

Kraków, 19 sierpnia 2016 r.

dr hab. inż. Przemysław Fima
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN
ul. Reymonta 25
30-059 Kraków

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgra inż. **Tomasza Saka**

pt. „**Gęstość i napięcie powierzchniowe stopów z układu Cu-Pb-Fe**”

przygotowana na zlecenie Rady Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej.

Przedmiotem recenzowanej pracy doktorskiej są badania gęstości i napięcia powierzchniowego ciekłych stopów z układu Cu-Pb-Fe. Praca ma charakter doświadczalny z obszerną częścią interpretacyjną i dyskusyjną. W zwięzłym wstępie do pracy (rozdział 1) Autor przedstawia proces produkcji miedzi w Hucie Miedzi Głogów II, podkreśla znaczenie odzysku miedzi z żużła zawiesinowego, którego pierwszym etapem jest redukcja w piecu elektrycznym prowadząca do otrzymania stopu Cu-Pb-Fe, następnie poddawanego konwertorowaniu. Autor wyjaśnia, że zebrane przez niego dane mogą być przydatne w praktyce przemysłowej jak i do modelowania procesu odmiedziowania żużła zawiesinowego. Należy podkreślić, że stopy Cu-Pb-Fe były wcześniej obiektem prac innych autorów, nie tylko dotyczących odzysku z nich miedzi, ale także badań termofizycznych i termodynamicznych.

Podzielona na 7 rozdziałów praca doktorska liczy, razem z wykazem literatury, 182 strony, zawiera 102 rysunki i 33 tabele, napisana jest przejrzysto, poprawnym językiem i pod względem edytorskim nie budzi większych zastrzeżeń. Autor cytuje 133 pozycje literatury, w tym wiele artykułów opublikowanych w ostatnich latach, co dobrze świadczy o jego znajomości literatury związanej z tematem pracy. Trochę dziwi, że wśród cytowanej literatury znajduje się tylko jedna publikacja, spośród prac współautorstwa mgr inż. Tomasz Saka, ściśle związanych z tematem pracy doktorskiej. Wspomniany wyżej wstęp, poprzedzony jest wykazem najważniejszych symboli użytych w pracy, ułatwia to lekturę pracy zwłaszcza, że Autor zamieścił w niej ponad 200 różnego rodzaju wzorów i równań. W obszernym rozdziale 2, zatytułowanym „Przegląd literatury”, Autor najpierw przedstawia czytelnikowi pojęcie gęstości i omawia znane mu metody pomiaru tej wielkości, analogicznie postępuje w przypadku napięcia powierzchniowego. Ze względu na to, że niektóre z metod używanych do pomiaru gęstości, jak metoda maksymalnego ciśnienia w pęcherzyku gazowym czy metoda leżącej kropli, stosowane mogą być także do pomiaru napięcia powierzchniowego, trudno

uniknąć wrażenia powtarzania się pewnych myśli. Dalej omawia wpływ różnych parametrów na napięcie powierzchniowe, a także modelowanie napięcia powierzchniowego. Rozdział 2, zakończony jest podrozdziałem poświęconym omówieniu literatury dotyczącej równowag fazowych, w szczególności luki mieszalności w układzie Cu-Pb-Fe. Na końcu rozdziału 2, wskazane by było dodanie jeszcze jednego, krótkiego podrozdziału, przedstawiającego stan wiedzy (tj. dane literaturowe) na temat gęstości i napięcia powierzchniowego ciekłych stopów Cu-Pb-Fe, poprzedzający realizację pracy doktorskiej. W powiązaniu z tekstem poświęconym luce mieszalności pozwoliłoby to dodatkowo, niezależnie od uzasadnienia podanego w kolejnym rozdziale, wyjaśnić dlaczego przedmiotem badań są stopy o takim nie innym składzie.

