

dr hab. inż. Edward CZEKAJ, prof. nadzw.
Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Odlewnictwa
Kraków, ul. Zakopiańska 73

Kraków, dnia 27 maja 2019 r.

Wydział Odlewnictwa
Studia Doktoranckie
Wpłynęło dnia28.05.2019.....
podpisKilanka.....

R E C E N Z J A

rozprawy doktorskiej
pt.:

Oddziaływanie pierwiastków węglotwórczych na zjawisko samorzutnego rozpadu żeliwa wysokoalumiowego

Dziedzina nauki: Nauki inżyneryjno-techniczne

Dyscyplina naukowa: Inżynieria materiałowa

**Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Odlewnictwa
Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych**

Doktorant: **mgr inż. Robert GILEWSKI**

Promotor: **prof. dr hab. inż. Dariusz KOPYCIŃSKI**

Kraków, 2019 r.

I. OCENA FORMALNA

1.1. Struktura rozprawy:

– **111 stron:** tekstu, ilustracji, tabel oraz wrażeń (wzorów) matematycznych czy chemicznych w formacie A4, z marginesami 3,0x2,5x2,5x2,0 cm; tekst pisany czcionką Times Roman prostą, rozmiaru 12, z interlinią 1,5 wiersza; tytuły rysunków, tabel oraz objaśnień symboli stosowanych w wyrażeniach matematycznych pisane są czcionką Times Roman 10, kursywą; stosowana była niekiedy czcionka pogrubiona (ang. *Bold*), co niewątpliwie zwiększyło czytelność poszczególnych fragmentów tekstu.

– **83 rysunków (ilustracji)**, w postaci: wykresów, schematów, zdjęć, zrzutów ekranowych komputerowych programów symulacyjnych, fotografii makro- i/lub mikrostruktury itp.; jakość ilustracji jest na dobrym poziomie (o dużej rozdzielczości); znaczna część ilustracji stanowi materiał własny Autora; numeracja rysunków ma charakter narastający (1, 2, 3...), a nie rozdzielowy (1.1, 1.2, 5.1, ...); spis rysunków został wyodrębniony w oddzielny rozdział 7 rozprawy; na końcu pracy znajduje się załącznik (w postaci atlasu), z sekwencją (w funkcji czasu – dni) zdjęć (dwa zdjęcia co 12 godzin), pokazujących stan próbki doświadczalnej od momentu odlania, aż do chwili jej całkowitej destrukcji;

– **13 zestawień tabelarycznych;** podobnie jak w przypadku rysunków, numeracja tabel ma charakter narastający;

– **13 wzorów (wyrażeń) matematycznych i chemicznych;** numeracja ich ma również charakter narastający;

– **71 pozycji literaturowych:** artykuły i książki krajowe oraz zagraniczne; Doktorant nie podaje w tym zestawieniu żadnych adresów internetowych; kilka odniesień do patentów znaleźć można w merytorycznych rozdziałach (1÷6) rozpatrywanego opracowania. Pozycje literaturowe uporządkowane są w kolejności ich występowania w tekście rozprawy.

Mając powyższe na uwadze, merytoryczny tekst rozprawy zawarty jest w 6 rozdziałach. Zarówno zagadnienia teoretyczne, jak też prezentacja wyników badań eksperymentalnych podane są w skondensowanej formie, co niewątpliwie jest zaletą recenzowanego opracowania. Niekiedy tylko analiza i interpretacja niektórych rezultatów badań doświadczalnych jest – zdaniem oceniającego – czasem zbyt lakoniczna: np. dotycząca prezentowanych mikrostruktur, chociaż uzyskane wyniki (materiały) na to pozwalały.

1.2. Tematyka rozprawy

Żeliwo, w tradycyjnym rozumieniu, jest to stop na osnowie układu żelazo-węgiel (Fe-C), które w odróżnieniu od staliwa ma zawartość C w granicach 2,1÷6,7% mas. (dotyczy: układu podwójnego Fe-C) [gir 78, pod91, inż12]. Nie obejmuje to jednak definicji żeliwa stopowego, o specjalnych właściwościach, z dodatkami: Cr, Mn, Mo, Ni, Cu czy w końcu Al. Po zapoznaniu się przez recenzenta z treścią całej rozprawy (tak części teoretycznej, jak i eksperymentalnej), nasuwają się pewne refleksje dotyczące jej tematu, i szczególnie przedmiotu badań (żeliwa wysokoalumiiniowego – o zawartości Al powyżej 30% mas., maksymalnie – prawie 36% mas.) – mając na względzie poniższe fakty:

- a) w eksperymentalnym żeliwie wysokoalumiiniowym zawartości C wahały się od 0,91 do 2,15% mas. (*vide* poniższa tabela 1).

Tabela 1

Zawartość węgla (C) w doświadczalnych stopach Fe-C-Al-... , [% mas.]					
0,91	1,35	2,08	2,12	2,14	2,15
Tabela 1	Tabela 7	Tabela 8	Tabela 2, 4 i 9	Tabela 12	Tabela 11

- b) żeliwo w swojej mikrostrukturze zazwyczaj ma wydzielenia grafitu (w różnej postaci), tymczasem w opisach mikrostruktur praktycznie – poza nielicznym wyjątkami – nie występowały one; cały węgiel starano się związać pierwiastkami wypierającym go ze związku Al_4C_3 ;

- c) we wstępie (rozdział 1) oraz w opisie aktualnego stanu zagadnienia (rozdział 2) niemalą uwagę poświęcono kompozytom na bazie związków międzymetalicznych (tzw. intermetalików) typu FeAl czy Fe₃Al;
- d) z analizy literatury (np. [1], [13], [14], [66] czy [71]) wynika, że rozprawa jest następstwem prowadzonych wcześniej (w pierwszej dekadzie XXI wieku) w Katedrze Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewnych Wydziału Odlewnictwa AGH im. S., Staszica w Krakowie tematów badawczych dotyczących kompozytów (*in situ*) na osnowie układu Fe-C-Al.

W świetle tych uwag tytuł, być może, powinien brzmieć:

**Oddziaływanie pierwiastków węglilotwórczych
na zjawisko samorzutnego rozpadu
stopów żelaza z wysoką zawartością (> 30% mas.) aluminium**

Analiza danych literaturowych (np. [gir78, pod91]) wskazuje jednak, że stopy o niskiej (ok. 1% mas., a nawet poniżej tej wartości) zawartości węgla nazywane są jednakże żeliwem. Dotyczy to żeliwa stopowego typu: chromowego, krzemowego czy aluminiumowego. Wynika to też treści nieaktualnej na dzień dzisiejszy normy PN-75/H-83112 (*vide* analiza podrozdziału 2.2 rozprawy). Z tych to zapewne pobudek w tytule pracy, przedmiotem badań jest żeliwo wysokoaluminiumowe. Wyżej wspomniane fakty wymagały jednak pewnego, chociażby krótkiego, komentarza.

Pomimo długiej znajomości przez specjalistów tego tworzywa, żeliwo wysokoaluminiumowe – o zawartości Al powyżej 26% mas. (nawet często większej od 30% mas.) – wciąż jest przedmiotem intensywnych badań, mających na celu ograniczenie lub likwidację samorozpadu. Wynika to z faktu, iż żeliwo o tak dużej zawartości aluminium jest materiałem o wyjątkowej żaroodporności; temperatury pracy wykonanych z niego elementów konstrukcyjnych sięgają 1200°C, a niekiedy i wyżej. Z uwagi na stale rosnące wymagania konstruktorów i użytkowników różnego rodzaju urządzeniach grzewczych, rozprawa doktorska o ww. tematyce wychodzi naprzeciw współczesnym potrzebom. Jest więc ważna nie tylko w aspektach poznawczych (główny akcent w pracy położony jest na tym zakresie), jak też w kontekście praktycznych zastosowań (przykład przemysłowych aplikacji wyników badań zaprezentowano w punkcie 4.4.1).

1.3. Streszczenie w j. polskim i angielskim (s. 4 i 5)

W streszczeniu Doktorant ogólnie scharakteryzował rolę aluminium w żeliwie. Odnotowano pozytywną rolę Al, jako dodatku stopowego, na oddziaływania wysokiej temperatury w różnych środowiskach, jak również zwiększoną odporność na ścieranie. Podkreślono również jego niski koszt wytwarzania. Należało dodać w tym miejscu (bo to bardzo ważne dla konstruktorów), iż obecność ok. 30% mas. Al znacznie obniża gęstość (masę właściwą) żeliwa: z zakresu 6,80-7,25 g/cm³ [w.cha] do poziomu ok. 5,30 g/cm³ [pod91]. Szersze zastosowanie tego tworzywa ograniczone jest, jak podkreślono to w streszczeniu, zarówno z uwagi na jego skłonność do samorozpadu (co odnotowano już wyżej), jak też trudności z obróbką ubytkową.

