

Miroslaw Cholewa
prof. dr hab. inż.
Katedra Odlewnictwa
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska
Tel.:693 99 99 57
e-mail: mirosław.cholewa@polsl.pl

Gliwice 11.07.2019 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Natalii Kaźnicy
Doktorantki Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej
im. Stanisława Staszica w Krakowie p.t.

„Oddziaływanie warunków atmosferycznych na stan warstwy wierzchniej form piaskowych wykonywanych z mas ze spoiwami”

wykonanej pod opieką promotora dra hab. inż. Jerzego Zycha prof. AGH, opracowana
na zlecenie Rady Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej
im. Stanisława Staszica w Krakowie

(pismo dra hab. inż. Rafała Dańko, prof. AGH - Dziekana Wydziału Odlewnictwa:
WO-sd.510-22-1/2019 z dn. 30. 04. 2019 r.)

1. Ocena przedmiotu rozprawy

Przedmiotem rozprawy jest wpływ wilgoci atmosferycznej na jakość form odlewniczych oraz na poprawność technologiczną mas formierskich i jakość odlewów. Reakcje chemiczne wiązania – np. sieciowania wymagają na ogół spełniania proporcji stechiometrycznych składników spoiwa. Reakcje chemiczne warunkowane są spełnieniem uprzednio wielu warunków fizycznych. Zarówno organiczne duroplasty jak i nieorganiczne np. krzemiany są wrażliwe na obecność wilgoci, która na ogół zaburza procesy „zestalania”. W duroplastach sieciowanie następuje pod wpływem dostarczenia energii pochodzącej z reakcji chemicznej (in situ) lub cieplnej (ex situ) także z wysokoenergetycznego promieniowania. Wszechobecna wilgoć zaburza procesy wiązania fizycznie i chemicznie.

Wpływ wilgoci na wiązanie żywic i krzemianów jest negatywny i dobrze udokumentowany w literaturze. Sorpcja wody odbywa się na kilku etapach przygotowania masy formierskiej. Jej wiązanie ma także charakter fizyczny i chemiczny, przy czym chemicznie związana woda uwalnia się często w temperaturze kilkuset stopni Celsjusza. Desorpcja na ogół przebiega w warunkach odmiennych i nie zależnych od wymagań technologicznych. Najczęściej z powodów ekonomicznych mamy do czynienia z desorpcją naturalną.

Najogólniej istota podejmowanego problemu polega na określeniu sekwencji sorpcji i desorpcji wilgoci w odniesieniu do powierzchni wnęki formy z pokryciem lub bez. Oczywistym skutkiem jest histereza zjawisk, przy spełnieniu bilansu masy. Współczesna wiedza o postawionym problemie opiera się na jakościowym rozumieniu ogólnych związków, przy braku spójnej teorii wyjaśniającej zjawiska w sensie jakościowym i ilościowym.

Podejmowany problem ma szczególne znaczenie dla powtarzalności produkcji odlewów o wysokiej jakości przy minimalnych kosztach wytwarzania. W tym zakresie wiedza o wpływie wilgoci atmosferycznej na masy formierskiej i pokrycia ma istotne znaczenie dla technologicznej poprawności produkcji.

Uważam, że przedmiot pracy jest niezwykle ważny i wartościowy i oceniam go bardzo wysoko.

2. Charakterystyka językowej i edycyjnej formy pracy

Podejmowany w dysertacji problem jest obszerny i wielowątkowy, przez co także w opisie jest trudny i obszerny. Praca liczy 237 stron. Tytuł nie obejmuje badania powłok, mimo to jest trafny i dobrze oddaje treść pracy. Układ pracy i proporcje zawartych treści są właściwe. Język jest bardzo dobry. Przekaz jest komunikatywny i na jednakowym poziomie w całej pracy. Edycyjnie i językowo wszystkie części pracy są na dobrym poziomie. Dysertacja jest precyzyjna. Brak powtarzanych treści a logiczny układ dobrze służy przyjętej metodyce badawczej i wnioskowaniu. Podsumowanie przeglądu literatury dobrze uzasadnia przedmiot badań i przyjętą metodykę. Część doświadczalna klasycznie ujmuje cel, tezy i zakres pracy. Zastosowane spójne kolorowe oznaczenia badanych materiałów znakomicie ułatwiają prześledzenie wyników badań. Wykresy, schematy i fotografie są pod względem edycyjnym na bardzo dobrym poziomie. Nie zwrócić jest jednak przyjęcie tego samego tytułu dla trzech

podrozdziałów: 17.1; 18.1 i 19.1 mianowicie - „Analiza wyników”. Praca zawiera spisy: bibliograficzny, rysunków i tabel oraz umieszczone na początku streszczenie.

