

Prof. dr hab. inż. Paweł ZIEBA
Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
Polska Akademia Nauk
30-059 Kraków, ul. Reymonta 25

Wydział Odlewnictwa
Studia Doktoranckie
Wpłynęło dnia 28.02.2019
podpis

RECENZJA
rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka KRANCA
pt. Uszlachetnianie miedzi oraz stopów Cu-Cr preparatami
odtleniająco-modyfikującymi w aspekcie poprawy przewodności elektrycznej

opracowana na Zlecenie WO-sd.510-14-2/2019 Rady Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej z dnia 5-02-2019 r.

Ocena wyboru tematu rozprawy

Szybko rozwijający się sektor energetyczny związany jest ze szerokim stosowaniem tworzyw metalicznych charakteryzujących się bardzo dobrymi parametrami przewodności elektrycznej oraz cieplnej w połączeniu z niemniej wysoką odpornością na korozję oraz zmęczenia cieplne. Do takich tworzyw należy miedź i jej stopy z niewielkimi dodatkami Cr. Jednakże, zwłaszcza czysta miedź znajduje rzadko zastosowanie jako tworzywo odlewnicze. Związane jest to z trudnościami przy topieniu i odlewaniu. Duża aktywność chemiczna miedzi oraz bardzo duża skłonność do rozpuszczania wodoru, azotu i tlenu powoduje iż wykonane odlewy posiadają liczne wady odlewnicze, które dyskwalifikują wykonany detal. Dlatego też na szeroką skalę stosuje się zabiegi uszlachetniania, mające na celu eliminację tych wad, a zwłaszcza porowatości gazowej i gazowo-skurczowej.

W związku z tym podjęcie tego tematu przez Doktoranta należy uznać za bardzo trafny wybór. Należy też podkreślić, że mgr inż. Marek KRANCA jest pracownikiem branży odlewniczej z długoletnim stażem. Po skończeniu studiów na Wydziale Odlewnictwa AGH w 2006 roku pracował w Zakładzie Doświadczalnym SPECODLEW, pełniąc funkcję Kierownika Zmiany Odlewni Piaskowej i Kokilowej, a następnie Głównego Metalurga (2009-2011). W 2012 roku przechodzi do Instytutu Odlewnictwa w Krakowie, gdzie podejmuje pracę jako Pełnomocnik Dyrektora ds. Współpracy z Przemysłem. Okres pracy w Instytucie Odlewnictwa (2012-2017) umożliwił mu bezpośredni kontakt z różnego rodzaju projektami mającymi na celu uzyskanie lepszych materiałów, bądź poprawę procesów ich wytwarzania. Umożliwił także kontynuację rozpoczętych wcześniej prac nad miedzią i jej stopami pod kierunkiem

prof. dr hab. inż. Stanisława Rzakosza. Efektem było kilka publikacji w takich czasopismach jak: *Metalurgija*, *Archives of Foundry Engineering*, *Archives of Metallurgy and Materials* oraz wystąpienia konferencyjne, z których najważniejszym był Światowy Kongres Odlewniczy w Bilbao w 2014 roku. Postęp prac w przygotowaniu rozprawy doktorskiej został niestety na pewien okres czasu zahamowany z powodu wydarzenia bardzo smutnego, o którym z pewnością Szanowni Członkowie Rady Wydziału doskonale wiedzą. Aktualnie mgr inż. Marek KRANC jest Dyrektorem Zarządzającym w firmie Ferroterm Sp. z o.o. Odlewnia. Można zatem powiedzieć, że od strony doświadczenia w branży, a także pewnego dorobku naukowego skoncentrowanego na miedzi i jej stopach, jest dobrze przygotowanym do ubiegania się o stopień doktora.

Ocena merytoryczna Rozprawy

Rozprawa liczy 109 stron tekstu wraz z 69 rysunkami oraz 19 tabelami. Spis literatury zawiera 63 pozycje, z których 16 ukazało się w ostatniej dekadzie. W zestawieniu tym cytowana jest 1 pozycja z dorobku Doktoranta dotycząca wpływu Mg na strukturę i przewodność elektryczną odlewów z czystej miedzi.