Dotychczasowe próby wyjaśnienia zjawiska samorozpadu, według Doktoranta (z czym należy się zgodzić), nie do końca są przekonujące; w tym względzie istnieje kilka różnych hipotez. Za główną przyczynę destrukcji tego typu żeliwa w czasie upatruje się zarówno samą obecność w mikrostrukturze związku Al₄C₃, jak również morfologię (kształt) oraz wielkość jego wydzieleń. Eliminację niekorzystnych zjawisk Autor proponuje na drodze: a) zastępowania Al₄C₃ innymi węglnikami, poprzez wprowadzanie pierwiastków o większym stopniu powinowactwa do węgla niż Al; b) zmianę wielkości i morfologii (kształtu) wydzieleń węgla Al₄C₃ poprzez wprowadzenie dodatków modyfikujących (B i/lub Cr), zwiększenie szybkości krystalizacji oraz zastosowania obróbki cieplnej.

Materiały źródłowe do pkt. 1 recenzji:

[gir78] Girshowich N.G. (red.): Spravochnik po chugunnoy lit'yu. Izd. Mashinostroenie, Leningrad 1978.

[pod91] Podrzucki Cz.: Żeliwo. Struktura, właściwości, zastosowania. Tom pierwszy i drugi. Wydawnictwo ZG STOP, Kraków 1991.

[inż12] Inżynieria metali i stopów. Redakcja: S.J. Skrzypek, K. Przybyłowicz. Wydawnictwa AGH, Kraków 2012.

[w.cha] (<http://chahor.pl/pdf/TABLICE.pdf>) {data pobrania: 13 V 2019 r.}

II. OCENA MERYTORYCZNA

2.1. Część teoretyczna

Rozdział 1. Wstęp (s. 6)

W tej części rozprawy Doktorant z ogólnych pozycji prowadzi rozważania dotyczące wzrastających wymagań ze strony konstruktorów (woryginalie: inwestorów) w odniesieniu do współczesnych materiałów konstrukcyjnych. Zwraca uwagę na fakt, iż wiele tradycyjnych (klasycznych) tworzyw nie jest już w stanie sprostać podwyższonym wymaganiom eksploatacyjnym. Stwarza to potrzebę opracowania (syntezy) nowych materiałów konstrukcyjnych (w tym stopów). We wstępie odnotowano też, że pod koniec XX wieku powstała koncepcja opracowania nowych tworzyw, z przeznaczeniem do pracy w wysokiej temperaturze (sięgającej nawet poziomu 1240°C), których osnowa to fazy międzymetaliczne typu FeAl czy Fe₃Al, które można w pewnym stopniu traktować jako kompozyty *in situ*.

Z krótkiego wstępu (co niewątpliwie jest zaletą całego opracowania) wynika jasny cel rozprawy doktorskiej: próba stworzenia żeliwa wysokoalumiowego o podwyższonej żaroodporności i/lub zwiększonej odporności na ścieranie. Podstawowa idea, jak rozumie to recenzent, to zamiana węglików aluminium na inne – bardziej trwałe – związki węgla z Ti, W, V czy innymi pierwiastkami przejściowymi, a aluminium wraz z żelazem tworzą osnowę na bazie faz międzymetalicznych FeAl lub Fe₃Al. Częściej, przy zawartościach Al 30% mas. i więcej, będzie to ta pierwsza faza (FeAl), która jako typowy bertolid ma zmienną zawartość Al w zakresie 23÷36% mas. (38,21÷53,80% at.); faza Fe₃Al – również bertolid, o nieustalonym ściśle składzie chemicznym – odpowiednio zawiera 12÷23% mas. (22,01÷ 38,21% at.) – na podstawie licznych danych literaturowych (np. [sin15]). Dane te nieco różnią się od tych podanych na str. 10 (punkt 2.1.2) rozprawy.

Rozdział 2. Aktualny stan zagadnienia (s. 7÷26)

W rozdziale drugim właśnie rozważana jest możliwość zastosowania uporządkowanych faz międzymetalicznych typu Fe₃Al, FeAl, Ni₃Al, NiAl itp. jako osnowy żaroodpornych tworzyw, umożliwiającej pracę odlewanych detali w temperaturze bliskiej ich temperatury topnienia. Autor zauważa, że w ostatnich dwóch dziesięcioleciach ww. fazy (związki) międzymetaliczne zaczęto postrzegać jako potencjalne osnowy tworzyw konstrukcyjnych. Zostały zanalizowane zalety tego typu materiałów (stopów) przeznaczonych m.in. do odlewania; podstawową pozytywną cechą jest wysoka żaroodporność, tj. zdolność do wytrzymywania ekspozycji wysokich temperatur. Ważne co odnotowuje się w punkcie 2.1.1 to fakt, że tworzywa których osnową są ww. fazy międzymetaliczne zajmują – z uwagi na ważne właściwości eksploatacji w wysokiej temperaturze – pośrednie miejsce pomiędzy ceramiką a monolitycznymi metalami (tradycyjnymi stopami). W punkcie 2.1.2 podano (co ważne), iż podstawową wadę związków międzymetalicznych Fe₃Al czy FeAl jest mała plastyczność i niska odporność na pękanie w temperaturze otoczenia, a także słaba krótkotrwała wytrzymałość w próbie statycznego rozciągania oraz odporność na pełzanie w podwyższonej i wysokiej temperaturze.

W podrozdziale 2.2 Autor podaje, na podstawie literatury ([5] Fałęcki Z.: *Odlewnictwo żeliwa*. Skrypt AGH, Kraków 1978), definicje żeliwa alumiowego – jako stopu żelaza i węgla w ilości 1,0÷3,0% mas. z aluminium w ilościach 5,0÷31,0% mas., z dodatkami Si, Cr oraz Mn. Należy nadmienić, że podział żeliwa, w specjalistycznej literaturze, z uwagi na zawartość Al jest bardziej złożony. Przede wszystkim do zawartości 4% mas. Al wyróżnia się żeliwo alumiowe konstrukcyjne [gir78]; natomiast od 5 do 31% mas. – to żaroodporne żeliwo: a) o niskiej zawartości Al – 5÷9% mas.; b) o średniej zawartości Al – 9÷19% mas. Al; c) dużej zawartości – 19÷31% mas. Al [gir78, pod91]. Temat pracy dotyczy wysokoalumiowego żeliwa; według [pod91, tom1, s. 374] zawiera ono 24÷26% mas. Al). W dysertacji, w ślad za nieaktualną już normą PN-75/H-83112, Doktorant wyróżnia dwa gatunki żeliwa wysokoalumiowego: 1) z grafitem płatkowym – 1,6÷2,5% mas. C i 19,0÷25% mas. Al oraz 2) z węglnikami – 1,0÷1,2% mas. C i 29÷31% mas. Al (obydwa z dodatkami Si, Mn P i/lub S).

Część eksperymentalna recenzowanej pracy dotyczy jeszcze większych zawartości Al – dochodzących do 35% mas. Al (sic!). Jak już wcześniej o tym wspomniano, takie zawartości Al mogą gwarantować super-żarowytrzymałość żeliwa.

W podrozdziale 2.3 analizowany jest podwójny układ równowagi Fe-Al oraz jego rozwinięcia na układ potrójny Fe-Al-C. Sprecyzowano skład fazowy układu potrójnego. Prawidłowo odnotowano, że w

wysokoaluminiowym żeliwie (przy zawartościach Al powyżej 30% mas.) oprócz osnowy (w postaci nadstruktury w postaci związku FeAl i/lub Fe_3Al) w mikrostrukturze może występować grafit oraz wydzielanie faz $\gamma\text{-Al}_4\text{C}_3$ i/lub $\epsilon\text{-Fe}_3\text{AlC}_x$. Zaprezentowano wykresy układu podwójnego Fe-Al (rys. 4) i politermiczne przekroje układu Fe-Al-C (rys.5). Należy zgodzić się z Doktorantem, iż układ potrójny Fe-Al-C nie jest do chwili obecnej dostatecznie zbadany i opisany w literaturze metaloznawczej.

Podrozdział 2.4 poświęcony jest analizie mikrostruktury żeliwa w zależności od ilości wprowadzanego aluminium. Odnotowano pewną w tym względzie specyfikę; pokazano m.in., że w określonych zakresach stężeń – np. od 9 do 19% mas. Al – w mikrostrukturze nie występuje grafit. Tak jest też w przypadku zawartości powyżej 29 (30)% mas. Al. Ten ostatni gatunek żeliwa aluminiowego charakteryzuje się, jak podkreślono to w rozprawie, bardzo dobrą odpornością na działanie atmosfery utleniającej, jednakże cechuje go skłonność do samorzutnego rozpadania się w czasie.

