

## AUTOREFERAT

### **1. Imię i nazwisko**

Jolanta Romanowska

### **2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe**

Uzyskany tytuł: magister inżynier technolog materiałów – 11 wrzesień 1986  
Akademia Górniczo - Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Temat pracy magisterskiej: „Polarograficzne badania nioksymowych kompleksów miedzi, niklu i kobaltu”  
Promotor: prof. dr hab. Andrzej Bobrowski

Uzyskany tytuł: magister filologii angielskiej – 2 czerwiec 2006  
Uniwersytet Rzeszowski, Wydział Filologiczny  
Temat pracy magisterskiej: „Methods of forming technical vocabulary and its productivity”  
Promotor: prof. dr hab. Pavol Stekauer

Uzyskany stopień: doktor nauk technicznych w dziedzinie metalurgia-termodynamika stopów metali nieżelaznych - 21 luty 1995  
Akademia Górniczo - Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych  
Temat pracy doktorskiej: „Wpływ lantanowców na aktywność ołowiu w ciekłych rozcieńczonych roztworach Cu-Pb-La(Ce)”  
Promotor: dr hab. inż. Tadeusz Pomianek, prof. Politechniki Rzeszowskiej  
Recenzenci: prof. dr hab. inż. Maksymilian Sukiennik  
prof.dr hab. inż. Krzysztof Fitzner

### **3. Przebieg pracy zawodowej**

1 październik 1986 - 30 wrzesień 1991, zatrudnienie na stanowisku asystenta w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Rzeszowie w Katedrze Wychowania Technicznego

1 październik 1991 – 30 wrzesień 1995, zatrudnienie na stanowisku asystenta w Politechnice Rzeszowskiej w Katedrze Materiałoznawstwa

od 1 październik 1995, zatrudnienie na stanowisku adiunkta w Politechnice Rzeszowskiej w Katedrze Materiałoznawstwa

#### **4. Osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego**

Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (DZ. U. Nr 65, poz 565 z póź. zm.) - stanowiące podstawę ubiegania się o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego – wskazuję wyniki badań opublikowane w cyklu publikacji dotyczących zagadnienia:

#### **“Właściwości termodynamiczne stopów wieloskładnikowych – eksperyment i modelowanie”**

1. **J. Romanowska:** Experimental study on thermodynamics of Cu-Sb-Sn liquid alloys. *CALPHAD*, **33** (2009), 723-725
2. **J. Romanowska:** Experimental study on thermodynamics of the Bi-Cu-Sn system. . *Archives of Metallurgy and Materials*, **56** (2011), 87-91
3. **J. Romanowska**, L. Bencze, A. Popowicz: Thermodynamic properties of liquid Cu-Sb-Sn alloys by equilibrium saturation and Knudsen effusion mass spectrometric methods. *Archives of Materials Science and Engineering*, **39** (2009), 69-74
4. G.P. Vassilev, G. Wnuk, **J. Romanowska:** Bismuth activity measurements and thermodynamic re-optimization of the Ni-Bi system. *International Journal of Materials Research*, **6** (2007), 468-475
5. N. Milcheva, **J. Romanowska**, G. Vassilev: Sn-Ni-Bi liquid phase thermodynamic properties. *Central European Journal of Chemistry*, **9** (2011), 149-156
6. **J. Romanowska**, G. Wnuk, T. Pomianek: An experimental study on thermodynamics of the Cu-Fe-As and Cu-Fe-As-RE liquid solutions. *Archives of Metallurgy and Materials*, **46** (2001), 255-259
7. **J. Romanowska**, B. Onderka, G.Wnuk, J. Wypartowicz.: Experimental determination of phase equilibria in the systems As-Ti, As-Zr, As-Cu-Ti and As-Cu-Zr. *Archives of Metallurgy and Materials*, **51** (2006), 587-592
8. **J. Romanowska:** Numerical approach to predicting thermodynamic properties of ternary alloys. *Inżynieria Materiałowa*, **32** (2011), 929-932
9. **J. Romanowska:** Numerical prediction of thermodynamic properties of ternary alloys. *Wulfenia Journal*, **20** (2013), 2-14

Do grupy skutecznych narzędzi stosowanych w inżynierii materiałowej do projektowania nowych materiałów zaliczana jest termodynamika obliczeniowa. Umożliwia tworzenie zbioru danych termodynamicznych charakteryzujących składniki fazowe stopów lub związków wieloskładnikowych. Dane termodynamiczne są podstawą do prowadzenia symulacji numerycznych umożliwiających opracowanie składu chemicznego i fazowego stopu o oczekiwanych właściwościach lub dobór stopu o określonej temperaturze topnienia. Prowadzone obliczenia mają na celu dopasowywanie wartości parametrów przyjętego modelu do wartości charakteryzujących każdą fazę. Jednocześnie uwzględnia się wyznaczone doświadczalnie właściwości termodynamiczne badanego stopu lub poszczególnych faz – jego składników fazowych. Znaczenie praktyczne ma więc możliwość wyznaczenia wartości funkcji termodynamicznych stopów wieloskładnikowych na podstawie wartości funkcji termodynamicznych stopów dwuskładnikowych tworzących badany stop, a także opracowanie wykresu równowagi fazowej na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych tylko dla wąskiego zakresu wartości temperatury i stężenia jego składników. Procedura ta ogranicza liczbę badań doświadczalnych koniecznych do wykonania. Jednocześnie zmniejsza czas i koszty prowadzonych badań. Stąd wiarygodność danych eksperymentalnych stosowanych do opracowania wykresów równowagi fazowej ma znaczenie kluczowe. Szczególnie istotne jest dokładne wyznaczenie cząstkowych i całkowitych wartości funkcji termodynamicznych: entalpii, entropii, potencjału termodynamicznego i ciepła właściwego. Dotychczas ustalono, że podstawą do uzyskania spójnego zestawu właściwości termodynamicznych jest określenie: entalpii - metodą kalorymetryczną, ciepła właściwego - metodą kalorymetrii adiabatycznej i nadmiarowego potencjału termodynamicznego - metodą elektrochemiczną lub pomiaru prężności par.