Rozdział 3, zatytułowany „Metodyka badań” rozpoczyna się od przedstawienia celu pracy, jakim jest „określenie gęstości i napięcia powierzchniowego stopów z układu Cu-Pb-Fe o składzie zbliżonym do powstających w przemysłowym procesie odmiedziowania żużla zawieszinowego w piecu elektrycznym”, oraz zakresu pracy. Autor nie sformułował tezy pracy (hipotezy badawczej), i jest to moim zdaniem dobra decyzja. Biorąc pod uwagę cel i zakres pracy, Autorowi trudno by było sformułować oryginalną tezę, o której by można powiedzieć, że nie jest zbyt oczywista. Dalej Autor omawia preparatykę stopów do badań, aparaturę i metodykę wykonywania pomiarów gęstości metodą dylatometryczną. Wiele miejsca poświęca wykonanym badaniom wstępnym i właściwemu doborowi materiału na naczynia pomiarowe i cechowaniu (kalibracji) aparatury. Z tego rozdziału jasno wynika, jak dużo pracy i staranności włożył Autor w przygotowanie stanowiska badawczego do pomiarów gęstości. Na podstawie dobrze udokumentowanych prób z użyciem ciekłej miedzi Autor stwierdza, że zarówno naczynia pomiarowe wykonane z tlenku glinu jak i z azotku boru nie pozwalają na otrzymanie wiarygodnych wyników, w przeciwieństwie do naczyń wykonanych z grafitu. Dalej, szczegółowo omówione zostają aparatura i metodyka wykonywania pomiarów napięcia powierzchniowego metodą leżącej kropli. Ponieważ metoda ta oparta jest na analizie zarejestrowanego obrazu kropli, nacisk położony jest na właściwą kalibrację aparatury. Rozdział 3 zakończony jest podrozdziałem, w którym Autor weryfikuje poprawność zastosowanych metod poprzez porównanie wyników własnych dla czystego ołowiu i miedzi z danymi literaturowymi wybranych autorów (rys. 68-71). Nie wiadomo, jakimi kryteriami kierował się autor wybierając dane do porównania, ponadto nie komentuje szerzej zawartości rys. 68-71 w tekście. Jedynie w przypadku napięcia powierzchniowego czystej miedzi Autor uwzględnia w porównaniu tzw. dane rekomendowane (referencyjne) zaczerpnięte z pracy Keene [12]. W literaturze dostępne są także opracowania zawierające rekomendowane gęstości miedzi i ołowiu, Autorowi znane są tego rodzaju prace, bo gęstość i napięcie powierzchniowe ciekłego żelaza (równania 176 i 231) potrzebne do modelowania, zaczerpnął z pracy Assael i wsp.[88].

Rozdziały 4 i 5 zawierają wyniki pomiarów odpowiednio gęstości i napięcia powierzchniowego oraz obliczeń modelowych tych wielkości. Wyniki badań własnych Autor

przedstawia w formie tabel i na rysunkach, w osobnych tabelach przedstawione są równania prezentujące zależność tych wielkości od temperatury i stężenia żelaza. W podrozdziale 4.2 Autor przedstawia model, którego jest współautorem, do obliczania gęstości stopów trójskładnikowych. Model ten wymaga danych gęstości dla czystych składników i znajomości nadmiarowej objętości molowej stopów dwuskładnikowych. W tym miejscu można się zastanawiać, czy wyznaczenie nadmiarowej objętości molowej stopów Cu-Fe w oparciu o wyniki własne ograniczone do jednego stopu o stężeniu 0,1 ułamka molowego Fe było właściwe. Niemniej, obliczone z modelu gęstości trójskładnikowych stopów Cu-Fe-Pb bardzo dobrze zgadzają się z gęstościami wyznaczonymi doświadczalnie. Dużą zaletą pracy jest zawartość podrozdziału 4.3, w którym Autor analizuje możliwe źródła błędów w pomiarach gęstości metodą dylatometryczną tj. niedokładność wykonania naczynia pomiarowego, niepełne wypełnienie naczynia pomiarowego przez badany stop, oraz ubytek masy stopu wskutek odparowania. Podrozdział ten świadczy nie tylko o dużej staranności, z jaką Autor przygotował i wykonał badania, ale i o tym, że dobrze je przemyślał. Przedstawione w rozdziale 5 wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego Autor porównuje z wynikami obliczeń modelowych, przy czym do dwuskładnikowych stopów Cu-Pb stosuje powszechnie używany model Butlera [52], a do trójskładnikowych stopów Cu-Fe-Pb model opracowany przez Kucharskiego [84].

Rozdział 6 zatytułowany „Dyskusja wyników”, w dużej mierze koncentruje się na porównaniu wyników własnych z danymi opublikowanymi przez innych autorów, oraz na omówieniu przyczyn obserwowanego wzrostu napięcia powierzchniowego stopów ze wzrostem temperatury, do czego Autor wykorzystuje wyniki własnych obliczeń modelowych. Należy podkreślić, że pewne elementy dyskusji znajdują się już w podrozdziałach dotyczących modelowania. Ponadto, podrozdział 4.3 poświęcony źródłom błędów w pomiarach gęstości istotnie wzbogaca ten aspekt pracy. Rozdział 7 zatytułowany „Wnioski” to w istocie podsumowane w punktach zawartości rozdziału 6.

