

RECENZJA

pracy doktorskiej
mgra inż. Doroty Siekaniec

pt. „*Kształtowanie gradientowej struktury i wybranych właściwości
w odlewach z żeliwa wysokochromowego*”

wykonanej pod opieką promotora prof. dra hab. inż. Dariusza Kopycińskiego
oraz promotora pomocniczego dra inż. Andrzeja Szczęsnego
opracowana na zlecenie Rady Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej
(pismo dr hab. inż. Rafała Dańki prof. nadzw. AGH Dziekana Wydziału Odlewnictwa AGH
z dnia 14.05.2018)

1. Wprowadzenie i ogólna ocena rozprawy

Mgr inż. Dorota Siekaniec w swojej rozprawie doktorskiej przeprowadziła rozważania teoretyczne, badania laboratoryjne oraz przemysłowe związane z technologią wytwarzania odlewów z żeliwa wysokochromowego. W swojej pracy zwróciła szczególną uwagę na kształtowanie gradientowej struktury i uzyskiwane właściwości użytkowe w odlewach z tego trudnego technologicznie żeliwa.

Celem pracy doktorskiej jak podaje autorka była optymalizacja procesu wytwarzania oraz uszlachetniania żeliwa wysokochromowego. Autorka w swojej pracy skupiła się na sposobie krystalizacji żeliwa wysokochromowego, w tym szczególnie na możliwościach kontrolowania i sterowania rodzajem krystalizacji poprzez optymalny dobór temperatury zalewania oraz szerokie zastosowanie zabiegu modyfikacji. Doktorantka przebadła wiele modyfikatorów prostych i złożonych, które opracowała w ramach pracy. Ważnym elementem pracy były badania związane z projektowaniem i kształtowaniem w odlewach powierzchniowej warstwy o podwyższonej odporności na zużycie ściernie. Należy podkreślić, że ten element pracy wykorzystano do uzyskania patentu pt. „Sposób wytworzenia warstwy in situ o zwiększonej odporności na ścieranie na powierzchni odlewów z żeliwa chromowego” o nr PL228078 B1. Badania w ramach recenzowanej pracy były prowadzone w warunkach laboratoryjnych Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz w warunkach przemysłowych w Odlewni Polskie S.A. w Starachowicach co nadaje pracy znaczący wymiar aplikacyjny badań naukowych.

Żeliwo chromowe jest od wielu lat uznanym materiałem odlewniczym do zastosowań na odlewane elementy narażone na destrukcyjne działanie środowiska pracy (ściernie, korozyjne), szczególnie różnych surowców mineralnych. Jego wysoka odporność na zużycie ściernie

wynika bezpośrednio ze specyficznej dwufazowej struktury, w której fazą o bardzo wysokiej odporności na zużycie ścierne są węgliki chromu, a fazą „konstrukcyjną” jest osnowa ferrytyczna, austenityczna lub ta wynikająca z przemiany austenitu. Najbardziej pożądanym węglikiem chromu ze względu na jego korzystne właściwości mechaniczne i odporność na ścieranie jest węgiel chromu typu Cr_7C_3 . W stopach przemysłowych w których występują jeszcze inne dodatki stopowe nie pojawia się on w czystej postaci lecz jako węgiel złożony typu M_7C_3 , gdzie M oznacza w węgliku pierwiastki stopowe, tj. Cr, Mn, Mo, V.