W ramach przeprowadzonych badań własnych wyznaczono aktywność lotnego składnika (arsenu, bizmutu i antymonu) porównawczą metodą równowagowego nasycania [1-7]. Nasycano fazą gazową (parami lotnego składnika) stopy badane i wzorcowe, znajdujące się we wspólnej zamkniętej przestrzeni tygla - do osiągnięcia stanu równowagi. Aktywność lotnego składnika w stanie równowagi, zgodnie z prawem Raoult'a, we wszystkich roztworach jest taka sama. Znając wartości aktywności składnika lotnego w roztworze wzorcowym oraz równowagowy skład roztworu wzorcowego i badanego wyznaczono współczynnik aktywności składnika lotnego w stopie badanym:

$$a_{wz} = a_{bad} \quad (1)$$

$$\gamma_{bad} = X_{wz} * \gamma_{wz} / X_{bad} \quad (2)$$

gdzie:  $x_{wz}$  i  $x_{bad}$  – stężenie lotnego składnika w stopie wzorcowym i badanym wyrażone w ułamkach molowych,  $\gamma_{wz}$  i  $\gamma_{bad}$  współczynniki aktywności lotnego składnika w stopie wzorcowym i badanym.

Wyznaczenie aktywności składnika lotnego tą metodą (antymonu [1, 3] oraz bizmutu [2, 4, 5] w stopach wieloskładnikowych było podstawą do opracowania wykresów równowagi fazowej stopów Cu-Sb-Sn, Bi-Cu-Sn, Ni-Bi i Sn-Ni-Bi. Stanowią one nowe materiały do wytwarzania stopów lutowniczych, nie zawierających składników toksycznych (np. ołowiu). Stopy stosowane na lutowia cechuje duża zawartość metali o niskiej temperaturze topnienia, przede wszystkim cyny oraz cynku, bizmutu i antymonu. Natomiast nikiel i miedź zwykle stanowią podłoże, na które oddziałuje lutowie.

Materiały lutownicze powinny cechować się niską temperaturą topnienia, dobrze zwilżać materiał podłoża i tworzyć z nim silne połączenie. Wykresy równowagi fazowej umożliwiają wskazanie składu chemicznego stopu o optymalnej temperaturze topnienia oraz jego składniki fazowe w mikrostrukturze. Temperatura topnienia obecnie stosowanego stopu Sb-Sn o zawartości Sb 5% mas. wynosi 234<sup>0</sup>C. Stop ten jest dobrym substytutem wcześniej stosowanego stopu Sn-Pb o zawartości Pb 40% mas. Uzyskana wartość temperatury topnienia jest za niska do wykonania niektórych, odpornych na wysoką temperaturę podzespołów elektronicznych. Stąd w kolejnym etapie badań rozpoczęto poszukiwanie metali, które podwyższą temperaturę topnienia lutowia. Przyjęto hipotezę, że najlepszym rozwiązaniem jest opracowanie rodziny stopów cechujących się różną wartością temperatury topnienia. Umożliwi to dobór odpowiedniego lutowia do każdego etapu produkcji podzespołów elektronicznych. Opracowano więc charakterystykę termodynamiczną ciekłych stopów Cu-Sb-Sn oraz Bi-Cu-Sn [prace 1 i 2]. Ustalono zestaw wartości parametrów stosowanych w metodzie Redlicha – Kistera, opisu nadmiarowego potencjału termodynamicznego. Obliczenia wykonano przy użyciu programu MATEMATICA i EXCELL. Podstawą w prowadzonych obliczeniach były ustalone doświadczalnie wartości współczynnika aktywności składnika lotnego (antymonu lub bizmutu). Określono poziom wiarygodności stosowanej metody poprzez porównanie wyników badań uzyskanych metodą równowagowego nasycania i uważaną za najdokładniejszą metodą efuzyjną Knudseną ze spektroskopową analizą składu fazy gazowej (KEMS). Wartości współczynnika aktywności antymonu wyznaczone metodą równowagowego nasycania są zgodne z wartościami uzyskanymi podczas pomiarów metodą KEMS ( $a_{ES}/a_{KEMS}$ ) = 1,04 [praca 3]. Opracowano wykresy równowagi fazowej stopów Ni-Bi [praca 4] oraz Sn-Ni-Bi [praca 5] na podstawie doświadczalnych wartości współczynnika aktywności bizmutu i dostępnych danych

literaturowych. Stwierdzono dodatnie odstępstwa od prawa Raoult'a oraz występowanie obszaru niemieszalności w fazie ciekłej w stopie Sn-Ni-Bi. Przedstawione badania [prace 1-5] zostały wykonane w ramach międzynarodowego programu 19 krajów COST MP0602 „Advanced Solder Materials for High Temperature Application (HISOLD)”; projekty „Design, process and control in a multiscale domain of Cu-Ni-X-Y (X, Y = Sn, Bi, Zn, Ti) based alloys” oraz “Sb-Sn-X alloy systems for high temperature soldering applications” dotyczących poszukiwania materiałów na lutowia wysokotemperaturowe i obejmujących badania właściwości termodynamicznych oraz fizycznych i chemicznych stopów zawierających cynę, cynk, antymon, bizmut, miedź, nikiel, aluminium, srebro, złoto. W analizie termodynamicznej rzetelne prowadzenie eksperymentu jest często trudne a niekiedy wręcz niemożliwe. Przeszkodą jest wysoka temperatura i duża prężność par badanych składników lub ich toksyczność. Zastosowanie metody równowagowego próżniowego nasycania umożliwia pokonanie tych trudności. Ponadto wysoka prężność par nie jest w tej metodzie wadą lecz zaletą. Wyznaczenie aktywności lotnych, agresywnych pierwiastków, np. arsenu jest możliwe tylko metodą równowagowego nasycania.

