



Profesor Tadeusz Pacyniak

tadeusz.pacyniak@p.lodz.pl

Katedra Technologii Materiałowych i Systemów Produkcji

Wydział Mechaniczny

Politechnika Łódzka

RECENZJA
rozprawy doktorskiej

mgr inż. Gabrieli Sikory zatytułowanej

„Optymalizacja zabiegów modyfikowania stopów typu Al-Cu”

wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa
Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

ŁÓDŹ, marzec 2021

Prof. dr hab. inż. TADEUSZ PACYNIAK prof. zw.
Politechnika Łódzka
Katedra Technologii Materiałowych
i Systemów Produkcji

RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr inż. Gabrieli Sikory**, zatytułowanej

„Optymalizacja zabiegu modyfikowania stopów typu Al-Cu”

wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Odlewnictwa

Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

1. Charakterystyka ogólna pracy

Na przestrzeni ostatnich lat odnotowuje się wysokie zainteresowanie stopami aluminium. Stopy te można przetwarzać poprzez obróbkę plastyczną, jednak najczęściej formuje z wykorzystaniem technologii odlewniczych. Na przestrzeni lat 2015-19 (5 ostatnich raportów Census of World Casting Production wg czasopisma Modern Casting) średnia światowa produkcja odlewów ze stopów Al wynosi 17,8 mln ton/rok. W porównaniu z poprzedzającym ten okres pięcioleciem 2010-14, w którym produkowano rocznie średnio 14,0 mln ton odlewów ze stopów aluminium, nastąpił wzrost tej produkcji o ponad 20%. Duże zainteresowanie stopami Al związane jest głównie z ich stosunkowo niskim ciężarem właściwym oraz stosunkowo wysokimi właściwościami mechanicznymi w grupie stopów metali lekkich. Zdecydowanie największą popularnością w grupie odlewniczych stopów aluminium cieszą się stopy Al-Si, jednak zgodnie z PN-EN 1706 to stopy Al-Cu charakteryzują się najwyższymi parametrami wytrzymałościowymi spośród stopów Al. Właściwości wytrzymałościowe stopów Al-Cu zwyczajowo zwiększa się poprzez obróbkę cieplną, ale również na drodze zbiegów na ciekłym stopie, a w szczególności modyfikacji. Właściwie przeprowadzona modyfikacja może również zwiększyć efektywność przeprowadzenia umocnienia wydzieleniowego. Ogromne znaczenie stopów Al, szczególnie dla branży motoryzacyjnej, gdzie masa konstrukcji przekłada się bezpośrednio na zużycie paliwa i w konsekwencji również na zanieczyszczenie środowiska CO₂, skłania do ciągłych

poszukiwań rozwiązań podwyższających jakość tych stopów. Ze względu na wysokie parametry wytrzymałościowe, stosowanie stopów Al-Cu w konstrukcjach o wymaganej niskiej masie wydaje się być wysoce uzasadnione. Odpowiednio przeprowadzone procesy obróbki cieplnej, odlewania oraz poprzedzający je proces przygotowania ciekłego stopu (w tym również modyfikacji) mogą znacząco wpłynąć na zmniejszenie masy elementu konstrukcyjnego.

Zgodnie z aktualną literaturą światową w grupie stopów Al najbardziej szczegółowo opisany jest proces modyfikacji stopów Al-Si. Zdecydowanie mniej opracowań poświęcono modyfikacji stopów Al-Cu. Jako modyfikatory stosuje głównie tytan i bor w postaci zapraw z aluminium. Proces modyfikacji tych stopów ukierunkowany jest na zmniejszenie wielkości ziaren pierwotnych roztworu stałego $\alpha(\text{Al})$, do granic ekonomicznie uzasadnionych. Zmniejszenie wielkości ziarna pierwotnego korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne odlewów ze stopów Al-Cu, oraz zwiększa efektywność przeprowadzenia ich umocnienia wydzieleniowego. Z tego względu modyfikacja stopów Al-Cu wydaje się jednym z kluczowych procesów wpływających na finalną wysoką jakość odlewów z tych stopów.

