

Prof. dr hab. inż. Anita Olszówka-Myalska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii
Politechnika Śląska
ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

Katowice 06.06.2019 r.

Ocena rozprawy doktorskiej mgr. inż. Roberta GILEWSKIEGO
pt. „Oddziaływanie pierwiastków węglilotwórczych na zjawisko samorzutnego
rozpadu żeliwa wysokoalumiowego”

*Wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej im. S.
Staszica w Krakowie, prof. dr. hab. inż. Rafała Dańko (WO-sd.510-18-1/2019)*

1. Charakterystyka podjętej problematyki naukowo-badawczej

Rozprawa doktorska p. Roberta Gilewskiego dotyczy ważnego z punktu widzenia aplikacyjnego zagadnienia, którym jest zwiększenie koncentracji aluminium w żeliwach, co m.in. pozwoli uzyskać tworzywa metaliczne o mniejszej gęstości i większej odporności na utlenianie. Barię w tym przypadku jest relatywnie duża koncentracja węgla, który tworzy z aluminium higroskopijny węgiel Al_4C_3 . Ta właściwość węgla aluminium i jego charakterystyczna morfologia, igły i płytki o grubości kilku mikrometrów, sprawiają że gdy utworzy on stopie sieć, jego reakcja z wodą w postaci ciekłej jak i gazowej będzie postępować intensywnie i doprowadzi do destrukcji materiału w całej objętości, niezależnie od wielkości elementu. Węgiel Al_4C_3 może utworzyć się również w takich materiałach jak kompozyty z osnową metalową zawierającą aluminium, w których powoduje destrukcję na granicy rozdziału osnowa-faza zbrojąca. Jego obecność została potwierdzona w kompozytach aluminiowych ze zbrojeniem węglowym w postaci włókien i cząstek, w których węgiel pojawia się już na etapie konsolidacji komponentów. Tworzy się również w przypadku osnowy aluminiowej i zbrojenia z węgla krzemu SiC, gdy konsolidacja komponentów, przetwórstwo a nawet eksploatacja prowadzone są w zbyt wysokiej temperaturze albo czas kontaktu w podwyższonej temperaturze jest zbyt długi. Węgiel aluminium występuje nawet w kompozytach z osnową ze stopów magnezu, które zawierają aluminium jako dodatek

stopowy, zbrojonych materiałami węglowymi w postaci włókien, cząstek i otwartokomórkowych pian. Jego destrukcyjny wpływ na mikrostrukturę kompozytów warunkuje ilość i sposób rozmieszczenia. Jeżeli w mikroskali nie występuje ciągłość igieł węgla umożliwiająca postępującą reakcję z H_2O , niekorzystne efekty oddziaływania na właściwości materiału wynikające z reakcji są znikome i dotyczą tylko powierzchni wyrobu. Dlatego też znane są w literaturze kompozyty aluminiowe z drobnymi oddzielenymi od siebie wydzieleniami Al_4C_3 , które pełnią funkcję umacniającą.

Oznacza to, że istnieją przesłanki sterowania udziałem objętościowym i morfologią Al_4C_3 również w stopach żelaza z węglem, a podjęta przez mgr. inż. Roberta Gilewskiego w jego dysertacji tematyka obejmująca ocenę możliwości kształtowania mikrostruktury żeliwa wysokoalumiowego w aspekcie zjawiska samorzutnego rozpadu, generowanego obecnością węgla aluminium, jest uzasadniona zarówno z punktu widzenia praktycznego jak i poznawczego. Tematyka ta ma długoletnią, liczącą kilka dekad, tradycję badawczą w Akademii Górniczo-Hutniczej, gdzie zajmowały się nią zespoły badawcze kierowane przez profesorów Czesława Podrzuckiego, Edwarda Frasia, Edwarda Guzika, a w prezentowanej pracy doktorskiej badania wykonane zostały pod opieką prof. dr. hab. inż. Dariusza Kopycińskiego.

Zamierzenia poznawcze pracy były ambitne i wymagały przeprowadzenia trudnego z punktu widzenia technologicznego eksperymentu, polegającego na wytworzeniu zgodnie z autorskimi procedurami procesu metalurgicznego tworzyw o niekonwencjonalnym składzie chemicznym. Otrzymane materiały poddano następnie charakterystyce mikrostruktury, a wlewki długotrwałym obserwacjom makroskopowym, umożliwiającym zweryfikować przyjęte założenie, że możliwa jest eliminacja samorzutnego rozpadu żeliwa wysokoalumiowego dzięki odpowiednio ukształtowanej mikrostrukturze.