W metalurgii miedzi proces odmiedziowania żużla zawieszinowego prowadzi się w piecu elektrycznym. Arsen, zawarty w rudzie miedzi, tworzy związki z metalami znajdującymi się w ciekłym stopie Cu-Pb-Fe-As. Przyjęto więc hipotezę, że wprowadzenie do ciekłego stopu metali ziem rzadkich umożliwi usunięcie arsenu. Tworzenie się silnych związków arsenu i metali ziem rzadkich, tytanu i cyrkonu, potwierdza duża wartość entalpii ich tworzenia np. dla CeAs (-144 kJ/mol) lub LaAs (-153 kJ/mol). Dla porównania tworzące się fazy międzymetaliczne miedzi z cerem od  $\text{Cu}_6\text{Ce}$  do  $\text{CuCe}$  mają wartości entalpii tworzenia od -20 do -40 kJ/mol. Natomiast fazy międzymetaliczne miedzi z lantanem o składach od  $\text{Cu}_6\text{La}$  do  $\text{CuLa}$  charakteryzują się wartością entalpii tworzenia od -11 do -13 kJ/mol.

Fazy międzymetaliczne ołowiu z lantanowcami mają większe wartości entalpii tworzenia w porównaniu z fazami miedzi i wynoszą dla faz ołowiu z lantanem o składzie od  $\text{LaPb}_3$  do  $\text{La}_5\text{Pb}_3$  od -50 do -65 kJ/mol, dla faz ołowiu z cerem o składzie od  $\text{CePb}_3$  do  $\text{Ce}_2\text{Pb}$  od -40 do -60 kJ/mol. Przyjęto także, że tytan i cyrkon powinny tworzyć silne związki międzymetaliczne z arsenem. Cechują się również dużymi wartościami entalpii tworzenia np.:  $\text{TiAs}$  (-122 kJ/mol),  $\text{TiAs}_2$  (-86,5 kJ/mol) i  $\text{Ti}_4\text{As}$  (-61 kJ/mol). Podstawą do oceny możliwości tworzenia się związków arsenu z innymi metalami jest analiza termodynamiczna. Obejmuje ona charakterystykę powstających faz oraz warunki równowagi między tymi fazami. Znajomość układów równowagi faz z zawartością arsenu jest ciągle niedostateczna.

Spowodowane jest to przede wszystkim dużymi trudnościami w prowadzeniu eksperymentów. Arsen jest pierwiastkiem toksycznym o dużej prężności par i prace doświadczalne muszą być prowadzone w szczelnych układach pomiarowych. Metoda równowagowego próżniowego nasycania spełnia ten warunek.

Analizę termodynamiczną ciekłego roztworu Cu-Pb-Fe-As obejmującą charakterystykę wszystkich roztworów dwu- i trójskładnikowych oraz ustalenie obszaru rozwarstwienia w fazie ciekłej układu równowagi fazowej Cu-Pb-Fe-As wykonano w znacznej mierze w oparciu o własne dane doświadczalne [praca 6]. Określona wartość parametru oddziaływania  $\varepsilon_{As}^{ce} = -25,36$  świadczy o silnej tendencji do tworzenia związków międzymetalicznych arsenu z cerem. Badania mikrostruktury i składu fazowego stopu o zawartości arsenu 1-2% mas. i Mishmetal 2,6-4% mas. oraz mikroanaliza chemiczna (EDS) potwierdziły występowanie wydzielen o zawartości arsenu 35-45% mas. i Mishmetal 30-40% mas. oraz wydzielen o dużej zawartości ołowiu (95% mas.).

Analiza uzyskanych wyników badań pozwoliła przeprowadzić ocenę możliwości usuwania arsenu z miedzi przez tworzenie związków międzymetalicznych z cyrkonem i tytanem [praca 7]. Wyniki mikroanalizy chemicznej (EDS) stopów Cu-As-Ti i Cu-As-Zr potwierdziły obecność w ich osnowie wydzielen złożonych z arsenu i tytanu o rozmiarach od kilku do kilkunastu  $\mu\text{m}$ . Są rozmieszczone w całej objętości stopu (dla Cu-As-Ti) lub tylko w warstwie wierzchniej (Cu-As-Zr). Wyznaczony doświadczalnie skład chemiczny fazy ciekłej pozostającej w równowadze z fazą stałą był podstawą do opracowania wykresów równowagi fazowej stopów As-Ti, As-Zr, As-Cu-Ti i As-Zr-Ti.

Opracowanie wykresu równowagi fazowej wymaga znajomości wartości funkcji termodynamicznych w całym zakresie stężenia ich składników. Jest to zadanie trudne, a w przypadku stopów wieloskładnikowych wymaga przeprowadzenia dużej liczby czasochłonnych eksperymentów. Stąd niezbędne jest wprowadzenie alternatywnych metod budowania wykresów równowagi fazowej. Stosuje się różne modele i rozwiązania. Podstawą opracowania modeli stosowanych do wyznaczania właściwości stopów trójskładnikowych na podstawie właściwości stopów dwuskładnikowych tworzących badany stop jest sumowanie wartości nadmiarowych funkcji termodynamicznych. Opracowano więc równania opisujące nadmiarowy potencjał termodynamiczny stopu trójskładnikowego dla różnych modeli geometrycznych (rys. 1). Podstawą doboru składu chemicznego stopów dwuskładnikowych uwzględnianych przy obliczaniu wartości funkcji termodynamicznych stopów trójskładnikowych są zależności geometryczne w trójkącie składów chemicznych Gibbsa. Modele zaproponowane przez Kohlera, Colineta, Muggianu, Jacoba, Chou, Malakowa