W literaturze światowej można znaleźć wiele prac dotyczących różnorodnych zagadnień naukowych i praktycznych dotyczących żeliwa chromowego. Badacze zajmujący się tym tworzywem poruszają problemy związane między innymi z krystalizacją, dodatkami stopowymi, obróbką cieplną, odpornością korozyjną i ścierną, właściwościami mechanicznymi. Poszukiwania badaczy w kierunku poprawy właściwości użytkowych żeliwa chromowego w znaczącej przewadze są zwrócone na uzupełnienie składu chemicznego żeliwa o wybrane pierwiastki chemiczne. Prace związane z badaniami żeliwa chromowego poddanego zabiegowi modyfikowania oraz uszlachetniania warstwy powierzchniowej odlewu z żeliwa chromowego są w zdecydowanej mniejszości, co świadczy o dużych trudnościach w zastosowaniu tych technologii w produkcji odlewów z tak wysokostopowego tworzywa. Powyższy fakt świadczy o dużej odwadze doktorantki w podjęciu trudnego tematu poprawy właściwości użytkowych poprzez zabieg modyfikowania żeliwa wysokochromowego oraz uszlachetniania warstwy powierzchniowej odlewów.

Na szczególne uznanie zasługują osiągnięcia recenzowanej pracy związane z opracowaniem nowych modyfikatorów dla żeliwa chromowego, nowej metodyki badania struktury pierwotnej odlewów z żeliwa chromowego z wykorzystaniem nowoczesnej techniki EBSD oraz sposobu wytwarzania warstwy powierzchniowej o podwyższonej odporności na ścieranie w odlewach z żeliwa chromowego.

2. Charakterystyka rozprawy i jej merytoryczna ocena

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest oryginalną rozprawą naukową dotyczącą problemów wytwarzania odlewów z żeliwa wysokochromowego oraz sposobu uszlachetniania powierzchniowych warstw odlewów z tego żeliwa, która umiejętnie łączy badania naukowe z ich praktyczną weryfikacją. Zastosowanie metodyki „laboratorium naukowe-zakład przemysłowy” jest bardzo wskazane i wydaje się, że zdecydowanie może skrócić czas od nauki do praktyki.

Stwierdzenie, że oceniana dysertacja doktorska jest pracą o charakterze naukowo-poznawczym i praktycznym ma mocne uzasadnienie w uzyskanych wynikach naukowych i weryfikacji przemysłowej.

Rozprawa doktorska częściowo powstała w wyniku realizacji projektu NCBiR PBS3/B5/44/2015.

Praca liczy 148 stron i składa się 11 rozdziałów. Do rozdziałów zaliczono również „Spis treści”, „Abstract” i „Bibliografię”, co wydaje się niewłaściwe, szczególnie w przypadku przedstawienia „Spisu treści” jako jednego z rozdziałów pracy. Pozostałe rozdziały zawierają merytoryczne treści związane z tematyką rozprawy doktorskiej.

W obszernym rozdziale 3 autorka przeprowadziła przegląd literatury tematu omawiając rzeczowo problematykę żeliwa wysokochromowego w zakresie krystalizacji, wpływu

pierwiastków stopowych na właściwości użytkowe tego żeliwa oraz jego zastosowanie. Podrozdział 3.5 zawiera odszukane w literaturze informacje o próbie uszlachetniania warstwy powierzchniowej odlewów z żeliwa chromowego za pomocą węgla wolframu w technologii odlewania odśrodkowego. Podrozdział 3.6 opisuje dosyć obszernie metodę analizy termicznej do badania procesów krystalizacji stopów odlewniczych, w tym szczególnie żeliwa chromowego. Autorka podaje typowe wykresy ATD dla żeliwa chromowego.

Rozdział 4 należy również zaliczyć do przeglądu literatury tematu. W tym rozdziale omówiono zagadnienie krystalizacji struktury pierwotnej żeliwa. Opisano metodę ujawniania ziaren pierwotnych w żeliwie szarym techniką DAAS (Direct Austempering After Solidification) oraz techniką EBSD (Elektron Backscatter Diffraction Analysis). Udana próba wykorzystania techniki EBDS do ujawniania struktury pierwotnej żeliwa chromowego jest dużym osiągnięciem prezentowanej pracy.

Rozdział 5 „Tezy pracy” zawiera sformułowanie aż 5 tez, które w ramach badań własnych autorka próbowała udowodnić. Ilość sformułowanych tez świadczy o szerokim podejściu do tematu pracy. Tezy zawierają wątki naukowe (prawo wzrostu ziaren pierwotnych i jego wykorzystanie w programach symulacyjnych) oraz praktyczne (korzyści wynikające z modyfikacji żeliwa chromowego i tworzenie warstwy kompozytowej in-situ w odlewach z żeliwa chromowego).

