

Katowice, 08.07.2019 r.

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

adres prywatny:  
ul. Fliegera 10/10  
40-053 Katowice

**Opinia**  
**o pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Rocznik**  
**pt. „Badanie wpływu temperatury i rodzaju atmosfery**  
**na wydzielanie się związków chemicznych**  
**z mas odlewniczych typu Alphaset”**

Postęp, jaki dokonuje się w dziedzinie odlewnictwa jest uwarunkowany wprowadzaniem innowacji technologicznych oraz rozwojem szeroko rozumianej metodologii badań zarówno wyrobów końcowych, jak i materiałów stosowanych w całym cyklu wytwórczym. Dotyczy to zwłaszcza badań w zakresie określania składu chemicznego i fazowego wytwarzanych materiałów, przy użyciu nowoczesnych, instrumentalnych technik i metod analitycznych. Ta prawidłowość odnosi się również do opiniowanej pracy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Rocznik pt. „Badanie wpływu temperatury i rodzaju atmosfery na wydzielanie się związków chemicznych z mas odlewniczych typu Alphaset”. Wybór tematu rozprawy uważam za aktualny i wartościowy z badawczego punktu widzenia. Problematyka badań jest interesująca tak od strony poznawczej, jak i aplikacyjnej.

Stosowane w procesach odlewniczych substancje organiczne, głównie żywice syntetyczne, jako spoiwa do mas formierskich i rdzeniowych wpływają niekorzystnie zarówno na stan środowiska przyrodniczego i warunki pracy w odlewni. W ostatnich latach wykorzystuje się technologię Alphaset, bazującą na żywicy fenolowo-formaldehydowej rezolowej. Ta technologia uważana jest za jedną z bardziej przyjaznych w zakresie oddziaływania na środowisko, z uwagi na brak związków azotu, siarki oraz fosforu. Dlatego też może być stosowana zarówno do produkcji odlewów stalowych, jak i wykonywanych z żeliwa sferoidalnego.

W pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań trzech komercyjnych spoiw stosowanych w technologii Alphaset pochodzących od trzech różnych producentów. Badania

miały na celu ocenę stopnia szkodliwości tej technologii w całym procesie wykonywania odlewu. Realizując przyjęty cel pracy zastosowano nowoczesne techniki instrumentalne, z uwzględnieniem technik sprzężonych (coupled techniques, hyphenated techniques) oraz inne metody analityczne w celu odwzorowania zjawisk zachodzących we wnętrzu formy podczas wykonywania odlewu. Złożoność składu chemicznego analizowanych materiałów i zaplanowany szeroki zakres badań spowodował konieczność zastosowania nowoczesnych technik sprzężonych, które w jednym przyrządzie lub zestawie przyrządów, łączą dwie lub więcej technik, są to najczęściej techniki rozdzielania i oznaczania. W tym miejscu pragnę podkreślić bardzo trafne rozwiązanie, przyjęte przez Doktorantkę, a mianowicie zestawienie na str. 5-6, skrótów nazw wykorzystanych w badaniach, w ramach pracy doktorskiej, technik sprzężonych z przytoczeniem ich pełnych nazw w języku angielskim i poprawnym tłumaczeniem na język polski.

Materiał zawarty w pracy doktorskiej przedstawiono w siedmiu rozdziałach głównych, które poprzedzono *Streszczeniem* i *Wprowadzeniem*. Część I rozprawy Autorka poświęca studium literaturowemu. Ten ważny fragment pracy potwierdza kompetencje Doktorantki w zakresie określonym tematem rozprawy. Zebrane i cytowane są istotne pozycje literaturowe. Autorka swobodnie porusza się w trudnej i złożonej problematyce, dokonując charakterystyki mas formierskich i rdzeniowych, żywic fenolowo- formaldehydowych, a także istotnych procesów technologicznych z uwzględnieniem mechanizmów utwardzania spoiw. Cytuje znaczące pozycje bibliograficzne, a ich liczba i dobór świadczą o staranności i pracowitości Doktorantki. Mgr inż. A. Rocznik wykazała rozległą, przedmiotową znajomość literatury oraz umiejętność krytycznego analizowania materiału związanego z tematem pracy. Tę część rozprawy kończą wnioski wynikające z przeglądu literatury. Następnie podano *Cele i tezy pracy*. Jasno i logicznie sformułowane cele i tezy zasługują na uznanie. W rozdziale czwartym Autorka pracy opisała materiały wyselekcjonowane do badań oraz przedstawiła przemyślaną i starannie zaplanowaną metodykę badawczą, artykułując możliwości i zalety wykorzystanych technik sprzężonych. O wyborze zastosowanych w badaniach technik i metod analitycznych zadecydowały niewątpliwie ich liczne zalety, a także doświadczenia uzyskane w pracach badawczych realizowanych przez zespół pracowników naukowych pod kierunkiem prof. Mariusza Holtzera.