2. Ogólna ocena rozprawy doktorskiej

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska o objętości 111 stron, zawierająca 83 rysunki oraz atlas zdjęć z filmu poklatkowego, 13 tabel i powołania na 71 pozycji literaturowych, napisana została w języku polskim i obok streszczenia polskiego zawiera krótkie streszczenie anglojęzyczne.

Praca ma układ klasyczny i obejmuje część studialną, nazwaną „Aktualny stan zagadnienia”, oraz część badawczą. Część literaturową oceniam jako niezbyt udaną, gdyż

moim zdaniem Autor wyodrębnione przez siebie zagadnienia potraktował pobieżnie, a przede wszystkim wykorzystał bardzo już wiekowe źródła informacji. Nie jest wadą powoływanie się na takie źródła, gdyż rozwijająca się dynamicznie nauka ma również bogatą przeszłość wymagającą szacunku, a następnie kontynuacji z wykorzystaniem nowych możliwości badawczych. Jednak obowiązkiem Doktoranta jest aktywność w poszukiwaniu i wykorzystaniu aktualnych informacji, np. w odniesieniu do Al_4C_3 , które są liczne w powszechnie dostępnych naukowych wyszukiwarkach, np. Web of Science czy Scopus. Umożliwiłoby to poznać aktualną wiedzę nt. mechanizm tworzenia węgliku aluminium i jego wpływu na właściwości różnych materiałów, a także zaznajomić się z technikami detekcji tej higroskopijnej iglastej lub płytkowej fazy, krystalizującej w chłodzonym ciekłym stopie bądź rosnącej dyfuzyjnie w materiałach wcześniej ukonstytuowanych. Ponadto zaprezentowane w tej części wzory (2) i (3) zawierają błędy.

W rozdziale 3. zatytułowanym „Tezy i cele pracy” wyodrębniono 3 tezy, co chyba można było ująć w jednej, odpowiednio rozbudowanej. Tym niemniej przyjętą przez Autora hipotezę, że zjawisko samorozpadu żeliwa wysokoalumiowego spowodowane obecnością węgliku aluminium Al_4C_3 można wyeliminować dzięki wprowadzeniu innych pierwiastków węglilotwórczych o bardziej ujemnym potencjale Gibbsa lub/i zmieniając morfologię Al_4C_3 na taką, by węgiel ten nie tworzył struktury komórkowej, uważam za w pełni uzasadnioną i bardzo ambitną z eksperymentalnego i poznawczego punktu widzenia. Również przyjęty cel główny, czyli uzyskanie odlewu z żeliwa wysokoalumiowego, w którym nie wystąpi samodestrukcja jest ważny z aplikacyjnego punktu widzenia, a uwzględnienie tego aspektu jest szczególnie ważne w pracach dotyczących nauk technicznych. Natomiast to, co Autor nazwał celami cząstkowymi należy uznać raczej za etapy umożliwiające realizację eksperymentu i analizę jego efektów. Pokazany w tej części schemat zrealizowanych badań, przyjęty do udowodnienia przyjętej tezy, ułatwiłby czytelnikowi śledzenie przebiegu eksperymentu i analizę uzyskanych wyników.

W rozdziale 4. zatytułowanym „Część badawcza”, na początku zaprezentowano wyniki obliczeń przy użyciu programu Thermo-Calc, które pozwoliły uzyskać potrójny układ równowagi fazowej Fe-Al-C dla różnej temperatury, co uważam za wartościowy element pracy. Szkoda, że w tej części nie znalazły się również obliczenia termodynamiczne dotyczące tworzenia się węglików tych pierwiastków, które Autor celowo wprowadzał do żeliwa jako wiążące węgiel w postaci odpowiednich węglików. Już na wstępie pozwoliłoby to prognozować, który z potencjalnych dodatków stopowych powinien być najbardziej skuteczny w osiągnięciu założonych zmian mikrostruktury.

Za najważniejszy element zaprezentowanego eksperymentu uważam prace obejmujące wykonanie własnego materiału badawczego, żeliwa wysokoalumiowego z ok. 35% mas. Al, będącego materiałem odniesienia oraz stopów wzbogaconych odpowiednio w tytan, wanad, wolfram, chrom, bor i bizmut. Ten etap prac z udziałem Doktoranta objął wykonanie kilkudziesięciu wytopów o masie 0,8-30 kg w różnych piecach, czemu towarzyszyły złożone zabiegi technologiczne, w tym jak można się domyślać również próby nieudane, co jest cechą przynależną trudnym eksperymentom materiałowym, którym towarzyszą efekty egzotermiczne. Przez niektórych naukowców technologia bywa niedoceniana i traktowana jak proste rzemiosło i zwykle jest to związane z brakiem świadomości skali problemów. Dlatego należy podkreślić, że przeprowadzone z sukcesem, na potrzeby udowodnienia postawionej tezy pracy, pod opieką merytoryczną i techniczną pracowników Wydziału Odlewnictwa AGH, procesy metalurgiczne wymagały gruntownej wiedzy i umiejętności. Dowodem wartości tych prac jest współautorstwo p. Roberta Gilewskiego dwóch, bezpośrednio dotyczących jego rozprawy doktorskiej, patentów przyznanych przez Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, PL 404836 A1 „Sposób wytwarzania odlewów z żeliwa wysokoalumiowego z dodatkiem chromu” oraz PL 222671 B1 „Sposób wytwarzania odlewów z żeliwa wysokoalumiowego”.

