

RECENZJA

pracy doktorskiej

Pana mgr inż. Sergii Gerasina

pod tytułem:

***"Ewolucja składu chemicznego i model wzrostu wtrąceń niemetalicznych
w ciekłej stali z zawartością itru"***

napisanej pod kierunkiem naukowym

Pani dr hab. inż. Doroty Kalisz,

opracowana na zlecenie Rady Wydziału Odlewnictwa

Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 10.07.2017 r.

1. Ocena doboru tematu dysertacji

Przedstawiona do recenzji dysertacja dotyczy *zjawisk powstawania i wzrostu wtrąceń niemetalicznych w wyniku wprowadzania itru jako dodatku stopowego do stali*. Itr nie należy do powszechnie stosowanych pierwiastków w metalurgii stali. Wykorzystywany może być w niewielkich ilościach na przykład przy wytapianiu wąskich grup gatunków specjalnych szczególnie żarowytrzymałych w celu uzyskania wzrostu siły adhezji pomiędzy zgorzeliną, a rdzeniem metalicznym. Stosowanie itru do celów rafinacyjnych jest natomiast ekonomicznie nieuzasadnione. Dodając do tego fakt, że w świetle ostatnich badań dotyczących itru, podejrzewany on jest o właściwości rakotwórcze, a ekspozycja organizmu ludzkiego na jego związki może powodować choroby płuc (OSHA), zastępowany on jest raczej innymi pierwiastkami grupy metali ziem rzadkich. Wybór tematu dysertacji przez Doktoranta jest więc dość ryzykowny, aczkolwiek nie dyskwalifikujący. Dodatek Itru w stali może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia jakości struktury pierwotnej uzyskiwanych wlewków stalowych poprzez wpływ na jej drobnoziarnistość. Wiąże się to z tworzeniem dyspersyjnych wydzieleni itru w postaci drobnych wtrąceń niemetalicznych w objętości wytapianej stali stanowiących zarodki heterogenicznej krystalizacji. Biorąc również pod uwagę fakt, zwiększających się wymagań w stosunku do przemysłu stalowego i koniecznością rozwijania asortymentu

gatunków stali specjalnych wybór tematu pracy doktorskiej uważam za przyszłościowy i uzasadniony.

2. Ocena formalna pracy

Dysertacja obejmuje łącznie 163 strony maszynopisu w tym strona tytułowa i podziękowania (2 str), spis treści (2 str.), wykaz ważniejszych oznaczeń (3 str.), streszczenie w języku polskim i angielskim (łącznie 2 str.) treść właściwa (145 str.) oraz spis rysunków i tabel (łącznie 9 str.).

Część właściwa składa się z siedmiu rozdziałów podzielonych na podrozdziały. Każdy rozdział stanowi niejako oddzielną całość zakończoną spisem literatury i z wyjątkiem rozdziałów pierwszego i drugiego wnioskami. Ostatni siódmy rozdział zawiera wnioski z całości pracy. Taki układ odbiega od klasycznego, składającego się z części literaturowej, tezy pracy i części badawczej. Charakter jednak pracy uzasadnia przyjęcie takiej formy publikacji, chociaż nie jest ona pozbawiona wad. Na przykład teza pracy, stanowiąca bardzo istotny jej element została przedstawiona w podrozdziale rozdziału drugiego, co ją nieco deprecjonuje. Problem również stanowi w takim układzie, rozróżnienie oryginalnego wkładu merytorycznego Doktoranta w treść pracy, od osiągnięć innych badaczy.

Za pewien mankament formalnej strony pracy można również uznać tzw. puste rozdziały, to znaczy takie które mają wprawdzie tytuł ale nie zawierają treści. Bezpośrednio po tytule rozdziału umieszczono następny podrozdział. Powoduje to konieczność tworzenia niepotrzebnych poziomów podrozdziałów, co wpływa niekorzystnie na przejrzystość publikacji. Podkreślam, że nie jest to błąd, a jedynie uwaga dla Doktoranta do ewentualnego uwzględnienia w dalszych pracach.