Część doświadczalna stanowi główną część rozprawy doktorskiej i decyduje o jej bardzo wysokiej wartości. W tej najważniejszej, liczącej łącznie 95 stron części rozprawy, obejmującej rozdziały 5-7 przedstawiono, między innymi wyniki badań wpływu temperatury na zmiany strukturalne stałej pozostałości z utwardzonego spoiwa (techniką FTIR), wpływu



temperatury i rodzaju atmosfery na skład i profil wydzielanych gazów ze spoiwa (techniką TG/DTG/DSC-FTIR) oraz degradacji poszczególnych spoiw. Określono też wpływ szybkości grzania na przebieg procesu destrukcji termicznej za pomocą techniki TG/DTG. Zaprezentowano również wyniki badań składu gazów uwalnianych w procesie degradacji termicznej spoiw w warunkach pirolizy (techniką Py-GC/MS). Przeprowadzone badania udokumentowano i potwierdzono bogatym materiałem ilustracyjnym (rys. 33-128). W tabelach 20-38 przedstawiono uzyskane wyniki badań, charakterystyki spoiw oraz zbiorcze zestawienia zidentyfikowanych związków w żywicach, utwardzaczach spoiwach.

Technika Py-GC/MS była pomocna w identyfikacji produktów termicznego rozkładu organicznych spoiw stosowanych do mas formierskich i rdzeniowych. Możliwość regulacji temperatury pirolizy umożliwiała modelowanie procesów zachodzących bezpośrednio na granicy ciekły metal–forma (tzw. piroliza szybka). W celu przedstawienia procesów zachodzących w głębi formy, w wyniku transportu strumienia ciepła od odlewu, zastosowano metodykę pomiarową w układzie TG/DTG/DSC-FTIR, która pozwoliła na identyfikację poszczególnych substancji oraz na wyjaśnienie niektórych zjawisk zachodzących pod wpływem wysokiej temperatury. Badano również skład pozostałości stałej ze spoiwa po nagrzewaniu w temperaturze 600°C. Wykazano, że grupa zidentyfikowanych związków zależy od rodzaju stosowanej żywicy, temperatury oraz charakteru atmosfery panującej w formie. Zilustrowano to, w bardzo czytelnej i przejrzystej formie, na rys. 129 i 130, przedstawiając przebiegi degradacji termicznej spoiwa w atmosferze obojętnej oraz utleniającej. Proces degradacji spoiwa przebiega inaczej niż samej żywicy, co jest wynikiem dodatków, stosowanych przez producentów w celu poprawy właściwości technologicznych. Przedstawione wyniki stanowią część szerszych badań w zakresie termicznej destrukcji komercyjnych spoiw stosowanych do wykonywania form i rdzeni odlewniczych, w celu określenia ich szkodliwości dla środowiska przyrodniczego i człowieka. Na rys. 129 i 130 schematycznie przedstawiono przebiegi degradacji termicznej spoiwa w atmosferze obojętnej oraz utleniającej. Sformułowane wnioski końcowe (str. 160) w pełni odzwierciedlają zakres zrealizowanych badań oraz interpretacje uzyskanych wyników.

Uzyskane wyniki w ramach realizacji pracy doktorskiej stanowią trwały wkład w opracowanie metodyki badania spoiw stosowanych w technologiach Alphaset. Mogą być również przydatne kadrze inżynierijno-technicznej w odlewniach w zakresie zapobiegania wad w odlewach, a także pomocne służbom ochrony środowiska, zajmującym się badaniami stanu środowiska przyrodniczego i warunków pracy, szczególnie w ocenie negatywnego

oddziaływania stosowanych spoiw. Zakres badań i liczba przeprowadzonych eksperymentów budzą uznanie dla pracowitości Autorki.