W pierwszym rozdziale eksperymentalnej części rozprawy, dotyczącym opisu zjawiska samorzutnego rozpadu, Autor analizuje problem w materiale odniesienia, czyli stopie na bazie żelaza zawierającym 0,91%mas. C i 34,7% mas. Al. Stop uległ samorozpadowi w skali makroskopowej po upływie 21 dni sezonowania w powietrzu atmosferycznym, a badania powstałego proszku nie potwierdziły obecności Al_4C_3 , co oznacza że uległ on całkowitemu rozkładowi lub występuje w ilości niewykrywalnej metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Szkoda, że dla porównania w pracy nie zamieszczono również widma XRD litej próbki bezpośrednio po odlaniu. Zaprezentowane wyniki badań mikrostruktury przelomów tego stopu ujawniły komórkową konfigurację płytek Al_4C_3 i ich kruche pękanie. Bardzo cenną obserwacją jest ujawnienie pęknięć w osnowie, chociaż na przelomie trudno jednoznacznie stwierdzić czy są to pęknięcia pierwotne, czy wtórne. Jednak obecność pęknięć pierwotnych dokumentują obrazy zglądów metalograficznych, na których widoczne są mikropęknięcia w sięgających kilkuset mikrometrów iglastych (płytkowych) węglkach, w strefie ich granicy rozdziału z osnową i w samej osnowie. Taki efekt Doktorant słusznie przypisuje naprężeniom generowanym podczas krystalizacji pierwotnej. Podsumowanie tego rozdziału jest dość wiernym powtórzeniem wcześniej scharakteryzowanych założeń pracy, a można było to skomentować jednym zdaniem, potwierdzając słuszność przyjętych założeń. Szkoda, że w

metodyce badań pominięto metalografię ilościową, która na obrazach przekrojów płaskich pochodzących z mikroskopu świetlnego pozwoliłaby we wszystkich otrzymanych na potrzeby recenzowanej pracy materiałach scharakteryzować udział objętościowy faz, a przede wszystkim Al_4C_3 , grafitu i hydrofobowych nowopowstałych węglików, jak i określić ich wielkość i kształt. W materiale, o którego stabilności strukturalnej decydują udział i morfologia wydzieleni łatwo indentyfikowalnych metodą mikroskopii świetlnej pominięcie charakterystyki ilościowej jest poważnym niedopatrzeniem. Nie jest również jasna metodyka przygotowania preparatów do obserwacji mikroskopowych i ich zachowanie pod wpływem sezonowania.

W dalszych rozdziałach swojej dysertacji Autor prezentuje efekty uzyskane w materiałach do których wprowadzono dodatki węglilotwórcze i wskazuje na zmiany mikrostruktury, których odzwierciedleniem jest wydłużenie czasu samorzutnego rozpadu w porównaniu z próbką referencyjną. Nie potwierdza jednak bezpośrednio uzyskanych zmian składu fazowego, np. metodą XRD, zakładając że charakterystyczna morfologia węglików jest wystarczającym argumentem świadczącym o ich powstaniu.

Stwierdzenie w rozdziale „Podsumowanie”, że „reakcja Al_4C_3 z wodą zawartą w powietrzu nie jest jedyną przyczyną rozpadu odlewów” uważam za trochę śmiałe, gdyż moim zdaniem w tym przypadku naprężenia wewnętrzne mogą tylko przyspieszyć destrukcję. Wskazanie ich jako czynnik niezależny wymagałoby dodatkowego eksperymentu weryfikującego, np. sezonowania odlewów odpowiednio zabezpieczonych w próżniowych workach czy pojemnikach.

W pracy p. Robert Gilewski niekonsekwentnie posługuje się w odniesieniu do tego samego materiału terminem żeliwo i kompozyt. Chociaż brak jest jednoznacznej, ogólnie przyjętej definicji metalowych kompozytów typu in situ rozgraniczającej je od stopów metali, np. wprowadzenie do stali narzędziowych pierwiastka węglilotwórczego nie oznacza że są kompozytami.

