniu stwierdzam trafność wyboru problemu badawczego podjętego w Rozprawie. Cele jakie postawił przed sobą doktorant zostały zrealizowane.

Mimo kilku krytycznych uwag stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Wniosuję, zatem o dopuszczenie mgr. inż. Dariusza Rusinka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, z uwagi na przedstawiony bogaty warsztat doświadczalny (w tym, pomiarów neutronowych mogących być zrealizowanymi dopiero po zaakceptowaniu wniosków pomiarowych), wysoką jakość interpretacyjną wyników doświadczalnych i teoretycznych oraz ogólną wartość merytoryczną pracy wnioskuję o jej wyróżnienie.