Niestety podobnie jak w innych dysertacjach, także tu wystąpiły nieliczne uchybienia językowe i edycyjne. Są to niejednoznaczne sformułowania, skróty myślowe, dublowanie pojęć lub braki stosownych komentarzy, brak lub błędne opisy wykresów i schematów. Podam kilka przykładów uchybień, które utrudniają odbiór treści.

1. Na str. 124 cytowany fragment [199] sugeruje, że „stopień zwilżenia determinowany jest przez napięcie powierzchniowe i energię powierzchniową”. Jest to dublowanie pojęć. Układ SI wyeliminował pojęcie napięcia powierzchniowego [N/m], zastępując je energią powierzchniową [J/m²]. Jednocześnie brak komentarza nie podnosi wartości cytowanego fragmentu;
2. Dalej – na str. 124 prezentowana jest metoda badania kąta zwilżania – nazwana „siedzącej kropli”, jak się okazuje jest metoda powszechnie nazywana metodą „leżącej kropli”;
3. Na str. 125 pojawia się sformułowanie „dynamiczny kąt zwilżania”. W badaniu kąta zwilżania nie występuje druga pochodna po czasie, co wyklucza dynamikę;
4. Na str.127 błędnie sformułowano następujące zdanie „... spoiwo alkidowe wykazuje bardziej hydrofobowe cechy w porównaniu ze spoiwem furanowym”. W rzeczywistości oba spoiwa są hydrofilowe, przy czym alkidowe jest mniej hydrofilowe od furanowego;
5. Błędne oznaczenia na rys. 13.1 str. 139 prowadzą do oczywistej niejednoznaczności. Wzór podany na wykresie ma zmienną niezależną podaną jako „x” a oś odciętych wykresu posiada oznaczenie „φ”. Ponieważ związek dotyczy średnicy należało użyć jednego oznaczenia np. „d”;
6. Przykładem skrótu myślowego jest tytuł podrozdziału 13.2 i rys. 13.2. Tytuły zawierają zwrot „korpus silnika”. Na końcu podrozdziału rysunek ujmuje korpus, a fotografia pokazuje silnik „elektryczny”.

Należy podkreślić, że wskazane niekonsekwencje mają znaczenie drugorzędne, niemniej w dalszej działalności publikacyjnej Pani Doktorantki powinny być minimalizowane lub eliminowane.

Biorąc pod uwagę złożoność podejmowanego problemu i obszerność dysertacji ponad dobrze oceniam poziom języka i edycję pracy.

3. Ocena merytoryczna pracy

Tytułowe oddziaływanie warunków atmosferycznych sprowadzono do sorpcji i desorpcji wody w zależności od temperatury i właściwości materiałów formierskich. Takie podejście jest oczywiste i naturalne. Należy podkreślić, że woda jest procesach odlewniczych, w kontakcie z ciekłym metalem z definicji jest niepożądana. Oczywiście znakomicie potrafimy sobie radzić z tym problemem, jeśli kontrolujemy jej zawartość. Przykłady to procesy krystalizacji odlewów w wilgotnych formach z klasycznych mas z bentonitem lub w formach zamrożonych. Wpływ warunków atmosferycznych jest trudny do kontrolowania, bez możliwości sterowania. Wilgotność powietrza atmosferycznego zależy z zasady od prężności pary wodnej, czyli także od ciśnienia. Przyjęty model oddziaływania atmosfery, w którym temperatura jest czynnikiem intensywnie wpływającym na wilgotność jest właściwy. Jednak brak komentarza, uzasadniającego pominięcia opisu wpływu ciśnienia wydaje się podejściem zaledwie intuicyjnym. Proszę o uzasadnienie w oparciu o przywołane na str.34 równanie Clausiusa-Clapeyrona.

Cel i zakres pracy określono bardzo trafnie, co prawda w odniesieniu do spoiw i osnów traktowanych ogólnie a uściślonych w zakresie badań.

Trzy tezy są intuicyjnie poprawne, jednak są oczywiste i powszechnie rozumiane. Rozwój wiedzy o problemie polega na podjęciu próby wyjaśnienia mechanizmów sorpcji i desorpcji w zależności od wytypowanych do badań osnów i spoiw. Wynikiem wykonanych badań jest opis jakościowy i ilościowy. Tezy mogłyby wobec tego zawierać treści np. dotyczące hierarchii badanych materiałów pod względem sorpcji i desorpcji wody lub określeniu mechanizmów dominujących w przebiegu zjawisk. Ponadto, ujmując we wnioskach jakościowy i ilościowy opis wyników otrzymalibyśmy idealny układ. Co najważniejsze - to właśnie opisy jakościowe i ilościowe są ewidentnym wynikiem wykonanej pracy. Trafność tez w mojej ocenie niedobrze koreluje z przeprowadzonymi badaniami i uzyskanymi wynikami.

Muszę jednak podkreślić wysoką wartość uzyskanych wyników i niewielki formalny wpływ poprawności tez na jakość pracy jako całości.