Podczas badań prowadzonych przez Doktoranta uzyskiwane wyniki o charakterze poznawczym były fragmentarycznie zaprezentowane m.in. w recenzowanych publikacjach współautorskich w „Archives of Foundry Engineering” (3 prace), „Archives of Metallurgy and Materials” (1 praca) i „Ochrona przed Korozją” (1 praca). Świadczy to, podobnie jak wcześniej wspomniane dwa współautorskie patenty, o ich odpowiedniej wartości merytorycznej.

Za szczególne osiągnięcia pracy doktorskiej p. mgr. inż. Roberta Gilewskiego uważam:

- Wytworzenie, z uwzględnieniem uwarunkowań przebiegu procesu metalurgicznego wynikających z docelowego składu chemicznego, wytopów o składzie umożliwiającym powstanie nowych faz węglkowych w wysokoaluminiowym żeliwie, znacząco ograniczających w nim udział Al_4C_3 .
- Wykazanie obecności mikropęknięć w fazie metalicznej, w węgliku Al_4C_3 oraz na granicy międzyfazowej wygenerowanych podczas krystalizacji pierwotnej, wtedy gdy płytki węgla o grubości kilku mikrometrów tworzą częściowo zamknięte komórki.
- Uszczegółowienie opisu destrukcji stopu Fe-Al-C o etap wstępny, poprzedzający reakcję Al_4C_3 z parą wodną, związany z powstaniem i propagacją mikropęknięć pierwotnych.
- Wskazanie mikropęknięć pierwotnych w fazie metalicznej jako czynnika przyspieszającego samorzutny rozpad, dzięki ułatwionemu dostępowi pary wodnej do występującej w całej objętości ciągłej sieci higroskopijnego węgla Al_4C_3 .
- Wskazanie warunków w których następuje zmniejszenie wielkości płytek Al_4C_3 , co ogranicza lub uniemożliwia utworzenie przez ten węgiel ciągłej sieci i bezpośrednio wpływa na wzrost stabilności strukturalną.
- Nakreślenie potencjalnych kierunków dalszych prac z uwzględnieniem dodatków tworzących węgliki stabilne strukturalnie w warunkach eksploatacji żeliw.

Moje uwagi krytyczne bądź dyskusyjne zawarłam we wcześniejszych fragmentach niniejszej recenzji, a dotyczące nieprecyzyjnych sformułowań i niedoskonałości metodycznych przekazałam Doktorantowi w bezpośredniej dyskusji.

Proszę Doktoranta o ustosunkowanie się do pytań związanych z zaproponowanymi sposobami modyfikacji mikrostruktury, odpowiedzi na nie pozwoli dodatkowo usystematyzować uzyskane wyniki.

1. Jak można uszeregować dodatki węglkotwórcze z punktu widzenia ich wpływu na intensywność samorozpadu żeliwa wysokoaluminiowego w powietrzu atmosferycznym.
2. Czy istnieją możliwości zastąpienia sezonowania stopów zawierających Al_4C_3 w powietrzu inną, szybszą metodą generującą samorozpad.
3. Jak poszczególne dodatki węglkotwórcze wprowadzone do żeliwa wysokoaluminiowego wpływają na proces metalurgiczny, a jak na odlewanie?
4. Proszę wskazać, które z analizowanych rozwiązań materiałowo-technologicznych powinno być rozwijane w dalszych badaniach.

5. Który z analizowanych wariantów modyfikacji mikrostruktury żeliwa wysokoalumiowego należy uznać za najbardziej korzystny z ekonomicznego punktu widzenia?

3. Wniosek końcowy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Roberta Gilewskiego dotyczy ważnego z punktu widzenia aplikacyjnego zagadnienia, którym jest ocena możliwości wytwarzania stabilnych strukturalnie żeliw wysokoalumiowych poprzez eliminację destrukcyjnego oddziaływania Al_4C_3 . Doktorant na podstawie eksperymentu własnego udowodnił postawioną tezę wskazującą na możliwości modyfikacji mikrostruktury dwiema metodami – poprzez wprowadzenie węglilotwórczych dodatków stopowych oraz zmianę morfologii węgliku aluminium. Jego praca nad tym zagadnieniem w renomowanym zespole pracowników Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej zaowocowała współautorstwem dwóch przyznanych patentów i kilku publikacji.

Wniosuję zatem kontynuowanie procedury o nadanie panu mgr. inż. Robertowi Gilewskiemu tytułu doktora nauk technicznych.

Anty Wniewek - Lepoluk