Ponadto niektóre tytuły rozdziałów nie odpowiadają ich brzmieniu w spisie treści. dotyczy to punktów 2 i 2.1.

3. Merytoryczna ocena pracy

W bardzo obszernym wprowadzeniu Doktorant scharakteryzował właściwości oraz przesłanki wykorzystywania metali ziem rzadkich w metalurgii z szczególnym uwzględnieniem itru. Uważam, że wstęp jest zbyt obszerny i obejmuje informacje nie mające istotnego znaczenia dla tematyki pracy. Ilustruje on jednak dobre przygotowanie Doktoranta w dziedzinie rozważanego zagadnienia i jeśli to było Jego intencją to została ona osiągnięta.

Drugi rozdział zatytułowany "*Obiekt badań, cel i zakres pracy*" obejmuje zagadnienia dotyczące wtrąceń niemetalicznych w stali. Jest to w zasadzie opracowanie literaturowe

wykonane na podstawie 62 pozycji umieszczonych w spisie literatury na końcu rozdziału. Uporządkowanie tak dużej wiedzy na dwudziestu stronach maszynopisu jest zadaniem bardzo trudnym i musi powodować problemy. I tak na przykład w jednym miejscu Autor pisze, że wielkość wtrąceń niemetalicznych wydzielających się w ciekłej stali obejmuje zakres od *kilku do kilkudziesięciu mikrometrów*, a w drugim, że *od kilku nanometrów do kilkuset mikrometrów*. Albo, że *rafinacja pozapiecowa jest tym etapem w produkcji stali, gdzie głównie generowane są wtrącenia niemetaliczne*. Te uwagi nie wpływają na wysoko ocenianą przeze mnie zawartość merytoryczną rozdziału lecz mają na celu zwrócenie uwagi na konieczność krytycznej weryfikacji stosowanych w tego typu opracowaniach źródeł.

W podrozdziale 2.4. została wyartykułowana teza pracy, która brzmi: *"Itr może pełnić rolę dodatku stopowego i modyfikatora wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali, dzięki dodatkowi Y otrzymuje się wydzielenia o ściśle określonym składzie chemicznym i kształcie, z równoczesnym efektem odtlenienia i odsiarczania stali przeznaczonej do odlewania na maszynie COS."*

Takie sformułowanie tezy pracy budzi pewne uwagi. Itr jest pierwiastkiem drogim. W związku z tym znajduje zastosowanie w metalurgii jedynie w dość ograniczonym zakresie jako dodatek stopowy gdzie konieczne jest uzyskanie wymaganych własności stali. Efekt odsiarczania i odtleniania uzyskany w trakcie dodawania tego pierwiastka do stali w skutek jego wysokiej aktywności jest niepożądany gdyż powoduje jego straty. W związku z tym stal powinna być wcześniej odpowiednio przygotowana pod względem zawartości w niej tlenu i siarki. Poza tym czy w przypadku wytapiania stali z przeznaczeniem do odlewania tradycyjnego teza straci słuszność?

W podrozdziale 2.5. zatytułowanym *"Cel i zakres pracy"* o ile zakres pracy został dość precyzyjnie wyartykułowany w punktach oraz wskazano również trzy konkretne zagadnienia na które zwrócono szczególną uwagę, to trudno doszukać się jasno sprecyzowanego celu.

Rozdział 3 pt. *"Termodynamika powstawania wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali"* zawiera analizę powstawania wtrąceń niemetalicznych w stali z dodatkiem itru na podstawie wyznaczonych układów fazowych określających stabilność tworzących się związków. Na tej podstawie przeprowadzono symulacje procesu powstawania tlenkowych i siarczkowych wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali z wykorzystaniem programu komputerowego FactSage oraz obliczenia dotyczące procesu rafinacji i wprowadzania do stali dodatków stopowych wykorzystując program komputerowy do wspomaganie technologii w czasie rzeczywistym WYK_STAL.