W rozdziale 6 pracy autorka podaje zwięzły cel pracy („Celem pracy doktorskiej była optymalizacja procesu wytwarzania oraz uszlachetniania żeliwa chromowego.”), który określa główne zadania do wykonania w ramach pracy. Opisany również w tym rozdziale zakres pracy obejmuje wszelkie działania przeprowadzone w jednostce naukowej (AGH) oraz jednostce przemysłowej (Odlewnie Polskie S.A.), zmierzające do udowodnienia tez pracy i zrealizowania celu pracy.

Obszerny rozdział 7 omawia metodykę badań przyjętą i realizowaną w zaplanowanych pracach badawczych. Na szczególną uwagę zasługują nowe lub zaadaptowane do potrzeb badania żeliwa chromowego metody badawcze.

Autorka próbę Althoffa-Radtkego stosowaną do oceny pęknięć na gorąco odlewów staliwnych zaadaptowała do oceny odlewów z żeliwa chromowego.

Ze względu na trudności z wykorzystaniem metody spirali do oceny lejności badanego żeliwa chromowego doktorantka opracowała własną metodę określania lejności stopu stosując próbę schodkową. Jako wyznacznik lejności stopu przyjęła stopień wypełnienia formy.

W recenzowanej pracy doktorskiej szeroko wykorzystano metody badawcze związane z analizą termiczną. Zastosowano standardowe kubki (próbnyki) oraz własne konstrukcje form do rejestracji krzywych stygnięcia i krystalizacji badanych odlewów modelowych.

Autorka w ramach pracy przeprowadziła bardzo bogate w metody i zakres badania mikrostruktury. Wykorzystała do badań mikroskopię optyczną z automatycznym analizatorem obrazu oraz elektronową (mikroskop skaningowy, metody XRD, EDS, EBDS). Na szczególną uwagę zasługuje wykorzystanie metody EBDS (Electron Backscatter Diffraction) do charakterystyki ilościowej ziaren pierwotnych w badanym żeliwie chromowym. Autorka opracowała metodykę badań EBSD dostosowaną do analizy struktury pierwotnej żeliwa chromowego, którą zaprezentowała w badaniach wstępnych a później wykorzystała w badaniach zasadniczych.

W rozdziale 7 (podrozdział 7.4) doktorantka opisała także sposób wytworzenia zewnętrznej warstwy kompozytowej w odlewie z żeliwa wysokochromowego. Przy opracowywaniu

metodyki wykorzystała program TermoCalc do doboru optymalnego składu powłoki na wnękę formy, która wspomaga powstawanie warstwy kompozytowej in-situ zewnętrznej części uszlachetnianego odlewu.

Rozdział 8 zawiera wszystkie wyniki badań zasadniczych przeprowadzonych w ramach pracy. Bardzo dyskusyjne są wyniki optymalizacji temperatury odlewania (podrozdział 8.1), które pokazują korzystny wpływ wyższej temperatury odlewania i większej grubości ścianki odlewu na wytrzymałość na zginanie.

W podrozdziale 8.2 autorka dokonała doboru optymalnego modyfikatora badanego żeliwa chromowego w celu poprawy wybranych właściwości mechanicznych, użytkowych i technologicznych. Do tych właściwości zaliczyła: wytrzymałość na zginanie, udarność, twardość, odporność na zużycie ściernie, odporność na pękanie na gorąco, stopień wypełnienia wnęki formy (lejność). Badaniom poddała wiele modyfikatorów prostych i złożonych (10 modyfikatorów w różnych udziałach masowych). Szkoda, że autorka nie podsumowała tego podrozdziału podając optymalny modyfikator ze względu na analizowane właściwości.

