

## RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Gabrieli Sikory z Wydziału Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej pt.: „Optymalizacja zabiegu modyfikowania stopów typu Al-Cu” wykonanej pod opieką promotora Pana dr hab. inż. Marcina Górnego prof. AGH opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa AGH (pismo Przewodniczącej Rady Dyscypliny z dnia 11 stycznia 2021 roku).

Optymalizacja produkcji odlewów ze względu na jakości stopu jest to proces badawczy ciągły, ponieważ przy zmieniającym się składzie chemicznym stopu i stosowaniu coraz to innych modyfikatorów, polecanych przez producentów, wymaga często weryfikacji uzyskiwanych efektów w danej odlewni. Od dawna wiadomo, że najczęściej stosowanym i uniwersalnym modyfikatorem do stopów aluminium jest zaprawa/stop AlTi5B1. Niemniej jednak w konkretnych warunkach odlewni często jego stosowanie przynosi różne efekty w postaci rozdrobnienia struktury określanego różnymi wielkościami i metodami. Stopy Al-Cu należą do popularnej grupy stopów aluminium i są stosowane na odpowiedzialne odlewy m. in. dla przemysłu motoryzacyjnego odlewane ciśnieniowo i kokilowo. Jakość odlewu zależy od jakości metalurgicznej/stanu fizykochemicznego stopu w stanie ciekłym, tuż przed zalaniem formy. Stan fizykochemiczny ciekłego stopu, jego jakość metalurgiczna zależy silnie od procesu modyfikacji, jego sposobu i czasu zalania formy po tym zabiegu. Zatem podjęty przez Doktorantkę zakres badań zmierzających do powiązania stanu fizykochemicznego stopu z procesem modyfikacji, jego zdolnością do modyfikacji a później do zarodkowania w kontekście jakości odlewu jest uzasadniony, mimo iż wydaje się, że posiadamy rozległą wiedzę na ten temat.

Tytuł pracy odpowiada jej treści a praca stanowi właściwe podejście do zagadnienia poszukiwania optymalnych parametrów zabiegu modyfikacji stopów Al-Cu na przykładzie stopu AlCu5. W związku z powyższym uznaję, że podjęta przez mgr inż. Gabrielę Sikorę tematyka badawcza jest aktualna i mieści się w zakresie dyscypliny Inżynieria materiałowa.

Praca napisana jest w nietypowym układzie dla rozpraw doktorskich, ponieważ Doktorantka zamieściła tzw. „przedmowę” zawierającą Jej dorobek publikacyjny co jest bardzo pomocne w ocenie osiągnięć Autorki rozprawy przez czytelnika. Dalsza część rozprawy doktorskiej jest typowa, czyli składa się przeglądu literatury (1-64) i części opisującej badania własne (65-135), która obejmuje wykonanie odlewów próbnych w kształcie „Y” o zmiennej grubości ścianki (3, 5, 13 i 25mm) w suszonych formach z klasycznej masy z bentonitem. Formy zalewano zmieniając czas odstania metalu od momentu wprowadzenia modyfikatorów, różnicując w ten sposób stan fizykochemiczny ciekłego stopu przed wprowadzeniem do formy. Stan fizykochemiczny stopu Doktorantka analizowała stosując uproszczoną metodę ATD a jego skutki widoczne

w mikrostrukturze odlewów próbnych określane były na podstawie badań metalograficznych z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej i skaningowej oraz wykonane zostały badania ilościowe mikrostruktury i badania właściwości mechanicznych.

Obszerny przegląd literatury i zdobyta wiedza w trakcie wykonywania pracy pozwoliły Pani mgr G. Sikorze na sformułowanie tezy rozprawy o treści przedstawionej na stronie 64, która wystarczająco dobrze wskazuje co jest do udowodnienia w rozprawie (choć jest skomplikowana językowo).

Treść rozprawy przedstawiona została na 135 stronicach. W pracy przytoczono 278 pozycji literaturowych, w tym zdecydowana większość opublikowanych po 2000 roku a 99 po roku 2010. Praca składa się z merytorycznie istotnych 7 rozdziałów.

