

dr hab. inż. Dominika Jendrzeczyk-Handzlik, profesor AGH
Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych
Wydział Metali Nieżelaznych
Akademia Górniczo-Hutnicza
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Recenzja

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr inż. Alexandry Dobosz pt" „Thermophysical Properties of Ga-Sn-Zn Alloys" dotyczy określenia właściwości termofizycznych (tzn. gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego) roztworów występujących w układzie Ga-Sn-Zn. Pani mgr inż. Alexandra Dobosz ukończyła studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie, a od roku 2017 rozpoczęła studia doktoranckie w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie. Przedstawiona do recenzji praca liczy 123 strony (w tym dwa dodatki), zawiera 49 rysunków i 24 tabele oraz 199 pozycji literaturowych.

Tematyka podjętej pracy dotyczy niskotopliwych stopów, których składnikiem jest gal. Gal posiada niską temperaturę topnienia $29,7^{\circ}\text{C}$ w związku z czym wprowadzony do stopu wieloskładnikowego obniża znacznie jego temperaturę eutektyki potrójnej. Dzięki temu stopy takie mogą być stosowane jako niskotopliwe luty lub wręcz rozpuszczalniki. Stopy potrójne Ga-Sn-Zn były dotychczas niezbadane pod kątem ich właściwości termofizycznych. Z tego punktu widzenia praca stanowi nowość i za to należy Doktorantkę pochwalić. Jednak zasoby galu na świecie nie są duże, a jego produkcja roczna wynosi ok. 1000 ton. W Polsce praktycznie w ogóle go nie ma (występuje w rudach sfalerytowych, które nie są obecnie wykorzystywane do produkcji galu). Natomiast złoża cynkowo-ołowiowe są na wyczerpaniu. Chciałabym więc Doktorantkę zapytać gdzie w Polsce widzi zastosowanie stopów, które zbadała? Czy też może były to badania wyłącznie poznawcze, które mają za zadanie uzupełnienie luki w istniejącej informacji na temat tego układu trójskładnikowego.

Do badań właściwości termofizycznych Doktorantka użyła metody opracowanej w Kanadzie przez S.J Roacha i H. Heneina, która w gruncie rzeczy polega na pomiarze

przepływu ciekłego metalu. Doktorantka stosuje tą metodę nie dając praktycznie żadnego jej opisu. Muszę zatem zadać Doktorantce kilka pytań dotyczących samego eksperymentu:

- wielkością mierzoną podczas eksperymentu jest wysokość słupa cieczy w tyglu i prawdopodobnie czas wypływu metalu. To jest wynik eksperymentalny, którego w pracy nigdzie nie ma zamieszczonego. Prawdę mówiąc trudno to zrozumieć.
- tygiel z metalem jest umieszczony w piecu, który posiada kontrolę temperatury. Na zamieszczonym schemacie termopary w tyglu nie widać, chociaż Doktorantka pisze w swojej pracy, że termopara była umieszczona w cieczy. Nie jest jasne czy termopara jest umieszczona w metalu w trakcie jego wypływu. Czy zaobserwowano różnicę temperatur między piecem a metalem umieszczonym w tyglu? Czy zachodzi zmiana temperatury ciekłego stopu w trakcie jego wypływu z tygla? Jeżeli tak to jaki to ma wpływ na stan cieczy, która znajduje się w tyglu?
- w pracy nie jest powiedziane jak duża jest próbka i jaki jest wymiar otworu w tyglu przez który wypływa stop. Trudno więc jest sobie wyobrazić z jaką gęstością przepływu mamy do czynienia i czy przepływ ten może zaburzyć stan cieczy znajdującej się w tyglu.
- Czy argon wypełniający komorę jest o czystości 99.999% czy też jest on dodatkowo oczyszczany? Czy możliwe było tworzenie się tlenków metali wchodzących w skład badanych stopów trójskładnikowych w temperaturze np. 373 K?

Wykonane eksperymenty dają zbiór wielkości z których za pomocą jednego równania nr (1) Doktorantka wyznacza trzy parametry: gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe. Nie można tego dokonać rozwiązując równanie (jedno równanie a trzy niewiadome) bez dodatkowych warunków. Można tego dokonać na drodze pewnej optymalizacji. Autorka obliczeń nie wspomina jednak skąd ma pewność, że osiągnięte minimum jest globalne a nie lokalne?

Dokonując serii obliczeń Doktorantka otrzymuje poszukiwane wartości właściwości termofizycznych, którymi w kolejności są: gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe. Otrzymane wartości gęstości zostały przedstawione w funkcji temperatury na wykresach od 11-15. Wszystkie te zależności są liniowe natomiast gęstość jako funkcja temperatury w stopach Ga-Sn-Zn wykazuje słabe odstępstwo od liniowości w temperaturze 750 K. Trójwymiarowa projekcja gęstości w funkcji składu w układzie trójskładnikowym (rys. 16) wskazuje, że największe odstępstwo od liniowości wykazuje układ Sn-Zn.

