



Prof. dr hab. inż. Waldemar Wołczyński

POLISH ACADEMY OF SCIENCES
INSTITUTE OF METALLURGY & MATERIALS SCIENCE
INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

30 059 Kraków, Reymonta 25,
fax: [48](12) 295 28 04

tel.: [48](12) 295 28 06
e-mail: w.wolczynski@imim.pl

Recenzja
rozprawy doktorskiej oznaczonej tytułem:

**„Opracowanie algorytmu odtwarzania rozkładu wielkości
podłoża zarodkowania heterogenicznego na przykładzie
stopu AlZn7”**

przedłożonej przez
mgr inż. **Beatę Barbarę Gracz**

wykonana dla Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica
w Krakowie
na podstawie zlecenia wystawionego dnia 21 lutego 2020 roku,
przez Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa,
Prof. dr hab. inż. Tadeusza Telejkę

Ogólna charakterystyka rozprawy

W przedłożonej do recenzji rozprawie, pani mgr inż. Beata Barbara Gracz podejmuje wyzwanie polegające na opracowaniu teoretycznego modelu pozwalającego na odtwarzanie rozkładu wielkości podłoża dla zarodkowania heterogenicznego. Zadanie to nie było łatwe, zwłaszcza w sytuacji, kiedy to w literaturze znaleźć można liczne opracowania dotyczące tego problemu a przy tym różniące się niekiedy dość istotnie między sobą.

Już na podstawie ilości istniejących opracowań można wnioskować jak ważnym jest zagadnienie oceny zachowania się podłoża heterogenicznego dla kształtowania się struktury stopów a w konsekwencji właściwości użytkowych danego materiału czy wyrobu.

Tym bardziej docenić należy działania Autorki i nieprzeciętną pasję badawczą, która pozwoliła Jej na zręczne a przy tym twórcze poruszanie się pośród licznych modeli dotyczących zjawiska zarodkowania i wybranie spośród nich takiego, który najlepiej opisuje ten początkowy etap krystalizacji i jest podatny do jego zmodyfikowania.

Pani mgr inż. Beata B. Gracz rozwinęła wybrany model swobodnego wzrostu (*Free Growth Model*) dostosowując do niego opracowany przez Siebie algorytm obliczeniowy i dokonała ostatecznie jego optymalizacji.

Należy uznać, że Autorka lansując wybrany model i rozwijając jego formalizm matematyczny, uporządkowała podejście do zjawiska zarodkowania tworząc opis, który jest najbardziej zbliżony do eksperymentu i w miarę wiernie go oddaje. Pragnę podkreślić, że Autorka z powodzeniem podolała temu ambitnemu wyzwaniu poprzez wszechstronną weryfikację zaproponowanego opisu zjawiska.

Tym samym, Autorka przedstawia model powiązany z programem komputerowym pozwalający przewidzieć rozdrobnienie struktury posiłkując się przy tym krzywymi stygnięcia w miarę łatwymi do uzyskania nawet w skali przemysłowej.

Szczegółowa ocena rozprawy

Praca napisana jest przejrzysto, z wyeksponowaniem ważniejszych symboli matematycznych, bardzo wszechstronnym i obszernym spisem literatury oraz postawieniem celu pracy, jaki Autorka zamierza zrealizować.

W pierwszych rozdziałach, pani mgr inż. Beata Barbara Gracz dokonuje bardzo wnikliwego przeglądu modeli dotyczących analizowanego przez Siebie zjawiska zarodkowania. Zaznacza przy tym, iż w pracy nie będzie analizowała modeli krystalizacji, ale wyłącznie modele zarodkowania. To jasno precyzuje Jej obszar działania.

Analizując znane modele zarodkowania Autorka podchodzi do tego przeglądu twórczo, czego przykładem są Jej własne konstrukcje myślowe korygujące poglądy znane z literatury. Tym samym, podkreśla Swój talent w niełatwym obszarze modelowania teoretycznego zjawisk, czy procesów. Przykładem takiego krytycznego podejścia można znaleźć chociażby na rysunkach 1.10, 1.12, 1.18, 1.20, 1.23, 1.24, 1.25, 1.26, czy też 1.27.

Analizując zjawisko dwuetapowości zarodkowania (str. 18), Autorka wnioskuje, że większe kryształy tworzą się w wyniku rozpuszczania mniejszych, które posiadają mniejsze napięcie powierzchniowe.

Ten wniosek wydaje się pozostawać w pewnej analogii, ale i być może sprzeczności w stosunku do opisu zjawiska koagulacji obserwowanej w zawiesinach, gdzie duża cząstka / kropla pochłania mniejsze w dążeniu do nieustannego obniżania swojego napięcia powierzchniowego, przy czym to właśnie cząstka, lub kropla większa ma mniejsze napięcie powierzchniowe.