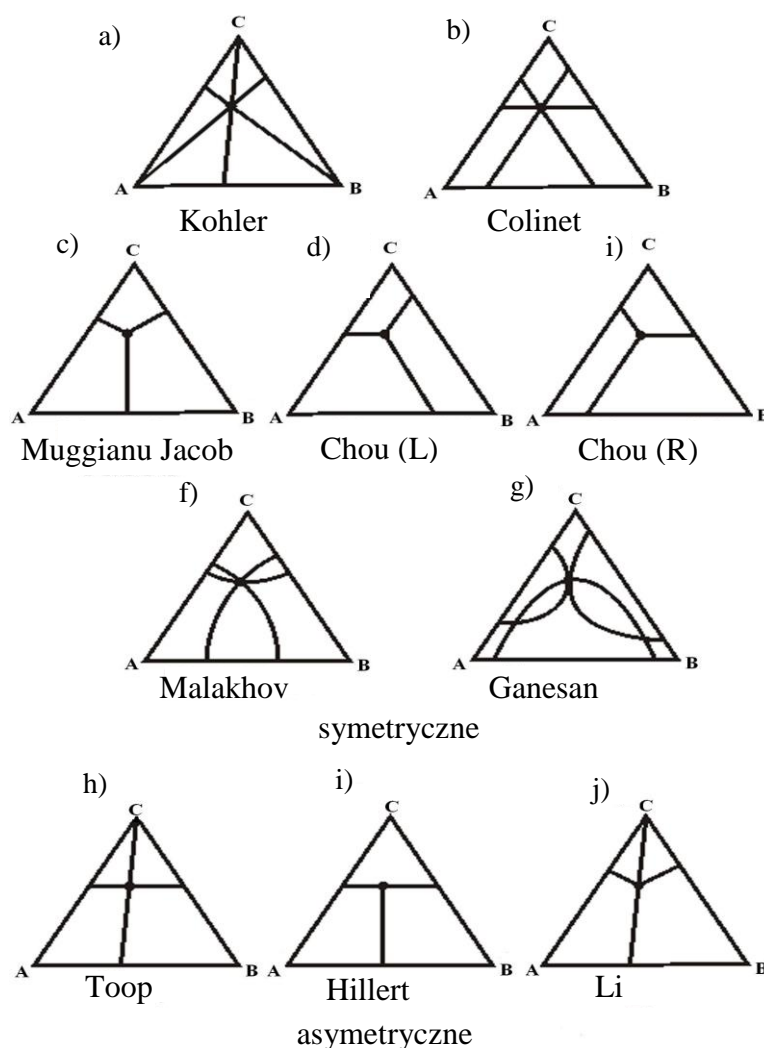
i Ganesana należą do grupy modeli symetrycznych, natomiast modele zaproponowane przez Toopa, Hillerta i Li są asymetrycznymi. Najczęściej stosuje się modele Kohlera, Colineta, Muggianu i Jacoba. Pozostałe modele są kombinacją lub modyfikacją tych modeli. Nadmiarowy potencjał termodynamiczny stopów trójskładnikowych  $G^{ex}$  jest sumą iloczynów nadmiarowych potencjałów termodynamicznych stopów dwuskładnikowych i współczynników  $\omega$  zgodnie z zależnością:

$$G^{ex} = \omega_{ij} \cdot G^{ex}_{ij} + \omega_{ik} \cdot G^{ex}_{ik} + \omega_{jk} \cdot G^{ex}_{jk} \quad (3)$$

Współczynnik  $\omega_{ij}$  jest opisany równaniem :

$$\omega_{ij} = N_i N_j / x_{i(j)} x_{j(i)} \quad (4)$$

gdzie  $N_{i(j)}$  – steżenie składników w stopie trójskładnikowym,  $x_{i(j)}$  - steżenie składników w stopach dwuskładnikowych wyrażone w ułamkach molowych.



Rys. 1. Modele geometryczne: a÷g)- symetryczne, h÷j) – asymetryczne.

Dotychczas opracowano wiele programów komputerowych umożliwiających tworzenie wykresów równowagi fazowej stopów wieloskładnikowych, uwzględniających cechy charakterystyczne stopów dwuskładnikowych (program Lukasa, ThermoCalk, ChemSage, FACT i MTDA). Obecnie szeroko stosowana jest metoda CALPHAD (ang. Calculation of Phase Diagrams), zgodnie z którą właściwości termodynamiczne stopu wieloskładnikowego są sumą właściwości termodynamicznych poszczególnych faz. Wykres równowagi fazowej można więc wyznaczyć na podstawie właściwości termodynamicznych wszystkich faz tworzących badany stop. Właściwości termodynamiczne każdej fazy opisują modele matematyczne. Dobór parametrów modeli uwzględnia prawidłowy opis danych doświadczalnych.

Metoda CALPHAD umożliwia również konstruowanie wykresów równowagi fazowej nie tylko dla roztworów, dla których wykonywano badania doświadczalne, ale także dla całego zakresu stężenia składników. Zaletą tej metody jest, że uwzględnia zarówno wyniki badań doświadczalnych jak i obliczeń dla przyjętych modeli teoretycznych. Wiarygodność wyników tej metody zależy od liczby oraz prawidłowości prowadzenia pomiarów doświadczalnych. Wartość entalpii swobodnej stopu wieloskładnikowego wyznaczana jest na podstawie wartości potencjału termodynamicznego: składników, roztworów dwuskładnikowych, trójskładnikowych i faz międzymetalicznych.