W pierwszej części rozdziału wyznaczono warunki równowagi fazowej w układzie Fe-Y-X gdzie X oznaczono takie pierwiastki jak O, S, N i C. Wyniki analizy przedstawiono w postaci równań stałych równowagi poszczególnych reakcji, tabel i wykresów fazowych. Ta część rozdziału ma charakter stricte teoretyczny i została opracowana na podstawie bogatej literatury. Merytorycznie nie budzi większych kontrowersji, jednak Doktorant nie ustrzegł się pewnych błędów. W tabeli 3.2 w kolumnie 1 i wierszu 6 zapisano błędnie równanie reakcji, w tabeli 3.3 czwarta kolumna wydaje się zbędna, na rys. 3.10 niepotrzebnie zamieszczono potrójny układ fazowy FeO-Al₂O₃-Y₂O₃ – jest on tutaj nieczytelny, a został już przedstawiony na rys.3.9.a., analogicznie rys.3.12. Poza tym rys.3.12 i 3.13 są mało czytelne ze względu na ich rozmiar. Wątpliwości budzi interpretacja rys.3.20 -3.31 przedstawiona na str.67.

W dalszej części rozdziału przeprowadzono ciekawe symulacje komputerowe z wykorzystaniem programu WYK_STAL. Wyniki symulacji przedstawiono w postaci wykresów. Symulacje dotyczyły czterech wariantów dozowania dodatków do stali. Na uwagę zasługuje dobór parametrów tych wariantów, co świadczy o umiejętności formułowania przez Doktorana problemu i znajdowania drogi jego rozwiązania. Pewien niedosyt budzi jednak interpretacja uzyskanych wyników.

Cały rozdział 3 zakończono wnioskami do których mam pewne uwagi. Z wniosku 1 wynika, że Y wchodzi w reakcję z Y co jest chyba zwykłą pomyłką literową. Lecz stwierdzenie, że *"dodatek Itru wpływa także na strukturę stali i morfologię powstających wtrąceń niemetalicznych"* w świetle przedstawionych w rozdziale rozważań jest nieuzasadnione. Wniosek 3 jest oczywisty, wnioski 4 i 5 nie są wnioskami, a wniosek 6 również jest oczywisty. Prawdziwe znaczenie mają natomiast wnioski 7 i 8 i stanowią istotną wartość tej części pracy.

Rozdział 4 poświęcony jest zagadnieniom związanym z mechanizmami zarodkowania i rozrostu wtrąceń niemetalicznych. W podrozdziałach 4.1 do 4.5 dokonano bardzo szczegółowej analizy literaturowej tego zakresu wiedzy, przedstawiając różne modele teoretyczne tworzenia zarodków i rozrostu fazy stałej w płynach. Tak obszerna analiza miała na celu wprowadzenie do drugiej części rozdziału, a mianowicie obliczeń procesu wzrostu dwuskładnikowych wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali. Obliczenia te wykonano wykorzystując program komputerowy, którego bardzo uproszczony algorytm oraz okno dialogowe przedstawiono na rys. 4.4. i 4.5. Nie podano jego nazwy ani nie sprecyzowano kto jest autorem tego programu. Stanowi więc on pewien rodzaj czarnej skrzynki. Obliczenia wzrostu dwuskładnikowych zarodków wtrąceń niemetalicznych przeprowadzono dla czterech wariantów: dwóch dla tlenków Al₂O₃ i Y₂O₃ o zróżnicowanych proporcjach stężenia procentowego, jednego dla tlenku i siarczku Y₂O₃ i Y₂S₃ oraz jednego obrazującego wpływ