Przedstawione w pracy wyniki badań wpisują się w tematykę współczesnych badań dotyczących modyfikacji stopów Al-Cu. Recenzowana praca dotyczy w głównej mierze optymalizacji procesu modyfikacji stopu Al-5Cu zaprawami zawierającymi tytan i bor. Wyniki badań mgr inż. Gabrieli Sikory w ogólnym zarysie pozwalają na określenie wpływu tych modyfikatorów na mikrostrukturę badanego stopu po odlaniu i jego właściwości oraz pozyskanie wiedzy w zakresie zaniku efektu modyfikacji w czasie. Autorka podjęła również próbę opracowania mechanizmu modyfikacji ziarna pierwotnego $\alpha(\text{Al})$ w stopach Al-5Cu z zastosowaniem zaprawy AlTi5B1. Uzyskane wyniki należy uznać za wartościowe w sferze poznawczej, ale również, a w zasadzie przede wszystkim, mają duże znaczenie utylitarne. Można je z powodzeniem wykorzystać przy opracowywaniu procesu przygotowywania ciekłego stopu w odlewniach zajmujących się wytwarzaniem elementów konstrukcyjnych ze stopów Al-Cu.

Problematykę recenzowanej dysertacji należy uznać jako trafną zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i utylitarne ze względu na możliwości zastosowania wyników badań Autorki do opracowywania technologii procesu przygotowywania ciekłego stopu Al-Cu w warunkach przemysłowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Gabrieli Sikory zatytułowana „Optymalizacja zabiegu modyfikowania stopów Al-Cu” liczy 150 stron głównej części pracy skupiającej się przede wszystkim na treściach merytorycznych, oraz odrębnie wydzielone 14 stron zawierające dodatkowe informacje porządkowe, takie jak: spis treści, streszczenia w języku polskim i angielskim oraz wykaz dorobku naukowego Autorki. W głównej części pracy oprócz treści merytorycznych znajdują się również spisy literatury, rysunków oraz tabel. Spis literatury zawiera 278 pozycji, głównie angielskojęzycznych artykułów naukowych.

Uważam, że dobór literatury przez Doktorantkę pozwala wnosić o Jej dobrym merytorycznym przygotowaniu do podjęcia problematyki związanej z realizowaną tematyką pracy. Pozycje literaturowe są aktualne, większość publikowana jest po 2000 r. Język rozprawy jest na wysokim poziomie, struktura pracy jest logiczna, a teza i cele pracy zostały prawidłowo określone. Wnioski sformułowane są poprawnie i trafnie odnoszą się do tezy i celów pracy.

Poziom edycyjny pracy należy ocenić wyjątkowo wysoko, tekst sformatowany jest bardzo starannie, grafiki i tabele są przejrzyste, a liczba drobnych błędów o charakterze edycyjnym niewielka.

2. Ocena części literaturowej

Przegląd literaturowy zawarty jest w rozdziale 2 „Część teoretyczna”, w podrozdziałach od 2.1 do 2.5. W podrozdziałach tych Autorka opisała następujące zagadnienia związane z tematyką pracy:

- Charakterystykę aluminium i jego stopów,
- Przygotowanie ciekłego metalu i jego stan fizykochemiczny,
- Podstawy krystalizacji stopów aluminium.
- Modyfikację,
- Charakterystykę obróbki cieplnej i plastycznej stopów Al-Cu.

Całość przeglądu literaturowego zakończona jest podrozdziałem 2.6 „Wnioski płynące z przeglądu literatury”.

Rozdział 2 „Część teoretyczna” stanowi dość obszerną część pracy, zawarty jest od 3 do 63 strony. W tej części pracy Autorka odwołuje się do 278 publikacji naukowych. Ich aktualność, trafność wyboru i merytoryczny poziom nie budzi

zastrzeżeń. Układ tej części pracy jest prawidłowy, a opis analizowanych zagadnień bardzo szczegółowy. Zakres analizowanych w rozdziale 2 zagadnień bardzo dobrze współgra z przedstawionymi w dalszej części wynikami badań własnych, ułatwia ich analizę i interpretację. Zdecydowana większość przedstawionych w tym rozdziale treści wskazuje na wysoki poziom przygotowania merytorycznego Doktorantki do realizacji tematu pracy. Długość rozdziału jest do przyjęcia, jednak w mojej opinii, posiada nazbyt rozbudowaną klasyfikację stopów aluminium oraz opis systemu oznaczeń aluminium i jego stopów. Bardzo wysoko oceniam wieńczące analizę literaturową „Wnioski płynące z przeglądu literatury”. W tym podrozdziale Autorka trafnie podsumowuje stan analizowanego zagadnienia. Jednak w tej części pracy zastrzeżenie budzi sformułowanie „...W przypadku modyfikacji stopów Al-Si stosuje się modyfikatory eutektyki trwałe: Sr oraz nietrwałe: Na, P...”. Sformułowanie to wskazuje, iż fosfor jest modyfikatorem eutektyki stopów Al-Si, a przecież ogólnie wiadomym jest, że stosuje się go do modyfikacji pierwotnych kryształów fazy β (Si) siluminów nad- i okołoeutektycznych.

Ogólnie jednak należy stwierdzić, że zebrane dane stanowią dobrze prezentujący się zbiór informacji odpowiadający tematowi pracy.

Oceniając część teoretyczną pracy stwierdzam, iż stanowi ona wyczerpującą podstawę teoretyczną do realizacji podjętego przez Autorkę tematu dysertacji.

3. Teza i cel rozprawy

W rozdziale 3 „Teza i cele pracy” Autorka określiła jedną tezę oraz trzy cele pracy. Teza dotyczy dokonania optymalizacji stanu fizykochemicznego ciekłego stopu Al-Cu z wykorzystaniem krzywych ATD. Autorka w tezie ujmuje zakładane związki przyczynowo - skutkowe pomiędzy czynnikami optymalizowanymi, a oczekiwanymi efektami modyfikacji tytanem badanego stopu. Jako czynniki optymalizowane w tezie ujęto skład chemiczny stopu wyjściowego, rodzaj i ilość modyfikatora oraz czas przetrzymywania kąpieli od wprowadzenia do niej modyfikatora. Autorka zakłada, że odpowiednie sterowanie tymi czynników, zapewni uzyskanie znacznej liczby ziaren pierwotnych fazy α (Al), co będzie skutkowało minimalizacją porowatości skurczowych i wielkości faz międzyczendrytycznych, a także ujednorodnieniem mikrostruktury i w konsekwencji doprowadzi do uzyskania poprawy właściwości mechanicznych stopu w stanie lanym. Zapis tezy jest precyzyjny, lecz jednocześnie bardzo rozbudowany, a przez to dość trudny w odbiorze.

Wszystkie przedstawione cele pracy są sformułowane w prosty i precyzyjny sposób. Pierwszym z nich jest przeprowadzenie optymalizacji stanu fizykochemicznego ciekłego stopu w oparciu o zarejestrowane krzywe ATD stopu typu Al-Cu. Drugim celem jest optymalizacja sposobu przygotowania stopu Al-Cu na podstawie uzyskanych właściwości mechanicznych. Za trzeci cel Doktorantka stawia sobie optymalizację zabiegu modyfikowania badanego stopu poprzez zwiększenie liczby ziaren fazy pierwotnej $\alpha(\text{Al})$ oraz rozdrobnienie eutektyki i innych faz krystalizujących w przestrzeniach międzidendrytycznych fazy $\alpha(\text{Al})$.

Postawiona w tym rozdziale teza jest adekwatna do założonych celów. Również zakres badań przedstawionych w rozdziale 5 „Wyniki badań” jest poprawny i pozwala na zrealizowanie postawionych celów i udowodnienie tezy rozprawy doktorskiej.

4. Ocena części merytorycznej rozprawy

Część badawcza pracy składa się z 4 rozdziałów nazwanych kolejno „Część doświadczalna”, „Wyniki badań”, „Dyskusja wyników badań” i „Wnioski i kierunki dalszych badań”. Przyjęta struktura części badawczej pracy oraz treści poszczególnych podrozdziałów w opinii recenzenta są właściwe. W rozdziale „Część doświadczalna” przedstawiono zastosowane w pracy materiały wsadowe oraz metodykę badawczą. Zatytułowanie tej części pracy po prostu „Metodyka badawcza” nie byłoby żadnym uchybieniem. Oprócz charakterystyki materiałów wsadowych w rozważanym rozdziale omówiono zastosowane w pracy: technologie topienia i wykonywania odlewów, analizę termiczną, sposób preparatyki próbek, metody badania mikrostruktury, składu chemicznego oraz budowy fazowej badanych stopów i zapraw oraz metodykę określenia podstawowych właściwości mechanicznych stopów po odlaniu. Stwierdzam, że zastosowane do realizacji pracy metody badawcze są prawidłowo dobrane, a ich opis jest na ogół bardzo dobry. Jednak Autorka nie ustrzegła się pewnych błędów w tej części pracy. Za takie można uznać:

1. Str. 67 – Tytuł podrozdziału „Analiza termiczna” sugeruje, że w charakterze narzędzia do analizy procesu krystalizacji w pracy posłużono się krzywymi zmian temperatury w funkcji czasu $t = f(\tau)$, a już w pierwszym zdaniu podrozdziału Autorka używa sformułowania „...W celu zarejestrowania krzywych krystalizacji i stygnięcia...”, więc jeżeli dotyczy to również krzywych krystalizacji $dt/d\tau = f'(\tau)$ to oznacza, że zastosowano w pracy analizę termiczną i derywacyjną ATD. Również zamieszczona w tym rozdziale

grafika (rys. 34) odnosi się do analizy ATD. Brak jest tutaj konsekwencji w stosowaniu właściwej nomenklatury odnośnie użytej w pracy metody analizy procesu krystalizacji badanego stopu. Ta niekonsekwencja widoczna jest również w dalszej części pracy.