Kolejnym parametrem analizowanym przez Doktorantkę jest lepkość. Wyniki obliczeń pokazane na wykresach 22-26 pokazują typowy przebieg odpowiadający równaniu Arrheniusa (równanie 52). Zależności lepkości od składu stopu w stałej temperaturze 750 K zostały przedstawione na wykresach od 28 do 32. Zależności te również niewiele odbiegają od liniowości. Przedstawiona na rys. 27 trójwymiarowa projekcja lepkości w stopach trójskładnikowych w temperaturze 773 K, podobnie jak w przypadku gęstości wskazuje, że największe odchylenie od liniowości występuje w układzie Sn-Zn.

Ostatnią serię obliczeń Doktorantka wykonuje dla napięcia powierzchniowego. Wyniki obliczeń pokazane na wykresach od 36 do 40, a otrzymane zależności w funkcji temperatury są liniowe. Zależności napięcia powierzchniowego od składu stopu w stałej temperaturze 750 K zostały przedstawione na wykresach od 42 do 46. Z pokazanych na rysunkach zależności wynika że charakteryzują się one niewielkim, ujemnym odchyleniem od liniowości. Z wykonanych przez Doktorantkę obliczeń wynika również, że najlepsze odwzorowanie tej zależności daje stary model Butlera. Chciałabym wiedzieć w jakim celu Doktorantka użyła trzech modeli „geometrycznych” do obliczeń skoro wiadomo, że są one tylko aproksymacją i nie bazują na równaniu Gibbsa-Duhema? Na rysunku 41 przedstawiono trójwymiarową projekcję napięcia powierzchniowego w funkcji składu dla układu Ga-Sn-Zn w $T=773$ K. Podobnie jak w dwóch poprzednich przypadkach, największe odchylenie od liniowości obserwuje się w układzie Sn-Zn. W tym miejscu nie sposób powstrzymać się od komentarza. We wszystkich trzech przypadkach (gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe) największe odchylenie obserwuje się w przypadku układu Sn-Zn. Dlatego jest dla mnie niezrozumiałe dlaczego Doktorantka nie rozpoczęła swojej pracy od zbadania tego układu? Miała przecież okazję przetestować na nim metodę badawczą i aparaturę, a ponadto porównać wyniki z wynikami innych prac gdzie użyto odmiennych metod badawczych. Układ Sn-Zn jest przecież w pewnym sensie bazą badanego przez nią układu trójskładnikowego i moim zdaniem ta baza powinna być rozpoznana jako pierwsza przez zastosowanie użytej przez Doktorantkę metody badawczej.

Interesującą częścią pracy jest analiza możliwości separacji składników w roztworach którą Doktorantka przeprowadziła używając czynnika $\text{Sc}c(0)$ wprowadzonego przez Bhatię i Thorntona. Obliczenia tego czynnika wskazują na to, że we wszystkich układach taka tendencja występuje przy czym jest ona największa Sn-Zn (rysunek 49). Ponieważ do obliczenia czynnika $\text{Sc}c(0)$ konieczna jest znajomość molowej energii Gibbsa lub aktywności

składnika chciałabym wiedzieć skąd wzięto te funkcje? Czy były one zaadoptowane z optymalizacji układu Sn-Zn czy z jakiejś konkretnej publikacji. Idąc dalej jak błąd wyznaczonej funkcji mógł się przenieść na obliczony czynnik $Sc(0)$ oraz parametr uporządkowania alfa? Parametr alfa pokazany na rysunkach od 47 do 49 jest bardzo mały (największy w Sn-Zn) w związku z tym warto wiedzieć jak błąd w wyznaczeniu energii Gibbsa lub aktywności może wpłynąć na jego wielkość? Ponieważ pokazana tendencja do rozwarstwienia w układzie Sn-Zn jest największa warto by sprawdzić co mówią obliczenia termodynamiczne tego układu? Ciepło tworzenia mola roztworu ΔH_{mix} w tym układzie dla składu 0.5 to ok. 3000 J/mol (CALPHAD, 20, 4, 1996,471-480). Przyjmując model roztworu regularnego daje to parametr b, który wynosi 12 kJ/mol, a to daje szczyt kopuły $b/2R=722$ K (T_c). Pozwala to również na obliczenie granicy między obszarem niestabilnym a metastabilnym stopów czyli reakcję spinodalną $T=(2b/R)*X_1X_2$. Szkoda że Autorka pracy nie podjęła takiej próby, ponieważ te obliczenia mogłyby pokazać więcej niż sam czynnik $Sc(0)$.

Oceniając całość przedłożonej do recenzji pracy stwierdzam że:

- Doktorantka opanowała nowatorską technikę eksperymentalną za pomocą której uzyskała naprawdę nowe wyniki dla układu Ga-Sn-Zn ,
- udowodniła, że otrzymane wyniki potrafi prawidłowo zinterpretować,
- na niewątpliwą pochwałę zasługuje opanowanie skomplikowanych obliczeń matematycznych.

W związku z powyższym uważam, że przedłożona do recenzji praca odpowiada wymaganiom stawianym pracom doktorskim i określonym w art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2017 poz. 1669 z późn. zm.), stwierdzam, iż rozprawa doktorska mgr inż. Alexandry Dobosz pt. „Thermophysical Properties of Ga-Sn-Zn Alloys” spełnia wymagania wynikające z ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz.U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. 2016 poz.158 z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Kraków, dnia 23.04.2021

Dominika Jendzejczyk-Handzlik

Jendzejczyk-Handzlik Dominika