

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marka KRANCA

**pt. Uszlachetnianie miedzi oraz jej stopów Cu-Cr preparatami odtleniająco-
modyfikującymi w aspekcie poprawy przewodności elektrycznej**

*wykonana na zlecenie Rady Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej
im. Stanisława Staszica w Krakowie, z dnia 04.02.2019 r.*

I. Tematyka rozprawy

Rozwój światowej gospodarki wymusza wytwarzanie specjalistycznych odlewów, charakteryzujących się specjalnymi właściwościami fizyko-chemicznymi oraz użytkowymi. Do takiej grupy należą miedź i jej stopy, które z uwagi na wysokie wartości przewodności cieplnej i elektrycznej, znajdują zastosowanie głównie w energetyce, elektronice i elektro-technice. Odlewnictwo miedzi i jej stopów, pomimo rozwoju technologii odlewniczych i związanej z tym coraz większej wiedzy naukowej, w dalszym ciągu jest wyzwaniem dla wielu firm metalurgicznych. Wynika to z ich niekorzystnych właściwości odlewniczych.

Pozyskanie wiedzy dotyczącej wpływu parametrów procesu technologicznego wytwarzania odlewów z miedzi i jej stopów na ich przewodność elektryczną, wymaga specjalistycznych badań. Dlatego prowadzone w tym kierunku prace naukowo-badawcze stanowią tajemnicę firm, a do literatury technicznej trafiają niekompletne informacje. Stąd podjęcie przez Autora dysertacji prób uszlachetniania miedzi oraz jej stopów z chromem preparatami odtleniająco-modyfikującymi, w aspekcie poprawy przewodności elektrycznej, uważam za w pełni zasadne.

Podstawowym problemem naukowym i technologicznym, podjętym w rozprawie, jest wskazanie istotnej roli preparatów odtleniających i rafinujących - modyfikujących w kształtowaniu struktury odlewów z miedzi i jej stopów z chromem, z uwagi na minimalną zawartość porowatości, w aspekcie poprawy przewodności elektrycznej. Podjęto ocenę wpływu procesu wytapiania miedzi i jej stopów z chromem, zastosowanych preparatów odtleniająco-modyfikujących oraz obróbki cieplnej na właściwości technologiczne, mechaniczne oraz użytkowe odlewów wykonanych z tych stopów. Badania takie należy uznać jako istotne, zarówno z punktu widzenia efektów poznawczych, jak i użytkowych.

II. Ogólna charakterystyka i układ pracy

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska liczy 109 stron, na które składają się wprowadzenie oraz 3 rozdziały części teoretycznej oraz 4 rozdziały części doświadczalnej. W pracy zamieszczono 19 tabel, 50 wzorów oraz 69 rysunków. Analiza literaturowa obejmuje 63 pozycje, w większości jest to zagraniczna literatura specjalistyczna.

Przedmiotem dysertacji przedstawionej do recenzji jest doświadczalna analiza możliwości poprawy przewodności elektrycznej miedzi oraz jej stopów z chromem, poprzez zastosowanie zabiegów rafinacji i modyfikacji, mających na celu ukształtowanie korzystnej makro i mikrostruktury materiału odlewów oraz uzyskanie minimalnej zawartości porowatości. Przeprowadzone zostały również badania modelowe (numeryczne), mające na celu uzyskanie informacji o wpływie wielkości, kształtu oraz rozmieszczenia porów lub wydzieleni cząstek chromu na przewodność eklektyczną badanych odlewów.

Charakterystyka stanu zagadnienia, przeprowadzona przez mgr inż. Marka Kranca, dla wysunięcia tezy i realizacji planu badań została opracowana poprawnie. Autor dysertacji przeprowadził analizę bibliografii ujmującej problemy badawcze i produkcyjne firm metalurgicznych, zajmujących się produkcją odlewów z miedzi i jej stopów.

Pierwszy rozdział pracy należy traktować jako wprowadzenie do odlewnictwa miedzi i jej stopów, głównie z chromem. Omówiono i scharakteryzowano właściwości fizyczne i mechaniczne oraz problemy technologiczne związane z wykonywaniem takich odlewów, z uwagi na ich wysoką wartość przewodności elektrycznej, celem zastosowania w przemyśle energetycznym.

W rozdziale drugim, pierwsze trzy podrozdziały dotyczą podstaw teoretycznych procesu krystalizacji metali i ich stopów, obejmujących zarodkowanie i wzrost kryształów. Natomiast w podrozdziale czwartym omówiono krystalizację miedzi i jej stopów.

Rozdział trzeci to opis zabiegów technologicznych, stosowanych w produkcji odlewów z miedzi i jej stopów. Scharakteryzowano w nim materiały wsadowe, topniki i żużle ochronne, proces topienia, sposoby rafinacji, odtleniania i modyfikacji oraz możliwe wystąpienie w odlewach zanieczyszczenia gazowe.