Pani Doktorantka wykonała badania spoiw oraz osnów: szklanej, kwarcowej i regeneratu w masach formierskich oraz wybranych powłokach. W tym przypadku szczególnie można by się pokusić o sformułowanie hipotezy o mechanizmach badanych zjawisk.

Dobór materiałów do badań – spoiw i powłok został zapewne podyktowany ich dostępnością, trudno zatem oczekiwać merytorycznego uzasadnienia. Mankamentem takiego rozwiązania jest brak precyzyjnych informacji, które utrudniają budowanie wiedzy teoretycznej. Znamiennym przykładem są materiały powłokowe. W ich przypadku nieznane są zastosowane spoiwa. Informacja o wodnym lub alkoholowym nośniku sugeruje, że znaczenie spoiwa jest mniej istotne – a chyba tak nie jest. Uzyskane w ten sposób wyniki badań mają techniczne znaczenie tylko i wyłącznie dla zbadanych materiałów o nieujawnionym i nieprecyzyjnym składzie. Być może w przyszłości producenci zechcą lepiej współpracować. Są to obiektywne trudności, które niestety musimy akceptować.

Należy podkreślić, że praktycznie każdy etap badań może stanowić oddzielne studium, które należałoby rozwijać w przyszłości dla potrzeb poznawczych i użytkowych.

Przyjęta metodyka badawcza jest bardzo dobra. Badania sorpcji i desorpcji dają możliwość zbudowania spójnej teorii o mechanizmach jej działania w także w spoiwach na bazie krzemianu sodu R145, żywicy alkidowej SL 2002, żywicy mocznikowo-formaldehydowej furanol FR75. Równie ważne są wyniki dotyczące sorpcji wody przez osnowy mas formierskich. Zawartość wody w osnowie przed wykonaniem masy formierskiej oraz dokładność dozowania spoiw i utwardzaczy bezpośrednio wpływa na własności użytkowe mas a także na dalszą sorpcję wody. Należy podkreślić trudność w przygotowaniu próbek o niewielkiej masie. Wówczas poprawność dozowania utwardzaczy jest niezwykle trudna szczególnie tych, w których należy zachować proporcje stechiometryczne. Wszystkie zaprezentowane przez Panią Doktorantkę wyniki, zgodnie z deklarowaną tolerancją (str. 70, 1 akapit) - poniżej 10%. Świadczy to o doskonałym przygotowaniu do samodzielnego prowadzenia badań i znacząco podnosi merytoryczne znaczenie pracy.

W mojej, być może subiektywnej ocenie, największe znaczenie dla rozwoju wiedzy o wpływie wilgoci posiadają związki określające sumaryczną gazotwórczość podczas prób zalewania form ciekłym stopem. Uzyskane wyniki ujęte w funkcji temperatury to kwintesencja problemu. Dosłownie jeśli spektralny efekt wydzielania gazów z formy następuje poniżej

temperatury solidus „powierzchni” odlewu, to można oczekiwać, że prężność gazów spowoduje ich migrację do formy a nie do wnętrza odlewu. Oryginalne stanowisko badawcze to kolejny przykład twórczego myślenia, dodatkowo koncepcja pomiarów temperatury stopu i formy jest wzorcowa. Muszę tutaj zwrócić uwagę na kilka znaczących problemów, które wymagają precyzyjnego zbadania i zdefiniowania.

1. Stygnięcie stopu wraz z nagrzewaniem formy nie są zjawiskami liniowymi;
2. Każda przemiana fazowa w stopie generuje ciepło, czego szczególnym przykładem może być rekalescencja;
3. Wzrostowi ciepła w formie towarzyszą zjawiska przemian fazowych osnowy i spoiwa np. od stanu stałego, przez ciekły do parowania dodatkowo z efektami spalania i sublimacji;
4. Skutkiem powyższych zjawisk są zmiany atmosfery we wnętrzu formy – od utleniającej do redukcyjnej;
5. Zjawiska desorpcji są nieodłącznie związane z przepuszczalnością formy;
6. Prężność gazów we wnętrzu formy powinna być niższa niż ciśnienie metalostatyczne, tak aby gazy migrowały do formy a nie do metalu.

Jak wynika z powyższego podjęty problem nie tylko jest ważny, trudny i obszerny, ale wymaga wielu dalszych badań i w ramach jednego doktoratu z pewnością nie może być określony i jednoznacznie zdefiniowany. Znacząca jest tutaj rola Pan Promotora i Pani Doktorantki w podjęciu próby rozwiązania problemu. Przykładem zjawiska, które nie poddaje się łatwo interpretacji są wykresy 14.8 ÷ 14.23, w których jak sądzę podano gazotwórczość w funkcji temperatury masy formierskiej, stopu wraz z kinetyką procesu. Często są to zależności нефunkcyjne tzn. dla jednej wartości zmiennej niezależnej otrzymujemy kilka wartości zmiennej zależnej. Wymaga to komentarza uzasadniającego rzeczywistość rejestrowanych przebiegu zmian lub niewłaściwej edycji wykresów – tzn. pominięcia kolejności rejestrowanych wartości na osi rzędnych. Proszę o komentarz i koncepcję rozwiązania problemu np. na przykładzie wykresu 14.14 dla „alkidów wysuszonych”.