Dalej, Autorka porównuje tworzenie się klastra o wymiarze krytycznym ze zwilżaniem podłoża przez kroplę (rys. 1.14). Używa przy tym pojęcia *funkcja kąta zwilżania*, $f(\theta)$. Uważam, że używanie tego typu pojęcia jest nieco niezręczne, gdyż sugeruje ono rolę odgrywaną przez ten kąt. Bardziej jednoznacznym jest nazywanie tego parametru zwyczajnie, *współczynnikiem Volmera*, co zresztą Autorka czyni w pewnych partiach Swej rozprawy.

W dalszej analizie modeli zjawiska zarodkowania Autorka poświęca się zdefiniowaniu stopnia przechłodzenia (str. 25) wymaganego przez zarodkowanie porównując go ze stopniem przechłodzenia frontu krystalizacji.

Te działania są o tyle istotne, gdyż Autorka słusznie dochodzi do wniosku, że do stworzenia własnego algorytmu obliczeniowego posługiwać się będzie stopniem przechłodzenia wymaganym przez zarodkowanie, zwłaszcza, że określa się go w oparciu o krzywe stygnięcia, w miarę łatwe do uzyskania. Warto jedynie skorygować to podejście Autorki gdyż stopień przechłodzenia nie jest bezpośrednio siłą pędną (*driving force*) procesu, ale tylko miarą tej siły. Właściwą siłą pędą powinna być raczej różnica energii swobodnej obydwu analizowanych stanów, czy sytuacji. Przy czym, łatwo można dokonać konwersji stopnia przechłodzenia w różnicę wspomnianej energii.

Dodatkowym uzasadnieniem dla używania przez Autorkę stopnia przechłodzenia wymaganego zarodkowaniem jest fakt, iż opracowuje w Swej rozprawie model zarodkowania a nie model krystalizacji, gdzie z kolei, istotnym jest właśnie stopień przechłodzenia frontu.

W dalszej części Swej rozprawy (str. 26) Autorka dokonuje wnikliwego i sugestywnego opisu roli zarodka krytycznego. To dowodzi, jak znakomicie porusza się w obrębie analizowanych zjawisk i ich termodynamicznego uzasadnienia. Podaje, że definicję wielkości tego zarodka (równ. 1.12) uzyskuje się w wyniku optymalizacji matematycznej. Można jednak żałować, że Autorka nie pokazała sposobu poszukiwania ekstremum stosownej funkcji (wypadkowej energii swobodnej) gdyż byłby to piękny efekt poglądowy o charakterze dydaktycznym dla potencjalnego czytelnika rozprawy. W aktualnej sytuacji czytelnik przyjmuje „na wiarę”, że matematyczny zabieg optymalizacji wykonany został prawidłowo.

Imponującym jest wniosek wysnuty przez panią mgr inż. Beatę Barbarę Gracz (str. 27) mówiący, że zarodkowanie homogeniczne jest szczególnym przypadkiem zarodkowania heterogenicznego. To ponownie dowodzi, że Autorka posiada zręczność w modelowaniu teoretycznym oraz matematycznym analizowanego tu zjawiska i świetnie rozumuje jak powiązać ze sobą opisywane zjawiska.

W rozdziale dotyczącym właściwego modelowania zarodkowania (str. 27) Autorka omawia jak można interpretować wspomniane zjawisko zarodkowania. Podaje, że są dwa podejścia pokazujące zarodkowanie, jako proces ciągły, albo, jako natychmiastowy. W tym miejscu można postawić hipotezę, że są to dwa skrajne przypadki tego zjawiska. Wtedy to, zarodkowanie może być pewną superpozycją tych dwu podejść i mieścić się między nimi. Inaczej mówiąc, modelowanie zarodkowania powinno czerpać korzyści z obydwu tych definicji.

Należy też sądzić, że w takiej sytuacji, model zarodkowania powinien operować raczej pojęciem częstotliwości zarodkowania, jak ma to miejsce w opisie opracowanym przez Maxwella i Hellawella, (równ. 1.23)

Tak czy inaczej, pomocnym w tym zakresie są krzywe stygnięcia, jak to nadmieniał Autorka (str. 28), nawiązując mimowolnie, do wcześniejszych dokonań pracowników naukowych Wydziału, że wystarczy wspomnieć prace Prof. Prof. Wojciecha Kapturkiewicza, czy Andrzeja Burbelki.