Tematem pracy są procesy uszlachetniania miedzi oraz stopów Cu-Cr za pomocą preparatów odtleniająco-modyfikujących pozwalających na uzyskanie odlewów najwyższej jakości. Po krótkim wprowadzeniu Doktorant przechodzi do przedstawienia aktualnego stanu wiedzy w przedmiocie omawiając właściwości miedzi w aspekcie jej przewodności i oporności elektrycznej oraz odporności na korozję. Analizowany jest wpływ dodatków różnych pierwiastków, a zwłaszcza niewielkich ilości Cr, Cd oraz Ag. Na dłużej zatrzymuje się na stopach Cu-Cr zwracając uwagę na problemy występujące podczas topienia oraz znaczenie późniejszej obróbki cieplnej. Ten fragment, liczący niespełna 10 stron, robi dobre wrażenie, gdyż w sposób zwięzły wprowadza niezbędne pojęcia oraz wyjaśnia istotę zjawisk zachodzących w miedzi i jej stopach z chromem.

Kolejny rozdział traktujący o podstawach krystalizacji metali i stopów ma charakter podręcznikowy i zasadniczo niektóre jego elementy mogłyby się znaleźć w podrozdziale dotyczącym krystalizacji miedzi. Niestety Doktorant nie ustrzegł się tutaj kilku błędów edytorskich, jak brak powiększenia na Rys. 15, brak podpunktów a i b oraz nieczytelne markery powiększeń na Rys. 18. Powinno się także unikać żargonu typu „wysokodispersyjny”.

Kolejny rozdział poświęcony jest technologii miedzi i jej stopów. Doktorant omawia szczegółowo stosowane materiały wsadowe, przebieg topienia miedzi i stopów Cu-Cr zwracając uwagę na tzw. „kulturę technologiczną” w odlewni. Jest to fragment interesujący, widzia-

ny z perspektywy praktyka, zawierający pewne zalecenia, jakie powinny być stosowane, aby uzyskać tworzywo o najlepszych właściwościach. Kolejny fragment dotyczy procesów uszlachetniania miedzi i jej stopów obejmujący rafinację, usuwanie wodoru, odtlenianie oraz modyfikację. Podobnie jak poprzednio, zawarte zostały tutaj informacje praktyczne, pozwalające sterować procesem w taki sposób, aby zminimalizować negatywny wpływ zanieczyszczeń gazowych, wtrąceń niemetalicznych, obecności wodoru, mikroporowatości, a także wielkości ziarna.

Na stronie 50 Doktorant podaje tezę pracy, a właściwie trzy tezy, które można podsumować w sposób następujący. Odpowiednią przewodność elektryczną miedzi, określoną jako 50 MS/m i jej stopów z niewielkimi dodatkami Cr zapewnić mogą procesy uszlachetniania zapewniające ograniczenie ilości porów oraz odpowiednią ich wielkość i rozmieszczenie, a także zmiana sposobu krystalizacji z endogenicznej na egzogeniczną.

Doktorant niezbyt szczęśliwie sformułował tezę „a”, ponieważ nie wiadomo, czy odnosi się ona tylko do miedzi, czy też jest prawdziwa dla stopów Cu-Cr. Ponadto stwierdzenie „mogą spełniać” powinno być zastąpione „spełniają”. Tak samo w tezie „b”, aż się prosi uściślić wyrażenie „oddziałują w sposób istotny”. Z kolei w tezie „c” brak jest określenia, jakie konsekwencje ma zmiana sposobu krystalizacji. Niemniej jednak, takie tezy są do przyjęcia i stawiają przed Doktorantem konieczność zrealizowania konkretnych celów badawczych, które zostały podzielone na cel naukowy związany z analizą wpływu zmian struktury i porowatości na przewodnictwo elektryczne w wyniku zabiegów rafinacji i modyfikacji. Drugim celem, celem praktycznym, jest opracowanie podstaw wytwarzania odlewów miedzi i stopów miedzi z Cr, tak aby uzyskane odlewy charakteryzowały się maksymalną zwartością struktury. Zatem rozprawa doktorska ma doprowadzić nie tylko do rozwiązania pewnego problemu naukowego, ale również rozwiązania problemu w oparciu o opracowanie technologiczne.