Kolejnym ważnym, jak sądzę, rozwiązaniem problemem jest przebieg desorpcji ($\Delta m = f(t)$ i $\Delta m / \Delta t$) przykładowo przedstawione na wykresach z rys. 17.1 i 17.2. Otóż rys. 17.1 pokazuje ustabilizowany ubytek masy po czasie ok. 1,5 godz. oraz prędkość desorpcji równą „0” po tym samym czasie. Jeśli by przyjąć, że ubytek masy jest niezerowy to po odpowiednio długim czasie

masa będzie co najmniej zerowa – przy zerowej prędkości desorpcji. Co jest oczywiste bo pierwsza pochodna z wartości stałej jest równa zero. (analogia do przyrostów jest oczywista).

Sytuacja jest typowa dla stabilnego lub metastabilnego zrównoważenia sorpcji z desorpcją. Tylko wówczas możliwe jest stabilizowanie ubytku masy – w tym przypadku z zerową prędkością zmian. Nie znalazłem podobnego komentarza w pracy, ani w przekazanej poza pracą odpowiedzi. Nie zmienia to faktu, że takie zjawisko zaobserwowano i zmierzono. Jest to osiągnięcie Doktorantki, która dostrzegła zjawisko i rzetelnie je zbadała lecz opisała mało precyzyjnie.

Konsekwencją wykonanych badań jest próba syntezy ich wyników. Są to wykresy histerezy sorpcji i desorpcji wilgoci. Po pierwsze pokazują one spektrum obu zjawisk, których miarą jest pole objęte pętlą histerezy, pokazując jednocześnie trudności w zerowaniu się połączonych funkcji. Brak zerowania pokazuje niedoskonałości badawcze lub interpretacyjne. W rozważanym przypadku są znikome i jestem pewien, że niebawem zostaną skutecznie poprawione.

Ostatnim elementem oceny są wnioski. Wniosków jest 18 i ujęto je na prawie 5 stronach. Część z nich można postawić bez analizy wyników badań lub wynikają z ogólnej wiedzy, albo pochodzą z literatury. Zapewne celem takiego ich sformułowania było podsumowanie i wskazanie wszystkich czynników związanych z sorpcją i desorpcją wody. Gdyby potencjalnym odbiorcą dysertacji był producent materiałów formierskich lub odlewnia to taki układ byłby w pełni akceptowalny. Zapewne w przyszłości tak będzie.

Wnioskowanie ustala hierarchię badanych materiałów w procesach sorpcji i desorpcji, jednak tylko w sensie jakościowym, pomimo, że uzyskano ilościowe dane, które są efektem ogromnej pracy włożonej w badania. Ponadto wszystkie wnioski ujmują stwierdzenie faktów. Brak w nich wyjaśnienia lub chociażby hipotez „dlaczego jest tak a nie inaczej”. W ten sposób można odnieść wrażenie, że wobec mnogości wyników Pani Doktorantce brakło cierpliwości do lepszego ich sformułowania.

Pod względem merytorycznym oceniam pracę ponad dobrze

W odniesieniu do zbadanych materiałów formierskich zalety recenzowanej dysertacji można sformułować następująco:

- Zastosowana metodyka badawcza jest adekwatna i bardzo dobrze zrealizowana. Uzyskano ilościowe dane dotyczące sorpcji i desorpcji wilgoci atmosferycznej;
- Potwierdzono niebezpieczeństwo stosowania dwóch powłok na bazie krzemianu cyrkonu, które mogą sprzyjać zwiększonej sorpcji wody;
- Zbadano ilościowo gazotwórczość mas w funkcji temperatury materiału formierskiego i odlewanego stopu;
- Opracowano oryginalne metody i stanowiska do prowadzenia wyspecjalizowanych badań;
- Praca jest spójnym kompendium wiedzy o oddziaływaniu wilgoci atmosferycznej;
- Praca daje podstawy do dalszych badań, w których można powiązać sorpcję i desorpcję wilgoci z gazotwórczością i przepuszczalnością form i rdzeni odlewniczych.

4. Podsumowanie

Praca doktorska Pani mgr inż. Natalii Kaźnicy w mojej ocenie stanowi znaczące osiągnięcie naukowe i aplikacyjne.

Stwierdzam, że spełnia wymogi ustawowe i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Natalii Kaźnicy do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