W trakcie lektury pracy nasuwają się uwagi, o odniesienie się, do których proszę w trakcie obrony pracy:

1. Dlaczego do pomiaru gęstości ciekłych stopów zastosowana została metoda dylatometryczna? W pracy nie zostało to jasno wyartykułowane. Autor mógł przecież wyznaczyć gęstość stopów z tych samych obrazów leżącej kropli, które posłużyły do wyznaczenia napięcia powierzchniowego.
2. Autor wytworzył stop Cu-Fe o zawartości 0,1 ułamka molowego Fe i zmierzył jego gęstość w stanie ciekłym. Dlaczego w pracy nie znalazły się wyniki pomiaru napięcia powierzchniowego tego stopu?
3. W podrozdziale 3.3.3 Autor stwierdza, że pojemniki wykonane z Al_2O_3 nie mogły być stosowane do pomiarów gęstości dlatego, że przeprowadzone próby z użyciem czystej miedzi dały zaburzone wyniki, co Autor powiązał z możliwą reakcją ciekłej miedzi z Al_2O_3 . Dlaczego zatem, zgodnie z tym co podano w rozdziale 3.4.1, do badań napięcia powierzchniowego wykorzystano podłoża wykonane z Al_2O_3 a nie z innego materiału np. grafitu?

4. Przytoczone w rozdziale 2.4, za Onderką i wsp. [68] projekcja likwidusu i izoplety w układzie Cu-Pb-Fe sugerują, że zakres temperatur, w którym Autor wykonał pomiary częściowo pokrywa się z obszarem współistnienia dwóch faz (cieczy bogatej w miedź L_2 i bogatej w żelazo fazy stałej fcc_1). Dlaczego Autor wykonał pomiary w takim zakresie temperatur a nie w wyższych temperaturach?
5. W podrozdziale 3.4.1 Autor podaje, że celem ograniczenia parowania ołowiu z próbki w trakcie pomiaru napięcia powierzchniowego, w zamkniętym pojemniku na próbkę (rys. 60) umieszczona była dodatkowa porcja stopu o identycznym składzie. Autor nie wyjaśnia, w jaki sposób ta dodatkowa porcja stopu miała wpłynąć na ograniczenie parowania z próbki, do tego z rysunku pojemnika nie wynika, że przestrzeń, w której znajduje się badana próbka i przestrzeń z dodatkową porcją stopu są ze sobą połączone.
6. We wnioskach Autor stwierdza, że dobra zgodność obliczonego z modelu napięcia powierzchniowego stopów Cu-Pb-Fe z danymi doświadczalnymi pogarsza się ze zmniejszeniem się zawartości miedzi w stopie. Patrząc na rysunki 97-99 można zauważyć, że dla poszczególnych serii stopów o stałej zawartości miedzi (odpowiednio 0,9; 0,8; 0,7 ułamka molowego) ze wzrostem zawartości żelaza od 0 do 0,1 ułamka molowego zwiększa się różnica pomiędzy modelem a eksperymentem. Co, zdaniem Autora, może być tego powodem?

Ponadto, dostrzeżone w pracy usterki o charakterze edycyjnym, nie wpływają na ocenę pracy i uważam je za niewymagające wyjaśnienia:

- Strona 53, zamiast „komputerowe techniki wspomaganie” powinno być „komputerowe techniki analizy”;
- W podpisie do rysunku 82 brakuje odnośnika do literatury,
- W tabeli 30, równaniach 222 i 223 i na większości rysunków z wynikami, jako symbol dziesiętny użyta została kropka a powinien być przecinek.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana praca doktorska stanowi nowe opracowanie o gęstości i napięciu powierzchniowym ciekłych stopów Cu-Pb-Fe, została starannie wykonana i napisana, przy dużym nakładzie pracy. Przedstawione w recenzji uwagi nie umniejszają mojej pozytywnej oceny pracy doktorskiej mgra inż. Tomasza Saka. W mojej ocenie, recenzowana praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez stosowne ustawę o stopniach i tytule naukowym z 14 marca 2013 r. i wnoszę o dopuszczenie mgra inż. Tomasza Saka do jej publicznej obrony przed Radą Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej.

P. Fine