

Kraków, 10.12.2018

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Michała Stopyry
„Równowaga faz w układzie $ZrO_2-RE_2O_3-RE'_2O_3$ a możliwości obniżania przewodnictwa
cieplnego wybranej ceramiki”

Podmiotem badań recenzowanej rozprawy doktorskiej są zjawiska transportu ciepłego w cyrkonianach ziem rzadkich o strukturze typu pirochloru. Ze względu na specyficzne połączenie cech, głównie niskiej przewodności oraz dobrej stabilności cieplnej, tworzywa tego typu są potencjalnym konkurentem dwutlenku cyrkonu jako materiału przeznaczonego na element barier cieplnych (*thermal barrier coating* TBC). Opracowanie pokrycia, które pozwoliłoby podnieść temperaturę reakcji już tylko o 10C, z jednej strony istotnie podniosłoby wydajność maszyny cieplnej a z drugiej wydłużyłoby żywotność pokrycia a co za tym idzie również całego urządzenia. Jet to problem o tyle złożony, że aby nie przeprowadzać wielu czaso-, praco i kosztochłonnych eksperymentów, należy dysponować głęboką wiedzą o korelacjach pomiędzy właściwościami transportowymi a strukturą substancji i mikrostrukturą materiału powstającą w trakcie wytwarzania powłoki. Dodatkowo, należy sprawnie posługiwać się technologią tego typu materiałów.

W kontekście powyższego, podjęcie przez Doktoranta badań nad cyrkonianami pierwiastków ziem rzadkich o strukturze typu pirochloru w kontekście korelacji pomiędzy ich składem chemicznym, strukturą i mikrostrukturą a właściwościami transportowymi jest celowe i ma swoje tak naukowe jak i praktyczne uzasadnienie.

Rozprawa doktorska p. Michała Stopyry jest stosunkowo obszerna i liczy 166 strony tekstu. Eksperymenty przeprowadzone nad otrzymywaniem materiałów i określeniem ich właściwości opisane zostały na prawie stu stronach poprzedzonych 51 stronami zawierającymi przegląd literaturowy w zakresie prezentowanej w pracy tematyki. Spis cytowanej literatury zawiera 104 pozycje, w przeważającej większości są to artykuły z czasopism o obiegu międzynarodowym.

Praca p. Michała Stopyry skomponowana jest w typowy dla rozpraw doktorskich sposób gdzie po wstępie literaturowym, nie wiedzieć dlaczego określonym w rozprawie mianem *Część Teoretyczna*, przedstawiony został cel i zakres pracy a następnie opisywane zostały przeprowadzone badania i uzyskane w ich trakcie wyniki wraz z ich interpretacją i dyskusją. Warto zwrócić uwagę, że przeprowadzone przez Doktoranta badania mają dwa aspekty –

pierwsza część to prace nad modelowaniem układów fazowego zaś druga to synteza wybranych materiałów i określenie ich wybranych właściwości. Obydwie te części są ze sobą spójne a połączenie uzyskanych wyników istotnie podnosi poziom merytoryczny rozprawy.

Jak już wspomniano w pierwszej, literaturowej części pracy Doktorant opisał aktualny stan wiedzy w zakresie materiałów ceramicznych o niskich wartościach przewodnictwa cieplnego. Pierwsza partia tej części tekstu zawiera opis cyrkonianów kationów ziem rzadkich o strukturze typu pirochloru, a w szczególności dokładną analizę ich struktury, ich podstawowe właściwości ze zwróceniem uwagi na właściwości cieplne, zastosowanie tego typu materiałów z szerszym opisem barier cieplnych oraz niektóre metody otrzymywania tego typu materiałów. Wśród opisanych metod Doktorant wymienia metodę reakcji w ciele stałym, nazywając ją z niewiadomej przyczyny *metodą ceramiczną*, gdzie nieco nieprecyzyjny opis wywołuje fałszywe wrażenie tożsamości tej metody ze spiekaniem reakcyjnym.