Dopiero w podrozdziale 2.5 scharakteryzowano żeliwo aluminiowe z grafitem sferoidalnym. Zdaniem recenzenta, wcześniej należało wymienić ten ważny gatunek żeliwa aluminiowego (w części dotyczącej systematyki – podrozdział 2.2), z uwagi na znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych żeliwa aluminiowego posiadającego grafit kulkowy, w odniesieniu do podobnego żeliwa z grafitem płatkowym. Można też było wspomnieć (podrozdział 2.2) o żeliwie aluminiowym z grafitem wermikularnym (krętkowym), przy modyfikacji cerem i/lub magnezem.

Szerzej o właściwościach żeliwa wysokoaluminiowego napisano w podrozdziale 2.6. Podano przyczyny wzrostu żaroodporności wraz ze zwiększającymi się zawartościami aluminium. Podano dopuszczalne (graniczne) poziomy temperatury pracy tego typu tworzyw w funkcji zawartości Al; ponadto przytoczono ważniejsze właściwości wytrzymałościowe dla typowych przedstawicieli tego gatunku żeliwa (przykładowo żeliwa o nazwie *Pirofarel*).

W punktach 2.6.1÷2.6.8 zanalizowane zostały, na podstawie materiałów źródłowych, właściwości żeliwa aluminiowego, a w szczególności: a) eksploatacyjne (żaroodporność), b) fizykochemiczne (gęstość, współczynnik rozszerzalności liniowej, odporność na korozję – tj. odporność na substancje chemiczne, oporność elektryczną i zdolność do tłumienia drgań) oraz c) technologiczne (odlewnicze, spawalność i zdolność do obróbki ubytkowej). Z analizy tej wynika szereg zalet żeliwa aluminiowego, które predestynują go na tworzywo pracujące w specyficznych warunkach eksploatacyjnych, szczególnie do pracy w wysokiej temperaturze oraz agresywnych środowiskach. Pozytywną cechą jest istotne zmniejszenie gęstości (masy właściwej) żeliwa wysokoaluminiowego, sięgającej poziomu 5,52-5,53 g/cm³. Aluminium nie pogarsza w sposób zauważalnych właściwości odlewniczych. Do wad tego tworzywa zaliczyć należy wzrost współczynnika rozszerzalności liniowej; stwierdzenie, iż 25-procentowy dodatek Al powoduje wzrost tego parametru o 200% (s. 21) jest – zdaniem opiniującego – oczywistą pomyłką. Ujemną stroną żeliwa zawierające ponad 26% mas. jest fakt, iż nie nadaje się ono do klasycznej obróbki mechanicznej; możliwe jest jedynie jego szlifowanie (!).

Podrozdział 2.7 poświęcony jest omówieniu możliwych hipotez dotyczących zjawiska samorzutnego rozpadu żeliwa na osnowie układu Fe-C-Al w czasie. Z tego fragmentu rozprawy, jak też analizy dostępnych danych literaturowych wynika, że poglądy badaczy (specjalistów) na to zjawisko nie zostały dostatecznie rozpoznane i ugruntowane. Wynika stąd, że podjęty temat dysertacji jest ze wszech miar aktualny i właściwą drogą w kierunku rozwiązania tych zagadnień. Nie jest prawdą stwierdzenie na str. 24, że związek $\text{Al}(\text{OH})_3$ ma większą objętość właściwą w odniesieniu do objętości właściwej Al_4C_3 ; jest dokładnie odwrotnie, tyle że nieznacznie; łatwo sprawdzić w poradnikach chemicznych, że związek $\text{Al}(\text{OH})_3$ ma objętość właściwą równą ok. 0,413 cm³/g, gdy tymczasem Al_4C_3 – ok. 0,424 cm³/g (sic!). Fakt ten ma duże znaczenie przy wysuwaniu hipotez dotyczących mechanizmu samorozpadu żeliwa wysokoaluminiowego.

Rozdział 2 kończy podrozdział 2.8, dotyczący zastosowań żeliwa wysokoaluminiowego. O ile niewątpliwą, odnotowaną już wcześniej, zaletą pracy jest jej zwięzłość, o tyle treść tego fragmentu została potraktowana marginalnie. Recenzent nie bardzo zgadza się ze stwierdzeniem zawartym na stronie 26 (opartym na jednym źródle literaturowym – [9]), o małych dotychczasowych możliwościach zastosowania żeliwa wysokoaluminiowego (sic!).

Rozdział 3. Tezy i cele pracy (s. 27)

W rozdziale tym Doktorant formułuje trzy tezy, dotyczące możliwości ograniczenia lub eliminacji zjawiska samorozpadu żeliwa aluminiowego poprzez: 1) wprowadzenie, jako dodatków stopowych,

pierwiastków węglidotwórczych (Ti, W, V i innych), w celu wyeliminowania tworzenia się w mikrostrukturze węgla Al_4C_3 ; 2) zmianę morfologii (kształtu) oraz rozmiaru wydzieleni węgla Al_4C_3 poprzez wprowadzenie domieszek B lub Cr; 3) zastosowanie obróbki cieplnej, zmieniającej morfologię kształt węgla aluminium.

Uogólniając, Autor stwierdza, iż spełnienie chociażby jednej z tych przesłanek prowadzić będzie do możliwości wykonania odlewu nie ulegającego zjawisku samo destrukcji. Stanowi to podstawę konsekwentnie sformułowanego celu pracy.

Formułując pierwszą z ww. tez, Autor używa pojęć *eutektyczne* i *nadeutektyczne wydzielenia* węgla Al_4C_3 . Wydaje się, że należałoby – dla jasności interpretacji wyników prac w części badawczej opracowania (rozdziały 4 i 5) – wyjaśnić w tym miejscu te terminy z punktu widzenia metaloznawczego – np. z analizy potrójnego czy quasi-potrójnego (*vide* rys. 5) układu równowagi fazowej Fe-C-Al przy zmiennej zawartości aluminium.

2.2. Część eksperymentalna

Rozdział 4. Część badawcza (s. 28÷94)

Część badawcza dotyczy zarówno prac o charakterze obliczeniowym, jak też wytopów doświadczalnego żeliwa aluminiowego z różnymi dodatkami (Ti, W, V, Cr, B, Bi oraz miszmetal).

Obliczenia (punkty 4.1.1 i 4.1.2) dotyczyły termodynamicznych symulacji w programie *ThermoCalc* układu podwójnego Fe-Al oraz przekrojów układu potrójnego Fe-Al-C w temperaturach 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400 i 1600°C. Obliczeniowy układ Fe-Al (rys. 12) dość dobrze powtarza układ zaczerpnięty z materiałów źródłowych [5] (rys. 4). Uzyskane obliczeniowo wykresy układu potrójnego Fe-Al-C zaprezentowane na rysunkach 13÷21 stanowią niewątpliwie wartość poznawczą. Żałować należy, iż Doktorant nie przeprowadził chociażby pobieżnej merytorycznej analizy. Wyjaśnienia wymagały też ważniejszych oznaczenia występujące na wykresach w języku angielskim.

W punktach od 4.1.3 do 4.1.6 zaprezentowana została metodyka przygotowania form odlewniczych do odlewania próbek doświadczalnych z żeliwa wysokoalumiowego. W punkcie 4.1.3 brakuje charakterystyki piasku kwarcowego oraz ilości dodawanego bentonitu do masy formierskiej. Fragment dotyczący przygotowania ciekłego metalu (punkt 4.1.6) logicznie (chronologicznie) powinien być przed punktami 4.1.4 i 4.1.5 dotyczącymi przygotowania zglądów metalograficznych i wykonania badań metalograficznych. W punkcie 4.1.6 Doktorant do końca nie wyjaśnia na czym polegał „... oszczędnościowy proces wytopu (OPW)”.

W zasadzie ta druga część (punkty 4.1.3÷4.1.6) rozdziału 4. stanowi metodykę badań. Wydaje się, że punkty 4.1.1 i 4.1.2 dotyczące wyników obliczeń termodynamicznych można było wyodrębnić w oddzielny rozdział.

Podobnie podrozdziały 4.2÷4.6 mogłyby stanowić odrębną główną jednostkę (rozdział) rozprawy doktorskiej.

W podrozdziale 4.2 skoncentrowano się na zjawisku samorzutnego rozpadu żeliwa aluminiowego (układu Fe-C-Al). Na uwagę zasługuje oryginalna metodologia śledzenia stanu próbki w czasie oraz rejestracja zachodzących zmian drogą poklatkowego fotografowania w czasie (od pierwszego dnia do miesiąca). Bardzo ważną jest obserwacja i stwierdzenie faktu, iż przed całkowitym rozpadem próbka znacznie zmienia swoje wymiary w całej objętości. Przeczy to dotychczasowym ustaleniom badaczy, twierdzącym że proces rozpadu rozpoczyna się na powierzchni próbki i penetruje w jej wewnętrzne obszary. Jest to niewątpliwie prawidłowa konstatacja.