Analiza rozprawy nasuwa kilkanaście uwag redakcyjnych oraz sformułowań wymagających wyjaśnień i/lub poprawy:

- str. 8 i str. 179: jest „wygłoszone referaty i postery” powinno być wygłoszone referaty i zaprezentowane (przedstawione) plakaty; zamiast określić postery i sesja posterowa należy używać poprawnych stwierdzeń – plakaty i sesja plakatowa,
- str. 10: jest „środowisko naturalne”, powinno być środowisko przyrodnicze lub środowisko człowieka,
- str. 13: wg.; nie powinno być kropki; zaleca się, aby w tekście pracy pisać według (bez skrótów),
- w tekście rozprawy są różne wielkości akapitów, np. str. 35; jest to częsty błąd w rozprawach naukowych, wynikający z faktu korzystania z wcześniejszych opracowań autorskich, różnych publikacji i referatów zamieszczonych w materiałach konferencyjnych, przygotowywanych według określonych wymagań; nie zachowano też konsekwencji w stosowaniu akapitów w rozpoczynających się podrozdziałach, raz są akapity na początku, a w kolejnym podrozdziale nie, np. 2.6.2 (str. 28) bez akapitu, a w rozdziale 2.6.3 (str. 31), tekst rozpoczyna się akapitem,
- nie przywołano tabeli 3 (str. 17) w tekście rozprawy,
- str. 14: jest „warm –box”, powinno być warm – box; podobne błędy są też w dalszej części rozprawy,
- str. 37: jest „W tabeli 9 zamieszczono właściwości uzyskanego regeneratu oraz mas z tym regeneratem, uzyskanym po drugim i trzecim etapie.”, powinno być: W tabeli 9 zamieszczono dane liczbowe, charakteryzujące właściwości uzyskanego regeneratu oraz zmiany jego masy po regeneracji mechanicznej i regeneracji termicznej; w ostatniej kolumnie tabeli 9 jest „**Pył (< 63 μm), %**”, powinno być: **zawartość lub udział pyłu....**,
- str. 55: jest zwrot poprawny – zakres temperatury (teza I), a w ostatnim wierszu zwrot błędny „wysokich temperatur”, a powinno być wysokiej temperatury,
- str. 57: błąd w zdaniach – jest „Po 12 h utwardzania w temperaturze otoczenia. Uzyskany produkt został rozdrobniony i dodatkowo wysuszone w suszarce laboratoryjnej przez 1 h w temperaturze 50°C”, powinno być: Po 12 h utwardzania w temperaturze otoczenia, uzyskany produkt został rozdrobniony i dodatkowo wysuszony w suszarce laboratoryjnej przez 1 h w temperaturze 50°C.



- str. 59: jest Rys. 30. SPEKTROMETR FTIR..., powinno być Spektrometr FTIR,
- str. 62: Pomiary były powtarzane trzykrotnie dla każdej z próbek z dobrą powtarzalnością. Prośba o odpowiedź i komentarz podczas obrony doktoratu,
- str. 67: zamiast określenia „mała czułość”, raczej używa się terminu niska czułość,
- tabela 19 – str. 71 – 73, na str. 72 i 73 powinno być cd. tabeli 19,
- str. 74: jest metodą FTIR, powinno być techniką FTIR,
- str. 75: jest „w temperaturze powyżej 500°C”, powinno być w temperaturze przekraczającej 500°C,
- str. 79: jest Rozdział 5.2. „Badanie metodą TG/DTG/DSC-FTIR wpływu temperatury...”, powinno być Rozdział 5.2. „Badanie techniką TG/DTG/DSC-FTIR wpływu temperatury...”,
- str. 100: jest „procesy cieplne (procesy endo i egzotermiczne)”, powinno być procesy cieplne (procesy endo- i egzotermiczne),
- str. 125: w tabeli 29 – ostatnia kolumna jest błąd „Masa końcowa [%]”?
- str. 126: jest „metodą Py-GC/MS” w tytule rozdziału i w tekście, a powinno być techniką Py-GC/MS,