Rozdział 5 stanowi omówienie metodyki badań. Jako materiał została użyta czysta miedź typu MIE oraz stopy Cu-Cr. W tym drugim przypadku Doktorant niezbyt szczęśliwie odesłał Recenzenta do Tabeli 2 znajdującej się na str. 12 poprzestając na lakonicznym stwierdzeniu, że skład chemiczny stopów Cu-Cr do badań obejmował te o zawartości Cr do 1,8% masowego. Wskazywałoby to na to, że wszystkie stopy z Tabeli 2 były przedmiotem badań, co chyba jest mało prawdopodobne. Badania prowadzono na odlewach uzwojeń pierwotnych produkowanych z miedzi przez SPECODLEW w Krakowie w technologii mas bentonitowych i wytapianych modeli. Charakteryzowały się one dużą ilością wad powierzchniowych oraz porowatością, dyskwalifikującą ich zastosowanie w 30-40%. W warunkach laboratoryjnych do badań użyto wałki o średnicy 30 mm. Badania stopów Cu-Cr ograniczone były do skali laboratoryj-

nej i przeprowadzone je w Instytucie Odlewnictwa. Wyznaczano przewodność elektryczną, zawartość tlenu oraz dokonano oceny właściwości mechanicznych (R_m , A_5 , twardość) oraz struktury za pomocą mikroskopu optycznego i skaningowego. Czytając ten fragment pracy nie sposób nie zauważyć pewnych mankamentów, jak na przykład:

- brak informacji o dokładności oznaczenia tlenu (str. 62),
- brak informacji o urządzeniach, na których badano właściwości mechaniczne (str. 63),
- niejasne stwierdzenie o mikroskopie skaningowym wyposażonym w system EDS IXRF (str. 64).

Ma to swoje konsekwencje w następnym rozdziale „Wyniki badań i ich analiza”, gdzie w Tabeli 11, aż prosi się, żeby była podana dokładność wyznaczenia zawartości tlenu. Rysunek 41 ma pokazać, że nie ma korelacji pomiędzy przewodnością elektryczną odlewów, a zawartością tlenu. Nie jest on do końca zrozumiały dla Recenzenta, ponieważ Doktorant deklorował, że stanowi on podsumowanie Tabel 11-12. Trudno w to uwierzyć, ponieważ nie ma na nim wyników 23 pomiarów. Rysunek ten nie daje też odpowiedzi, czy pokrycie z węgla drzewnego jest korzystne, czy też nie, dla uzyskania przewodności elektrycznej powyżej 50 MS/m. Bardziej przydatnym jest Rys. 42 będącym zestawieniem wyników pomiarów przewodności elektrycznej w odlewach po zastosowaniu preparatów odtleniająco-modyfikujących. Pokazuje on, że w 10 przypadkach na 14, zawartość tlenu powyżej 200 ppm nie przeszkadza w uzyskaniu akceptowalnej przewodności elektrycznej. Niestety również Rys. 42 nie pozwala na opracowanie wytycznych korelacyjnych zawartość tlenu-przewodność elektryczna. Podobnie jest z wynikami badań przewodności elektrycznej dla stopów miedzi z chromem uzyskanych w warunkach laboratoryjnych, a przedstawionych na Rys. 44. Wiadomym jest jedynie, że Cr obniża przewodność elektryczną prawie dwukrotnie.

Pokazane w podrozdziale 6.2 wyniki badań mikrostrukturalnych w sumie niewiele wnoszą i mają szereg braków, z których najistotniejsze to:

- stwierdzenie na podstawie mikrostruktur z optycznego mikroskopu, że na granicach ziaren i przestrzeniach obecności licznych cząstek Cu_2O tworzących eutektykę $Cu+Cu_2O$,
- wynik analizy EDS powinien być podany w at.%, aby jasno odpowiedzieć na pytanie, czy odpowiada on formule Cu_2O . Ponadto wt.% jest terminem angielskim,
- nie wiadomo dlaczego uzyskany wynik analizy 100% oznacza dla autora fazę $\alpha(Cu)$,
- poważne wątpliwości są co do obszaru analizy EDS na Rys. 48c,
- jaką ważną informację zawierają spektra EDS pokazane na Rys. 49, skoro wcześniej podano wynik analizy ilościowej,
- nic nie wiadomo o dokładności mikroanalizy EDS.