Zdaniem recenzenta, zajmującego się zawodowo m.in. problematyką stabilności wymiarowej stopów, przyczyną tego zjawiska („puchnięcia stopu”) są raczej przemiany fazowe w mikrostrukturze niż rozpad związku Al_4C_3 czy też jego transformacja (pod wpływem wilgoci) w $Al(OH)_3$. W stosunku do ferrytycznej osnowy (α -Fe) o objętości właściwej $\gamma_{\alpha-Fe} = \sim 0,127 \text{ cm}^3/\text{g}$, wydzielenia wtórne związku Al_4C_3 (o $\gamma_{Al_4C_3} = \sim 0,462 \text{ cm}^3/\text{g}$) w α -Fe mogą powodować znaczny wzrost wymiarów próbki. W uzupełnieniu należy w tym miejscu dodać, że objętość właściwa związku $Al(OH)_3$ jest bliska tej dla Al_4C_3 (i wnosi $\gamma_{Al(OH)_3} = \sim 0,413 \text{ cm}^3/\text{g}$, dlatego też zamiana pomiędzy nimi w mikrostrukturze nie powodowałaby obserwowanej wielkości zmian wymiarowych próbki, a jedynie jej ewentualny rozpad.

Mając powyższe na uwadze prawidłowo zdecydowano dokonać analizy mikrostruktury proszku powstałego po rozpadzie próbki, oraz mikrostruktury zaraz po jej odlaniu.

Obserwacje zdjęć (fotografii) na rysunkach 23÷25, jak również w Załączniku pokazują, że powierzchnia próbki doświadczalnej jest zaraz po odlaniu cała w miejsca o odcieniach: brunatnym, ciemnozielonym oraz żółtym. Niewątpliwie warto byłoby miejsca te (na powierzchni) dokładnie zbadać za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej.

Pokazany na rysunku 26 dyfraktogram proszku porozpadowego nie wykazał żadnych faz metalicznych. Mikroanaliza rentgenowska (EDS) wskazuje natomiast (czego Doktorant niestety nie analizuje) wskazuje na prawdopodobną obecność w proszku związków: Al_4C_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO i/lub Fe_3C . Należałoby to w przyszłości udowodnić na podstawie bardziej wyrafinowanych metod badawczych.

Badania przelomów (na mikroskopie skaningowym) próbki w stanie wyjściowym (punkt 4.2.3, mikrofotografie na rysunkach 30÷33) wskazały na obecność w mikrostrukturze badanej próbki doświadczalnej wydzieleni węgliku Al_4C_3 w postaci płytek o dużym (sięgającym 100 μm) wymiarze wzdłużnym, które według Autora rozprawy są przyczyną niemałych naprężeń rozciągających. Przy znacznym powiększeniu ($\times 10\ 000$) zaobserwowano, iż naprężenia te powodują pęknięcia zarówno osnowy metalowej (α -Fe) oraz węgliku Al_4C_3 .

Obserwacje mikroskopowe również pokazują pęknięcia osnowy (α -Fe) wzdłuż płytek węgliku Al_4C_3 (rys. 34). Wynika stąd, wg Doktoranta, większa wytrzymałość węgliku w odniesieniu do osnowy. Powstała w ten sposób dekohezja (mikroszczelina) pomiędzy osnową metalową a wydzieleniem Al_4C_3 sprzyja dyfuzji do niej z zewnątrz pary wodnej. W dalszej kolejności Al_4C_3 zaczyna zwiększać swoją objętość powodując zniszczenie odlewu w całej objętości. Przedstawiony mechanizm (autorska hipoteza Doktoranta) destrukcji próbki nie do końca jest jasny dla recenzenta. Rodzi się pytanie: jak wytłumaczyć wzrost objętości wydzielenia Al_4C_3 przy wzroście wilgotności w jej otoczeniu? Doktorat natomiast wyciąga ważny wniosek z zaprezentowanych badań mikrostrukturalnych twierdząc, że „...w celu ograniczenia czy eliminacji rozpadu żeliwa wysokoalumiowego, dążyć należy do ograniczenia dekohezji pomiędzy osnową metalową (α -Fe) i wydzieleniem Al_4C_3 ”.

Analiza mikrostruktur na fotografiach rysunków 34 i 35 wskazuje ponadto, że w mikrostrukturze widzimy długie i grube wydzielenia nadeutektycznego węgliku Al_4C_3 (co wynika z analiza układu potrójnego na rys. 5 pracy, przy zawartościach C poniżej 1% mas.; w doświadczalnym stopie ta zawartość wynosiła 0,91% mas.) na tle eutektyki (α -Fe + Al_4C_3); w tym ostatnim przypadku eutektyczne wydzielenia Al_4C_3 mają postać cienkich igieł. Dokładniejsze obserwacje pozwalają na stwierdzenie, iż pęknięcia mają międzykrystaliczny charakter.

W celu lepszego rozpoznania mechanizmu destrukcji próbek może lepiej byłoby analizować zmiany mikrostruktur po określonym czasie (np. po 2, 5, 10, 15, 20 dniach), w odniesieniu do mikrostruktury próbki wyjściowej.

Na podstawie wniosków wynikających z pierwszych prób badania żeliwa aluminiowego, w dalszej części opracowania (rozprawy) Doktorant postanowił ograniczyć ujemne działanie wydzieleni węgliku Al_4C_3 , poprzez wprowadzenie do stopu pierwiastków węglilotwórczych tj. : Ti, V, W i inne – wpierających Al. Wynika stąd, że aluminium przechodzi do roztworu stałego żelaza stanowiącego osnowę; wydaje się, że przy zawartościach Al powyżej 30% mas. będzie to wtedy osnowa na bazie związku $FeAl$, rzadziej – Fe_3Al . Wówczas – ogólnie przedstawiając – żeliwo aluminiowe o mikrostrukturze α -Al, eutektyka (α -Al + Al_4C_3) i/lub Al_4C_3 nadeutektyczne, ulegnie przemianie na kompozyt o osnowie na bazie związku $FeAl$ (i/lub Fe_3Al) + węgliki wprowadzanego pierwiastka. Realnie mikrostruktura może być bardziej złożona, w zależności od obecności innych pierwiastków w wyjściowym żelwie aluminiowym.

W podrozdziale 4.3 Doktorant rozpatrzył ważny, poznawczo oraz praktycznie, aspekt wrażliwości żeliwa aluminiowego na szybkość krystalizacji. Porównanie mikrostruktur tradycyjnego (klasycznego) żeliwa aluminiowego na rysunku 3.6 (przy szybkości krystalizacji 300°C/s) i mikrostruktur na rysunku 37 (szybkość krystalizacji: 10°C/h \approx 0,003°C/s) pokazuje występujące istotne zmiany wielkości (zmniejszenie długości i grubości) wydzieleni Al_4C_3 – nadeutektycznych eutektycznych.

Następny, stosunkowo duży, fragment rozprawy (podrozdział 4.4), poświęcony jest badaniom makro- i mikrostruktury żeliwa aluminiowego po wprowadzeniu do niego węglilotwórczych pierwiastków tj.: Ti (punkt 4.4.1), V (punkt 4.4.2), W (punkt 4.4.3) oraz Cr (punkt 4.4.5). Dodatkowo w podpunkcie 4.4.4 sprawdzano, na podstawie przypuszczeń wynikających z materiałów źródłowych [16], o możliwości uplastycznienia osnowy żeliwa aluminiowego poprzez wprowadzenie do niego boru (B) i bizmutu (Bi).

Ponadto w punkcie 4.4.6 weryfikowane informacje pochodzą z prac [10, 11], dotycząca braku oddziaływania miszmetal na proces samorozpadu żeliwa aluminiowego (punkt 4.4.6).