W rozprawie doktorskiej są stosowane przemiennie (zamiennie) określenia metody i techniki analityczne, warto więc może dodać kilka słów komentarza w tym zakresie, porządkując te pojęcia jako wskazówki dla Doktorantki przygotowującej kolejne publikacje. Posłużyłem się tutaj danymi zawartymi w mojej publikacji pt. Kilka uwag terminologicznych dotyczących stosowania określeń „techniki, metody i procedury analityczne”, opublikowanej w czasopiśmie Hutnik-Wiadomości w 2016 roku (t. 83, nr 7, s. 305-307).

- Techniki analityczne: Chemiczne i fizykochemiczne procesy stanowiące podstawę pomiarów analitycznych określa się mianem technik. Jako technikę analityczną należy rozumieć zespół metod analitycznych wykorzystujących to samo zjawisko fizyczne.
- Metody analityczne: Metodami nazywa się zbiór szczegółowych instrukcji do wykonywania określonych analiz wskazanymi technikami. Metodą analityczną jest konkretny sposób oznaczania badanego analitu w określonej matrycy za pomocą danej techniki, wykorzystując określone postępowanie.
- Procedury analityczne: Procedura analityczna jest szczegółowym sposobem postępowania, uwzględniającym np. używane stężenia i objętości odczynników, szczegółowe warunki pobierania próbek analitycznych, sporządzanie wykresu wzorcowego itp. Procedura analityczna jest opisana w normach, poradnikach,

podręcznikach, w postaci szczegółowego protokołu, do którego analityk powinien się bezwarunkowo stosować.

Zauważone usterki terminologiczne oraz uwagi o charakterze dyskusyjnym, nie obniżają wartości pracy i jej wysokiej oceny. Praca jest napisana poprawnie pod względem językowym; napotkałem jedynie dwa błędy literowe (str. 55: jest następuję, powinno być: następuje, str. 57, jest wysuszone, powinno być wysuszony) oraz kilka błędów interpunkcyjnych. Warto również podkreślić wyjątkowo staranną szatę graficzną opiniowanej rozprawy doktorskiej.

W podsumowaniu podkreślam:

- Autorka wykazała duży zasób wiedzy w zakresie odlewnictwa i analityki materiałowej, zwłaszcza w obszarze aplikacji technik sprzężonych oraz dyscyplin dodatkowych niezbędnych do zrealizowania rozprawy doktorskiej,
- Rozprawa zawiera dużą liczbę danych doświadczalnych, a opracowane oryginalne metodyki i uzyskane wyniki, oprócz niewątpliwych walorów naukowych, mają ważne znaczenie aplikacyjne,
- Uzyskane wyniki w ramach realizacji pracy doktorskiej stanowią trwały wkład w opracowanie metodyki badania spoiw stosowanych w technologiach Alphaset.
- Doktorantka potwierdziła opanowanie nowoczesnego warsztatu naukowego i przeprowadziła bardzo szeroki zakres badań, rozwiązując skutecznie postawione w celu pracy zadania.

Dokonując ostatecznej oceny stwierdzam, że rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr inż. Agnieszkę Rocznik spełnia warunki ustawy o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Doktorantka podjęła ważny i trudny temat, rozwiązała go w sposób niezwykle rzetelny i skrupulatny. Biorąc pod uwagę fakt, że uzyskane w rozprawie rezultaty i przedstawione wnioski końcowe, poparte bogatym materiałem eksperymentalnym, reprezentują bardzo wysoki poziom merytoryczny, a dodatkowo niezwykle staranny sposób ich prezentacji, upoważnia mnie do złożenia wniosku o wyróżnienie opiniowanej pracy doktorskiej. Wysokie kwalifikacje zawodowe i kompetencje naukowe, Doktorantka potwierdziła w załączonym w rozprawie doktorskiej, na stronach 179-182, zestawieniu 19 publikacji naukowych oraz 18 referatów prezentowanych na konferencjach naukowych i naukowo-technicznych. Są to wprawdzie artykuły wieloautorskie, ale opublikowane w renomowanych czasopismach z listy A i B Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

*A. Dywał*