Podrozdział 8.3 doktorantka poświęciła analizie termicznej w standardowych kubkach (próbniakach) oraz w specjalnych formach (odlewy o zmiennej grubości ścianki). Autorka przeprowadziła analizę termiczną w kubkach opierając się tylko na krzywej stygnięcia co z pewnością bardzo utrudniło głębszą analizę procesu krystalizacji pierwotnej badanego żeliwa wysokochromowego. Wykorzystując w tym przypadku dodatkowo pierwszą pochodną krzywej stygnięcia można by było określić dokładniej wpływ modyfikatorów na parametry krystalizacji. W przypadku analizy termicznej odlewów o zmiennej grubości ścianki doktorantka wnioski opracowała już w oparciu o krzywe stygnięcia i jej pierwsze pochodne zwane przez niektórych badaczy krzywymi krystalizacji.

W podrozdziale 8.4 autorka pokazała badania mikrostruktury. Analiza struktury w oparciu o mikroskopy optyczne umożliwiła wstępną analizę jakościową struktury. Obserwując zestawienia zdjęć struktur żeliwa niemodyfikowanego i modyfikowanego opracowano wstępne wnioski dotyczące sposobu krystalizacji i rozdrobnienia. Mikroskopia skaningowa umożliwiła dokładniejszą identyfikację faz oraz ich ilościowy opis. Trudności przy ilościowym określaniu udziału pierwiastków lekkich za pomocą techniki EDS są ogólnie znane, lecz umieszczanie w tabelach (np. rys.81c) pomiarowych 0% udziału węgla w badanym żeliwie chromowym (analiza EDS z obszaru) jest raczej niewłaściwe. Przeprowadzone i opisane w niniejszym podrozdziale wyniki badań przy użyciu techniki XRD umożliwiły identyfikację podstawowych faz występujących w badanym żeliwie chromowym. Występowanie silnie dyspersyjnych faz zawierających składniki modyfikatorów nie są możliwe do zidentyfikowania techniką XRD.

Bardzo interesujące są wyniki badań struktury przy użyciu techniki EBSD. Autorka zastosowała tą technikę do ilościowej oceny struktury pierwotnej odlewów.

Ilościowy opis struktury pierwotnej odlewów bardzo ułatwia analizę procesu krystalizacji pierwotnej co autorka opisała na kolejnych stronach swojej pracy (podrozdział 8.5) definiując prawo wzrostu ziaren austenitu pierwotnego.

Pozytywna próba rozkładu ziaren w modelowym odlewie w oparciu o symulację komputerową (program ProCast) został opisany w podrozdziale 8.6. Najlepszą korelację z doświadczeniem uzyskano dla modelu 3D.

W ostatnim podrozdziale 8.7 analizowanego rozdziału 8 pracy doktorskiej przedstawiono wyniki prób wytworzenia zewnętrznej warstwy kompozytowej in-situ w odlewach z żeliwa

podeutektycznego i eutektycznego (uważam, że nadeutektycznego). Dokonano tylko analizy jakościowej warstwy nie podają żadnych parametrów ilościowych utworzonej warstwy, np. grubości, mikrotwardości itp.

Rozdział 9 pracy opisuje bardzo lakonicznie badania zużycia ściernego na specjalnie skonstruowanym stanowisku trybologicznym odlewów defibratorów. Szkoda, że autorka nie umieściła w pracy zdjęcia stanowiska oraz zdjęć odlewów przed i po próbie. Podany wynik zwiększenia o 50% odporności na ścieranie odlewu z żeliwa modyfikowanego w stosunku do odlewu z żeliwa niemodyfikowanego należy uznać za duży sukces pracy.