Przytaczając model opracowany przez Oldfielda i poprawiony przez Lacaza, Castro i Lesoulta, Autorka słusznie nie pokusiła się o jego rozwinięcie w pracy własnej, gdyż w modelu tym stopień przechłodzenia jest dość luźno związany z krzywą stygnięcia i rekalescencją (jest on, bowiem, zakładany) a współczynnik związany z rodzajem stopu zawiera w sobie zbyt wiele informacji by był w pełni wiarygodny.

W dalszej kolejności, model ten żąda znajomości parametru oznaczonego f_L , (równ. 1.22). Aby znać tego typu parametr wymagane jest powiązanie modelu zarodkowania z modelem krystalizacji. To istotnie komplikuje obliczenia i wnosi zagrożenie popełnienia istotnych błędów w symulacjach.

Niewątpliwie inspirującym dla Autorki był tzw. model eksponencjalny, w którym pojawia się parametr nazywany stopniem przechłodzenia maksymalnego (równ. 1.39).

Ostatecznie, Autorka analizuje model swobodnego wzrostu przymierzając się do własnego opisu zarodkowania (str. 35). Przeprowadza wnikliwą dyskusję zalet i ograniczeń tego typu modelu, co pozwala jej sformułować zamierzenia jakie ma do osiągnięcia we własnym opisie zjawiska zarodkowania. Pokazuje w tej dyskusji sugestywne uzasadnienie fizykalne mechanizmu zarodkowania w powiązaniu z rekalescencją (str. 39 i dalej). Uznaję to za największą zaletę podejścia Autorki do teoretycznego modelowania procesu zarodkowania.

Dalej, Autorka dyskutuje zjawisko rekalescencji i towarzyszące temu efekty, przy czym, nadmienia, iż istnieje możliwość nadtopienia kryształów. W tym wypadku, mimochodem, nawiązuje do znanych prac Wydziału i opisu zjawiska nadtopienia pokazanego i opublikowanego wiele lat temu przez Dr Ryszarda Skoczylasa.

Efektom analizy różnych modeli jest wybór logarytmiczno-normalnego rozkładu małych cząstek dla zarodkowania i ten wybór Autorka poddaje opisowi matematycznemu w rozwijanym przez Siebie modelu swobodnego wzrostu.

W konsekwencji powstaje algorytm obliczeniowy, który rozbudowany jest w dalszej części pracy.

Autorka konsekwentnie prowadziła eksperymenty topienia i odlewania by mieć materiał porównawczy do zamierzonych symulacji komputerowych oraz szereg obliczeń pozwalających na określenie danych do tych obliczeń.

Nasuwa się w tym momencie stosowanie przez Autorkę pewnej nieścisłości jak chociażby tej związanej z zastosowaniem równania 3.1. Równanie to pozwala na określenie szybkości stygnięcia z krzywych stygnięcia a nazywana jest ona szybkością chłodzenia, która posiada przecież inną jednostkę np. l/s . Nie zmienia to sensu obliczeń, ale jest mylące, gdyż szybkość stygnięcia ma jednostkę K/s lub $^{\circ}C/s$.

Inna, drobna na szczęście, nieścisłość jest moim zdaniem zawarta w stwierdzeniu Autorki mówiącym, że temperatura równowagowa likwidus powinna zależeć od szybkości chłodzenia (str. 61). A przecież temperatura równowagowa likwidus wywodzić się raczej powinna z diagramu fazowego równowagi stabilnej i być wyłącznie zdeterminowana składem chemicznym stopu.

Natomiast, temperatura rzeczywista frontu krystalizacji jest wynikiem bilansu ciepła w danym systemie i zmienia się wraz ze zmianą sposobu odprowadzania ciepła.

Kolejno, Autorka opracowuje zaplanowany algorytm obliczeniowy umożliwiając odtworzenie statystycznego rozkładu wielkości podłoża do zarodkowania i proponuje zestaw równań, które zostaną włączone do programu komputerowego.

Na podkreślenie zasługuje tu elegancja, z jaką prezentowane są równania, bowiem Autorka w nawiasach podaje zmienne, od jakich zależy dana funkcja. Jest to wyjątkowa poprawność matematyczna, nieczęsto spotykana w opracowaniach technicznych.

W ramach Swojego wywodu matematycznego pani mgr inż. Beata Barbara Gracz określa tzw. szczyt krzywej logarytmiczno-normalnej prezentując kryterium 3.17. Następnie, kryterium to przekształca do postaci danej nierównością 3.19.