parametru β (parametr wnikania masy) na wzrost zarodków tlenkowych i tlenkowo-siarczkowych. Wyniki przedstawiono w postaci wykresów w których na osi rzędnych umieszczono standardowo wartości obliczanych zmiennych natomiast na osi odciętych – postęp procesu od wartości 0 do 1. Bardziej szczegółowy opis programu obliczeniowego mógłby wyjaśnić takie rozwiązanie. Po każdej serii obliczeń dla poszczególnych wariantów symulacji przedstawiono krótkie interpretacje uzyskanych wyników. Nie budzą one zastrzeżeń. Rozdział zakończono wnioskami, które mają charakter ogólnego podsumowania. Jest ono zwięzłe i w zasadzie logiczne w świetle przedstawionych wyników symulacji. Jedynie pewne wątpliwości można wysnuć w stosunku do wyników wpływu na rozrost zarodków współczynnika β . Jak sam autor stwierdził „w modelowaniu zjawiska wzrostu zarodków należy uwzględnić warunki hydrodynamiczne, co ma odniesienie do wielkości współczynnika β ”. Brak opisu programu (roli w programie równań (13) str. 86 i (44) str. 93) uniemożliwia jednak dyskusję tego zagadnienia.

Rozdział 5 poświęcony jest problematyce dotyczącej aglomeracji wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali. Problematyka ta jest bardzo złożona i trudna. Mimo podejmowania licznych prób wyjaśnienia zjawisk zachodzących podczas tego procesu nie jest on dotychczas ostatecznie poznany. Doktorant analizuje teoretycznie to zjawisko na podstawie licznych źródeł literaturowych dotyczących zagadnienia w skali mikro (na poziomie atomowym). Wymaga to dużej wiedzy z zakresu nie tylko mechaniki płynów ale również matematyki, fizyki i chemii. Do obliczeń zdolności do aglomeracji tlenków Al_2O_3 i Y_2O_3 doktorant wykorzystał metodę PSG (Particle Size Grouping Method). Opracowana w Japonii na przełomie wieków metoda, umożliwia w dość prosty sposób, przy zachowaniu bilansu objętości wydzieleń, obliczanie aglomeracji dla małej ilości grup wielkości wtrąceń niemetalicznych. Wyniki obliczeń przedstawiono w postaci tabel i wykresów. Ocena tych wyników jest jednak bardzo trudna, gdyż Tabela 5.1. jest prawdopodobnie niekompletna (brak wyników obliczeń początkowej liczby wtrąceń niemetalicznych N_0 dla zawartości tlenu w stali 10 ppm), a tablicy 5.3 w ogóle nie ma. Mam również wrażenie, że pomiędzy str. 126 i 127 brakuje strony z informacjami dotyczącymi wariantów przeprowadzonych obliczeń w wyniku których wyznaczono umieszczone dalej w pracy wykresy. Również numeracja rysunków, ilustrujących wyniki obliczeń w postaci wykresów, w tekście jest inna niż na rysunkach. Interpretację wykresów utrudnia również zastosowanie na osi odciętych czasu bezwymiarowego (nazywanego też przez Doktoranta czasem w skali umownej lub czasem zastępczym), wynikającego zapewne z konieczności stosowania w obliczeniach mikroskal Kolmogorova. Podobnie jak w poprzednich rozdziałach każdą serię obliczeń dla

poszczególnych wariantów zakończono zwięzłą ich interpretacją. W podsumowaniu rozdziału Doktorant słusznie zwrócił uwagę, że chociaż mechanizm aglomeracji jest tylko jednym z wielu czynników wpływających na czystość metalurgiczną stali, to zastosowanie przedstawionych procedur w systemie wspomagania procesów przemysłowych może korzystnie wpłynąć na dobór ich parametrów.

Ostatni i najkrótszy 6 rozdział pracy zawiera porównanie obrazów skaningowych i wykresów punktowej mikroanalizy rentgenowskiej próbek stali z i bez dodatku Itru. Do analizy wtrąceń niemetalicznych z itrem wykorzystano próbki stali specjalnie w tym celu wytopionej w laboratoryjnym piecu próżniowym. Budzi niedosyt dość powierzchowne potraktowanie tej eksperymentalnej części pracy. Eksperyment ma zawsze fundamentalne znaczenie i należało ten fakt uwypuklić. Tym bardziej, że wykorzystywano bardzo zaawansowaną infrastrukturę laboratoryjną wymagającą od Doktoranta gruntownego przygotowania do tego typu badań. Przeprowadzone badania laboratoryjne, stanowią również pewien sposób weryfikacji przedstawionych wcześniej symulacji i obliczeń komputerowych. Wydaje się, że doktorant nie wykorzystał w pełni tych możliwości, aczkolwiek umieszczone na końcu rozdziału wnioski sformułowane są prawidłowo i niwelują nieco lapidarność całego rozdziału.

Całość pracy zakończona jest 19 wnioskami z których tylko 8 ma taki charakter 2 częściowo, a reszta stanowi w zasadzie omówienie w punktach zrealizowanych części pracy. Szczególnie istotne są jednak 2 z nich tzn. wniosek 17 i 18.

W podsumowaniu stwierdzam, że mimo krytycznych uwag, pracę uważam za interesującą. Autor wykazał się dużą znajomością zagadnienia oraz dobrym przygotowaniem do realizacji zadań naukowych, posługując się wiedzą obejmującą wiele dziedzin. Biorąc pod uwagę fakt, iż Doktorant jest cudzoziemcem na podkreślenie zasługuje poprawność językowa opracowania. Oczywiście nie jest ono pozbawione błędów ale takie zdarzają się również autorom posługującym się językiem polskim jako językiem ojczystym.

Na zakończenie mam jeszcze kilka pytań do dyskusji w trakcie publicznej obrony dysertacji:

1. Doktorant w pracy zamieścił spis ważniejszych oznaczeń. Dla recenzenta zawsze stanowi to źródło krytycznych uwag, ponieważ sporządzenie poprawnego spisu oznaczeń jest bardzo trudne i wymaga dużej wprawy (symbole często się powtarzają, pewne symbole zarezerwowane są zwyczajowo do innych wielkości niż przedstawione w pracy itp.). Poza tym na jakiej podstawie Doktorant uznał, że pewne oznaczenia są ważniejsze od innych?

2. Doktorant stwierdził, że: „*W przypadku itru informacje dostępne w literaturze naukowej, odnoszące się do rafinującego bądź modyfikującego działania są mocno ograniczone...*”. W czym Doktorant upatruje przyczyn tego stanu rzeczy?
3. Na str.14 znajduje się informacja: „*Alternatywnym rozwiązaniem dla metody wprowadzania metalicznego itru jest dodatek tlenku Y_2O_3 metodą mechanicznego stopowania*”. Na czym polega ta metoda?
4. Proszę o powtórnię interpretację rys. 3.20 – 3.31 z punktu widzenia wtrąceń MnO.
5. Na jakiej podstawie wyznaczono masę i czas wprowadzania dodatków Y i Al w symulacjach z wykorzystaniem programu WYK_STAL?
6. Proszę o dokładniejszą interpretację równań (13) i (44) umieszczonych na str. 86 i 93 z punktu widzenia wykorzystania ich w programie komputerowym.
7. Proszę o sprecyzowanie algorytmu przedstawionego na rys. 4.4. na str. 97.
8. Doktorant używa nazwy gęstość dla wielkości które nią nie jest. Np. str. 118 równanie (1) – $n_i n_j$ – *gęstość cząstek i i j (liczba cząstek w jednostce objętości)[m^{-3}]*. Jednostką gęstości jest $g\ m^{-3}$, . Wydaje się, że odpowiedniejsza nazwa wielkości umieszczona jest w nawiasie i tak powinna być interpretowana.
9. W programie komputerowym wykorzystywanym do określenia wzrostu wtrąceń na drodze aglomeracji posłużono się czasem bezwymiarowym. Dla czego?
10. Jak korelują wstępne założenia wytopu stali z itrem w laboratoryjnym piecu próżniowym z założeniami symulacji komputerowych?

4. Wniosek końcowy

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska Pana mgr. inż. Sergii Gerasina pod tytułem „*Ewolucja składu chemicznego i model wzrostu wtrąceń niemetalicznych w ciekłej stali z zawartością itru*” spełnia wymagania określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki (Dz. U. nr 65 z dnia 16 kwietnia 2003 roku poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej o dopuszczenie Pana mgr. inż. Sergii Gerasina do publicznej obrony.