Niezbym szczęśliwie Doktorant używa określenia stop A w odniesieniu do czystej miedzi. Ponadto pojawiają się stopy Cu-Mg, chociaż Mg stosowany był jako modyfikator, a nie dodatek stopowy. Ta sama uwaga odnosi się do zdjęć makrostruktur zamieszczonych na Rys. 50. Trzeba jednak przyznać, że pomimo pewnego chaosu w prezentacji wyników przesłanie jest dosyć jasne. Modyfikacja Mg spowodowała zmianę sposobu krystalizacji z egzogenicznej na endogeniczną. Skutkiem tego jest brak występowania eutektyki tlenkowej i 10-cio krotne zmniejszenie całkowitej porowatości przy utrzymaniu przewodności elektrycznej na poziomie 50 MS/m, co też pośrednio związane jest z jedynie śladowym udziałem fazy Cu_2Mg . Szkoda tylko, że Doktorant nie stosuje symboli zastosowanych do opisu układów równowagi na Rys. 51 i 52, na których występuje (Cu), (Mg), (Cr), a nie $\alpha(\text{Cu})$. Wzrost temperatury i czasu starzenia prowadzą do wzrostu przewodności elektrycznej zmniejszając negatywny wpływ obecności Cr. Nie jest to zresztą pokazane przez Doktoranta, który posługuje się ogólnym schematem (Rys. 57) zamiast zamieścić wykres sporządzony na podstawie danych z Tabeli 18. Co więcej, pokazane mikrostruktury odnoszą się do stopów o zawartości chromu 0,3; 0,57 i 0,7% Cr, natomiast badania wytrzymałości na rozciąganie, twardości i przewodności elektrycznej są dla 0,4; 0,8; 1,3 oraz 1,6% Cr, a Tabela 18 podaje dane dla 0,6% Cr.

Badania właściwości mechanicznych zamieszczone w podrozdziale 6.3 jasno pokazują, że dodatek chromu do miedzi w ilości nieprzekraczającej 1,6% Cr prowadzi do bardzo znaczącego wzrostu wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości stowarzyszonym ze spadkiem przewodności elektrycznej. Doktorant przyczyny tego wzrostu upatruje w wydzielaniu z przesyconego roztworu stałego drobnych cząstek Cr, aczkolwiek nie podaje żadnych dowodów na to.

Z uwagi na niejednoznaczny wpływ poszczególnych czynników na przewodność elektryczną miedzi i jej stopów z Cr wykonane zostały badania modelowe przy zastosowaniu komercyjnego oprogramowania COMSOL Multiphysics. Wykorzystano dwuwymiarowy układ modelowy uwzględniający różne warianty geometrii, liczby i rozmieszczenia wad w wybranym obszarze. Następnie za pomocą modułu „Conductive Media DC” dokonano dyskretyzacji przestrzeni i obliczono gęstość prądu. Wnioski wynikające z modelowania, a mianowicie, że:

- nie ma związku między rozmiarami porów, a przewodnością elektryczną dla tego samego udziału porów,
- przewodność spada istotnie dla przypadku, gdy rozmieszczenie porów jest typowe dla krystalizacji dendrytycznej, a rośnie gdy kształt porów zbliża się do kulistego,
- przewodność maleje ze wzrostem udziału porów,

- cząstki chromu oddziałują w taki sam sposób, jak pory, mają istotne znaczenie dla dalszego doskonalenia procesów wytapiania i odlewania Cu i jej stopów z niewielkimi ilościami Cr.

W Rozdziale 7 Doktorant jeszcze raz podsumował swój eksperyment, odnosząc się do jego najważniejszych wyników oraz przedstawił 7 wniosków. Wniosek pierwszy jest zbyt oczywisty i zasadniczo wynika z przeglądu literatury. Wniosek drugi potwierdza postawioną na str. 51 tezę „a”. Wniosek trzeci udowadnia tezę „c”. Tezę „b” potwierdzają badania eksperymentalne oraz wyniki modelowania, co stanowi treść wniosków czwartego i piątego. Pozostałe trzy wnioski odnoszą się do wpływu chromu na przewodność elektryczną oraz właściwości mechaniczne oraz do zmian wynikających z zastosowania obróbki cieplnej. Zatem zasadniczy cel pracy został osiągnięty i jakkolwiek niekiedy brakuje głębszej analizy, to uzyskane wyniki mają istotne znaczenie praktyczne, ponieważ stanowią podstawę do opracowań rekomendacji technologicznych do wytwarzania odlewów z miedzi i jej stopów z niewielkimi dodatkami chromu.

Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr inż. Marka KRANCA przedstawia oryginalne opracowanie zagadnienia mającego znaczenie naukowe i użyteczne. Dowodzi, że Doktorant dysponuje niezbędną wiedzą, dającą legitymację do samodzielnego prowadzenia badań. Dowodzi umiejętności Doktoranta w posługiwaniu się technikami badawczymi oraz interpretowania osiągniętych wyników, przez co spełnione są standardy stawiane rozprawom doktorskim.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Marka KRANCA spełnia w stopniu wystarczającym wszelkie wymagania przewidziane Ustawą o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych i wnioskuję do Rady Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