Analizując kryterium 3.19 dane, jako $\frac{\mu - \sigma^2 - \mu}{\sigma} < -0.439913$, można zauważyć, że licznik lewej strony nierówności daje się przedstawić kolejno jak następuje:

$\mu - \sigma^2 - \mu = -\sigma^2$. W konsekwencji ułamek upraszcza się następująco: $-\frac{\sigma^2}{\sigma} = -\sigma$, a całe

kryterium sprowadza się do postaci: $\sigma > 0.439913$. Zupełnie, zatem, niepotrzebne są obliczenia z użyciem nierówności 3.19, kiedy to, jej wydźwięk jest tak prosty i nie budzący jakichkolwiek niepewności. No chyba, że Autorka z jakichś nieznanych powodów pozostawiła nierówność 3.19 w wersji nieuproszczonej. Kierując się jednak pokazanym uproszczeniem łatwo jest wrócić do kryterium 3.17 i zapisać go, jako: $\Phi(\sigma) < 0.33$ jeśli nie ma ku temu jakichś przeciwwskazań, które nie są jednak ujawnione w tekście pracy.

Po pewnych przeliczeniach Autorka uzyskuje kryterium 3.22, o kapitalnym znaczeniu dla Swojego modelu i przechodzi do badań eksperymentalno-symulacyjnych w rozdziale 4.

Tu jaskrawo jednak wystąpiła kolizja oznaczeń, jaka została zastosowana w pracy i pojawia się takie oto niezręczne stwierdzenie jak, cytuję: *...szybkość chłodzenia wyznaczono na podstawie przebiegu krzywej stygnięcia...* Nie zmienia to w czymkolwiek wyników ani ich interpretacji, ale budzi pewne niezrozumienie i powinno być w przyszłości zmienione na: *szybkość stygnięcia [°C/s] wyznaczono z krzywych stygnięcia.*

Można również polemizować czy regresja liniowa jest właściwa dla punktów pomiarowych podanych na rys. 4.2, podobnie jak na rys. 4.9. Przecież to tylko podejście formalne i regresja paraboliczna byłaby równie właściwa.

Przekonywująco przemawia interpretacja pokazana na rys. 4.6 dla wyznaczania temperatury startu zarodkowania, podobnie jak na rys. 4.7, gdyż wyraźnie ma ona podłoże fizykalne. Jest to dużym walorem prezentowanej metody obliczeń.

Należy żałować, że wyniki obliczeń linii likwidus i solidus nie zostały porównane z tymi, jakie są powszechnie znane choćby z katalogów zawierających diagramy fazowe równowagi stabilnej, opracowanych przez Prof. T. Massalskiego, zwłaszcza, że diagram Al-Zn jest wielokrotnie zbadany i opisany w tymże opracowaniu.

W odniesieniu do analizy mikrostruktury (str. 100) nasuwa się sugestia, że krystalizacja zwykle kończy się pojawieniem wydzielań eutektycznych, i raczej w tym kierunku powinny iść przyszłe badania, jeśli będą one kontynuowane przez Autorkę.

Dalej, następuje seria szeregu interesujących wyników pokazujących możliwości algorytmu opracowanego w niniejszej rozprawie a także pozwalających interpretować przebieg zjawisk podczas zarodkowania.

W konsekwencji, Autorka dokonuje właściwego porównania albo raczej konfrontacji wyników Swoich dotychczasowych działań symulacyjnych z wynikami dla eksperymentu porównawczego w rozdz. 4.6, w którym zadawała zróżnicowane szybkości odprowadzania ciepła. Ta weryfikacja wypadła na korzyść modelu i algorytmu zaproponowanych przez Autorkę.

Imponujący i przekonywujący wydźwięk ma zestawienie pokazane na rys. 5.5, gdzie Autorka pokazuje zależność minimalnego wymiaru charakterystycznego podłoża w funkcji przechłodzenia wymaganego dla zarodkowania podobnie jak na rys. 5.6 gdzie oceniany jest wpływ przechłodzenia na objętościową gęstość ziaren.

To poniekąd dowód na poprawność działania algorytmu obliczeniowego opracowanego przez Autorkę. Na podkreślenie zasługuje też wytworny sposób prezentacji wyników symulacji jak choćby na rys. 5.8.

Jakby nie było dość konfrontacji modelu teoretycznego z wynikami eksperymentu to jeszcze dodatkowo, Autorka pokusiła się o konfrontację poprawności działania Swojego modelu z wynikami, jakie można uzyskać z dwu innych modeli teoretycznych tj. modelu Oldfielda oraz modelu opracowanego w ramach prac Wydziału tj. przez Prof. Edwarda Frasia. Odpowiednie zestawienie wyników podane jest na rys. 5.14, gdzie Autorka opowiada się za Swoją wersją obliczeń oznaczoną symbolem v7.