W pierwszych trzech rozdziałach Doktorantka wprowadzając czytelnika w tematykę rozprawy przedstawia podstawową wiedzę na temat aluminium i jego stopów oraz jego właściwości wraz symboliką obowiązujących oznaczeń. W kolejnych podrozdziałach mgr G. Sikora przedstawia wybraną wiedzę na temat stanu fizykochemicznego stopu zależnego do składu chemicznego, ilości zanieczyszczeń stałych i gazowych, metod i skuteczności ich usuwania z ciekłego metalu. Wg mnie podrozdział 2.2.3 bez szkody dla jakości pracy można było pominąć ponieważ dla odlewnika zawiera elementarną, podręcznikową powszechnie znaną wiedzę o prowadzeniu wytopu. Rozdział 2.3 zatytułowany *Podstawy krystalizacji aluminium* opisuje warunki procesu zarodkowania homo i heterogenicznego oraz wzrostu kryształów ze zróżnicowanym frontem atomowogładkim i atomowoszorstkim. Scharakteryzowane zostały także warunki procesu segregacji składników stopowych w powiązaniu ze współczynnikiem rozdziału i omówione zostały kryteria trwałości frontu krystalizacji i jego ewaluacji kształtu oraz warunki krystalizacji kierunkowej i objętościowej. Kolejnym rozdziałem dobrze wprowadzającym czytelnika w tematykę rozprawy jest rozdział przedstawiony pod ogólnym tytułem *Modyfikacja*. Autorka przedstawiła w nim stan wiedzy z ostatnich dziesięcioleci. Zostały podane za literaturą warunki poprawnego i skutecznego zabiegu zmiany struktury zarówno w stosunku do ilości ziaren pierwotnych oraz w stosunku do eutektyki. Przytoczone zostały konkretne wyniki modyfikacji stopów aluminium, głównie Al-Si, modyfikatorami/zaprawami stosowanymi w części badawczej w niniejszej pracy. Szczegółowo opisano znany w literaturze mechanizm podkładkotwórczy działania modyfikatorów uwzględniający podobieństwo sieci krystalicznych. Na wyróżnienie zasługuje obszerny fragment przeglądu piśmiennictwa na temat przebiegu procesu i skuteczności modyfikacji zaprawami trójskładnikowymi AlTiB i AlTiC oraz wykazanie, że ich skuteczność jest znacznie większa od zapraw dwuskładnikowych, soli i gazów modyfikujących. W końcowej części przeglądu literatury Autorka rozprawy zwraca uwagę na znaczenie obróbki cieplnej i plastycznej stopów Al-Cu w kontekście możliwości uzyskania optymalnych właściwości wytrzymałościowych i użytkowych odlewów po modyfikacji. We wnioskach wynikających z przeglądu literatury Doktorantka podaje ogólny zakres pracy zwracając uwagę na brak kompleksowej informacji na temat modyfikacji stopów Al-Cu modyfikatorami trójskładnikowymi, jej skuteczności w zależności od zawartości tytanu w stopie a także podaje kryterium optymalizacji uwzględniające kształt krzywych stygnięcia w powiązaniu z wielkością ziarna pierwotnego.

Drugi fragment pracy to rozdziały pod wspólnym tytułem „Część doświadczalna”, w których na początku Doktorantka przedstawia materiały i metodykę badawczą obejmującą wykonanie odlewów próbných, analizę termiczną, przygotowanie próbek i badania metalograficzne ilościowe i fazowe oraz właściwości mechanicznych a następnie w rozdziale 5 wyniki (s. 73÷129). Zestawienie wyników badań wraz z ich analizą miało udowodnić tezę rozprawy. Doktorantka rozpoczęła analizę wyników od weryfikacji mikrostruktury i udziału fazowego zapraw zastosowanych w procesie modyfikacji, czyli AlTi5, AlB3, AlTiB1. Badania nad skutecznością modyfikacji tymi trzema zaprawami pozwoliło na stwierdzenie, że zaprawa AlTi5B1 jest najbardziej efektywna ze względu na średnią średnicę i gęstość ziarna w stopach AlCu5 bez dodatku tytanu. Procentową skuteczność oddziaływania modyfikacji różnymi zaprawami najlepiej charakteryzuje współczynnik REGR. Najmniej efektywną okazała się zaprawa AlB3. Stąd słuszna decyzja Autorki rozprawy, że do dalszych badań mających wykazać wpływ początkowego stężenia Ti w stopie użyła tylko zapraw AlB3 i AlTi5B1. Jak można było się spodziewać dodatek samego Ti (w niektórych stopach żelaza traktowany jest jako modyfikator) powoduje zmniejszenia wielkości ziarna w badanym stopie AlCu5 przed zabiegiem modyfikacji a wprowadzony modyfikator po czasie „inkubacji” wywołuje efekt rozdrobnienia ziarna i jego stabilizację w czasie. Jest to dla praktyki odlewniczej korzystna okoliczność związana z zalewaniem form.