Połączenie opisu termodynamicznego roztworów dwu- i trójskładnikowych umożliwia prognozowanie równowagi fazowej roztworów o większej liczbie składników. Stopień niedokładności prognozowania minimalizuje się poprzez wprowadzenie współczynników dodatkowych. Przyjęto założenie, że dodatkowe współczynniki nie wpływają na wyznaczone wcześniej właściwości termodynamiczne i wykresy równowagi stopów dwu- i trójskładnikowych. Podstawową metodą matematyczną stosowaną do ustalenia równowag fazowej jest określenie minimum wartości funkcji  $G$  dla określonych wartości temperatury, ciśnienia i składu chemicznego. Potencjał termodynamiczny danej fazy jest sumą wielu składowych:

$$G = G^{\text{ref}} + G^{\text{id}} + G^{\text{ex}} \quad (5)$$

gdzie  $G^{\text{ref}}$  jest sumą iloczynów potencjałów termodynamicznych poszczególnych składników stopu ( $G_i$ ) i ich stężenia  $x_i$  zgodnie z równaniem :



$$G^{\text{ref}} = \sum x_i G_i \quad (6)$$

Potencjał termodynamiczny tworzenia roztworu idealnego  $G^{\text{id}}$  opisuje zależność:

$$G^{\text{id}} = RT \sum x_i \ln(x_i) \quad (7)$$

Nadmiarowy potencjał termodynamiczny  $G^{\text{ex}}$  jest różnicą potencjału termodynamicznego badanego roztworu rzeczywistego i roztworu doskonałego. Wartość tej funkcji jest opisana zależnością zaproponowaną przez Redlicha i Kistera i zmodyfikowaną przez Muggianu:

$$G^{\text{ex}} = \sum_{i \neq j}^n x_i x_j \sum_{z=0}^m {}^z L_{ij} (x_i - x_j)^z + \sum_{i \neq j \neq k}^n x_i x_j x_k L_{ijk} \quad z = 0, 1, \dots, m. \quad (8)$$

gdzie:  ${}^z L_{ij}$   $L_{ijk}$  - parametry stopów dwu- i trójskładnikowych zależne od temperatury, wyznaczone na podstawie ustalonych doświadczalnie danych termodynamicznych i wykresów równowagi fazowej zgodnie z równaniem:

$$L_{ijk} = x_i {}^0 L_{x_{ijk}} + x_j {}^1 L_{ijk} + x_k {}^2 L_{ijk}, \quad (9)$$

Wykresy równowagi fazowej stopów dwuskładnikowych są dokładnie opracowane i wartości parametrów  $L_{ij}$  są znane. Natomiast dla wielu stopów trójskładnikowych brak jest danych, również parametry  $L_{ijk}$  nie są wyznaczone.

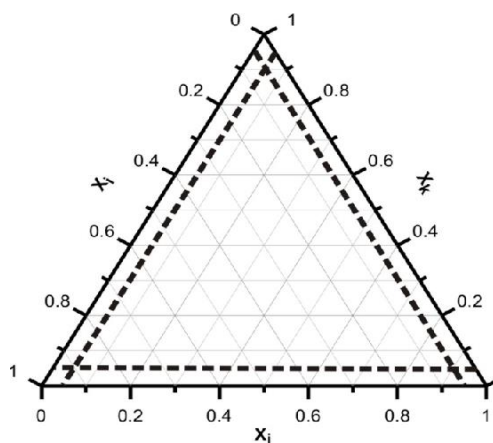
Opracowano nową metodę obliczania wartości potencjału termodynamicznego stopów trójskładnikowych, dla znanych wartości potencjału termodynamicznego stopów dwuskładnikowych, tworzących badany stop trójskładnikowy [prace 8 i 9]. Przyjęto oryginalne podejście do wyznaczania wartości  $G^{\text{ex}}$  stopów trójskładnikowych. Sformułowano hipotezę, że rozważane zagadnienie jest zbliżone do wyznaczania wartości funkcji wewnątrz pewnego obszaru (trójkąta składów chemicznych Gibbosa), dla ustalonych warunków brzegowych (wartości nadmiarowego potencjału termodynamicznego  $G^{\text{ex}}$  na bokach trójkąta, czyli dla stopów dwuskładnikowych tworzących badany stop trójskładnikowy). Jest to modyfikacja matematycznej metody szukania wartości funkcji na zewnątrz danego obszaru, dla znanych wartości funkcji wewnątrz tego obszaru. Dla znanych wartości wszystkich warunków brzegowych, czyli wartości nadmiarowego potencjału termodynamicznego  $G^{\text{ex}}$  na bokach trójkąta składów Gibbosa (rys. 2) oblicza się wartości funkcji wewnątrz trójkąta. Do obliczeń zastosowano program Excel i Solver.

Dane literaturowe były podstawą do obliczenia wartości potencjału termodynamicznego  $G^{ex}$  na bokach trójkąta (dla stopów dwuskładnikowych). Przyjęto jednocześnie stężenie trzeciego składnika  $c=0$ . Wartości parametrów równania Redlicha-Kistera  $L_{ijk}$  określono przyjmując założenie, że wartości  $G^{ex}$  na bokach trójkąta i dla małego stężenia trzeciego składnika (0,02, 0,05 i 0,1) są takie same. Przyjęto również, że wartości  $G^{ex}$  dla każdego punktu trójkąta składów Gibbsa (rys.2, linia ciągła) i dla odpowiadającego mu punktowi wewnątrz trójkąta, dla rzutu tego punktu na bok trójkąta (rys.2, linia przerywana) są takie same.

$$G_{ij}^{ex} = G_{ijk}^{ex} \text{ dla } x_k = 0,02, 0,05, 0,1 \quad (10)$$

$$G_{ik}^{ex} = G_{ijk}^{ex} \text{ dla } x_j = 0,02, 0,05, 0,1 \quad (11)$$

$$G_{jk}^{ex} = G_{ijk}^{ex} \text{ dla } x_i = 0,02, 0,05, 0,1 \quad (12)$$



Rys. 2. Trójkąt składów Gibbsa i schemat metody wyznaczenia  $G_{ijk}^{ex}$

Opracowana w badaniach własnych metoda jest prosta w porównaniu do metody CALPHAD. Dla wielu stopów (Bi-Cu-Ni, Cu-Sn-Zn, Ag-Au-Bi, In-Sn-Zn, Cu-Fe-Sn) uzyskano wyniki zbliżone do metody CALPHAD. Dodatkowo, w odróżnieniu od pozostałych modeli geometrycznych (rys.1), wszystkie wartości stężenia są uwzględniane w obliczeniach, a nie tylko niektóre.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na opracowanie charakterystyki termodynamicznej oraz wykresów równowagi fazowej stopów na nowe, bezołowiowe materiały lutownicze a także na przeprowadzenie analizy termodynamicznej procesu usuwania arsenu z miedzi.

Zaproponowany sposób modelowania właściwości termodynamicznych stopów trójskładnikowych stosowany jest do symulacji procesu dyfuzji niklu, aluminium, hafnu i cyrkonu w modyfikowanych warstwach aluminiowych.

## 5. Informacje o działalności naukowo-badawczej

### 5.1. Działalność naukowo-badawcza prowadzona przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych

W roku 1986 ukończyłam studia na kierunku Inżynieria Materiałowa na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i podjęłam prace na stanowisku asystenta w Katedrze Wychowania Technicznego w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Rzeszowie. Moje zainteresowania naukowe dotyczyły stopów metali w stanie ciekłym i obejmowały wyznaczanie właściwości termodynamicznych stopów miedzi, cyny i srebra. Celem tych badań było między innymi wyznaczanie aktywności ołowiu w badanych stopach oraz wskazanie metali, zwiększających rozpuszczalność ołowiu w miedzi lub tworzących związki międzymetaliczne z ołowiem. Miedź i ołów tworzy związki międzymetaliczne z tymi samymi metalami. Określenie stopnia powinowactwa metalu do ołowiu bądź miedzi prowadzono metodą termodynamiczną. Metal najsilniej obniżający aktywność ołowiu w stopach miedzi będzie w pierwszej kolejności tworzył związki międzymetaliczne z ołowiem. Analiza wyników prowadzonych badań wykazała, że lantanowce bardzo silnie obniżają aktywność ołowiu w miedzi. Wyznaczone na podstawie prowadzonych badań wartości parametru oddziaływania ceru i lantanu na aktywność ołowiu w stopach miedzi wynoszą:  $\varepsilon_{Pb}^{Ce} = -45,4$  i  $\varepsilon_{Pb}^{La} = -62,4$ .

Badania prowadzono metodą równowagowego nasycania. Roztworem wzorcowym był ciekły stop Cu-Pb. Aktywność ołowiu w stopie Cu-Pb wyznaczono na podstawie badań własnych. Badania mikroskopowe i analizę składu fazowego stopów Cu-Pb-La (Ce) w stanie stałym prowadzono metodą SEM/EDS. Wykazano, że miedź występuje w mikrostrukturze tych stopów jako oddzielny składnik fazowy. Pozostałe pierwiastki (ołów i cer lub lantan) tworzą fazy międzymetaliczne o różnym składzie chemicznym. Analiza morfologii składników fazowych potwierdziła wyniki badań termodynamicznych.

Efekty prowadzonych badań zostały przedstawiono w rozprawie doktorskiej pt. „Wpływ lantanowców na aktywność ołowiu w ciekłych rozcieńczonych roztworach Cu-Pb-La(Ce)” oraz w 5 publikacjach i zaprezentowane na 2 konferencjach o zasięgu krajowym: Nowoczesne Technologie Próżniowe - 1992 i Stopy Miedzi - 1994.

## 5.2. Działalność naukowo- badawcza prowadzona po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych

Tematyka prowadzonej pracy naukowo – badawczej po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych skoncentrowana została wokół zagadnień wyznaczania właściwości termodynamicznych stopów wieloskładnikowych. Podejmowane problemy badawcze związane były z ustaleniem podstaw termodynamicznych usuwania arsenu w zawiesinowym procesie produkcji miedzi oraz analizy termodynamicznej i kinetycznej procesu usuwania arsenu z ciekłych stopów miedzi w postaci związków międzymetalicznych. W prowadzonych badaniach jako podstawową stosowano metodę równowagowego nasycania. Wyznaczono aktywność arsenu w stopach Cu-As, Fe-As, Cu-Fe-As, Cu-Fe-As-Re, As-Ti i As-Zr. Wyniki tych badań przyczyniły się do opracowania charakterystyki termodynamicznej ciekłego stopu Cu-Pb-Fe-As, oraz wszystkich jego składowych roztworów dwu- i trójskładnikowych, także stopów Cu-As-Ti i Cu-As-Zr. Charakterystyka ta wyraża się zbiorem parametrów równania zaproponowanego przez Redlicha i zmodyfikowanego przez Kistera opisującego nadmiarowy potencjał termodynamiczny tworzenia się roztworu. Przeprowadzono analizę możliwości uzyskania w ciekłym stopie faz wzbogaconych w arsen poprzez wprowadzenie małej zawartości Mischmetal, tytanu lub cyrkonu. Stwierdzono obecność wydzieleni faz międzymetalicznych o różnym składzie chemicznym z zawartością arsenu, ceru i lantanu lub tytanu albo cyrkonu. Wyznaczono doświadczalnie właściwości termodynamiczne wielu stopów z układów równowagi fazowej: Fe-Pb, Cu-Ni-Sn-Zn, In-Zn-Sn, Sn-Zn-Cu, Ag-Sb-Sn oraz Cu-Ni-Sn-Ti-Zn. Analiza wyników własnych badań doświadczalnych była podstawą do opracowania charakterystyki termodynamicznej ciekłych stopów Cu-Sb-Sn i Bi-Cu-Sn oraz przyczyniła się do opracowania wykresów równowagi fazowej stopów Ni-Bi oraz Sn-Ni-Bi.