Podsumowując część teoretyczną należy podkreślić, że przedstawione informacje wprowadzają czytelnika w meritum zagadnienia, którym zajmuje się Autor w części badawczej. Świadczy ona też o Jego dużej wiedzy teoretycznej z zakresu odlewnictwa miedzi i jej stopów. Zdaniem recenzenta, brakuje analizy stanu zagadnienia podsumowującej aktualny stan wiedzy z zakresu odlewnictwa miedzi i jej stopów, co było przecież podstawą dla sformułowanych celów i tezy pracy.

Druga, doświadczalna część dysertacji składa się z 4 rozdziałów, w których zawarto cele pracy, tezy, zakres badań, metodyką badań oraz wyniki badań z ich analizą. W części końcowej dysertacji zamieszczono podsumowanie i wnioski końcowe, wynikające z uzyskanych wyników badań oraz wykaz cytowanych pozycji literaturowych.

Część doświadczalna składa się z części eksperymentalnej oraz badań modelowych zmian przewodności elektrycznej, z zastosowaniem analizy numerycznej.

Przedmiotem badań eksperymentalnych były odlewy komercyjne oraz odlewy testowe w postaci wałków, które wykonano z miedzi elektrolitycznej oraz z jej stopów z chromem. W przypadku czystej miedzi wykonano odlewy komercyjne w warunkach produkcyjnych, gdzie opracowano 7 wariantów wytopów oraz odlewy testowe, wykonane w warunkach

laboratoryjnych, gdzie przygotowano 56 wariantów wytopów. W przypadku stopów miedzi z chromem, w zakresie jego zawartości od 0,6 do 1,8%, wykonano odlewy testowe w warunkach laboratoryjnych, gdzie przygotowano 14 wariantów wytopów. W sumie daje to imponującą liczbę 77 wytopów przygotowanych w różnych wariantach. Taka duża ilość danych wymaga zachowania szczególnej staranności i przejrzystości w opisie materiału do badań, czy w opracowaniu wyników badań, co Autorowi dysertacji nie do końca się udało.

W przypadku doboru metod badawczych, przedstawiano je w sposób zrozumiały. Do badań eksperymentalnych wykorzystano metody mikroanalizy rentgenowskiej faz międzymetalicznych, pomiaru przewodności elektrycznej, pomiaru zawartości tlenu, badań właściwości mechanicznych z wykorzystaniem analizy statystycznej. Stosunkowo mało miejsca poświęcono na omówienie i bezpośredni komentarz wyników w tej części pracy, zwłaszcza w przypadku odlewów wykonywanych z miedzi elektrolitycznej. Utrudnia to zapoznanie się w wynikami badań.

Na szczególną uwagę zasługują badania modelowe zmian przewodności elektrycznej, które wykonano z zastosowaniem komercyjnego programu symulacyjnego COMSOL Multiphysics. Przeprowadzono analizę numeryczną, symulującą wpływ rodzaju, rozmieszczenia, wielkości porów i ich udziału objętościowego oraz wpływ rozmieszczenia wydzielen chromu na wartość przewodności elektrycznej właściwej odlewów wykonanych z miedzi i jej stopów z chromem. Badania modelowe stanowią oryginalny i istotny wkład Autora dysertacji, pozwalający wnikliwiej zrozumieć wpływ określonych zjawisk na właściwości technologiczne i użytkowe odlewów z miedzi i jej stopów, mających zastosowanie nie tylko w sektorze energetycznym.

Podsumowanie, zawarte w ostatnim rozdziale, stanowi bardzo ważny element analizy wyników badań. Takie rozwiązanie, w przypadku tej pracy, nie jest korzystne z uwagi na utrudnioną lekturę, aczkolwiek jest często stosowane.

Sposób realizacji założonego celu pracy, zastosowane metody badawcze, sposób realizacji badań eksperymentalnych i numerycznych oraz rozważań teoretycznych oceniam pozytywnie.

Dokonując podsumowania merytorycznej strony opiniowanej rozprawy stwierdzam, że jej osiągnięciem naukowym jest znacznie lepsze, niż dotychczas, poznanie uszlachetnionej preparatami odtleniająco-modyfikującymi struktury odlewów z miedzi i jej stopów z chromem, w aspekcie zapewnienia im wysokich wartości przewodności elektrycznej.

Uwagi szczegółowe i pytania

Ogólnie zastosowane słownictwo odpowiada terminologii stosowanej w rozprawach naukowych. Zauważone usterki tekstowe zostały wcześniej przekazane Autorowi rozprawy. Niektóre uwagi merytoryczne zostały zamieszczone w trakcie omawiania dysertacji. Jednak niektóre szczegóły treści wymagają zwrócenia uwagi:

1. W rozdziale 4 (str. 50) Autor pisze, że: *„Zastosowanie środków odtleniających i kompleksowych preparatów odtleniających i rafinująco-modyfikujących może sprzyjać uzyskaniu miedzi o minimalnej zawartości tlenu”*, natomiast w celu naukowym pisze, że *„...w wyniku zabiegów rafinacji oraz modyfikacji”* – czym różni się rafinacja od odtleniania ?