Kolejny rozdział to zbiór informacji o równowagach fazowych w układach $ZrO_2-Re_2O_3$. Doktorant przedstawia stosunkowo szczegółowo podstawowe korelacje pomiędzy składem chemicznym a typem struktury z uwzględnieniem specyfiki przejścia z roztworów stałych na bazie dwutlenku cyrkonu do mniej lub bardziej uporządkowanej struktury pirochloru. I nie byłoby okazji do zwrócenia uwagi gdyby nie dwie rzeczy. Pierwsza z nich czysto nomenklaturowa a związana z użyciem określenia „odmiany alotropowe” w stosunku do odmian polimorficznych. Można byłoby to uznać za przejęzyczenie gdyby nie obecność tego błędu również w innych partiach tekstu. Druga to, recenzent ma nadzieję, tylko niezgrabność stylistyczna. Cytując „*nieodwracalna przemiana $F \rightarrow P$ charakterystyczna jest dla materiałów otrzymywanych metodami chemicznymi lub poprzez natrysk cieplny. Cyrkoniany RE syntezowane metodami chemicznymi (zol-żel, współstrącanie) w temperaturach w zakresie 600-800°C wykazują metastabilną strukturę zdefektowanego fluorytu.*”. Abstrahując od tego, że dwa razy przypisano jednej grupie metod dwa różne efekty, zdanie to można odczytać, że w zależności od metody otrzymywania faz pirochlorowych obserwuje się różne temperatury przejść fazowych, co może mieć aspekt jedynie kinetyczny a nie termodynamiczny, a przedmiotem analizy jest przecież diagram fazowy.

Następny rozdział zatytułowany jest „Wpływ struktury oraz mikrostruktury na przewodnictwo cieplne” a przedstawione w nim informacje dotyczą *de facto* podstaw teorii przewodzenia ciepła w ciele stałym a także wpływu na tą cechę struktury i mikrostruktury materiału. W przypadku gdy opisywane są dobrze znane i udokumentowane fakty rola recenzenta sprowadza się jedynie do oceny samego doboru zakresu tematycznego jak i pozycji literaturowych i trzeba przyznać, że w tym przypadku zostało to zrobione dobrze. Jedyne uwagi jakie nasuwają się po lekturze tej partii tekstu to ta, że przykłady ilustrujące modelowe połączenia przewodzenia ciepła ze strukturą w obszarze roztworów stałych posiłkują się danymi na temat dwutlenku cyrkonu a nie pirochlorów. Uwaga ta jest o tyle mało istotna, że w

następnym rozdziale zatytułowanym „*Perspektywy obniżania przewodnictwa cieplnego cyrkonianów metali ziem rzadkich*” danych o wpływie składu chemicznego i fazowego związków o strukturze pirochloru na przewodność cieplną jest dużo więcej i wydaje się, że analiza literatury w tym zakresie jest w miarę pełna a cytowane prace reprezentatywne dla zagadnienia.

Podsumowując tą część rozprawy doktorskiej p. Michała Stopyry trudno nie pozbyć się wrażenia, że jest ona skonstruowana w sposób odmienny od spodziewanego. Generalnie, przedstawianie problemu naukowego w obszarze dobrze poznanym i w oparciu o teorie uznane za prawdziwe powinno odbywać się zgodnie z zasadą dedukcji czyli „od ogółu do szczegółu”. Doktorant zastosował metodę rozumowania redukcyjnego „od szczegółu do ogółu”, co oznacza sugestią prawdziwość modelu przewodzenia ciepła przez realne ciała stałe z prawdziwości przedstawionych wyników innych badaczy, w konsekwencji postuluje prawdziwość teorii już uznanej. Bardziej logicznym a przede wszystkim czytelnym byłoby wyjście z podstaw modelu transportu ciepła i na końcu skupienie się na szczegółach związanych z badanymi materiałami. Łatwiejsze jest wówczas sformułowanie celu pracy jako konsekwencji poszerzenia tej właśnie szczegółowej wiedzy. Drugą uwagę w tym zakresie można zawrzeć w stwierdzeniu: Doktorant nie zawsze ma szczęście do nadawana rozdziałom swojej rozprawy tytułów.