Istotnym osiągnięciem mgr G. Sikory jest rozdział analizujący efekt modyfikacji na podstawie krzywych stygnięcia. *Uwaga: Moim zdaniem Doktorantka niepoprawnie używa pojęcia „krzywa krystalizacji i stygnięcia”, ponieważ krzywa krystalizacji to pochodna temperatury po czasie ( $dT/dt$ ) a krzywa stygnięcia to zmiana temperatury w funkcji czasu ( $T=f(t)$ ).* Nie mniej opis „wypukłości i wklęsłości” krzywych stygnięcia pozostawiony bez głębszej wywołuje niedosyt szczegółowych informacji, w szczególności w kontekście stopnia rozwinięcia gałęzi dendrytów ziaren pierwotnych. Mam nadzieję, że podczas obrony Pani G. Sikora rozwinie ten temat.

Wyniki badań właściwości mechanicznych przedstawione w rozdziałach 5.2.4 i 5.2.5 korelują z wynikami wielkości ziarna i krzywymi stygnięcia, chociaż współczynnik determinacji dla wykresów przedstawionych na rys. 61 i 62 jest niski. Niemniej przedstawiona analiza poprawnie interpretuje sens fizyczny.

Pozytywnie oceniam rozdział 5.3 traktujący o wpływie zmieniającej się zawartości miedzi na strukturę pierwotną oraz zdolność do modyfikacji stopu z jej udziałem. Wykazany został istotny wpływ Cu na wielkość ziarna zarówno w stopach bez modyfikacji jak i po tym zabiegu, czyli że Cu zwiększa ilość ziaren pierwotnych, powoduje przejście z krystalizacji egzogenicznej do endogenicznej a dendryty fazy  $\alpha(\text{Al})$  są mniej rozwinięte. Zmieniają się też wraz ze wzrostem Cu wartości stopnia przechłodzenia i rekalescencji (rośnie ze wzrostem zawartości Cu w stopach bez modyfikacji a maleje w stopach przy zabiegu modyfikacji) oraz udział eutektyki  $\alpha(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}$  w strukturze stopu. Powyższe wyniki uzupełniają fotografie przykładowych mikrostruktur badanych obu serii stopów (rys. 65 i 66) oraz wyniki pomiarów stereologicznych (tab. 26).

W rozdziale 5.4 Doktorantka analizowała wpływ stanu fizykochemicznego oraz szybkości stygnięcia na strukturę i właściwości stopów Al-Cu. Stan fizykochemiczny różnicowany był przez zabieg modyfikacji oraz różną zawartość początkową miedzi i tytanu. Zmianę szybkości stygnięcia osiągnięto przez zróżnicowanie grubości ścianki odlewów próbných (3, 5, 13, 25mm). Stwierdzono, że wartość stopnia przechłodzenia dla stopów poddanych zabiegowi modyfikacji jest znacznie

mniejsza niż w stopach bez tego zabiegu a zabieg modyfikacji nie wpływa na szybkość stygnięcia na początku krystalizacji stopu Al-Cu ale wpływa na wzrost liczby podkładek do zarodkowania heterogenicznego przy mniejszym stopu przechłodzenia ciekłego metalu. Na podstawie wyników analizy termicznej Doktorantka stwierdziła, że modyfikacja nie zmienia zasadniczo charakterystyki temperaturowej krystalizacji eutektyki. Natomiast zmienia się jej udział powierzchniowy w strukturze odlewów próbnych w funkcji grubości ścianki ale ta zmiana jest najmniejsza w strukturze odlewów o największym stopniu zmodyfikowania, czyli można stwierdzić, że stop dobrze zmodyfikowany ma mniejszą wrażliwość na grubość ścianki. Powyższe spostrzeżenia potwierdzają wyniki badań wytrzymałościowych i wydłużenia.