2. „*Badania własne zostały ukierunkowane ... o zwiększonych parametrach przewodnictwa elektrycznego i cieplnego*”. W pracy nie zamieszczono wyników badań dotyczących przewodnictwa cieplnego.
3. „*Celem praktycznym jest..., o minimalnej ... braku pęknięć, wtrąceń niemetalicznych...*”. W pracy nie zamieszczono wyników badań eksperymentalnych, dotyczących obecności pęknięć i wtrąceń niemetalicznych, chociaż taka informacja jest przecież bardzo istotna w przypadku przewodności elektrycznej.
4. W rozdziale 4 (str. 51) w punkcie (b) tezy pracy Autor pisze, że: „*Wielkość i rozmieszczenie porów oddziałują...*”. Dlaczego w tezie nie uwzględniono kształtu i udziału porów? Przecież takie badania były przedmiotem symulacji numerycznej.
5. Brak informacji szczegółowych o środkach uszlachetniających, ich postaci, parametrach dozowania, opracowanych wariantach prowadzenia wytopów, itp.
6. W pracy nie zamieszczono wyników badań składu chemicznego po uszlachetnianiu ciekłego stopu. Czy wprowadzenie do kąpeli metalowej szerokiej gamy preparatów odtleniająco - modyfikujących, różniących się składem chemicznym, mogło skutkować wzrostem zawartości pierwiastków śladowych i jak to może wpływać na wartość przewodności elektrycznej ?
7. Szczególnie w przypadku odlewów ze stopów metali nieżelaznych, przyczyną porowatości jest obecność tlenu i wodoru. Autor dysertacji badał wpływ zawartości tlenu przy zastosowaniu różnych, pod względem składu chemicznego, preparatów. Czy zawartość wodoru mogła być przyczyną porowatości wykonanych odlewów ? W jaki sposób usuwano go z kąpeli metalowej ?
8. Czy czas oczekania po wprowadzeniu dodatków uszlachetniających, równy 3 minuty, był wystarczający do wypłynięcia produktów reakcji ?
9. Tabela 14, strona 70. Czym się kierowano stosując dodatek węgla drzewnego w próżniowym procesie wytapiania miedzi ? Co było przyczyną otrzymania najwyższej zawartości tlenu w tym wariantcie wytopu ?
10. Do wykonywania odlewów stosowano formy z mas bentonitowych oraz formy ceramiczne wygrzewane i niewygrzewane. Czy zdaniem Autora dysertacji miało to wpływ na wartość porowatości ?
11. W jaki sposób określono optymalne parametry obróbki cieplnej ?
12. Makrostruktury na rysunku 43 (d, e) oraz na rysunku 50 (a, c, d, f, l) nie odzwierciedlają podanych zawartości tlenu i związanej z nią porowatości.
13. Rys. 54-55, strona 85-86. Skoro badania przeprowadzono do stopów miedzi z chromem, w zakresie jego zawartości od 0,6 do 1,8%, dlaczego na rysunkach podane są wyniki badań dla zakresu zawartości od 0 do 1,8% Cr ?
14. Na jakiej podstawie stwierdzono, że bor i cyrkon należą do skutecznych modyfikatorów ?
15. Brak stwierdzeń podsumowujących wpływ zastosowanej szerokiej gamy preparatów uszlachetniających na wartość porowatości oraz przewodności elektrycznej.
16. Podsumowanie, str. 104. Autor dysertacji pisze „*Największą zawartość tlenu posiadają odlewy, które otrzymano, kiedy proces wytapiania przeprowadzono bez pokrycia ochronnego z węgla drzewnego*”. W tabeli 13 na stronie 67, w pozycji nr 22, zawartość tlenu wynosi 140 ppm i jest niższa od ośmiu wariantów, w których zastosowano pokrycie z węgla drzewnego. To wymaga komentarza.

Wniosek końcowy

Wymienione wyżej uwagi nie obniżają wartości pracy. Praca jest interesująca z punktu widzenia stabilizacji procesu technologicznego produkcji odlewów z miedzi i jej stopów z chromem, przeznaczonych dla sektora energetycznego.

Biorąc pod uwagę wkład pracy w realizację obszernego programu badań eksperymentalnych oraz badań numerycznych stwierdzam, że przedłożona mi do opinii rozprawa doktorska, mgr inż. Marka Kranca pt.: „*Uszlachetnianie miedzi oraz jej stopów Cu-Cr preparatami odtleniająco – modyfikującymi w aspekcie poprawy przewodności elektrycznej*”, w której Doktorant:

- wykazał wiedzę z zakresu przedmiotu pracy i umiejętności opracowania metodyki badań, prowadzenia badań eksperymentalnych i numerycznych oraz interpretacji ich wyników,
 - zastosował nowoczesne metody badawcze celem opracowania wytycznych dla technologii zapewniającej wysoką jakość komponentów odlewniczych,
 - rozwiązał problem naukowy o ważnym znaczeniu technologicznym z zakresu kształtowania struktury i sterowania wybranymi właściwościami tworzyw odlewniczych na bazie miedzi i jej stopów z chromem, zgodnie z tematem rozprawy doktorskiej,
- spełnia wymagania określone w *ustawie o stopniach i tytule naukowym*.

Biorąc to pod uwagę wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Marka Kranca do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Mirosław Tupaj