Następujący po części literaturowej opis trzech celów pracy jest dobrze i jasno sformułowany a wprowadzenie do tych stwierdzeń opiera się na czymś w rodzaju krótkiej syntezy przedstawionych uprzednio informacji. Wbrew tytułowi rozdziału nie ma tam zbyt wiele o motywacji jak i zakresie pracy, Nie ma zresztą większego uzasadnienia aby takie stwierdzenia się tam znalazły. Wiadomo, że motywacją działań jest chęć uzyskania stopnia doktora a zakres prac opisany jest w dalszej części.

Jak już wspomniano prace doświadczalne zaczynają się od modelowania kształtu diagramu fazowego w potrójnym układzie $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ aczkolwiek nie są to prace tylko czysto teoretyczne, Doktorant słusznie postanowił zweryfikować uzyskane wyniki dokonując syntezy materiałów i egzaminując ich skład fazowy w zależności od temperatury z jakiej pochodzą. Rozdział zaczyna się od opisu syntezy tych materiałów i opisu metod badawczych. Generalnie, pewne fragmenty tej części pozostawiają wiele do wyjaśnienia. Materiały do badań zostały przez Doktoranta otrzymane drogą spiekania proszków wytworzonych metodą współstrącania prekursorów wodnym roztworem amoniaku ze wspólnego roztworu azotanów kationów ziem rzadkich i octanu cyrkonu a następnie prażenia tych prekursorów. Stężenia roztworów oznaczono metodą ICP, co generalnie budzi duże zdumienie recenzenta. Roztwory poddawane w tej metodzie analizie mają sumaryczne stężenie jonów na poziomie $10^{-3} - 10^{-6}$ M (od mg do μg na dm^3) a zakładając, że Doktorant użył roztworów o stężeniu na poziomie 1 M przed pomiarem musiałyby być one rozcieńczane, co najmniej o trzy rzędy, co jest zazwyczaj

źródłem poważnych błędów. Dobrym zwyczajem byłoby podanie przez Autora jakie były stężenia wyjściowych roztworów.

Wątpliwości budzi również sposób otrzymywania prekursorów, wprowadzanie roztworu kationów do wody i późniejsza alkalizacja układu wodnym roztworem amoniaku celem wymuszenia hydrolizy ponad wszelką wątpliwość prowadzi do sekwencyjnego wytrącania się związków poszczególnych kationów, wodorotlenków lub tlenowodorotlenków, a w konsekwencji do utraty jednorodności chemicznej. Dlaczego Doktorant nie użył najprostszej i jednocześnie dającej dobre wyniki metody, w której roztwór kationów wprowadza się do intensywnie mieszanego roztworu amoniaku gdzie szybkie przesycenie jonami hydroksylowymi prowadzi do wymuszonej hydrolizy wszystkich kationów praktycznie jednocześnie? Dalsza lektura tego akapitu powoduje powstanie kolejnych pytań. Dlaczego użyto roztworu octanu cyrkonu w lodowym kwasie octowym, co wprowadza duże ilości zbędnych jonów zamiast powszechnie stosowanego roztworu chlorku cyrkonu? Dlaczego powstały osad nie został odmyty ze współproduktów reakcji? Są to wprawdzie sole łatwo rozkładające się ale ich usuwanie zawsze może skutkować utratą części kationów w postaci łatwolotnych związków kompleksowych. Kolejne pytanie łączy się z warunkami obróbki cieplnej, czy podane temperatury i czasy oznaczają następujące po sobie procesy w coraz wyższej temperaturze, czy też wyznaczono trzy temperatury? Dlaczego akurat te temperatury i w oparciu o jakie przesłanki dobrano czasy przetrzymywania? A przede wszystkim z jaką prędkością chłodzono próbki z temperatury maksymalnej i czy ta prędkość gwarantowała „zamrożenie” składu fazowego.