Podpunkt 4.4.1 Autor rozprawy rozpoczyna obliczeniem wymaganej zawartości tytanu w celu wparcie aluminium. Podobne wyliczenia prowadzone były w odniesieniu do innych pierwiastków węglilotwórczych (kolejne punkty pracy). Przeprowadzone obliczenia są w opinii recenzenta poprawne. Uwagi dotyczą jedynie braku na stronach 54+56 numeracji przytaczanych wzorów fizykochemicznych. Ponadto, Doktorant nie podaje skąd (z obliczeń własnych, czy na podstawie jakich danych literaturowych) pochodzi wielkość gęstości stopu, chociaż należy przyznać, że uwzględniona w obliczeniach wartość jest poprawna. Na podstawie przeprowadzonych wyliczeń i otrzymanych zależności wynika, że przy zawartości ok. 2% mas. C potrzeba, z odpowiednim zapasem na ewentualne straty (przewidziane przez Autora rozprawy), ok. $3,99 \cdot 2,0 \cdot 1,35 \approx 10,77\%$ mas. Ti. W doświadczeniu wziętych było pod uwagę 5,6% mas. Ti (tabela 2). Na stronie 56 pracy znajduje to odzwierciedlenie w stwierdzeniu, iż „... w odlewie zawierającym tytan stwierdzono mimo wszystko istnienie węgla aluminium” (sic!). Szkoda, że na mikro fotografiach żeliwa aluminiowego z tytanem (rys. 40 i 42) nie zidentyfikowano głównych składników mikrostruktury. W tym miejscu godny podkreślenia jest fakt, iż podobne żeliwo aluminiowe z tytanem z powodzeniem znalazło zastosowanie na rusztowiny paleniska kotłów energetycznych. Długoletnia eksploatacja tych kotłów dowodzi, że nawet częściowa zamiana Aluminium prowadzi do pozytywnych praktycznych efektów. Chociaż praca ma duży potencjał poznawczy, to z ww. przyczyn, jak również z uwagi na potrzeby ekonomicznej efektywności tworzyw konstrukcyjnych, rodzi się pytanie: czy w dalszych badaniach Autora nie należałoby uwzględnić mniejszych zawartości Ti i innych pierwiastków węglilotwórczych? Na taką ewentualność wskazuje chociażby praca prof. Cz. Podruckiego [pod91, tom I, s. 177], w której stwierdza się że „... już tylko dzięki odpowiednio (optymalnie – E.Cz.) doborowi zawartości Al, C i Si żeliwa, może całkowicie wyeliminować wadę w postaci samorozpadu”. Niewielkie dodatki pierwiastków węglilotwórczych, o pewnej rozpuszczalności w żelazie i małym współczynniku dyfuzji w nim, mogą dodatkowo pozytywnie wpłynąć na eliminację negatywnego zjawiska samorozpadu żeliwa wysokoalumiowego. Zdaniem recenzenta należy tak dobrać skład chemiczny tego stopu żelaza, ażeby wyeliminować w mikrostrukturze – w pierwszej kolejności – obecność nadeutektycznego węgla Al_4C_3 . W końcowym fragmencie punktu 4.4.1 Autor opisuje wprowadzenie zaprawy Mg + Ce + RE do żeliwa wysokoalumiowego z dodatkami tytanu. Jeżeli wprowadzamy tytan w ilości całkowicie wypierającej węgiel ze związku Al_4C_3 , to powstaje pytanie: jakich elementów mikrostruktury ma dotyczyć sferoidyzacja (o której jest napisane na str. 61), bo z pewnością nie grafitu, który nie występuje w danym przypadku. Brakuje recenzentowi również dyskusji obrazów mikroskopowych z rysunku 43.

Wpływ dodatku wanadu (V) rozpatrzono w punkcie 4.4.2. Wtop doświadczalny poprzedzony był odpowiednimi obliczeniami, podobnymi do tych jak w przypadku tytanu. Żałować należy, że mikrostruktury żeliwa wysokoalumiowego z wanadem na rysunkach 45 i 46 nie zawierają zidentyfikowanych faz. Recenzent przypuszcza, iż występuje tam pewna (choć niewielka) ilość nadeutektycznego węgla aluminium (Al_4C_3) oraz węgla wanadu (VC). Ciekawe jest dokonane przez Doktoranta porównanie wpływu wanadu na ścieralność żeliwa wysokoalumiowego, w odniesieniu do wzorca – jakim było staliwo wysoko przeprowadzonych chromowe. Z przeprowadzonych badań wynika, że żeliwo wysokoalumiowe z dodatkami wanadu nie ustępuje, a wręcz przewyższa swoją odpornością na ścieranie staliwo wysokochromowe. Z zaprezentowanych w tabeli 6 oraz na wykresie rysunku 47 danych wynika, że nie do końca uprawniona jest zależność wykładnicza pomiędzy czasem badania i obserwowanymi ubytkami masy obydwu porównywanych tworzyw. Wydaje się (recenzentowi), iż bardziej odpowiednia byłaby zależność liniowa; poza tym, niezależnie od przyjętej postaci modelu matematycznego, można by prostą (czy krzywą - wykładniczą) zależność opisać równaniami regresji. Próby ograniczenia samorozpadu za pomocą wanadu nie przyniosły pozytywnego rezultatu (następowało złuszczenie się rozpoczynające się na powierzchni); nie pomogła w tym względzie również obróbka cieplna tego stopu zaraz po odlaniu. W opinii recenzenta są dwie tego przyczyny: 1) mniej istotna – ilość wprowadzonego wanadu nie w pełni odpowiadała związaniu węgla w stopie doświadczalnym (2,12% mas.); 2) powinowactwo wanadu do węgla – oceniana w pierwszym przybliżeniu różnicą elektroujemności – jest mniejsza niż aluminium. Zgodny z informacjami zawartymi w literaturze specjalistycznej jest fakt obserwowanego w badaniach pozytywnego oddziaływania wanadu (V) na modyfikację (rozdrobienie) ziaren.

Podobnie jak tytan i wanad, badano (punkt 4.4.3) oddziaływanie wolframu na mikrostrukturę i skłonność do rozpadu w czasie żeliwa wysokoalumiowego o zawartość 1,35% mas. C i 16,08% mas. W. Szkoda, że zaprezentowane mikrostruktury nie zostały dokładnie zbadane. Zaznajamiając się z mikro fotografiami żeliwa wysokoalumiowego (31,3% mas. Al), recenzent nie może zgodzić się z wywodem

Doktoranta o braku w mikrostrukturze wydzieleni węgliku Al_4C_3 . Zaobserwować można również duże płytki oraz drobne wydłużone płatki jasnej poświaty (prawdopodobnie węgliku wolframu VC). Trudno też recenzentowi zidentyfikować, na mikrofotografiach rysunków 52 i 53, grafitowe wydzielenia, o których wspomina Doktorant. Przyczyny takiego stanu podobne są do tych, jak w przypadku wanadu. Wydaje się, że zakres badań, jak też analiza wyników (choć bardzo interesujących z poznawczego punktu widzenia) jest w tym przypadku bardzo skąpa. Na str. 74 lakonicznie stwierdza się jedynie (bez podawania wyników), iż w odniesieniu do próbki z wolframem „... przeprowadzono badania ścieralności”. Na końcu punktu 4.4.3 brakuje krótkiego podsumowania, dotyczącego oddziaływania wolframu na mikrostrukturę wysokoalumiiniowego żeliwa.

Punkt 4.4.4 dotyczy możliwości uplastycznienia osnowy żeliwa wysokoalumiiniowego (1,08% mas. C; 36,02% mas. Al) za pomocą niewielkich (zaleta badań, z punktu widzenia praktycznych i zarazem ekonomicznych) zastosowań ilości dodatków B (0,11% mas.) i Bi (0,05% mas.) wprowadzonych jednocześnie. Badania przeprowadzono na próbkach bezpośrednio po odlaniu, jak również po obróbce cieplnej – polegającej na wygrzewaniu przez 24 godziny w piecu (o atmosferze utleniającej) w temperaturze 950°C. Z uwagi na bor przełom żeliwa alumiiniowego jest drobnoziarnisty. W mikrostrukturze (choć nieoznaczonych i nieopisanych w tekście) można zaobserwować wydzielenia nadeutektycznego węgliku aluminium (co przy małej, bliskiej 1% mas. zawartości węgla jest zrozumiałe – *vide* rys. 5) oraz eutektyki (α -Fe + Al_4C_3). Autor konkluduje (s. 78): „...węgliki nie zostały wyeliminowane”. Należy w tym miejscu odnotować (choć przy tych ilościach prowadzonych B i Bi nie ma to znaczenia), że powinowactwo B i Bi względem węgla jest znacznie mniejsze niż Al, co tłumaczy odnotowany w rozprawie fakt. Próbka rozpadła się po dwóch miesiącach; należy zauważyć, że jest to lepszy wynik niż próbki pierwszej z podpunktu 4.2 (rozpad po 21 dniach; całkowity – po miesiącu). Obróbka cieplna wstrzymała rozpad; dany stop oraz jego obróbka cieplna zostały opatentowane (PL 222671 B1). Jednakże w dysertacji Doktorant nie analizuje przyczyny wstrzymania samorozpadu wysokoalumiiniowego żeliwa zawierające nieznaczne dodatki B i Bi.