2. Str. 68 – Użyto sformułowania „w taki sposób, aby powierzchnia zglądu była jak najbliższej miejsca pomiaru termoelementu.” . Użyta w tym zapisie składnia sugeruje, że obiektem pomiaru jest termoelement, a jest on przecież narzędziem badawczym. Lepiej byłoby użyć któregoś z następujących sformułowań: „... aby powierzchnia zglądu była jak najbliższej miejsca pomiaru. ...”; „... aby powierzchnia zglądu była jak najbliższej termoelementu. ...” lub „... aby powierzchnia zglądu była jak najbliższej miejsca pomiaru termoelementem. ...”.
3. Str. 69 – Do pomiaru wielkości ziaren pierwotnych $\alpha(\text{Al})$ użyto pomiaru odległości pomiędzy ramionami drugiego rzędu dendrytów tej fazy SDAS. W tekście użyto sformułowania „... odległości pomiędzy dendrytami drugiego rzędu SDAS ...”. W zapisie tym występuje pewna nieścisłość, gdyż opisywany pomiar dokonywany jest pomiędzy środkami sąsiadujących ze sobą ramion drugiego rzędu w obrębie oczywiście jednego dendrytu, a nie pomiędzy dendrytami. Metodyka tego pomiaru jest zresztą poprawnie opisana w pracy, a wątpliwości budzi tylko wspomniane sformułowanie.
4. Str. 72 – Przedstawiona w tekście pracy definicja procentowego wydłużenia względnego A jest jak najbardziej poprawna, jednak przedstawiona zależność (30) jest z tą definicją sprzeczna i nie opisuje tego parametru poprawnie. W zależności tej trwałe wydłużenie bezwzględne powinno być zdefiniowane jako $dL = L - L_0$, gdzie: L to zmierzona długość części pomiarowej próbki po zerwaniu, a L_0 to początkowa długość naniesionej bazy pomiarowej.

Chcę podkreślić, że pomimo wykazanych powyżej niedociągnięć uważam przedstawiony w pracy podrozdział „Materiały i metodyka badawcza” za przejrzyste i syntetyczne opracowanie przedstawiające właściwie dobrane oraz opisane techniki badawcze i metody analityczne, jakich Autorka użyła do realizacji celów pracy. Zaprezentowane tutaj podejście do rozwiązywania problemów badawczych przez Doktorantkę potwierdza jej dojrzałość naukową oraz wysoki warsztat naukowy.

W rozdziale 5 „Wyniki badań” Autorka przedstawiła wyniki badań własnych, które stanowią podstawę dokonania optymalizacji zabiegu modyfikacji stopu Al-5Cu. W tej części pracy Doktorantka zamieściła:

- Charakterystyki zastosowanych zapraw modyfikujących AlTi5B1, AlB3 i AlTi5,

- Badania zaniku efektu modyfikacji badanego stopu w czasie od wprowadzenia zapraw modyfikujących, z uwzględnieniem początkowej zawartości tytanu w modyfikowanym stopie Al-5Cu,
- Badania wpływu głównego składnika stopowego (miedzi) w badanym stopie Al-5Cu na jego strukturę pierwotną oraz zdolność do jej modyfikacji,
- Ocenę wpływu stanu fizykochemicznego (głównie zawartości Ti) oraz szybkości stygnięcia na strukturę i właściwości badanego stopu w stanie lanym,
- Przeprowadzoną z wykorzystaniem symulacji komputerowej weryfikację modeli heterogenicznego zarodkowania ziaren pierwotnych $\alpha(\text{Al})$ w oparciu o modele Oldfielda, Frasia oraz logarytmiczno-normalny.