Rozdział *Weryfikacja modeli heterogenicznego zarodkowania ziaren pierwotnych  $\alpha(Al)$*  stanowi próbę dopasowania istniejących w literaturze modeli zarodkowania do otrzymanych wyników doświadczalnych. Próba ta średnio powiodła się Doktorantce ponieważ jak sama pisze na stronie 128 cytat: „Dopasowanie zbyt złożonego modelu do małej ilości danych może mieć bardzo niekorzystny wpływ na słuszność prognoz” a z taką sytuacją mamy w tym przypadku do czynienia. Wprawdzie ta uwaga dotyczy tylko modelu logarytmiczno-normalnego ale wg mnie ta uwaga dotyczy również poprawności i adekwatności pozostałych modeli. Niemniej jednak należy podkreślić, że tym fragmentem pracy Doktorantka udowodniła, że potrafi posługiwać się aparatem matematycznym a dopasowanie modeli do wyników rzeczywistych zarodkowania uznaję za wystarczające.

Wykonany w niniejszej pracy zakres badań oceniam pozytywnie, bowiem świadczy on o dobrym rozeznaniu Doktorantki w tematyce badań materiałowych.

Rozprawę tradycyjnie kończą rozdziały Dyskusja wyników i Wnioski. W podsumowaniu wyników badań Autorka analizuje wyniki własne w odniesieniu do tych znajdujących się w literaturze. Taka konfrontacja jest zawsze wartościowa i świadczy o dobrej orientacji Doktorantki w rozważanej tematyce. Na zakończenie analizy wyników proponuje również mechanizm modyfikacji stopu AlCu5 zaprawą AlTi5B1 będący wynikiem optymalizacji tego procesu różnymi zaprawami.

Postawione wnioski są adekwatne do uzyskanych wyników ale niektóre są w części hipotetyczne np. wniosek nr 4. Brakuje też w pracy wyników i odniesienia we wnioskach dotyczącego tego fragmentu tezy, w której założono minimalizację porowatości skurczowej będącej skutkiem rozdrobnienia struktury krystalicznej.

Rozprawa napisana jest na ogół poprawnym językiem i zawiera niewiele błędów formalnych ale zawiera nieco więcej błędów edytorskich. Oto przekłady takich uchybień:

s. 37 - 6 wiersz od dołu: Aby być efektywne zaprawy modyfikujące muszą .....,

s. 66 - 9 wiersz na rysunkiem 33: Stan modyfikowany odlewano .....,

s. 69 - 4 wiersz rozdziału 4.1.6: ... wyznaczono odległości pomiędzy dendrytami drugiego rzędu SDAS .....,

s. 73 - 1 wiersz od góry: jest „Z tej części pracy...” a powinno być „W tej części pracy”,

s. 78 - 1 wiersz od góry: „... opisują trwałość zaniku efektu modyfikacji ...” powinno być „opisują zanik trwałości efektu modyfikacji ...”,

s. 81 - niepoprawny podpis pod rys. 46,

s. 90 - pytanie do rozdziału 5.2.3: ile prób rejestracji krzywych stygnięcia wykonano dla każdego

stopu i odlewu?

W sumie, poza tymi uwagami, uważam recenzowaną pracę doktorską jako spełniającą wymagania stawiane tego typu rozprawom. Recenzowaną rozprawę oceniam jako wartościową pod względem poznawczym i użytkowym a największym osiągnięciem Autorki jest opracowanie mechanizmu modyfikacji stopu AlCu5 zaprawą AlTi5B1, wskazanie jej jako najefektywniejszej w procesie modyfikacji tego typu stopów oraz wykazanie korzystnych zmian w strukturze krystalicznej i właściwościach.

**Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Gabrieli Sikory pt. „*Optymalizacja zabiegu modyfikowania stopów typu Al-Cu*” spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o Tytule Naukowym i Stopniach Naukowych wobec czego wnioskuję do Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony.**