Punkt 4.4.5 poświęcony jest badaniu wpływu chromu (w ilości 14,2% mas.) na rozpad doświadczalnego żeliwa alumiiniowego (C \approx 2,12% mas.; Al \approx 34,33% mas.). Badano próbki w stanie F (F – *abr.* od ang. *Fabrication*) po odlaniu; dwie dodatkowo odlane próbki poddano obróbce cieplnej – polegającej, jak wyżej, na wygrzewaniu w temperaturze 950°C przez 24 godzin. w czasie 24 h). Mikrostruktura stopu po odlaniu (w stanie F) praktycznie w całości składa się z eutektyki (α -Fe + Al_4C_3); wynika to prawdopodobnie stąd, że powinowactwo aluminium do węgla jest nieco większe niż chromu; Cr jako dobrze rozpuszczalny dodatek w żelazie znajduje się przypuszczalnie w składowej α -Fe ww. eutektyki. Próbka w stanie F rozpadła się dopiero po roku czasu. Mikrostruktura stopu poddanego obróbce cieplnej jest odmienna: zaobserwować można wydzielenia nadeutektyczne (pierwotne) węgliku Al_4C_3 (na co wskazuje mikroanaliza rentgenowska zaprezentowana na rys. 66), niewielkie ilości eutektyki (α -Fe + Al_4C_3) oraz – prawdopodobne (również na podstawie wyników mikroanalizy rentgenowskiej – rys. 67 i 67 oraz tabeli 10) – szare wydzielenia faz α -(Fe,Cr) oraz (Fe,Cr)₃Al. Próbka żeliwa wysokoalumiiniowego z chromem po obróbce cieplnej nie uległa rozpadowi (pomimo obecności węgliku Al_4C_3 – sic!). wilczyc to może o pozytywnym wpływie wygrzewającej obróbki cieplnej żeliwa wysokoalumiiniowego dodatkowo stopowanego pierwiastkami o dużej rozpuszczalności w Fe i ograniczonym współczynniku dyfuzji w żelazie. Ta hipoteza wymaga badań sprawdzających; jest możliwa w następnych etapach rozwoju kariery naukowej Doktoranta.

Z danych literaturowych [gir78, pod91] wynika, że miszmetal (nierządkiem z niewielką ilością manganu) najczęściej dodawany jest do żeliwa alumiiniowego w celu istotnego podwyższenia właściwości wytrzymałościowych; intrygujący jest fakt, że w wyniku sferoidyzacji grafitu (lub pojawienia się wermikularnej jego postaci) nie wrasta plastyczność (sic!). Doktorant wprowadzał miszmetal (punkt 4.4.6) do wysokoalumiiniowego, w celu sprawdzenia jego oddziaływania na zjawisko samorozpadu. Według materiałów źródłowych [10, 11] miszmetal nie powinien wstrzymywać procesu rozpadu. Do doświadczalnego wysokoalumiiniowego (35,24% mas. Al) żeliwa (2,15% mas. C) wprowadzano miszmetal w ilości 0,5% od masy wsadu metalowego. Podobnie jak w przypadku chromu, dwie próbki z miszmetalem podano analogicznej jw. obróbce cieplnej (wygrzewanie: 950°C; 24 h). Przełom próbki doświadczalnej po odlaniu (stan F) wykazał niejednorodną i gruboziarnistą strukturę, z widocznymi (na rys. 69) pęcherzami gazowymi. W mikrostrukturze badanego żeliwa z miszmetalem w stanie F zaobserwować można była eutektykę (α -Fe + Al_4C_3), niewielkie ilości pierwotnych (nadeutektycznych) wydzieleni węgliku Al_4C_3 oraz – chociaż rzadko – pory o charakterze gazowo-skurczowym. W mikrostrukturze rozpatrywanego tutaj stopu pojawiły się w zdecydowanie większej ilości wydzielenia pierwotne węgliku Al_4C_3 ; poza tym wstę-

powoła eutektyka oraz niewielkie ilości porowatości. W obydwu badanych przypadkach – próbki po odlaniu, bez i po obróbce cieplnej – po okresie ok. miesiąca uległy samodestrukcji. Wyniki te potwierdziły informacje pochodzące z literatury specjalistycznej.

Mając na uwadze wyniki opisane w punkcie 4.4.4, dotyczące obecności niewielkich zwartości B i Bi w żeliwie wysokoaluminiowym, w podrozdziale 4.5 Doktorant analizował wpływ większych w nim zawartości boru (B). Celem badań było zbadanie możliwości wydłużenia czasu do samorozpadu żeliwa wysokoaluminiowego; przy niewielkich ilościach B (i Bi) nastąpił on po 2 miesiącach. Badano wpływ 1,31% mas. B w żeliwie wysokoaluminiowym ($C = 2,14\%$ mas.; $Al = 31,24\%$ mas.). Na stronie 88 Autor prawidłowo stwierdza, że bor (B) również należy do pierwiastków węglilotwórczych; nie dodaje jednak, że jego powinowactwo do węgla jest mniejsze niż aluminium. Po dwóch miesiącach od momentu odlania nie obserwowano destrukcji próbek przebywających w normalnych warunkach otoczenia (ze zmienną temperaturą powietrza i/lub wilgoci). W mikrostrukturze na rysunkach można z łatwością zidentyfikować występowanie dużych – w postaci płytek – pierwotnych wydzieleni węgla Al_4C_3 , α -Fe roztworu żelaza (ferrytu) z widocznymi wewnątrz drobnymi wydzieleniami – prawdopodobnie – węgla boru typu FeB_2C , a także jasnymi elementami mikrostruktury na granicach ziaren ferrytu w postaci „chińskiego pisma”. Mikroanaliza rentgenowska wskazuje, że jest to faza typu Fe_3AlC_x . Wyniki tych badań wskazują, że bor w większych ilościach (ok. 1% mas. i więcej) będzie sprzyjał powstawaniu bardziej stabilnej struktury, odpornej na samodestrukcję.

Bardzo krótki podrozdział 4.6. jest dla recenzenta niezrozumiały. Można się tylko domyśleć, że jest on rozwinięciem badań i wniosków z poprzedniego (4.5) podrozdziału. Wynikałoby z tego, że odlane próbki z żeliwa wysokoaluminiowego zawierające bor w ilości 1,31% mas. po okresie 24 miesięcy zachowywały się stabilnie pod względem mikrostruktury oraz wyglądu zewnętrznego.

2.3. Część końcowa

Rozdział 5. Posumowanie (s. 95)

W podsumowaniu (rozdział 5) Doktorant na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdza, że żeliwo wysokoaluminiowe jest bardzo interesującym tworzywem konstrukcyjnym i powinno znaleźć w przyszłości większe zastosowanie w praktyce przemysłowej. Z tą konstatacją należy się zgodzić. Natomiast w następnym zdaniu stwierdza się, że żeliwo to jest „... tanim w wytwarzaniu...”. Z pewnością jest to prawda, w odniesieniu do tradycyjnego żeliwa wysokoaluminiowego, bez dodatków pierwiastków węglilotwórczych. Zastosowane w badaniach ilości wprowadzanych pierwiastków tj. Ti, V, W czy Cr czynią to tworzywo drogim. Zaprezentowane w rozprawie rozważania mają niewątpliwie dużą wartość poznawczą i mogą prowadzić do dalszych poszukiwań oszczędnościowych wariantów żeliwa wysokoaluminiowego z kompleksem dodatków pierwiastków przejściowych typu Ti, V, W, Mo, Cr i in. (o zawartościach nieprzekraczających 1÷2% mas.) zapewniających stabilność mikrostrukturalną, a w ślad za tym stabilność postaciową i wymiarową. W świetle analizy danych literaturowych oraz uzyskanych w pracy wyników badań eksperymentalnych, należałoby zbadać w pierwszej kolejności poziomy węgla (i może Si) w zależności od zawartości aluminium w przedziale 25÷35% mas. z uwagi na zjawisko rozpadu.

Niektóre warianty żeliwa aluminiowego, na przykład z dodatkami wanadu, wykazują wyższą odporność na zużycia, i to w odniesieniu do staliwa (w oryginale jest błędnie: żeliwa) wysokochromowego. Uzyskane rezultaty podczas realizacji prac badawczych wskazują, że wprowadzanie do wysokoaluminiowego żeliwa takich pierwiastków przejściowych jak Ti, V, W czy Cr, może zmniejszać czy nawet całkowicie likwidować niekorzystny efekt samorozpadu. W dalszych badaniach należałoby jednak skupić się na osiągnięciu pożądanych efektów przy mniejszej zawartości tych dodatków w wysokoaluminiowym żeliwie. Autor deklaruje, że badania te będą kontynuowane w przyszłości. Przeprowadzone doświadczenia wskazują, że mechanizm samorozpadu jest bardziej złożony, niż wskazują na to dostępne obecnie publikacje (wskazujące głównie na reakcje węgla Al_4C_3 z w wilgotnym powietrzu). Jest pełna zgoda recenzenta z tymi stwierdzeniami. Badania Doktoranta pozwoliły odkryć, iż procesy zmian w makro- i mikrostrukturze, prowadzące do destrukcji, mają charakter objętościowy. Zrozumienie mechanizmu samorozpadu wymaga kompleksu badań; wstępnie polegających na dokładnej ocenie mikrostruktury wysokoaluminiowego żeliwa w funkcji czasu, przed ostatecznym rozpadem. W ten sposób zaobserwowane zmiany pozwolą lepiej zrozumieć zachodzące zmiany mikrostrukturalne w rozpatrywanym tworzywie, a zatem skutecznie przeciwdziałać wynikającym stąd zmianom kształtu i wymiarów odlewów.

