

dr hab. inż. Jolanta Romanowska, prof. PRz
Katedra Nauki o Materiałach
Politechnika Rzeszowska
Al. Powstańców Warszawy 12
35-059 Rzeszów
Tel. 17 865 12 30
e-mail: jroman@prz.edu.pl

Rzeszów, 30 maj 2018

RECENZJA

Pracy doktorskiej mgr Sylwii Terlickiej

” Właściwości termodynamiczne stopów Li-Pb-Sb”

Wykonana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A.

Krupkowskiego PAN w Krakowie z dnia 4 kwietnia 2018 roku. Pismo nr IMIM/DP/758/2018

Opiniowana rozprawa doktorska mgr Sylwii Terlickiej stanowi obszerne opracowanie charakterystyki termodynamicznej trójskładnikowych stopów Li-Pb-Sb a także stopów dwuskładnikowych Li-Pb, Li-Sb oraz Pb-Sb. Praca została wykonana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie. Promotorem był dr hab. inż. Przemysław Fima, prof. PAN. Badane stopy mają istotne znaczenie jako materiały na elektrody ogni w magazynujących energię wytwarzaną z odnawialnych źródeł, takich jak np. siła wiatru. Ciekły lit stanowi anodę, a ciekły stop Pb-Sn katodę ogniwa. Uwzględnienie tej tematyki w rozprawie doktorskiej uważam więc za w pełni uzasadnione.

Treść rozprawy podzielono na 8 rozdziałów w tym wykaz literatury. Praca zawiera 33 rysunki, 14 tablic, streszczenie w języku angielskim oraz wykaz symboli i oznaczeń. W sumie 89 stron. Zaprezentowany przegląd literatury, obejmujący 149 pozycji, stanowi tło dla planowanych badań oraz początek dla przedstawienia własnych przemyśleń oraz rozwiązania postawionych problemów. Jednocześnie pozwala na określenie stopnia odniesienia stanowiącego uzasadnienie dla sformułowania hipotezy badawczej oraz celu i zakresu rozprawy.

Wprowadzenie zawiera informacje dotyczące materiałów zdolnych do przetwarzania i magazynowania energii i ich znaczenia dla rozwoju odnawialnych źródeł energii. Wskazano ciekłe, wysokotemperaturowe akumulatory (LMB) jako najlepsze do magazynowania energii elektrycznej. Akumulatory te ładują się po podłączeniu do odnawialnego źródła energii (elektrowni wiatrowej). Natomiast w procesie rozładowania oddają zgromadzoną wcześniej energię. Anodę tych akumulatorów stanowi ciekły lit, natomiast katodę stop Pb-Sb. Stąd też, do badań wchodzących w zakres pracy wytypowano stopy trójskładnikowe Li-Pb-Sn oraz tworzące je stopy dwuskładnikowe Li-Pb, Pb-Sb oraz Li-Sb.

W kolejnym, drugim rozdziale przedstawiono metody badawcze, stosowane w realizacji badań doświadczalnych: metodę kalorymetryczną, pomiaru siły elektromotorycznej SEM oraz pomiaru prężności par.

Trzeci rozdział pracy obejmuje przegląd literatury dotyczącej stopów Li-Pb, Pb-Sb oraz Li-Sb. Przedstawiono wykresy równowagi fazowej badanych układów oraz ich właściwości termodynamiczne określone różnymi metodami przez różnych autorów.

Następny rozdział przedstawia cel pracy: **wyznaczenie właściwości termodynamicznych dla układu dwuskładnikowego Li-Sb oraz trójskładnikowego Li-Pb-Sb** takich jak:

- Entalpia tworzenia faz międzymetalicznych występujących w układzie Li-Sb;
- Entalpia mieszania ciekłych stopów z układu Li-Sb
- Aktywność litu w ciekłych roztworach Li-Sb
- Entalpia mieszania ciekłych stopów Li-Pb-Sb

oraz jej zakres:

- Pomiar entalpii tworzenia faz z układu Li-Sb metodą bezpośredniej reakcji, a także weryfikacja uzyskanych faz międzymetalicznych metodami dyfrakcyjnymi
- Kalorymetryczne pomiary entalpii mieszania ciekłych stopów Li-Sb oraz Li-Pb-Sb
- Pomiar aktywności litu w ciekłych roztworach Li-Sb metodą pomiaru sił elektromotorycznych ogniów stężeniowych

Kolejny rozdział zawiera informacje o stosowanych materiałach, sposobie przygotowania próbek i metodach pomiarowych (SEM, kalorymetrycznych i dyfrakcyjnych).