Kapitałnym ukoronowaniem wysiłków pani mgr inż. Beaty Barbary Gracz jest zestawienie wyników uzyskanych przez Nią, oraz tych uzyskanych z zastosowaniem modelu opracowanego przez Oldfielda oraz Frasia, a wszystkie one są odniesione do eksperymentu.

Wyraźnie widać, że model Autorki najlepiej odtwarza rzeczywisty przebieg procesu, gdyż wyniki uzyskana przez Nią są położone najbliżej linii obrazującej lokalizację eksperymentu. Inaczej mówiąc błąd dopasowania teorii do eksperymentu jest najmniejszy, jeśli zastosować metodę obliczeń dystrybucji opracowaną w rozprawie.

Autorka postarała się tu o pewną interpretację odstępstw dopasowania do eksperymentu zarówno Jej modelu jak i dwu pozostałych, odstępstw, jakie są widoczne dla małych szybkości stygnięcia, czy też małych szybkości odprowadzenia ciepła a tym samym małych prędkości krystalizacji ($[cm^3/s]$).

Moim zdaniem, decydujący wpływ na te odstępstwa ma pojawienie się dodatkowego zjawiska, jakie ma miejsce przy małych prędkościach procesu. Mam tu na myśli zjawiska o charakterze dyfuzyjnym. Kiedy proces krystalizacji biegnie powoli, czyli blisko stanu równowagowego (krystalizacji równowagowej), to wówczas zachodzi dyfuzja w stanie stałym, wewnątrz kryształu.

Proces dyfuzji gaśnie wraz ze wzrostem prędkości krystalizacji, gdyż nie nadąża za nią. Dzieje się tak, ponieważ dyfuzja jest procesem powolnym i nie ma możliwości zajścia, kiedy to wzrost kryształu jest coraz szybszy. Co więcej, im większa prędkość wzrostu kryształu, tym więcej pojawia się nierównowagowych wydzieleni eutektycznych. Z kolei, przy coraz to mniejszych prędkościach krystalizacji szansa na pojawienie się wydzieleni zanika stopniowo a składniki, które mogłyby potencjalnie utworzyć wydzielenie wchodzi do roztworu fazy pierwotnej, niejako powiększając dodatkowo jej ziarna. Dzieje się tak, tym bardziej efektywnie, że stop $AlZn7$ jest ulokowany daleko od punktu eutektycznego na diagramie fazowym.

Zatem, Autorka mogłaby w przyszłości podjąć próbę wzbogacenia Swojego modelu zarodkowania o model krystalizacji pozwalający wyznaczyć ilość wydzieleni nierównowagowych a także równowagowych, zwłaszcza, że powstawanie wydzieleni, niewątpliwie, rzutuje na ziarnistość stopu.

Przy czym, musiałby to być jakiś model krystalizacji uwzględniający dyfuzję wewnątrz kryształu (*back-diffusion*).

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej przedłożonej przez panią mgr inż. Beatę Barbarę Gracz, a której promotorem jest Prof. dr hab. inż. Witold Krajewski, stwierdzam, że rozprawa ta dotyczy ważnego i aktualnego problemu naukowego z zakresu inżynierii materiałowej.

Przedłożona praca stanowi bardzo wnikliwe i bardzo obszerne studium z zakresu modelowania zjawiska zarodkowania stopów. Doktorantka osiągnęła założony cel Swojej pracy i wykazała, że opracowany przez Nią model wraz z algorytmem działają sprawnie i dają lepsze rezultaty niż znane dotąd opracowania teoretyczne ulokowane w tym zakresie wiedzy.

Co więcej, przedłożona praca pozwala na wyznaczenie dalszych kierunków badawczych.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska przedłożona przez panią mgr inż. Beatę Barbarę Gracz spełnia wymogi stawiane Kandydatom przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z dnia 14 marca 2003 roku (D.U. RP nr 65 z 16 kwietnia z późniejszymi uzupełnieniami i zmianami) dla uzyskania stopnia naukowego doktora nauk technicznych w zakresie inżynierii materiałowej i wnioskuję o dopuszczenie pani mgr inż. Beaty Barbary Gracz do kolejnych etapów postępowania.

Ponadto, biorąc pod uwagę znakomite opracowanie modelu zarodkowania, jego skuteczną weryfikację tak eksperymentalną jak i teoretyczną oraz wnikliwe przedstawienie rozwiązanego problemu wnioskuję o wyróżnienie rozprawy przedłożonej przez panią mgr inż. Beatę Barbarę Gracz.

Kraków, dnia 2 kwietnia 2020

Waldemar Wołczyński