Rozdział 6. Wnioski (s. 96÷97)

Na podstawie analizy danych literaturowych oraz przeprowadzonych badań eksperymentalnych Autor sformułował wnioski w pięciu punktach.

W świetle poczynionych przez recenzenta uwag dotyczących tytułu rozprawy, wnioski 1. i 2. potwierdzają ich zasadność mając na względzie fakt, iż poprzez wprowadzenie do stopu tytanu w ilości równej $k \cdot 3,99 \cdot C_p$ (gdzie: k – to współczynnik uwzględniający możliwe straty Ti podczas wytopu, C_p – wyjściowa zawartość węgla), w celu wymiany węgla aluminium (Al_4C_3) na węgiel tytanu (TiC), monolityczne żeliwo wysokoaluminiowe o osnowie ferrytyczne (α -Fe) ulega przemianie na kompozyt *in situ* z osnową w postaci związku międzymetalicznego FeAl. W mniejszym lub większym stopniu dotyczy to innych węglidotwórczych pierwiastków badanych w pracy (rozprawie).

Stabilność powstałego kompozytu, węglików metali przejściowych w osnowie na bazie związku metalicznego FeAl, Doktorant tłumaczy prawidłowo (punkt 3. wniosków): a) wysoką temperaturą topnienia FeAl (ponad 1 300°C – s. 10 rozprawy); b) brakiem przemian fazowych; c) wysoką temperaturą krystalizacji.

Punkt 4. wniosków dotyczy autorskiej hipotezy, dotyczącej samorozpadu wysokoaluminiowego żeliwa, wysnutej na podstawie badań literaturowych oraz własnych badań eksperymentalnych. Bazuje ona na powstawaniu mikroszczelin, w skutek naprężeń, pomiędzy osnową a grubymi wydzieleniami fazy Al_4C_3 . Do szczelin dyfunduje para wodna zawarta w powietrzu otoczenia. W dalszej kolejności węgiel Al_4C_3 zaczyna zwiększać swoją objętość, przyczyniając się do zwiększenia całej objętości próbki czy odlewu, a w konsekwencji ich destrukcji. Tutaj rodzi się pytanie: jak wytłumaczyć wzrost objętości węgla Al_4C_3 w obecności pary wodnej? recenzent już wcześniej wyjaśniał, że podczas reakcji Al_4C_3 z H_2O może powstawać związek $Al(OH)_3$; jednakże jego objętość właściwa jest nieco mniejsza (równa ok. 0,413 cm^3/g) niż węgla Al_4C_3 (ok. 0,424 cm^3/g). Kolejna z kolei transformacja, wraz ze wzrostem temperatur, $2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$ również nie powinna powodować wzrostu objętości, albowiem objętość właściwa związku jest jeszcze mniejsza (ok. 0,253 cm^3/g) niż węgla aluminium. Tak więc na podstawie przeprowadzonych przez Doktoranta wyników zobrazować można jedynie częściowy mechanizm destrukcji próbek.

W punkcie 5. wniosków sformułowane zostały możliwe sposoby walki z samorozpadem żeliwa wysokoaluminiowego; w szczególności są to (wynikające z zaprezentowanych badań); a) zwiększenie szybkości krystalizacji; b) wprowadzenie do stopu pierwiastków węglidotwórczych; c) zastosowanie obróbki cieplnej. Jednocześnie w podpunktach C i D punktu 5. wniosków, autor rozprawy konkluduje (nie bez racji), że zmiana kształtu węgla Al_4C_3 (np. przez dodatek boru) sprzyjać będzie zwiększeniu trwałości odlewu.

Rozdział 7. Spis rysunków (s. 96÷101)

Spis rysunków został przedstawiony w rozprawie w układzie narastającym, od rys.1 do rys. 83. Krótkie sugestie recenzenta – ogólnego charakteru, odnoszące się do rozdziału 7. – zamieszczono poniżej w uwagach edytorskich.

Rozdział 8. Literatura (s. 102÷106)

Spis literatury został zestawiony w szeregu odpowiadającym kolejności odwoływania się w tekście rozprawy doktorskiej, od poz. 1 do poz. 83. Pewne drobne sugestie recenzenta – ogólnego charakteru, odnoszące się do rozdziału 8. – zamieszczono poniżej w uwagach edytorskich.

Załącznik: Atlas zdjęć z filmu poklatkowego (s. 107÷111)

W załączniku zaprezentowano 42 fotografie (robione co 12 godzin), obrazujące postępowanie zmian – w okresie 21 dni – kształtu i wymiarów próbki doświadczalnej odlanej z doświadczalnego żeliwa wysokoaluminiowego. Pierwsze zdjęcie obrazuje próbkę doświadczalną w pierwszym dniu, zaraz po odlaniu; 42 zdjęcie zrobione zostało w drugiej części 21 dnia eksperymentu, i obrazuje stan całkowitej destrukcji próbki.

Materiały źródłowe do pkt. 2 recenzji:

[sin15] Sina H., Corneliussen J., Turba K., Iyengar S.: A study on the formation of iron aluminide (FeAl) from elemental powders. Journal of Alloys and Compounds 636 (2015), pp. 261–269.

III. UWAGI EDYTORSKIE

Ogólnie tekst rozprawy (o charakterze technicznym) pisany jest poprawnym językiem polskim i angielskim; istnieje niewielka ilość braków liter czy znaków przystankowych – głównie przecinków czy kropek; występują też niekiedy błędy literowe (zestawienie ich znajduje się w poniższej tabeli – w punkcie III.2). Zaletą rozprawy jest niewadliwie jej zwięzłość; niekiedy jednakże posunięta do granic możliwości interpretacji przez recenzenta prezentowanych wyników. Szczególnie dotyczy to braku objaśnień niektórych pojęć (terminów) specjalistycznych z prezentowanej tematyki, jak też – rzadziej – pogłębionej interpretacji otrzymanych wyników badań (np. wykresów z programu *Thermo-Calc*).

3.1. Uwagi o charakterze ogólnym

- Na początku pracy można było umieścić spis wykorzystywanych symboli i oznaczeń oraz wyjaśnień niektórych przytaczanych specjalistycznych pojęć z rozpatrywanego zakresu tematycznego.
- Słowo *aluminium* w języku polskim ma identyczny zapis jak w języku angielskim, tymczasem wyraz *aluminum* – który znajdujemy w streszczeniu w j. angielskim (s. 5) – jest używany w pisowni amerykańskiej. Również słowo angielskie *decay* (pl. rozkład), zdaniem recenzenta, powinno być zamienione tutaj na *desintegration* (pl. rozpad).
- Nazwa *glin* (s. 11) używana jest w Polsce na oznaczenie pierwiastka chemicznego; natomiast słowo *aluminium* stosuje się w technice, mając na względzie metal (Al) o pewnym stopniu zanieczyszczenia.
- Aktualny stan zagadnienia (rozdział 2) rozpoczyna Doktorant od rozważań na temat kompozytów żarowytrzymałych. Wydaje się, że poprawnie (logicznie rzecz ujmując) byłoby rozpocząć część teoretyczną od charakterystyki żeliwa aluminiowego, ze szczególnym akcentem na żeliwo wysokoaluminiowe.
- W podpisach rysunków oraz tabel po ich numerze w polskim piśmiennictwie technicznym stawiamy kropkę; na przykład: Rys. 7. Struktura ... ; Tabela 1. Skład chemiczny ..., itp. Ta sama uwaga dotyczy rozdziału 7 (Spis rysunków). Brak kropki występuje często w podpisach rysunków i tabel w tekstach angielskich.
- Opis przygotowania ciekłego metalu w rozdziale 4. powinien być, zdaniem recenzenta, przed wyjaśnieniem specyfiki przygotowania zglądów metalograficznych;
- Przy rozważaniu obrazów mikrostruktury lepiej jest mówić o zmianach morfologii faz, niż kształtów. W całej pracy Doktorant nie oznacza na fotografiach mikrostruktur występujących w niej podstawowych składników fazowych (w tym czasem obserwowanej porowatości).
- Pokazanie znacznika na fotografiach mikrostruktur jest bardziej wiarygodnym wskaźnikiem niż podawanie w podpisach rysunków cyfrowej wielkości powiększenia (x200, x500 itd.). Z reguły nie należy tych wielkości dublować. Obrazy mikrostruktur przy określonych powiększeniach przy edycji są najczęściej pomniejszane lub powiększane; wyjściem z tej sytuacji jest pozostanie przy znacznikach.
- Zamieszczając w tabelach składy chemiczne doświadczalnych stopów i/lub zapraw, Autor nie zawsze (tabele 1 i 3) podaje w jakich procentach (masowych czy atomowych) są one wyrażone. To samo dotyczy tabel (tabele 10 i 13), zawierających wyniki oznaczenia składu chemicznego faz na drodze mikroanalizy rentgenowskiej.
- W prezentowanych wzorach chemicznych brak jest jednostek miary. Należało na początku rozprawy sporządzić taki spis używanych oznaczeń z podaniem wykorzystywanych jednostek miary.
- Ti, V, Mo – jak również częściowo Cr – to stosunkowo drogie metale w odniesieniu do pierwiastków takich jak: Fe, C i Al. Wprowadzane w ilościach powyżej 1% mas., według propozycji Doktoranta powyżej 5% mas., czynią tworzywo to – relatywnie – nietanie. Jednakże ostatecznie ekonomiczność oceniana jest nie ceną materiału konstrukcyjnego, ale parametrami fizykochemicznymi czy właściwościami mechanicznymi (temperaturze roboczej oraz temperaturze otoczenia), jak również czasem eksploatacji wykonanych z niego elementów (odlewów). Należało to w rozprawie podkreślić, jak również poznać charakter tego typu eksperymentów.
- W punkcie 4.4.1 rozprawy znajduje się 20 wrażeń matematycznych i chemicznych, które nie mają swojego numeru. Ponadto, w punkcie tym nie wyjaśniono różnicy w oznaczeniach C i C_p zawartości

węgla w stopie. Jeżeli C_p oznacza początkową zawartość węgla w stopie, to C – nie bardzo wiadomo co?

- Zwyczajowo, w polskim piśmiennictwie naukowym, zestawienia (spisy) rysunków (7. Spis rysunków) i/lub tabel nie stanowią odrębnych rozdziałów opracowań. Zgodnie z zasadami polskiej pisowni w podpisach rysunków i tabel po ich skrótach (rys. i tabl.) powinna być kropka; bez kropek stosowane są niekiedy zapisy w tekstach w języku angielskim (*Fig, Tab*).

Podobna uwaga dotyczy spisu literatury (8. Literatura). W rozdziale tym po nazwisku i imieniu autora czy ostatniego z autorów publikacji, Doktorant raz stawia dwukropek, innym razem przecinek.

3.2. Szczegółowe uwagi edytorskie

Zauważone przez recenzenta drobne błędy edytorskie (głównie literowe czy wyrazowe) zestawione zostały w poniższej tabeli 2.

Tabela 2

Str.	Wiersz (w) – od góry (wg) lub od dołu (wd)	Jest	Powinno być
4	4d	... wysokoalumiowego, a dodatek B i Cr zwiększa wysokoalumiowego, a dodatki B i Cr zwiększają ...
13	9d (rys. 4)	Układ równowagi fazowej aluminium-żelazo [5]	Układ równowagi fazowej żelazo-aluminium [5]
15	10d	2.4. Struktura żeliwa wysokoalumiowego	2.4. Mikrostruktura żeliwa wysokoalumiowego
20	4g	... zawierające 2÷3%Al, do zawierające 2÷3% Al, do ...
20	11g	Przy temperaturze pokojowej ...	W temperaturze pokojowej ...
20	12g	... $R_m = \text{min.}200\text{MPa}$, $R_m = \text{min.} 200 \text{ MPa}$, ...
21	9d	... szeregu jego właściwości.	... szeregu jego właściwości:
22	14÷15g	Żeliwo to podczas zalewnia form odlewniczych w temperaturze o około 150°C wyższej od temperatury likwidus ...	Żeliwo to, podczas zalewnia form odlewniczych, o temperaturze wyższej o ok. 150°C od temperatury likwidus ...
23	6g	... stwierdzają w pracy [10,11], że stwierdzają w pracach [10,11], że ...
23	8g	... zarówno w atmosferze, jak zarówno w atmosferze powietrza, jak ...
23	9d	... stanowi podwojona wartość, jak stanowi podwojoną wartość, jak ...
24	6d	Autor [6666] rozwijając ...	Autor [?] rozwijając ...
28	13g	... zawartości 33÷49%mas. Al zawartości 33÷49% mas. Al ...
29	2d (podpis rys. 12)	... fazowej stopów aluminium-żelazo fazowej stopów żelazo-aluminium ...
36	4g i 7g	... wsadu 30kg. ... masie wsadu 800g.	... wsadu 30 kg. ...masie wsadu 800 g.
36	8g	... zawierającego fazy Fe-Al jest zawierającego fazy FeAl jest ...
37	6d	... w pracy [6,17,18] Badania w pracach [6,17,18]. Badania ...

50	9g	... odlano do formy w kokili wykonanej odlano do formy metalowej (kokili) wykonanej ...
54	2g	... wyliczyć potrzebną ilość wyliczyć potrzebną ilość ...
57	10g	... przedstawia wzór.	... przedstawia wzór:
62	4d	... odlewanie będzie miało odlewanie będzie miało ...
65	9d	... z masy klasycznej z bentonitem z tradycyjnej piaskowej masy formierskiej ze spoiwem bentonitowym ...
69	1g	$V_w = A \cdot B \cdot 2^{B-1}$	$V_w = A \cdot B \cdot t^{B-1}$
69	8g	... V_w wyniosła 0,023, zaś V_w wyniosła 0,023 (wymiar?), zaś ...
69	3d (objaśnienia do rys. 47)	▪ żeliwo wysokochromowe	▪ staliwo wysokochromowe
76	12d	Dwie z odlanych czterech próbek dodatkowo poddano ...	Z czterech odlanych próbek, dwie poddano dodatkowo ...
94	4g	... będą wpływać stabilność będą wpływać na stabilność ...
95	7g	... znacznie przewyższa żeliwo wysokochromowe.	... znacznie przewyższa staliwo wysokochromowe.
95	12	... żeliwo o dużej wytrzymałości na przykład na ścieranie.	... przykładowo żeliwo o dużej odporności na ścieranie.
102	3d	15. Kalandyk B., Głownia J. (2001). Estimate ...	15. Kalandyk B., Głownia J. (2001). Estimate ...
103	11d	27. Nishizawa T., Uhrenius B., a Thermodynamic study ...	27. Nishizawa T., Uhrenius B., Thermodynamic study ...
103	8d	... wysokoaluminijewo czuguna wysokoaluminijewego czuguna ...
105	18g	Problemy towarzyszące ...	Problemy towarzyszące ...
Uwaga! Braki znaków przystankowych, głównie przecinka czy kropki, były w opracowaniu sporadyczne.			

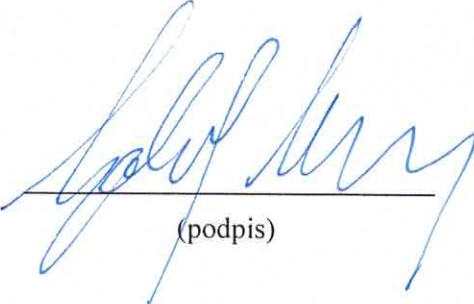
IV. PODSUMOWANIE

Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska jest z **dziedziny nauk inżyniersko - technicznych** i mieści się w zakresie dyscypliny naukowej: **inżynieria materiałowa**.

Zrealizowana rozprawa doktorska spełnia, według oceny recenzenta, trzy ważne cele:

- 1) przyczynia się do wzbogacenia dorobku naukowego w dziedzinie nauk technicznych w Polsce (a zapewne i poza jej granicami), w szczególności w zakresie wysokoaluminowego żeliwa przeznaczonego do pracy w ekstremalnie trudnych warunkach temperaturowych i/lub środowiskowych.
- 2) Ma charakter zarówno poznawczy – w przeważającym stopniu, jednakże również – użyteczny, co znalazło potwierdzenie we wdrożeniu przemysłowym. Uzyskane rezultaty wskazują na możliwość kontynuacji tematu w dalszych pracach badawczych, mających na celu stworzenie nowej generacji żeliwa wysokoaluminowego z przeznaczeniem na elementy konstrukcyjne pracujące w ekstremalnych warunkach obciążeń cieplnych i oddziaływania agresywnego otoczenia.
- 3) Wzbogaca wiedzę i doświadczenie samego Doktoranta, przez co staje się On cennym pracownikiem – zarówno w rozumieniu naukowym, jak też praktycznym.

Biorąc pod uwagę nowatorskość tematyki, oryginalność, spójność oraz logiczny łańcuch przyczynowy ujęcia zagadnień teoretycznych i eksperymentalnych, wielość zaprezentowanego w tym zakresie materiału pochodzącego ze źródeł literaturowych oraz wyników własnych prac doświadczalnych, ogólną staranność edycji (pomimo odnotowanych uwag oraz zauważonych stosunkowo niewielkiej ilości błędów) wysoko oceniam recenzowaną rozprawę doktorską mgr. inż. Roberta Gilewskiego i wnioskuję do Rady Wydziału Odlewnictwa AGH im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



(podpis)