Wyniki badań doświadczalnych zostały przedstawione w rozdziale szóstym. Jako pierwsze zostały omówione badania stopów Li-Sb. Wyznaczono entalpie tworzenia faz międzymetalicznych Li_2Sb i Li_3Sb , entalpie mieszania ciekłych stopów z tego układu, a także aktywność litu w fazie ciekłej oraz wartości cząstkowych i nadmiarowych funkcji termodynamicznych – entalpii, entropii i potencjału termodynamicznego. Uzyskane wyniki są zbliżone do danych literaturowych. Analizę fazową wytworzonych próbek wykonano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Wyniki potwierdziły obecność faz Li_2Sb i Li_3Sb . Wartości temperatury przemian fazowych oraz zakresy obszarów dwufazowych określono z zależności siły elektromotorycznej od temperatury.

Ta część badań została już poddana ocenie pośredniej przez opublikowanie w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania (*Journal of Alloys and Compounds*, IF-3,133).

Następnie zaprezentowano wyniki badań stopów Li-Pb-Sb. Obejmowały one wyznaczenie entalpii mieszania dla dwunastu serii pomiarowych, w sumie dla 90 stopów.

Rezultaty prowadzonych badań i wnioski przedstawiono w podsumowaniu.

Wszystkie istotne wyniki badań eksperymentalnych zostały scharakteryzowane w sposób przejrzysty. Rozdziały te potwierdzają jednocześnie dobrą organizację zaplanowanych i prowadzonych badań oraz umiejętność systematyzowania działań prowadzonych do uzyskania zaplanowanego celu – opracowania charakterystyki termodynamicznej wybranych stopów.

Uwagi edytorskie:

- Niejednolity opis wykresów równowagi fazowej, rysunki 2, 3 i 4. Temperatura w K i $^{\circ}\text{C}$, stężenie: mole fraction lub $x_{\text{Sb}}[\% \text{ at}]$. Praca jest napisana w języku polskim, więc opisy rysunków również powinny być w języku polskim. Temperatura na rys. 4 jest podana w $^{\circ}\text{C}$, a w tabeli 6 w K, co utrudnia analizę porównawczą
- W tekście na str. 57 podano informację, że na rys.19 wyniki badań własnych oznaczono czarnymi kwadratami. Natomiast na rysunku 19 jest umieszczona informacja, że wyniki badań własnych oznaczono niebieskimi okręgami.
- Strona 26, podgrzano do temperaturze, zamiast do temperatury
- Tabela 10, seria B' - $x_{\text{Pb}}/x_{\text{Li}} = 1/3$, a chyba powinno być 3/1

Uwagi merytoryczne:

- Czym się różnią serie B i B', C i C' oraz D i D' przedstawione na rys. 22 i w tabeli 10? Serie odpowiadają stopom o stałym udziale molowym dwóch składników, np przypadku serii B i B' $x_{Pb}/x_{Li} = 3/1$. Dlaczego w podanych wypadkach wyróżniono po dwie serie?
- Wartości temperatury przemian fazowych w układzie Li-Sb ustalono na podstawie analizy temperatury nieciągłości (załamań) zależności siły elektromotorycznej od temperatury. Wyniki dla wszystkich analizowanych stopów przedstawiono w tabeli 6. Wykres przedstawiono tylko dla jednego stopu zawierającego $x_{Li}=0,1$. Szkoda że nie ma analogicznych wykresów dla pozostałych stopów.

Podsumowując, chciałam podkreślić szeroki zakres badań przeprowadzonych przez doktorantkę. Kompleksowa analiza wybranych stopów z zastosowaniem wielu technik badawczych umożliwiła wyznaczenie wartości ich funkcji termodynamicznych. W wielu przypadkach były to badania pionierskie (np. kalorymetrycznie wyznaczana entalpia mieszania ciekłych stopów Li-Pb-Sb oraz Li-Sb). Wypracowane wyniki przyczynią się do optymalizacji wykresów równowagi fazowej i opracowania nowych materiałów na akumulatory wysokotemperaturowe.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi znaczące osiągnięcie o charakterze poznawczym. Trafnie postawione problemy naukowe zostały rozwiązane. Stąd w mojej opinii spełnia ona wszystkie warunki wymagane przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Sylwii Terlickiej do publicznej jej obrony przed Radą Naukową Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

Jolanta Romanowska