Kolejna część rozprawy to opis metod badawczych, kolejno: metoda analizy strukturalnej za pomocą promieniowania rentgenowskiego oraz skaningowa mikroskopia elektronowa umieszczone nie wiedzieć dlaczego w jednym podrozdziale zatytułowanym *Badania Strukturalne* (pozostaje tylko mieć nadzieję, że Doktorant rozróżnia pojęcia struktura i mikrostruktura) a następnie cieszące się zdecydowanie większą sympatią Doktoranta: metoda analizy termicznej i termograwimetrycznej, metoda pomiaru dyfuzyjności temperaturowej i ciepła właściwego a na koniec modelowania diagramów fazowych metodą CALPHAD. Pomiarów wykonywano na wielu urządzeniach jednego typu i w różnych warunkach i o ile metody termiczne oraz procedura CALPHAD zostały szczegółowo opisane tak metody „strukturalne” potraktowano zdecydowanie gorzej. Co gorsza pominięto szczegóły istotne z punktu widzenia późniejszej weryfikacji wyników uzyskanych tymi metodami, w szczególności częstość zbierania danych w skali 2 teta, czasu pojedynczego pomiaru, układu optycznego czy nawet sposobu przygotowania próbek do pomiarów (polerowanie powierzchni etc.).

Następujący po opisie metod badawczych fragment tekstu sprawia zdecydowanie lepsze wrażenie. Dotyczy on opracowania diagramu fazowego wspomnianego wcześniej układu potrójnego do czego punktem wyjściowym jest analiza struktury fazy pirochloru z uwzględnieniem wszystkich możliwości zdefektowania w każdej z istniejących podsięci.



Uzyskany diagram, w postaci przekroi izotermicznych, został następnie zweryfikowany przez porównanie z wynikami składu fazowego materiałów o zróżnicowanej stechiometrii uzyskanych poprzez spiekanie w temperaturze odpowiadającej przekrojowi. W tej części Doktorant do określenia stosunku ilościowego pomiędzy zdefektowaną fazą pirochlorową a nadstrukturą posługuje się porównaniem intensywności najsilniejszych linii dyfrakcyjnych obydwu faz. Metoda ta została przedstawiona uprzednio w części literaturowej z powołaniem się na odpowiednie odnośniki tym niemniej zdaniem recenzenta nie jest to rozwiązanie optymalne. Historyczną przyczyną stosowania podobnych procedur, również w przypadku odmian polimorficznych innych substancji, był brak innej metody określania zależności ilościowych na podstawie obrazów dyfrakcyjnych. Dodatkowo, porównanie ze sobą intensywności linii najsilniejszych oznacza, że w ich ilorazie jedna z wielkości może być dużo większa od drugiej, co dodatkowo obniża dokładność. Aktualnie, metoda Rietvelda pozwala na tego typu analizę ilościową, w której dodatkowo można uwzględnić np. utekstowanie którejkolwiek z faz czy zmienne szerokości połówkowe linii dyfrakcyjnych. Co więcej, metoda ta, przy obrazie dyfrakcyjnym odpowiednio wysokiej jakości, stwarza możliwości określenia ilości poszczególnych elementów strukturalnych w różnych pozycjach. Rodzi się więc kolejne pytanie. Doktorant posługiwał się metodą Rietvelda w analizie uzyskanych wyników, dlaczego więc w niektórych przypadkach pozostał przy porównywaniu intensywności refleksów?

Dla niektórych roztworów stałych wnioski związane z występowaniem przemian polimorficznych pomiędzy fazami w omawianym układzie uzyskane z badań strukturalnych uzupełnione zostały badaniami efektów cieplnych obserwowanych w trakcie ogrzewania i chłodzenia materiałów. Interpretacja tych wyników dokonana przez Doktoranta nie wzbudza wątpliwości, co więcej jest ona spójna z wynikami przedstawionymi w publikacjach innych autorów.

Dla składów nierównomolowych gdzie z definicji ilość istniejących faz nie jest związana jedynie z różnymi postaciami fazy pirochlorowej badania rentgenowskie zostały uzupełnione badaniami mikroskopowymi. Obserwacje mikrostruktury za pomocą SEM pozwoliły także na określenie składu chemicznego poszczególnych faz metoda dyspersji wzbudzonego promieniowania rentgenowskiego, EDS. Metoda ta ma wiele ograniczeń i dobre wrażenie sprawia fakt, że Doktorant zdaje sobie z nich sprawę i nie podaje wyników mogących budzić wątpliwości. W całej przedstawionej w tym kontekście interpretacji brakuje nieco głębszej analizy związanej z mikrostrukturą. Pomimo spiekania takich samych proszków w tej samej temperaturze wielkości ziaren jak i ich rozmieszczenie w poszczególnych materiałach istotnie się różnią między sobą. Czy nie byłby to dobry punkt wyjściowy do opracowania modelu powstawania poszczególnych faz związanego chociażby z *partitioningiem* poszczególnych składników roztworów stałych?



Każdorazowo, składy fazowe materiałów konfrontowane są z diagramem fazowym powstałym w procesie modelowania potwierdzając jego poprawność bądź nie. W tym kontekście na plus Doktorantowi należy zapisać, że w sytuacji rozbieżności pomiędzy obliczonymi i obserwowanymi składami fazowymi wyciągnął wniosek, co do niedoskonałości przyjętych założeń przy konstrukcji diagramu fazowego (aczkolwiek próbki też bywają podejrzane). Korekcja poczynionych założeń doprowadziła do diagramu fazowego, którego kształt pozostawał w dobrej zgodności z uzyskanymi wynikami.

Ostatnią częścią recenzowanej rozprawy doktorskiej jest rozdział opisujący próbę wdrożenia w życie wyników uzyskanych w uprzednio przeprowadzonych badaniach, co oznaczało wytworzenie materiału o optymalnym składzie chemicznym i fazowym i określenie jego właściwości transportowych również w kontekście materiałów o zróżnicowanej mikrostrukturze. Proszki będące punktem startowym tych materiałów zostały otrzymane zupełnie odmiennymi metodami niż te przedstawione w poprzednim rozdziale i lektura tego fragmentu tekstu nieodmiennie wzbudza w recenzencie jedno pytanie. Dlaczego? Życie, w tym zapewne i Doktoranta już i tak jest skomplikowane, więc jaki miał On cel aby skomplikować go jeszcze bardziej? Jako metoda otrzymywania proszków, w miejsce prostej i efektywnej metody współstrącania-prażenia, została wybrana metoda rozkładu termicznego prekursorów organometalicznych zwana zazwyczaj metodą Pechiniego a przez Doktoranta określana jako *Polymerized Complex Method*. Co gorsza, Doktorant postanowił zbadać czy lepiej rozpuszczać tlenki ziem rzadkich w kwasie solnym czy w azotowym chociaż w wydaniu klasycznym stosowane są azotany ze względu na ich utleniający charakter. Ponieważ rozkład termiczny prekursora w metodzie Pechiniego zawsze związany jest z powstaniem dużych ilości produktów gazowych istnieje niebezpieczeństwo pewnych strat któregoś ze składników ze względu na obecność chlorków mogących tworzyć lotne kompleksów z kationami. Dodatkowo, Doktorant sam stwierdza, że w przypadku użycia chlorków jako substratu całkowite pozbycie się tej substancji z układu zachodzi dopiero w temperaturze 1000°C, gdzie należy spodziewać się już silnej agregacji proszków. Ocena jakości poszczególnych sposobów preparatyki została oparta na porównaniu stałych sieciowych materiałów spieczonych w 1300°C, i nie negując samej idei interpretacja wyników wzbudza wątpliwości. Materiały powstałe przez spieczenie proszków uzyskanych dla czterech różnych kombinacji prekursorów cechowały się różnymi stałymi sieciowymi, przy czym różnice pomiędzy tymi wartościami dla spieków otrzymywanych z proszków, które otrzymano z użyciem tego samego prekursora jonów cyrkonu były do siebie zbliżone. Doktorant postuluje, że najmniejsze odstępstwo od idealnej stechiometrii pirochloru wykazują materiały spiekane z proszków preparowanych z użyciem chlorku cyrkonu gdyż stałe sieciowe tych materiałów zbliżone są do wielkości określonej mianem „teoretycznej” a równej 10,53 Å, z dokładnością zaledwie do setnych części angstroma przy czym Doktorant stwierdza, że stałe sieciowe są w granicach błędów bez podania żadnej miary niepewności wyników pomiarowych. Jaką podstawę ma stwierdzenie, że idealna struktura $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cechuje



się taką a nie inną stałą sieciową? Wzorcem są dane z kartoteki JCDD sporządzona na podstawie doniesienie typu *grant in aid* i jakości określanej mianem *Indexed*. Dlaczego nie wybrano danych zawartych w recenzowanych artykułach na temat tej fazy, gdzie stała sieciowa waha się od 10,5390 poprzez 10,5520 i 10,556 do 10,5880 Å? Podsumowując opisany powyżej fragment badań, recenzent jest ciekaw motywacji będącej podstawą wyboru metody otrzymywania proszków cyrkonianów kationów ziem rzadkich przeznaczonych do badań przewodnictwa cieplnego.

Kolejnym etapem otrzymywania materiałów jest ich mielenie, gdyż jak słusznie zauważa Doktorant, proszki prażone ponad wszelką wątpliwość powinny być zagregowane i w związku z powyższym słabo spiekalne. Pewne zdziwienie budzi jednak dobór metod rozdrabniania proszków, jedna z tych metod to mielenie ręczne, które jest po prostu nieefektywne i nie może prowadzić, w opisanych warunkach, do pozbycia się agregatów. Druga z nich to z kolei mielenie w młynie planetarnym a więc metoda wysoce intensywne i niosąca ze sobą niebezpieczeństwo zanieczyszczenia proszków. Proszki te zostały następnie zagęszczone zarówno metodą prasowania na gorąco w próżni w 1300C przez 4h pod ciśnieniem 15 MPa jak i spiekania swobodnego w 1550C przez 24h. Również i w tym przypadku recenzent ciekaw jest motywacji opisanego sposobu postępowania. Przecież, w przypadku spiekania pod ciśnieniem w próżni, w kontakcie z węglem substancji zawierającej kationy ziem rzadkich i cyrkon już przed wykonaniem tego procesu można byłoby podejrzewać, że może dojść do redukcji obydwu kationów a w konsekwencji do rozkładu fazy pirochloru, co zresztą miało miejsce. Niejasne jest też tak długotrwałe spiekanie swobodne. Wydłużenie czasu powyżej 2-3 h zazwyczaj nie wpływ istotnie na zagęszczenia a raczej niekorzystnie wpływa na mikrostrukturę materiału, rozrastają się zarówno ziarna jak i pory.

Selekcja materiałów do dalszych badań zostaje dokonana w oparciu o zachowanie się różnych proszków w zróżnicowanych warunkach mielenia i spiekania w trakcie spiekania, co jest jak najbardziej uzasadnione w kontekście próby określenia wpływu mikrostruktury na właściwości cieplne spieków. Wybrane proszki zostają spieczone w temperaturze od 1000 do 1300°C czego konsekwencją było otrzymanie materiałów zróżnicowanych głównie pod względem porowatości a jako miarę porowatości Doktorant podaje gęstość względną wyliczoną na podstawie pomiarów gęstości pozornej metodą ważenia hydrostatycznego. Nie wnikając dlaczego miarą porowatości jest gęstość względna a nie jej uzupełnienie, odniesienie tego parametru do gęstości pozornej jest wątpliwe – wielkość ta uwzględnia jedynie porowatość zamkniętą a nie całkowitą. Pytania budzi również ograniczenie zakresu temperatury, w którym przeprowadzono pomiary dyfuzyjności cieplnej do 200°C. Doktorant uzasadnia to koniecznością wyeliminowania wpływu przenoszenia ciepła na drodze promieniowania przez powierzchnie porów, ale czy uzasadnienie to oparte jest na jakichś obliczeniach, danych literaturowych, szacunkach czy też intuicji badawczej i doświadczeniu, co samo w sobie ma wydźwięk pozytywny? Z drugiej strony, czy nie interesujące byłoby określenie zachowania się



materiałów również w wyższych temperaturach, bliższych temperaturze ich aplikacji, tym bardziej, że badania te mają aspekt aplikacyjny? Dalsza część, związana z interpretacją uzyskanych wyników, nie budzi zastrzeżeń, dyskusja wyników jest rzetelna a wyciągnięte wnioski dobrze uzasadnione.

Następna część rozdziału opisującego praktyczny aspekt badań, zdaniem Doktoranta przedstawiająca wpływ metody otrzymywania, w domyśle proszków, na przewodnictwo cieplne wybranych materiałów, gdzie zróżnicowanie mikrostrukturalne uzyskano na drodze spiekania proszków o zróżnicowanej morfologii. Generalnie, różnice we właściwościach materiałów należałoby korelować z ich składem chemicznym, fazowym czy mikrostrukturą a nie z technologią, która jest jedynie drogą do ich kształtowania. Z tego punktu widzenia podrozdziały 6.1 oraz 6.2 mogłyby zostać połączone w jedną całość, której ideą przewodnią byłoby określenie wpływu parametrów mikrostrukturalnych, porowatości czy wielkości ziaren, na przewodzenie ciepła przez materiał o tym samym składzie chemicznym. Nieco sztuczny podział przedstawiony przez Doktoranta i zastosowanie zbyt wielu czynników zmiennych, metody syntezy, metody rozdrabniania, metody i parametry spiekania, sprawiły, że ta część pracy jest nieco chaotyczna.

Zdecydowanie lepiej prezentuje się następna część będąca *de facto* kwintesencją postawionego w pracy problemu a przedstawiająca badania przewodnictwa cieplnego w materiałach o strukturze pirochloru zawierających dwa kationy ziem rzadkich, aczkolwiek i w tym przypadku Doktorant upiera się przy wskazaniu temperatury spiekania jako czynnika sprawczego choć w istocie były to dwie metody spiekania. Pomijając ten aspekt, ta część rozprawy robi dobre wrażenie. Ponieważ można spodziewać się, że istotny wpływ na transport ciepła będą miały zarówno skład fazowy jak i mikrostruktura Doktorant analizuje oba te aspekty. Co najwyżej, w niektórych miejscach analiza ta powinna być nieco bardziej ilościowa. Jeszcze lepsze wrażenie robi dyskusja uzyskanych wyników, Doktorant w oparciu o wiedzę przytaczaną we wcześniejszych fragmentach rozprawy interpretuje uzyskane wyniki pomiarowe w każdym z tych aspektów i robi to dobrze. Pewnym zaskoczeniem jest podział tych badań na dwie części, jedną związaną z parami RE-RE': Sm-Gd, Nd-Dy, Pr-Ho, La-Tm zaś drugą z układem La-Gd. Zdaniem recenzenta, połączenie opisu tych badań i przereklamowanie tekstu podniosłoby jeszcze atrakcyjność. Całość pracy wieńczy podsumowanie, aczkolwiek rozdział ten zawiera również wnioski, co do których nie ma zastrzeżeń. Nie wiedzieć dlaczego Doktorant nie wspomniał o najważniejszym wniosku jakim jest osiągnięcie założonego celu pracy.

W trakcie lektury tekstu recenzowanej rozpraw doktorskiej trudno przejść do porządku dziennego nad różnego rodzaju wyrażeniami, które są albo zbyt żargonowe czy też „branżowe” albo też nieprawidłowo wręcz użyte. Ograniczając się tylko do najbardziej „drastycznych” przypadków: „szoki termiczne”, „odporność na spiekanie”, „jednostka stechiometryczna”,



„monokliniczna”, „widmo XRD”, „silnik Diesla”, „metoda ceramiczna”, „wyżarzanie” czy „faza kubiczna”. Nie sposób też nie zwrócić uwagi na pewien aspekt prezentowania wyników. W rozprawie wielokrotnie podano wyniki badań w postaci cyfrowej lecz zaledwie w kilku przypadkach liczby te związane są z jakimkolwiek szacunkiem ich niepewności. Zdecydowana większość wielkości pomiarowych podawana jest bez żadnego komentarza odnośnie ich zmienności statystycznej. Można oczywiście założyć, że Doktorant podaje te liczby z dokładnością do miejsc znaczących lecz tego typu komentarz powinien mieć miejsce w tekście rozprawy. Wielokrotnie też porównywane są parametry fizyczne określone dla różnych materiałów wraz ze stwierdzeniem o ich różnicy a nie ma informacji o analizie statystycznej istotności tych różnic.

Z analizy całości recenzowanej rozprawy jednoznacznie wynika, że Doktorant dobrze opanowała sztukę konstrukcji diagramów fazowych w oparciu o nowoczesne metody modelowania zależności termodynamicznych. Posiada On również umiejętności wytwarzania materiałów ceramicznych o specyficznych właściwościach transportowych, cyrkonianów ziem rzadkich a zapewne też innych zaawansowanych materiałów ceramicznych. Dobre opisanie właściwości tych materiałów wymaga z kolei dużej biegłości w licznych technikach pomiarowych, takich jak analiza rentgenowska, analiza mikroskopowa, analiza termiczna czy określenie przewodności cieplnej a także umiejętności prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników. Z tekstu przedstawionej pracy wynika, że w przypadku p. mgr inż. Michała Stopyry umiejętności te są na odpowiednio wysokim poziomie. Wykonana przez Niego praca została logicznie zaplanowana i konsekwentnie zrealizowana. Rozprawa zawiera bogaty materiał doświadczalny poszerzający naszą wiedzę na temat możliwości modyfikowania właściwości cieplnych cyrkonianów kationów ziem rzadkich zarówno na poziomie strukturalnym jak i mikrostrukturalnym. Niewątpliwym sukcesem Doktoranta jest również realizacja celu pracy, zarówno w aspekcie modelowania diagramu fazowego jak i w aspekcie praktycznym, prowadząca do wskazania związków pomiędzy składem chemicznym i fazowym badanych materiałów, ich strukturą i mikrostrukturą a przewodnictwem cieplnym.

Tekst napisany jest w sposób zrozumiały i bez większych błędów stylistycznych czy gramatycznych aczkolwiek użyty w niej język jest miejscami nieco zbyt swobodny i nie zawsze oddaje precyzyjnie istotę zagadnienia. Zbyt często spotykane są również wspomniane już wyrażenia żargonowe jak i pewnego rodzaju skróty myślowe. Nieco bardziej staranna powinna być również strona edytorska rozprawy.

Na koniec należy podkreślić, że zawarte w niniejszej recenzji uwagi krytyczne mają raczej charakter porządkowy i nie negują wysokiego poziomu pracy. Stwierdzam jednoznacznie, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska zatytułowana: „Równowaga faz w układzie $ZrO_2-RE_2O_3-RE'_2O_3$ a możliwości obniżania przewodnictwa cieplnego wybranej ceramiki” całkowicie spełnia warunki stawiane przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym i



wnoszę do Rady Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej o dopuszczenie p. mgr inż. Michała Stopyry do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Michał Bucko