Rozdział 10 pracy zawiera podsumowanie pracy z przedstawieniem głównych osiągnięć w postaci zwięzłych wniosków. Autorka pracy uznała, że w wyniku swoich prac obejmujących analizę literatury tematu oraz własnych działań badawczych osiągnęła wyniki pozwalające na wysunięcie konkretnych wniosków naukowych i wskazówek aplikacyjnych. Doktorantka zaliczyła do nich:

- zmniejszenie skłonności do pęknięć na gorąco odlewów z badanego żeliwa wysokochromowego przez szerokie zastosowanie opracowanego zabiegu modyfikowania zwiększającego liczbę ziaren austenitu pierwotnego,
- opracowanie wykładniczego prawa wzrostu ziaren austenitu pierwotnego uwzględniającego stopień przechłodzenia stopu,
- zastosowanie techniki EBSD do oceny struktury pierwotnej badanego żeliwa wysokochromowego,
- wykorzystanie programu ProCast do modelowania struktury pierwotnej badanego żeliwa wysokochromowego,
- podwyższenie udarności i odporności na ścieranie przez zastosowanie opracowanych zabiegów modyfikowania badanego żeliwa wysokochromowego,
- opracowanie metody wytwarzania zewnętrznej warstwy kompozytowej in-situ w odlewach z modyfikowanego żeliwa wysokochromowego wykorzystującej zwiększoną zawartość siarki,
- opracowanie zestawu modyfikatorów prostych i złożonych będących bazą do przygotowania dedykowanych modyfikatorów w zależności od wymaganych właściwości użytkowych wytwarzanych odlewów.

Powyższe stwierdzenia można a nawet należy zaliczyć do oryginalnych i wartościowych osiągnięć rozprawy doktorskiej.

Ostatni rozdział 11 prezentuje bibliografię tematu pracy. Obejmuje ona 97 pozycji krajowych i zagranicznych oraz wybrane strony internetowe. Wybór pozycji bibliograficznych uznaję za adekwatny do podjętej problematyki w rozprawie doktorskiej.

3. Uwagi krytyczne i kwestie dyskusyjne

W pracy występują błędy edycyjne, głównie literówki, wynikające prawdopodobnie z pośpiechu i nieuwagi przy edycji tekstu. Dosyć dużym utrudnieniem przy czytaniu pracy jest niewystarczająca jakość i czytelność prezentowanych rysunków, w tym szczególnie wykresów i zdjęć (np. rys.3, rys.61, rys.112b-trójkąt odniesienia). Trudności te dotyczą głównie wersji drukowanej pracy. Np. w wydrukowanej wersji pracy występują błędy na rys. 62 – przedstawienie punktów pomiarowych na wykresie utrudniające analizę. Wiele tych

niedogodności napotkanych w wersji drukowanej można uniknąć analizując wersję elektroniczną zapisaną w pliku PDF.

W pracy pojawiają się też pewne akapity wielokrotnie powtarzane, jest to szczególnie widoczne, gdy występują na jednej stronie np. str 39 „przy użyciu techniki EBSD ...”

Autor recenzji przekazał doktorantce swoje uwagi zaznaczając w wersji elektronicznej pracy wszystkie zauważone błędy edycyjne. Należy jednak zaznaczyć, że zauważone błędy edytorskie nie wpływają na wysoką merytoryczną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Zasadnicza merytoryczna ocena pracy jest wysoka. Wyjaśnień wymagają jednak pewne zagadnienia, które autorka pracy zbyt ogólnie przedstawiła lub zaprezentowała opinię pewnej szkoły nie podając uzasadnienia, literatury takiego podejścia do prezentowanego tematu. Zagadnienia do dyskusji:

1. Czy hipotetyczna struktura gradientowa przedstawiona na rys.33 jest własnego autorstwa (dlaczego tylko strefa II ma zwiększoną zawartość węglików)?

2. Według mojej opinii ilość przyjętych tez jest zbyt duża. Można by połączyć tezy 1+4 oraz 2+3.

3. Jakie kryteria optymalizacji procesu wytwarzania rozpatrywano oprócz jasno zadeklarowanej w rozdziale 6 temperatury zalewania?