Prowadzone badania doświadczalne umożliwiły rozszerzenie zakresu zainteresowań. Uzyskane wyniki były podstawą do opracowania modelu wyznaczania właściwości termodynamicznych stopów trójskładnikowych na podstawie właściwości termodynamicznych stopów dwuskładnikowych tworzących badany stop trójskładnikowy. Dokonano także analizy procesu rozrostu i rozpuszczania się wydzieleni, przy założeniu, że są to procesy kontrolowane przez dyfuzję i opisane pierwszym prawem Ficka. Zaproponowano zależność pomiędzy rozmiarami wydzielenia i czasem wzrostu lub rozpuszczania wydzielenia.

Obecnie moje zainteresowania naukowe koncentrują się wokół problematyki tworzenia się faz w warstwach aluminiowych wytwarzanych metodami PVD (fizycznego

osadzania z fazy gazowej - ang. Physical Vapour Deposition) i CVD (chemicznego osadzania z fazy gazowej - ang. Chemical Vapour Deposition) na podłożu nadstopów niklu. Analiza składu fazowego i chemicznego oraz morfologii mikrostruktury składników fazowych warstw wytwarzanych metodą CVD wykazała, że w warstwie występują kryształy trzech faz:  $\beta$ -NiAl na powierzchni, w strefie środkowej  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al i następnie  $\gamma$ -NiAl na podłożu. Określenie doświadczalnej wartości stężenia składników (Ni i Al) na przekroju poprzecznym warstwy było podstawą do wyznaczenia wartości współczynników dyfuzji w każdej z powstających faz. Obliczenia wykonano metodą różnic skończonych. Ponieważ kryształy trzech faz powstają jednocześnie, w obliczeniach uwzględniono wpływ dyfuzji w danej fazie na dyfuzję w fazie sąsiedniej. Wyznaczono współczynniki dyfuzji aluminium w trzech fazach ( $\beta$ -NiAl  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al i  $\gamma$ -NiAl) powstających jednocześnie w procesie chemicznego osadzania aluminium z fazy gazowej (CVD). Uzyskane wyniki są zbliżone do wyników innych autorów - oddzielnie dla każdej fazy. Stwierdzono, że cyrkon osadzany z fazy gazowej jednocześnie z aluminium występuje w warstwie w postaci wydzielań na granicy kryształów faz  $\beta$ -NiAl i  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. W warstwach wytworzonych metodą PVD stwierdzono także występowanie wydzielań faz Ni<sub>5</sub>Zr i Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>. Rozmieszczenie tych wydzielań w mikrostrukturze zależy od kolejności nakładania warstw.

Efekty pracy naukowo-badawczej przedstawiłam w 34 publikacjach naukowych, w tym w 10 publikacjach autorskich. Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk technicznych opublikowałam 5 prac. W wykazie Journal of Citation Reports of Thomson Reuters zamieszczono 19 publikacji. Dane te nie obejmują 2 publikacji z 2013 roku. Pozostałe prace są to anglojęzycznymi publikacjami naukowymi w czasopiśmie listy B MNiSW. Jestem współautorką dwu rozdziałów w podręczniku „Handbook of High-Temperature Lead – Free Solders: Atlas of Phase Diagrams”, wydawnictwo programu COST MP 0602 – HISOLD – High Temperature Lead – Free Solders. Publikacje mojego autorstwa lub współautorstwa uzyskały łącznie **578** punktów zgodnie z punktacją MNiSW, w tym po doktoracie **473** punktów. Sumaryczny Impact Factor wynosi **IF = 22,1** w tym **15,3** po doktoracie. Liczba cytowań publikacji wynosi **58** wg bazy Web of Science i 66 wg bazy Scopus. Współczynnik **Hirscha h- indeks wg bazy Web of Science wynosi 5.**

Uczestniczyłam czynnie w ponad 30 konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym - w tym w 10 konferencjach zagranicznych organizowanych w USA, Portugalii, Francji, Niemczech, Chorwacji, Czechach, Słowacji i Bułgarii. Wygłaszałam referaty oraz prezentowałam wyniki w formie posterów. Aktywnie uczestniczę w pracach

Associated Phase Diagram and Thermodynamics Committee (APDTC). Dotychczas uczestniczyłam w realizacji 3 projektów badawczych uzyskanych w ramach konkursów MNiSW. W dwóch z nich jako kierownik. Brałam udział w realizacji dwóch zadań programu COST MP0602 High - Temperature Lead Free Solders: “Sb-Sn-X alloy systems for high-temperature soldering applications” oraz “Design, process and control in a multiscale domain of Cu-Ni-X-Y (X, Y=Sn, Bi, Zn, Ti) based alloys”. Obecnie realizuję projekt badawczy finansowany przez Narodowe Centrum Nauki pt. „Charakterystyka termodynamiczna tworzenia się faz w żarowytrzymałych warstwach aluminiowych na podłożu niklu” oraz biorę udział w realizacji projektów „Właściwości termodynamiczne i równowagi fazowe w stopach Ag-Bi-Ni” finansowanego przez MNiSW oraz „Synteza i badania stopów aluminium i kompozytów stosowanych na biomateriały” realizowanym przy współpracy z Uniwersytetem Medycznym w Płowdiv – Bułgaria

Uczestniczę także w ocenie projektów badawczych jako ekspert i recenzent Narodowego Centrum Nauki. Wykonałam recenzje 8 prac naukowych dla czasopism umieszczonych w Journal of Citation Reports of Thomas Reuters. Dla czasopisma Thermochemica Acta (IF=2,046) wykonałam recenzje 4 prac, a dla czasopism Journal of Alloys and Compounds (IF=2,30), Journal of Physics and Chemistry of Solids (IF=1,517) Central European Journal of Chemistry (IF=1,213) oraz Ingenieriae Investgacion Journal po jednej pracy.

## **6. Informacje o działalności dydaktycznej**

Moja działalność dydaktyczna w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Rzeszowie obejmowała prowadzenie ćwiczeń laboratoryjnych z przedmiotu Materiałoznawstwo Niemetale dla studentów studiów stacjonarnych i niestacjonarnych Wydziału Matematyczno-Fizycznego na kierunku Wychowanie Techniczne.

Obecnie w Politechnice Rzeszowskiej, gdzie pracuję od 1991 roku prowadzę wykłady, ćwiczenia audytoryjne oraz laboratoria dla studentów studiów stacjonarnych i niestacjonarnych Wydziału Budowy Maszyn i Lotnictwa. Na kierunkach Lotnictwo i Kosmonautyka oraz Mechanika i Budowa Maszyn prowadzę zajęcia z przedmiotu Fizyka metali. Natomiast na kierunku Inżynieria Materiałowa z przedmiotu Termodynamika Stopów. Prowadziłam również zajęcia z przedmiotu Nauka o Materiałach oraz Zasoby Ludzkie.

Jestem współautorem skryptu dla studentów „Fizyka Metali – Laboratorium”.

Pod moim kierunkiem zrealizowano kilkanaście prac dyplomowych.

## **7. Informacje o działalności organizacyjnej**

W ramach działalności organizacyjnej opracowałam i wdrożyłam system zarządzania w Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej. Obecnie Laboratorium spełnia wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025 i posiada akredytacje PCA (Polskiego Centrum Akredytacji) oraz Nadcap (National Aerospace and Defence Contractors Accreditation Program). Nadcap jest światowym programem ustalającym wspólne standardy prowadzenia procesów specjalnych oraz badań materiałów w przemyśle lotniczym, kosmicznym, obronnym, także gałęziach przemysłu z nimi powiązanych. Akredytacja Nadcap jest ogólnoswiatowym standardem wymaganym dla wszystkich producentów i poddostawców przemysłu lotniczego oraz laboratoriów pracujących na potrzeby tego przemysłu. W Polsce tylko trzy laboratoria spełniają te wymagania. Dwa z nich, w przedsiębiorstwach: „WSK – PZL Rzeszów” oraz w Hucie Stalowa Wola są ich wewnętrznymi laboratoriami. Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego jest jednym z kilku w UE uczelnianych laboratoriów spełniającym wysokie wymagania Nadcap. Opracowany system zarządzania umożliwia współpracę z firmami lotniczymi: „WSK -PZL Rzeszów” S.A., Borg Wagner, Instytutem Energetyki oddział Ceramiki „CEREL”, Pratt & Whitney „WSK Kalisz”, Hispano Suiza, Gardner Aerospace Mielec, GE Company, Huta Stalowa Wola i innymi. Pełnię funkcje Zastępcy Kierownika i Kierownika ds. Jakości tego laboratorium. Wiele badań, których wyniki prezentuję w swoich publikacjach zostało wykonane w tym laboratorium.

Przeprowadzam także korekty językowe prac drukowanych w języku angielskim w kwartalniku „Advances in Manufacturing Science and Technology” wydawanym przez Komitet Budowy Maszyn Polskiej Akademii Nauk.

## **8. Współpraca międzynarodowa**

Uczestniczyłam w dwóch zadaniach programu COST MP0602 High - Temperature Lead Free Solders:

- Sb-Sn-X alloy systems for high-temperature soldering applications
- Design, process and control in a multiscale domain of Cu-Ni-X-Y (X, Y=Sn, Bi, Zn, Ti) based alloys.

Wygłosiłam w 2010 roku cykl wykładów na Uniwersytecie w Akureyri (Islandia) dotyczących organizacji i zarządzania oraz roli kierownika, jako lidera zespołu. Wyjazd był finansowany przez rząd Islandii w ramach Funduszu Stypendialnego i Szkoleniowego.

Obecnie jestem wykonawcą projektu badawczego „Synteza i badania stopów aluminium i kompozytów stosowanych na biomateriały” realizowanym przy współpracy z Uniwersytetem Medycznym w Plovdiv – Bułgaria oraz konsultantem językowym projektu „Advanced In-Flight Measurement Techniques” finansowanego przez Unię Europejską w 7 Programie Ramowym.

## 9. Tabelaryczne zestawienie dorobku

Wyszczególnienie		Przed doktoratem (autorskie)	Po doktoracie (autorskie)	Razem	Punkty MMiSW	IF
publikacje w czasopismach	krajowych	2 (1)	2 (1)	4	12	
	międzynarodowych		10 (3)	10	61	
	z bazy JCR	3	17 (5)	20	505	22,1
<b>Razem</b>		<b>5 (1)</b>	<b>29(9)</b>	<b>34</b>	<b>578</b>	<b>22,1</b>
Materiały konferencyjne	krajowe	2	5	7		
	międzynarodowe		4	4		
	zagraniczne		6	6		
Udział w konferencjach	krajowych	2	5	7		
	międzynarodowych		13	13		
	zagranicznych		12	12		
Udział w projektach badawczych finansowanych przez	KBN/MNiSW/NCN		5	5		
	UE		1	1		
	zagranicznych		1	1		
Recenzje artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR			8	8		

*Janina Romanowska*