Wysoko oceniam dobór instrumentów badawczych do realizacji części eksperymentalnej pracy. Przedstawione obrazy mikrostruktur, zarejestrowanych przy użyciu mikroskopii optycznej, jak również skaningowej prezentują się bardzo czytelnie, i mogłyby konkurować ze zdjęciami z komercyjnych atlasów mikrostruktur. Należy tutaj podkreślić perfekcyjne przygotowanie zglądów metalograficznych. Zastosowane techniki oceny budowy fazowej stopu oraz składu chemicznego poszczególnych faz z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz mikroanalizy składu chemicznego EDS spełniają standardy nowoczesnych badań w tym zakresie. Również analiza obrazu przeprowadzona z wykorzystaniem automatycznego analizatora obrazu, analizowane parametry określające rozmiary poszczególnych elementów mikrostruktury badanego stopu oraz stopnia ich zagęszczenia nie budzą w mojej ocenie wątpliwości.

Bardzo wysoko oceniam również poziom edytorski pracy. Sposób przedstawienia wyników badań jest przejrzysty, a wszelkie grafiki (zdjęcia i wykresy) są wyraźne i czytelne. Również liczba drobnych błędów o charakterze językowym i edycyjnym jest niewielka.

Pewne zastrzeżenia budzi permanentne używanie określenia „... krzywe krystalizacji i stygnięcia stopów ...” w odniesieniu do wykresów, na których krzywe krystalizacji nie występują (np. rys. 53 – str. 90, rys. 59 – str. 94, rys. 74 – str. 111 i liczne inne). Ponadto korzystne byłoby przedstawienie tabelaryczne wartości temperatury w punktach charakterystycznych na krzywych stygnięcia, z którymi wynikają obliczone wartości przechłodzenia i rekalescencji temperatury.

Podsumowując tą część pracy należy jednak stwierdzić, że zaprezentowane w niej wyniki badań, analizy przeprowadzone w celu ich uzyskania, sposób ich przedstawienia oraz interpretacji, świadczą o wysokim warsztacie naukowym Autorki.

Część badawcza pracy zakończona jest dwoma rozdziałami o charakterze podsumowującym, są nimi „6 Dyskusja wyników badań” oraz „7 Wnioski i kierunki dalszych badań”. W pierwszym z nich Autorka syntetycznie przedstawia najważniejsze aspekty uzyskanych wyników badań własnych oraz propozycję mechanizmu modyfikacji ziarna pierwotnego $\alpha(\text{Al})$ w stopach Al-5Cu przy wykorzystaniu zaprawy AlTi5B, z którego wynikają istotne przesłanki do dokonania optymalizacji procesu modyfikacji badanego stopu. Przedstawione w rozdziale 7 wnioski wykazują realizację celów pracy oraz dowodzą słuszności założonej tezy pracy. Autorka również właściwie określiła kierunki dalszych badań.

5. Ocena końcowa

Przytoczone uwagi krytyczne nie umniejszają pozytywnej oceny recenzowanej rozprawy zarówno pod względem zastosowanych metod badawczych, jak też uzyskanych wyników i ich interpretacji. Doktorantka zrealizowała zakres merytoryczny pracy, stosując szereg właściwie dobranych metod badawczych. Wyniki badań wnikliwie przeanalizowała i przedstawiła w formie graficznej i opisowej. Założone cele pracy zrealizowała, a tezy dowiodła. Wysunęła i udokumentowała logiczne i słuszne wnioski, czym dowiodła znajomości problematyki i dobrego opanowania warsztatu naukowego.

Należy podkreślić, iż dokonana optymalizacja zabiegu modyfikacji ciekłego stopu Al-5Cu zaprawą AlTi5B1 ma duże znaczenie poznawcze, ale przede wszystkim użyteczne, gdyż może stanowić podstawę do przeprowadzania modyfikacji stopów Al-Cu w warunkach przemysłowych, jest ważnym osiągnięciem autorskim Doktorantki.

Wniosek końcowy

Na podstawie powyższej opinii o rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Gabrieli Sikory, zatytułowanej „Optymalizacja zabiegu modyfikowania stopów typu Al-Cu” reprezentującej dyscyplinę **Inżynieria Materiałowa** stwierdzam, że wykazała się ona wiedzą umożliwiającą prowadzenie samodzielnych badań naukowych, a oceniana praca jest samodzielnym rozwiązaniem problemu badawczego, stanowi wkład w postęp wiedzy i spełnia wymogi stawiane przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 ze zm. Dz. U z 2005 r, nr 164 poz. 1365), przedkładam więc Wysokiej Radzie Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie wniosek o dopuszczenie **mgr inż. Gabrieli Sikory** do publicznej obrony.

Łódź, 15. 03. 2021 r.