4. Dlaczego zastosowano różne średnice odlewanych wałków do badań wytrzymałościowych?

5. Czy można ilościowo ocenić skłonność żeliwa chromowego do pęknięć na gorąco stosując próbę Althoffa-Radtkego?

6. Jaki był materiał przeciwpróbki w badaniu odporności na zużycie ściernie?

7. W jaki sposób był określany stopień wypełnienia formy określający lejność badanego żeliwa chromowego (czy tylko jakościowo)?

8. Jakiej ilości nowej fazy $Ti_4C_2S_2$ stwierdzono na podstawie przeprowadzonych obliczeń (TermoCalc) przy 5% dodatku tytanu?

9. Dlaczego przyjęto opisy niektórych rysunków (np. rys.54) prezentujących tylko krzywe stygnięcia jako prezentujące krzywe krystalizacji i stygnięcia?

10. Jaki zastosowano udział masowy modyfikatorów WOSTAR?

11. Jaki był udział masowy podstawowych pierwiastków w żelazostopach FeTi i FeB?

12. Co może być przesłanką, że optymalny ze względu na właściwości wytrzymałościowe udział masowy modyfikatora FeTi wynosi 0,33% w badanych żeliwach wysokochromowych.

13. Dlaczego niektóre analizy EDS nie wykazują zawartości węgla w badanej próbce (np. rys.83 – analiza z obszaru, rys.84 – analiza punktowa)?

14. Z czego wynika stwierdzenie „aby otrzymać węglik tytanu $Ti_4C_2S_2$ należy zwiększyć siarkę do poziomu max. 0,08%” (str 112)?

15. Dlaczego nie zidentyfikowano techniką XRD w badanych żeliwach węgliku $M_{23}C_6$ chociaż obliczenia wg TermoCalc wskazują na jego istotny udział w niektórych przypadkach (rys.75)?

16. Dlaczego wybrano grubość płyty 10 mm do symulacji w programie ProCast a nie 40 mm jak w badaniach EBDS?

17. Dlaczego nie wykonano badań ilościowych wytworzonych zewnętrznych warstw kompozytowych in-situ?

4. Wniosek końcowy

Pomimo pewnych niedociągnięć, głównie edycyjnych oraz wątpliwości i uwag krytycznych recenzowaną rozprawę oceniam bardzo pozytywnie i uważam, że jest to wartościowa praca przede wszystkim ze względu na ściśle powiązanie rozważań teoretycznych i badań naukowych z praktyką przemysłową w zakresie doskonalenia inżynierskich materiałów odlewniczych. Uważam, że największymi osiągnięciami pracy jest opracowanie nowatorskich modyfikatorów złożonych dla żeliwa wysokochromowego, autorskie przygotowanie nowej metodyki badawczej wykorzystującej nowoczesną technikę EBSD do oceny struktury pierwotnej żeliwa wysokochromowego oraz opracowanie metody wytwarzania powierzchniowej warstwy kompozytowej in-situ w odlewach z modyfikowanego żeliwa wysokochromowego.

Biorąc pod uwagę powyższe główne osiągnięcia pracy oraz inne znaczące naukowe i aplikacyjne wyniki recenzowanej pracy stawiam wniosek o wyróżnienie pracy.

Należy również wspomnieć o znaczącej aktywności publikacyjnej doktorantki, która zdążyła w swojej kilkuletniej działalności naukowej opublikować ponad 30 pozycji, w tym kilkanaście znajdujących się na uznawanej liście MNiSW. Praca doktorantki przyczyniła się także do uzyskania patentu pt. „Sposób wytworzenia warstwy in-situ o zwiększonej odporności na ścieranie na powierzchni odlewów z żeliwa chromowego” o nr PL228078 B1.

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że praca doktorska pani mgr inż. Doroty Siekaniec pt. „*Kształtowanie gradientowej struktury i wybranych właściwości w odlewach z żeliwa wysokochromowego*” spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych z dnia 27.09.1990 roku w związku z art. 51 ust. 1 Ustawy o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 roku (Dz. U. Nr 65 z 16.04. 2003 roku) wobec czego wnioskuję do Rady Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony.