

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, 22 sierpnia 2023

RECENZJA

Pracy doktorskiej mgr inż. Sebastiana Kulawika

” Właściwości termodynamiczne ciekłych stopów Ga-Sn-Zn oraz Ga-In-Zn”

Wykonana na zlecenie Dyrektora Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A.
Krupkowskiego PAN w Krakowie z dnia 13 lipca 2023 roku.

Opiniowana rozprawa doktorska mgr inż. Sebastiana Kulawika stanowi obszerne opracowanie charakterystyki termodynamicznej trójskładnikowych stopów Ga-Sn-Zn i Ga-In-Zn. Praca została wykonana w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie. Promotorem był dr hab. inż. Adam Dębski, prof. PAN. Badane stopy mają istotne znaczenie jako materiały na nowe stopy lutownicze. Uwzględnienie tej tematyki w rozprawie doktorskiej uważam więc za w pełni uzasadnione.

Treść rozprawy podzielono na 14 rozdziałów w tym wykaz literatury, spis tabel, spis rysunków i artykułów powstałych w ramach realizacji pracy i bibliografię. Praca zawiera 43 rysunki, 14 tabel oraz streszczenie w języku angielskim, a także wykaz symboli i oznaczeń. W sumie 115 stron. Zaprezentowany przegląd literatury obejmuje 137 pozycji. Wprowadzenie zawiera informacje dotyczące materiałów lutowniczych, konieczności opracowania nowych bezołowiowych stopów lutowniczych i możliwych zastosowaniach do tego celu stopów Sn-Zn domieszkowanych galem lub indem, a także o sposobach wyznaczania wykresów równowagi fazowej i ich znaczeniu do opracowywania nowych materiałów.

W kolejnym, drugim, rozdziale przedstawiono metody badawcze stosowane do wyznaczania właściwości termodynamicznych stopów: metody kalorymetryczne, pomiaru siły elektromotorycznej SEM oraz pomiaru prężności par i wskazano które metody będą

stosowane w niniejszej pracy: pomiar prężności par metodą efuzyjną Knudseną oraz wyznaczenie entalpii mieszania metodą kalorymetryczną. Ponieważ podstawą do uzyskania spójnego zestawu właściwości termodynamicznych jest określenie entalpii (metodą kalorymetryczną) oraz nadmiarowego potencjału termodynamicznego (metodą elektrochemiczną lub pomiaru prężność par) wybór technik badawczych jest prawidłowy.

Trzeci rozdział pracy przedstawia metodę CALPHAD wyznaczania wykresów równowagi fazowej stopów wieloskładnikowych w całym zakresie temperatury i stężenia składników na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych tylko dla niewielkiego zakresu temperatury i stężenia składników oraz danych doświadczalnych dotyczących stopów o mniejszej liczbie składników, tworzących badany stop wieloskładnikowy.

Następny rozdział pracy obejmuje przegląd literatury dotyczącej badanych stopów Sn-Ga-Zn i Ga-In-Zn a także stopów dwuskładnikowych, tworzących badane stopy trójskładnikowe: Sn-Zn, Ga-Sn, Ga-Zn, Ga-In oraz In-Zn. Przedstawiono wykresy równowagi fazowej badanych stopów oraz ich właściwości termodynamiczne określone różnymi metodami przez różnych autorów. Zaprezentowany przegląd literatury stanowi tło dla planowanych badań oraz początek dla przedstawienia własnych wyników oraz osiągnięcia wytyczonego celu. Cel pracy, przedstawiony w kolejnym rozdziale - wyznaczenie danych termodynamicznych badanych stopów, opracowanie ich wykresów równowagi fazowej - jest uzasadniony w świetle danych omówionych w przeglądzie literatury, a proponowany zakres pracy (pomiar prężności par cynku, wyznaczanie zmiany entalpii mieszania, obliczenie wykresów równowagi fazowej metodą CALPHAD) obejmuje wszystkie działania niezbędne do osiągnięcia zamierzonego celu. Przegląd zagadnień stanowiących zasadniczy temat rozprawy wykonano poprawnie, na dobrym poziomie, w oparciu o prawidłowo dobrany zasób literatury cytowanej. Niektóre przyjęte sformułowania i terminologia budzą jednak w mojej opinii wątpliwości, są to wyrażenia kolokwialne, które nie powinny się znaleźć w dysertacji doktorskiej.

- Strona 5 i 6 - obliczono równowagi fazowe i linie równowagowe
- Strona 13 - gazowe równowagi fazowe
- Strona 14 - zachowania fazowe, właściwości termodynamiczne wyższego rzędu
- Strona 17 - gal z cyną tworzy stop, a nie układ równowagi fazowej
- Strona 23 - główne wielkości termodynamiczne
- Strona 24 - układ potrójny, a może stop trójskładnikowy?

Kolejny rozdział zawiera informacje o stosowanych materiałach i metodach pomiarowych: prężności par cynku metodą efuzyjną Knudseną i entalpii mieszania metodą kalorymetryczną.

Wyniki badań doświadczalnych zostały przedstawione w rozdziale siódmym. Jako pierwsze zostały omówione wyniki pomiarów prężności par cynku wykonane metodą efuzyjną Knudseną oraz wyznaczona na ich podstawie aktywność cynku. Następnie przedstawiono wyniki pomiarów entalpii mieszania stopów o określonym składzie. Wyniki badań eksperymentalnych Doktorant scharakteryzował w sposób przejrzysty. Potwierdza to dobrą organizację zaplanowanych i prowadzonych badań oraz umiejętność w systematyzowaniu działań prowadzonych do uzyskania zaplanowanego celu – opracowanie charakterystyki termodynamicznej badanych stopów. W rozdziale tym pojawia się kilka nieścisłości w opisie:

- Strona 38 - brak wyjaśnienia lub odniesienia do literatury na czym polega metoda trzeciego prawa
- Strona 38 – której wielkości dotyczy określenie „średnia wartość tego ostatniego”

Rozdział ósmy dotyczy modelowania termodynamicznego badanych stopów. Przyjęto model substytucyjny i równanie Redlicha -Kistera z parametrami oddziaływania w postaci funkcji liniowej lub eksponentyjnej zaproponowanej przez Kaptaya. Do optymalizacji zastosowano program Thermo-Calc. Na podstawie wyznaczonych doświadczalnie wartości prężności par i entalpii mieszania obliczono dwu i trójskładnikowe parametry oddziaływania. Ta część badań została już poddana ocenie pośredniej przez opublikowanie w wiodących czasopismach o zasięgu międzynarodowym (CALPHAD i Journal of Molecular Liquids).

Dyskusję uzyskanych wyników zamieszczono w rozdziale dziewiątym, a podsumowanie w rozdziale dziesiątym. Wyniki badań eksperymentalnych zostały scharakteryzowane w sposób przejrzysty. Wykazano dobrą zgodność wyników badań własnych i obliczeń wykonanych na ich podstawie z wynikami innych autorów. Potwierdza to dobrą organizację zaplanowanych i prowadzonych badań oraz umiejętność w systematyzowaniu działań prowadzonych do uzyskania zaplanowanego celu. Wydaje mi się jednak, że niektóre sformułowania prezentowane przez Doktoranta w tej części rozprawy nie w pełni są prawidłowe, np.:

- Strona 64, rys.11 – punkty badanych stopów zamiast składu chemicznego badanych stopów, symbole serii pomiarowych A,B,C,D nie są opisane w tekście
- Strona 74 i 75, rys. 12 i 13 – badane składy stopów czy składy badanych stopów?

- Strona 75 i 76, rys. 14 i 15 – aktywność cynku dla układu czy aktywność cynku w stopie?
- Strona 78 i 82 – obliczona z parametrów czy na podstawie parametrów?
- Strona 101 – aktywność stopów czy aktywność składnika w stopie?

Kolejne rozdziały przedstawiają spis artykułów przedstawiających wyniki pracy, bibliografię, spis tabel i rysunków.

Podsumowując, chciałam podkreślić szeroki zakres badań przeprowadzonych przez doktoranta. Kompleksowa analiza wybranych stopów umożliwiła wyznaczenie wartości ich funkcji termodynamicznych i opracowania ich wykresów równowagi fazowej.

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

Jołanta Romanowska